

На правах рукописи



**ГАНИЕВА ГУЗЕЛЬ РАФИКОВНА**

**УТОПЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ПЛАЗМА В ПРОЦЕССАХ  
ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

01.02.05. – Механика жидкости, газа и плазмы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань 2016

Работа выполнена на кафедре общей физики ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Тимеркаев Борис Ахунович**

**Официальные оппоненты:** **Исрафилов Ирек Хуснимарданович**  
доктор технических наук, профессор,  
Набережночелнинский институт (филиал)  
федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет», заведующий  
кафедрой «ВиПИ».

**Халитов Фарид Гусманович**  
доктор химических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Казанский  
государственный энергетический  
университет», профессор кафедры ТОТ.

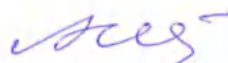
**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет»

Защита состоится «15» июня 2016 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д212.079.02 при ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» по адресу: 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» и на сайте <http://www.kai.ru/science/disser/index.phtml>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.079.02  
кандидат технических наук, доцент

 А.Г. Каримова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Несмотря на все возрастающие объемы добычи нефти в мире, надо помнить, что запасы нефти на земле ограничены. Поэтому наиболее полное использование нефти путем углубления ее переработки еще на многие десятилетия останется актуальной задачей во всем мире. В настоящее время самыми ценными продуктами нефтепереработки являются горючие смеси, такие как бензин, солярка, керосин. А такие продукты нефтепереработки как мазут, битум, гудрон относятся к малоценным продуктам нефтепереработки. Поэтому во всем мире ведутся поиски альтернативных способов углубления переработки нефти. Одним из наиболее перспективных способов переработки нефти и остатков нефтепереработки является плазмохимическая переработка разложения нефти и мазута, в результате которой увеличивается выход ценных нефтепродуктов, таких как летучие и светлые фракции нефти, а так же ценных твердых остатков.

Исследования в области плазмохимического способа разложения углеводородного сырья ведутся многие годы. Существуют различные способы плазмохимического воздействия на углеводородное сырье. Среди предложенных методов основное внимание исследователи уделяют процессу разложения тяжёлого углеводородного сырья в электродуговом плазмотроне. Способ разложения углеводородного сырья, с применением в качестве источника плазмы электродуговых плазмотронов, наряду с преимуществами, связанными с ускорением химических реакций и глубиной переработки углеводородного сырья, имеет ряд недостатков – сложность конструкции плазмотронов, малый срок службы электродов, необходимость подготовки распыляемого углеводородного сырья путём предварительного его разогрева, и низкий КПД установки. Так же взаимодействие высокотемпературного потока плазмы приводит к полному разложению углеводородного сырья до атомарного уровня.

Поэтому данная работа, посвященная изучению процессов взаимодействия электроразрядной плазмы с мазутом в условиях, когда разряд организован в толще углеводородного сырья, несомненно, актуальна. В случае организации разряда в толще углеводородного сырья, во первых, не требуется специально организовывать подачу сырья в область разряда, во вторых не требуется предварительно нагревать сырье, а так же решается проблема охлаждения электродов, так как мазут сам служит в качестве охладителя. К тому же в процессе разложения углеводородного сырья выделяется ценная твердая фаза в виде мелкодисперсной сажи.

**Цели и задачи исследования.** Целью работы является поиск способов углубления нефтепереработки на основе воздействия на нефть или отходы нефтепереработки электроразрядной плазмой.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

1. Проанализировать существующие плазмохимические методы по разложению тяжелого углеводородного сырья электроразрядной плазмой.

2. Разработать и создать лабораторную экспериментальную установку для изучения взаимодействия углеводородного сырья с электродуговой плазмой с утопленными электродами.

3. Изучить электрические, энергетические характеристики разрядов с утопленными электродами.

4. Изучить физико-химические процессы и явления в процессе воздействия на тяжелые углеводороды дуговым и микродуговым разрядами.

5. Разработать методы получения из тяжелых углеводородов конечных легких фракций и ценных твердых остатков дуговым и микродуговым разрядами.

**Научная новизна.** Принципиальная научная новизна способа разложения тяжелых углеводородов электродуговым разрядом заключается в том, что дуга зажигается между электродами, утопленными в сырье. В окрестности электрической дуги образовывается парогазовая полость, состоящая из выпарившихся из сырья углеводородов. Электрическая дуга при таком подходе не будет непосредственно соприкасаться с мазутом и стенками камеры, а будет взаимодействовать лишь с парами тяжелых углеводородов. Высокая температура в полости обеспечивает поверхностное кипение мазута. При этом температура самого мазута может остаться сравнительно холодной. Таким образом, создается уникальная среда для эффективного взаимодействия дуговой плазмы с парами тяжелых углеводородов.

