

Н. С. Ержанова, Р. И. Кузьмина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТНОГО БУРОВОГО ШЛАМА

Ключевые слова: буровой шлам, метод Z-masterplot, кинетика, кинетическая модель, конверсия.

В данной статье для определения кинетической модели процесса пиролиза сложного сырья карбонатного бурового шлама (КБШ) на нефтяной основе используется метод Z-masterplot. Z-masterplot – это международный инструмент, широко применяемый в кинетическом анализе для изучения сложного явления, независимо от того, что непрерывно протекают реакции термического разложения карбонатного бурового шлама на основе нефти. Этот метод позволяет визуализировать кинетические данные в специальных координатах, что позволяет определить порядок состояния, потребление энергии и другие важные параметры. Кинетические модели – это математические уравнения, описывающие скорость химического режима в зависимости от содержания реагентов, температуры и других факторов. Выбор модели позволяет определить лимитирующие стадии и промежуточные соединения процесса. Так же оптимизировать процесс, изменить условия реакции для достижения большей скорости или селективности, позволяют прогнозировать протекание реакция при соблюдении условий. Наиболее подходящую модель можно получить сравнив результаты предполагаемой кинетической модели с экспериментальными данными. Установлено, что высокая скорость нагревания помогает предсказать математическую модель, но не может быть описана единой моделью реакции. Так же определен процесс трансформации модели пиролиза КБШ при различных скоростях нагрева. Установлено, что процесс пиролиза КБШ очень сложен при более низких скоростях нагрева. Исследование кинетики пиролиза бурового шлама направлено на оптимизацию процесса термохимической конверсии отходов бурения с целью повышения выхода жидких углеводородов и минимизации образования нежелательных продуктов.

N. S. Erzhanova, R. I. Kuz'mina

STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF THERMAL DECOMPOSITION OF CARBONATE DRILL CUTTINGS

Key words: drill cuttings, Z-masterplot method, kinetics, kinetic model, conversion.

In this article, the Z-masterplot method is used to determine the kinetic model of the pyrolysis process of complex raw materials of carbonate drill cuttings (CDC) on an oil basis. Z-masterplot is an international tool widely used in kinetic analysis to study a complex phenomenon, regardless of the fact that thermal decomposition reactions of carbonate oil-based drilling mud are continuously occurring. This method allows you to visualize kinetic data in special coordinates, which allows you to determine the order of state, energy consumption and other important parameters. Kinetic models are mathematical equations describing the rate of a chemical regime depending on the content of reagents, temperature and other factors. The choice of the model allows you to determine the limiting stages and intermediate connections of the process. It is also possible to optimize the process, change the reaction conditions to achieve greater speed or selectivity, and predict the course of the reaction under the conditions. The most suitable model can be obtained by comparing the results of the proposed kinetic model with experimental data. It has been found that the high heating rate helps to predict the mathematical model, but cannot be described by a single reaction model. The process of transformation of the CDC pyrolysis model at different heating rates is also determined. It has been established that the process of pyrolysis of CDC is very complicated at lower heating rates. The study of the kinetics of pyrolysis of drilling sludge is aimed at optimizing the process of thermochemical conversion of drilling waste in order to increase the yield of liquid hydrocarbons and minimize the formation of undesirable products.

Введение

Разнообразие кинетических моделей, применимых при различных скоростях конверсии и нагрева, свидетельствует о высокой степени сложности процесса пиролиза карбонатного бурового шлама. Этот факт указывает на то, что разложение шлама представляет собой совокупность множества параллельных и последовательных реакций, которые могут существенно изменяться в зависимости от внешних условий. Такая сложность обусловлена неоднородностью состава шлама, присутствием различных функциональных групп в органической матрице и влиянием минеральной составляющей на процесс терморазложения [1].

Изменение скоростей конверсии и нагрева приводит к существенной трансформации

кинетической модели пиролиза карбонатного бурового шлама. Это явление обусловлено тем, что скорость нагрева определяет интенсивность теплопередачи и массообмена в системе, что, в свою очередь, влияет на активацию различных реакционных центров [2, 3]. Кроме того, скорость конверсии отражает степень превращения исходного материала и, следовательно, состав реакционной смеси на каждом этапе процесса. Таким образом, кинетические модели, адекватные при одной скорости нагрева, могут быть неприменимы при другой [4, 5].