Впервые изучен микродуговой разряд с утопленными в сырьё электродами. В данном случае понижение мощности электрического разряда способствует снижению температуры дуги. Снижение температуры позволяет решить проблему интенсивного образования на электродах твердых отложений. Разложение углеводородов при умеренных мощностях приводит лишь к частичному разбиению связей в длинных цепочках молекул углеводородов, что, в свою очередь, приводит к увеличению доли выхода светлых фракций нефти.

**Практическая значимость работы.** Предложена схема углубления переработки углеводородного сырья плазмохимическим методом с целью получения легких фракций и наноматериалов. Показано, что в дуговом и микродуговом разрядах с утопленными электродами образуются легкие фракции и углеродные наноматериалы.

Определены условия образования легких фракций углеводородов и твердых углеродистых отложений, содержащих нанотрубки и фуллерены.

Показано, что в результате взаимодействия плазмы с углеводородным сырьем образуются такие виды легких углеводородов как: метан, этилен, ацетилен, пропан, бутан и т.д. Выход определенного газа зависит от условий течения процесса.

**Личный вклад автора.** Автором создана лабораторная установка, которая включает в себя: реакционную камеру, систему электрического питания, газоснабжения, водоснабжения, измерительных приборов, отбора целевых продуктов. Автором были проведены большое количество экспериментов по разложению тяжелого углеводородного сырья дуговым и микродуговым

разрядами. Основные результаты получены лично автором под научным руководством д.ф.-м.н., проф. Тимеркаева Б.А.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Экспериментальная установка для изучения плазмохимического разложения тяжелых углеводородов дуговым и микродуговым разрядами с утопленными электродами;

2. Методика разложения тяжелого углеводородного сырья на легкие фракции с утопленными электродами;

3. Методика получения углеродных наноматериалов из тяжелого углеводородного сырья электродуговым разрядом с утопленными электродами.

4. Результаты экспериментов по разложению углеводородного сырья на легкие фракции с утопленными электродами.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается корректным использованием научных положений применительно к плазмохимическому разложению нефтепродуктов и подтверждается использованием измерительной аппаратуры, прошедшей метрологическую поверку; расчетом погрешности измерений и совпадением некоторых полученных результатов с ранее известными результатами.

**Использование результатов.** Результаты работы могут быть использованы при разработке и создании опытно промышленной установки для глубокой переработки нефти и мазута с целью получения легких нефтяных фракций и углеродных наноматериалов.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2011), на Международной молодежной научной конференции «XX Туполевские чтения» (Казань, 2012), на IV Международном Казанском нанотехнологическом форуме (Казань, 2012), Всероссийской VI научно-технической конференции "Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий" (Казань, 2014), на V международной научно-практической конференции. North Charleston, SC (USA, 2015), Международном научном журнале «Инновационная наука» (Уфа, 2015), Всероссийской VII научно-технической конференции "Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий" (Казань, 2015), на 67 Всероссийской научной конференции КГАСУ (Казань, 2015), Всероссийской научно-практической конференции «Профессиональные коммуникации в научной среде – фактор обеспечения качества исследований», (Альметьевск, 2016), а также на научных семинарах кафедры общей физики КНИТУ–КАИ в 2011-2016 годах.

#### **Публикации.**

По результатам исследований опубликовано 15 научных работ. Из них 4 в изданиях, рекомендуемых ВАК, 3 статьи в зарубежных изданиях, входящих в индекс цитирования SCOPUS.



### Структура и объем работы.

Диссертация общим объемом 140 страниц, состоит из введения, 3-х глав, содержащих 48 рисунков и 11 таблиц, выводов, библиографического списка из 170 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована основная цель исследования, поставлены задачи, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

1 глава диссертации посвящена анализу работ по исследованию плазмохимических методов разложения углеводородного сырья. Отмечены основоположники в области плазмохимии.

Приведены и проанализированы работы плазмохимического способа воздействия на жидкое углеводородное сырьё. Выявлены достоинства и недостатки каждого метода воздействия. Проведенный анализ показал, что применение плазмохимического способа для разложения тяжелого углеводородного сырья является актуальным и перспективным направлением как для углубления нефтепереработки, так и для утилизации опасных твердых, жидких и газообразных отходов. Данный метод отличается экономичностью и экологической безопасностью для окружающей среды.

Во второй главе диссертации представлены результаты исследований по переработке углеводородного сырья в утопленной электродуговой плазме. Предложены экспериментальные установки для разложения тяжелого углеводородного сырья дуговым разрядом с утопленными электродами и методика проведения экспериментальных исследований. Так же изучены физические явления при горении дуги в толще углеводородного сырья.

Экспериментальная установка для исследования процесса разложения углеводородного сырья состоит из реакционной камеры, систем поджига, электроснабжения, газоснабжения, водоснабжения, вакуумирования, отбора газа и измерительных приборов рисунок 1.

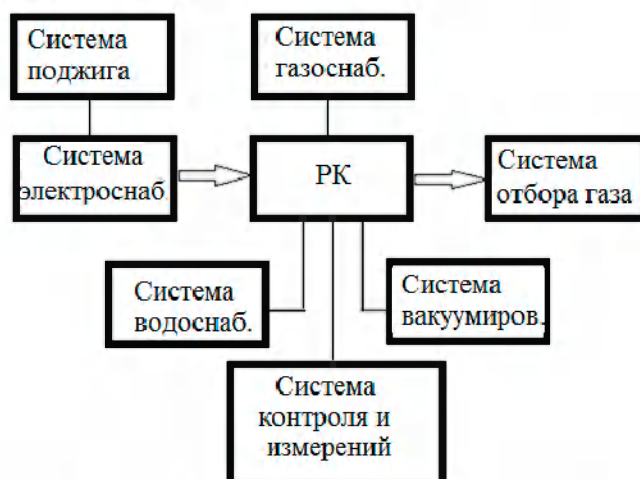


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для исследования разложения дуговым разрядом с утопленными электродами.

Были созданы и изучены следующие виды реакционных камер:

- камера с ручным управлением положения электродов;
- камера с водоохлаждаемыми электродами;
- камера с вращающимися электродами;
- камера с системой подачи инертного газа в область разряда.

Конструкция реакционной камеры с ручным управлением межэлектродного расстояния представлена на рисунке 2.

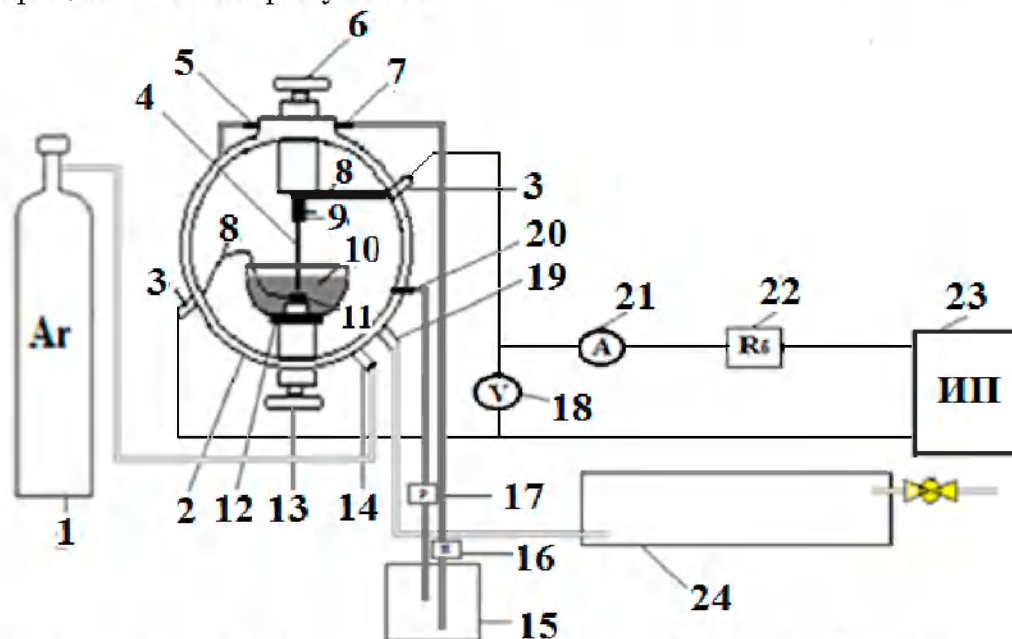


Рис.2. Установка для разложения углеводородного сырья. 1 – баллон с буферным газом; 2 – вакуумная камера; 3 – токовводы; 4 – анод; 5 – патрубок для подачи воды в заднюю дверцу; 6 – верхний регулятор; 7 – патрубок для подачи воды в полость камеры; 8 – клемма; 9 – фиксатор; 10 – разрядная камера; 11 – катод; 12 – подставка для разрядной камеры; 13 – нижний регулятор; 14 – патрубок для подачи газа; 15 – ёмкость с водой; 16 – насос; 17 – радиатор; 18 – вольтметр; 19 – патрубок для откачки газа; 20 – патрубок для отвода воды; 21 – амперметр; 22 – балластное сопротивление; 23 – источник питания; 24 – ёмкость для сбора газа.