Протекающие реакции пиролиза карбонатного бурового шлама обусловлена не только внешними условиями, но и его гетерогенным составом [6]. Наличие различных органических соединений, минеральных примесей и карбонатных компонентов

приводит к тому, что процесс разложения протекает по множественным параллельным и последовательным путями. При этом каждый компонент шлама может иметь свою собственную кинетику разложения, что значительно усложняет описание процесса в целом [7, 8].

Метод Z-masterplot можно использовать для прогнозирования математической модели разложения сложного сырья, а наиболее подходящую модель можно получить путем сравнения предполагаемой кинетической модели с экспериментальными данными [9].

Методы исследования

Константа скорости реакции (k) согласно уравнению Аррениуса определяется как,

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹, E – энергия активации реакции, Дж/моль, R – молярная

газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К), T – термодинамическая температура, К.

Полиномиальные скорости реакций (dα/dt) твердых топлив при пиролизе можно определить следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, T – абсолютная температура, f(α) – функция механизма реакции, α – скорость конверсии.

Объединив уравнения 1 и 2, мы получаем, что уравнение скорости реакции можно записать в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

В термогравиметрическом анализе значение константы скорости нагрева можно выразить как

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Функциональная форма f(α), представляющие различные кинетические модели, показаны в таблице 1 [10, 11].

Таблица 1 – Различные кинетические модели кинетики твердого тела

Table 1 – Different kinetic models of solid state kinetics

Модель реакции	код	f(α)	Модель реакции	код	f(α)	
Диффузионные модели						
одномерная диффузия	-	(2α) ⁻¹	закон силы	P2/3		
двумерная диффузия (модель Валенси)	-	[-ln(1-α)] ⁻¹		P2	2α ^{1/2}	
трехмерная диффузия (модель Джандера)	-	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{-1}$		P3	3α ^{2/3}	
трехмерная диффузия (модель Джинстлинга)	-	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{-1}$		P4	4α ^{3/4}	
Сигмоидальные уравнения скорости						
Праут – Томкинс	F1	α(1-α)	Аврами-Ерофеев	A1	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	
Геометрические модели сжатия						
сжимающийся цилиндр	F2	2(1-α) ^{1/2}		A2	2(1-α)[-ln(1-α)] ^{1/2}	
Модели нуклеации или роста						
случайное зарождение	F3	2(1-α) ^{2/3}	A3	3(1-α)[-ln(1-α)] ^{2/3}		
Порядковые модели						
			первый порядок	R1	(1-α)	
			второй порядок	R2	(1-α) ²	
			третий порядок	R3	(1-α) ³	
			полуторный порядок	R6	(1-α) ^{3/2}	

Чтобы легко и быстро проанализировать кинетику реакции термического разложения веществ в составе КБШ на основе данных, Криадо разработал простой графический метод (Z-основной график), который можно описать уравнением 5. Метод основан на преобразовании интегрального кинетического уравнения в линейную форму. Для различных кинетических моделей, таких как нулевого, первого, второго порядка, получаются уравнения прямых с разными угловыми коэффициентами. Построив график в координатах Z-

f(t), где Z – определенная функция степени превращения α, и t – время, можно определить, какая модель лучше всего описывает экспериментальные данные. Прямая линия, наиболее точно аппроксимирующая экспериментальные точки, соответствует выбранной кинетической модели. Результаты были предсказаны путем сравнения графика Z-master экспериментальных значений с теоретическим графиком [12, 13].

$$\frac{z_a}{z_{0,5}} = \frac{f(a) \cdot g(a)}{f(0,5) \cdot g(0,5)} = \left(\frac{T_a}{T_{0,5}}\right)^2 \cdot \left[\frac{(da/dT)_a}{(da/dT)_{0,5}}\right] \quad (5)$$

Путем сравнения теоретической и экспериментальной кривых была выбрана наиболее подходящая теоретическая кривая [14].

Z-masterplot – это мощный графический метод, широко применяемый в кинетике гетерогенных процессов, включая пиролиз. Он позволяет визуально определить кинетический порядок реакции и активизационный барьер, не прибегая к сложным математическим вычислениям.

Методологическими особенностями данного метода являются универсальность, визуализация и простота.

Метод Z-основного графика может предоставить подходящую модель для многофазных реакций, позволяя быстро выбрать одну кинетическую модель уменьшая нагрузку на кинетический анализ [15].

Таблица 2 – Реакции термического разложения основных компонентов КБШ при пиролизе 500 °С

Table 2 – Thermal decomposition reactions of the main components of carbonate drill cuttings (CDC) at the 500 °C pyrolysis

№	Компонент	Концентрация, С, мг/кг	Реакция разложения
1	Кальцит (CaCO ₃)	471000	CaCO ₃ → CaO + CO _{2(r)}
2	Гипс (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	100	CaSO ₄ ·2H ₂ O → CaO _(тв) + SO _{3(r)} + 2H ₂ O _(r)
3	Магнетит (MgCO ₃)	100	MgCO ₃ → MgO + CO _{2(r)}
4	Барит (BaSO ₄)	129000	BaSO _{4(тв)} → BaO + SO _{3(r)}
5	Альбит (Na[AlSi ₃ O ₈])	110600	K[AlSi ₃ O ₈] → K ₂ O + Al ₂ O ₃ + 3SiO ₂
6	Кварц (SiO ₂)	76500	α-SiO ₂ → β-SiO ₂
7	Ангидрит (CaSO ₄)	67300	-
8	Оксиды и гидроксиды железа	14700	4Fe(OH) ₃ → 4Fe(OH) ₂ + 2H ₂ O _(r) + O ₂ Fe(OH) ₂ → FeO + H ₂ O _(r)
9	Лейкоксен (Fe ₂ Ti ₃ O ₉)	1800	Fe ₂ Ti ₃ O ₉ → Fe ₂ O ₃ + 3TiO ₂
10	Оксиды и гидроксиды марганца	1000	Mn(OH) ₂ → MnO + H ₂ O
11	Слюдаисто-глинистые материалы	28600	Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈ → 2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ + 4H ₂ O 2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (метакаолинит) → 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит) + SiO ₂ (силлиманит) [Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]·nH ₂ O (монтмориллонит) → [Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂] (метамонтмориллонит) + nH ₂ O

Анализируя реакции в таблице 2, нужно отметить что ангидрит плавится при температуре около 1450 °С, а при температурах выше 1200 °С может переходить в другие кристаллические модификации, например, в кубическую. При температуре около 500 °С кварц может переходить из одной кристаллической модификации в другую (например, из α-кварца в β-кварц). Этот процесс называется инверсией кварца и не сопровождается изменением химического состава.

Изучив основные реакции процесса, на основе Z-мастер-диаграммы Криадо [16, 17] предсказывается кинетическая модель пиролиза КБШ. На рисунке 1 показана зависимость экспериментальной кривой от конверсии при различных скоростях нагрева. Видно, что экспериментальная кривая постоянно меняется в зависимости от скорости конверсии, и каждая скорость конверсии соответствует различной кинетической модели.

Результаты и обсуждения

Компонент минерального масла в КБШ представляет собой смесь, содержащую углеводороды (0,07 % масс.), такие как алканы, ПАВ, мономеры, бифенильные соединения и присадки. После бурения из-за воздействия высокотемпературной среды и внесения примесей состав отходов КБШ усложняется. Поэтому точно описать процесс пиролиза КБШ очень сложно. Была раскрыта специфика разложения исследуемого шлама и приведены соответствующие реакции разложения основных химических соединений, входящих в его состав (таблица 2).

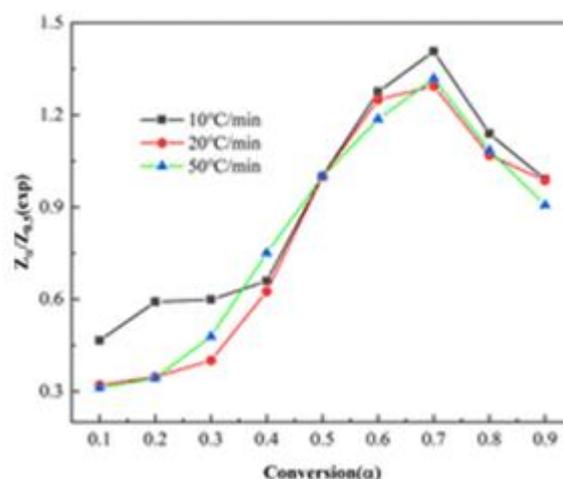


Рис. 1 – Z-мастер-график экспериментов при различных скоростях нагрева

Fig. 1 – Z-master plot of experiments at different heating rates

Рисунок 2 представляет собой диаграмму Z-master при 10 °C/мин; коэффициент конверсии 0,1-0,2 изменился с модели R3 на модель R6, 0,2-0,4 изменился с модели R6 на модель P4, 0,4-0,7 изменился с модели F1, 0,7-0,8 изменился с модели F1 на модель F3 и 0,8-0,9 следовали модели F3.

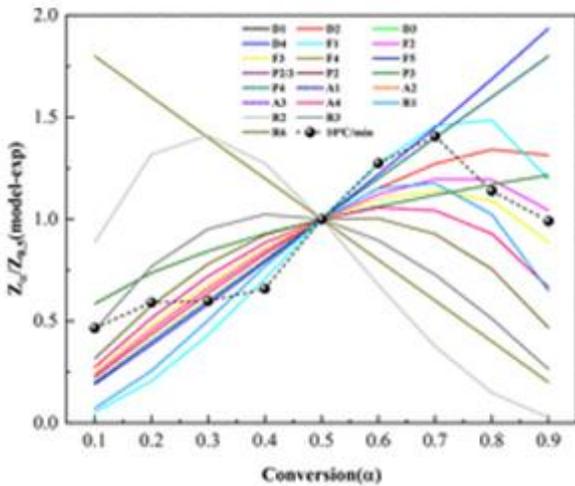


Рис. 2 – Z-мастер-график при 10 °C/мин
Fig. 2 – Z-master plot at 10 °C/min

Рисунок 3 представляет собой диаграмму Z-master при 20 °C/мин; коэффициент конверсии 0,1-0,3 изменился с модели R6 на модель F1, 0,3-0,6 – с моделью F1, 0,6-0,7 – с моделью D2, 0,7-0,8 – с модели D2 на модель F3 и 0,8-0,9 следовал модели F3.

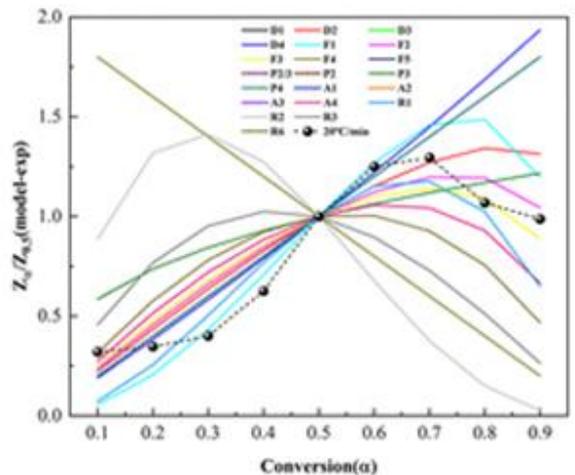


Рис. 3 – Z-мастер график при 20 °C/мин
Fig. 3 – Z-master plot at 20 °C/min

Рисунок 4 представляет собой диаграмму Z-master при 50 °C/мин; коэффициент конверсии 0,1-0,2 изменился от модели R6 к модели R1, 0,2-0,5 – от модели R1, 0,5-0,6 – от модели P4, 0,6-0,7 – от модели D2, 0,7-0,8 – от модели D2 к модели модель F3, а 0,8-0,9 – модель F3.

В таблице 3 показан процесс трансформации модели пиролиза КБШ при различных скоростях нагрева. Процессы, происходящие при взаимодействии компонентов КБШ при низких скоростях нагревания, носят крайне сложный

характер. С целью упростить анализ и выявить основные закономерности взаимодействия компонентов КБШ при нагреве, выбраны более высокие скорости нагревания. Это позволяет минимизировать влияние побочных реакций и сосредоточиться на изучении ключевых стадий процесса. Именно поэтому для упрощения моделирования и прогнозирования преобразований в твердом теле были выбраны более высокие скорости нагревания.

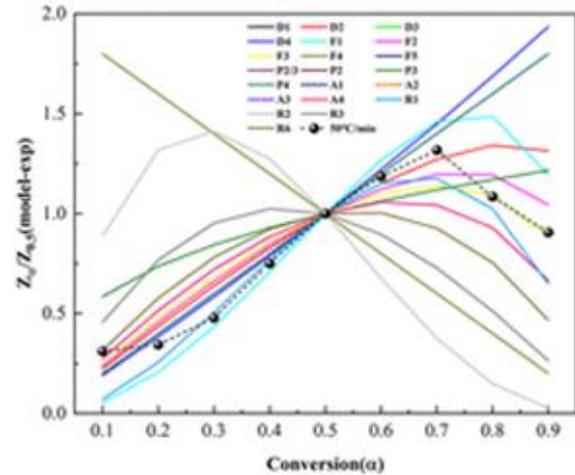


Рис. 4 – Z-мастер-график при 50 °C/мин
Fig. 4 – Z-master plot at 50 °C/min

Таблица 3 – Переход модели пиролиза при различных скоростях нагрева
Table 3 – Pyrolysis model transition at different heating rates

Конверсия	Скорость нагрева (°C/мин)		
	10	20	30
0,1-0,2	R3-R6	R6-F1	R6-R1
0,2-0,3	R6-P4	R6-F1	R1
0,3-0,4	R6-P4	F1	R1
0,4-0,5	F1	F1	R1
0,5-0,6	F1	F1	P4
0,6-0,7	F1	D2	D2

Заключение

Проведенное исследование кинетики пиролиза бурового шлама показало, что процесс термического разложения этого материала является сложным и многостадийным. Степень превращения исходного сырья (конверсия) существенно влияет на характер протекающих реакций. Для описания кинетики процесса были использованы различные математические модели, включая модели первого и второго порядков, а также более сложные эмпирические модели.

Изменение условий проведения эксперимента приводит к изменению физико-химических процессов, протекающих при пиролизе, что отражается на кинетических характеристиках. Это связано с тем, что в процессе пиролиза КБШ происходит образование различных промежуточных

и конечных продуктов, причем их соотношение зависит от условий проведения процесса.

Полученные данные позволяют оптимизировать технологические параметры пиролиза бурового шлама, такие как температура, скорость нагрева и время выдержки. Это, в свою очередь, способствует повышению эффективности использования сырья и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Таким образом, проведенное исследование является важным шагом к разработке экологически чистых технологий переработки отходов бурения

Литература

1. D. Chen, X. Zhuang, Z. Gan, *Chemical Engineering*, **437**, 135–253 (2022).
2. Y. Hu, Y. Xia, F. Di Maio, *Hazardous Materials*, **389**, 122–145 (2020).
3. A. Saddawit [et al.], *Energy Fuels*, **24**, 2, 1274–1282 (2010).
4. Sangcheol Shin, Soo Ik Im, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **126**, 933–941 (2016).
5. M. G. Sobamowo [et al.], *Am. J. Biomass and Bioenergy*, **5**, 1, 1–23 (2016).
6. M. Becidan [et al.], *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2428–2437 (2007).
7. Н. С. Ержанова, Р. И. Кузьмина, З. Х. Кунашева, *Вестник КНИТУ*, **24**, 6, 64–68 (2021).
8. В. Е. Копылов, О. Н. Буренина, *Вестник ВСГУТУ*, **1**, 72, 44–49 (2019).
9. Р. И. Кузьмина, Н. С. Ержанова, З. Х. Кунашева, *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.*, **20**, 3, 300–307 (2020).
10. Л. В. Рудакова, Е. А. Пичугин, М. В. Зильберман, Е. В. Зырянова, *Экология и промышленность России*, **23**, 10, 29–33 (2019).
11. O. G. Larina, S. N. Ovcharov, A. Yu. Kalinichenko, *Наука. Инновации. Технологии.*, **3**, 204–208 (2018).
12. H. Liu, J. Li, M. Zhao, *Chemosphere*, **235**, 1083–1097 (2019).
13. D. S. Pandey, *Energy and Nutrient Recovery. Sustainability.*, **11**, 25–33 (2019).
14. C. Zou, Q. Zhao, L. Cong, *Tianranqi Gongye*, **41**, P.1–14 (2021).
15. Е. И. Бахонина, *Башкирский химический журнал*, **1**, 3, 24–29 (2015).
16. В. С. Владимиров, Д. С. Корсун, И. А. Карпукхин, *Экология производства*, **2**, 8, 4–10 (2007).
17. S. Adhikari, S. Fernando *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3, 874–882 (2006).

References

1. D. Chen, X. Zhuang, Z. Gan, *Chemical Engineering*, **437**, 135–253 (2022).
2. Y. Hu, Y. Xia, F. Di Maio, *Hazardous Materials*, **389**, 122–145 (2020).
3. A. Saddawit [et al.], *Energy Fuels*, **24**, 2, 1274–1282 (2010).
4. Sangcheol Shin, Soo Ik Im, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **126**, 933–941 (2016).
5. M. G. Sobamowo [et al.], *Am. J. Biomass and Bioenergy*, **5**, 1, 1–23 (2016).
6. M. Becidan [et al.], *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2428–2437 (2007).
7. N. S. Erzhanova, R. I. Kuzmina, Z. H. Kunasheva, *Bulletin of KNITU*, **24**, 6, 64–68 (2021).
8. V. E. Kopylov, O. N. Burenina, *Vestnik VSGUTU*, **1**, 72, 44–49 (2019).
9. R. I. Kuzmina, N. S. Erzhanova, Z. H. Kunasheva, *Izvestiya Saratovogo universitet. New series. Series: Chemistry. Biology. Ecology.*, **20**, 3, 300–307 (2020).
10. L. V. Rudakova, E. A. Pichugin, M. V. Zilberman, E. V. Zyryanova, *Ecology and industry of russia*, **23**, 10, 29–33 (2019).
11. O. G. Larina, S. N. Ovcharov, A. Yu. Kalinichenko, *Science. Innovations. Tekhnologii.*, **3**, 204–208 (2018).
12. H. Liu, J. Li, M. Zhao, *Chemosphere*, **235**, 1083–1097 (2019).
13. D. S. Pandey, *Energy and Nutrient Recovery. Sustainability.*, **11**, 25–33 (2019).
14. C. Zou, Q. Zhao, L. Cong, *Tianranqi Gongye*, **41**, P.1–14 (2021).
15. E. I. Bakhonina, *Bashkir Chemical Journal*, **1**, 3, 24–29 (2015).
16. B. C. Vladimirov, D. S. Korsun, I. A. Karpukhin, *Ecology of Production*, **2**, 8, 4–10 (2007).
17. S. Adhikari, S. Fernando *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3, 874–882 (2006).

© **Н. С. Ержанова** – аспирант 4-го курса, Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского (СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского), Саратов, Россия, nurgul.yerzhanova@mail.ru; **Р. И. Кузьмина** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности, Институт химии, СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского, kuzminaraisa@mail.ru.

© **N. S. Erzhanova** – 4th year PhD-student, Institute of Chemistry, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky (SNRSU named after N.G. Chernyshevsky), Saratov, Russia, nurgul.yerzhanova@mail.ru; **R. I. Kuzmina** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Department of Petrochemistry and Technogenic Safety, Institute of Chemistry, SNRSU named after N. G. Chernyshevsky, kuzminaraisa@mail.ru.