Перед экспериментом реакционная камера 10 с вмонтированным катодом 11 помещается на подставку 12 в вакуумной камере 2. С помощью верхнего регулятора рукоятки 6 устанавливается межэлектродное расстояние 2-3 мм. Для предотвращения воспламенения образовавшихся в ходе эксперимента газов камера продувается буферным газом 1. Поджиг дуги осуществляется с помощью регулятора рукоятки 6 путем сближения электродов до их соприкосновения. В дальнейшем поддерживается такое расстояние между электродами, при котором наблюдается устойчивое горение дуги. Стенки вакуумной камеры охлаждаются водой. Охлаждение имеет замкнутую систему. Для данной конструкции были использованы графитовые электроды. В ходе экспериментов значения силы тока варьировались от 30 до 80 А, а напряжение, в зависимости от межэлектродного расстояния, варьировалось от 20 до 30 В.

При горении дуги в толще углеводородного сырья за счет взаимодействия дугового разряда с углеводородным сырьём образуются газовые и паровые фракции нефти, которые поднимаются вверх и отбираются через патрубок 19 в ёмкость 24. Так же во время эксперимента на электродах образуются твёрдые углеродистые наросты.



Углеродистые наросты на электродах, в свою очередь, уменьшает межэлектродное расстояние и изменяют оптимальные условия горения разряда. Для исключения интенсивного коксования углеводородов была предложена установка с водоохлаждаемыми электродами, схема которой представлена на рисунке 3.

Реакционная камера с водоохлаждаемыми электродами состоит из керамической ёмкости с углеводородным сырьём; водоохлаждаемых электродов; водяного насоса; радиатора; ёмкости с водой; ёмкости для сбора газа; держателя электрода; измерительных приборов; крышки. Водоохлаждаемые катод и анод располагаются в реакционной камере друг над другом. Схема водоохлаждаемого электрода с полой внутренней поверхностью, представлена на рисунке 4. Материал электрода – медь. В основание водоохлаждаемых электродов впаяны две медные трубки для подвода и отвода воды, к которым подсоединены резиновые трубки. Вода для охлаждения электродов поступает по трубкам 10 из ёмкости 1 с помощью водяного насоса 2 и обратно туда же отводится.

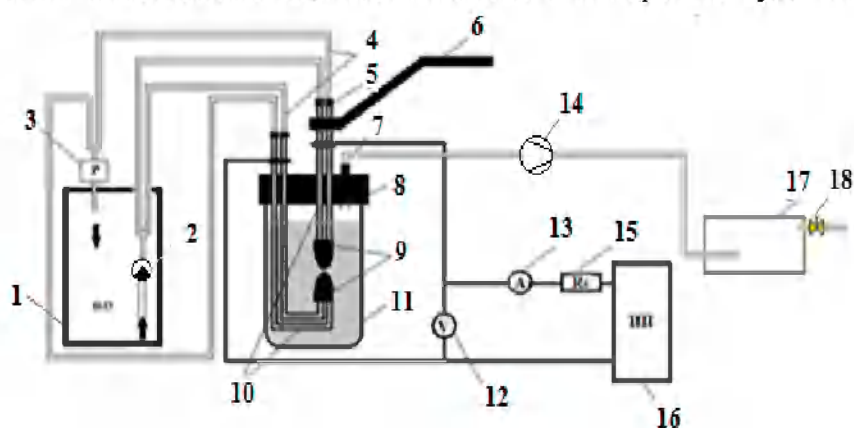


Рис.3. Схема камеры с водоохлаждаемыми электродами. 1 – ёмкость с водой; 2 – насос; 3 – радиатор; 4 – резиновый шланг; 5 – соединительная прокладка; 6 – держатель для электрода; 7 – патрубок для отвода газа; 8 – крышка; 9 – водоохлаждаемые электроды; 10 – медная трубка; 11 – камера; 12 – вольтметр; 13 – амперметр; 14 – компрессор; 15 – балластное сопротивление; 16 – ИП; 17 – ёмкость для сбора газа; 18 – кран.



Рис. 4. Водоохлаждаемый медный электрод.

Вода, попадая в полость электродов, охлаждает электроды изнутри. Охлаждение электродов заметно снижает их коксование. Анод закреплен на специальной рукоятке 6 (рис.3), которая позволяет менять межэлектродное расстояние непосредственно во время эксперимента и поддерживать горение электрической дуги. Катод вмонтирован на крышке 8 и остаётся неподвижным в ходе эксперимента. С помощью держателя устанавливается межэлектродное расстояние 5 мм и в ёмкость заливается мазут до тех пор, пока электроды не окажутся на глубине 3 – 5 см.

В целях исключения замыкания электродов 9 при длительном горении электрической дуги с помощью регулятора рукоятки 6 в ходе эксперимента необходимо подрегулировать межэлектродное расстояние.

Для автоматизации процесса горения дугового разряда сконструирована камера с вращающимися электродами (рис. 5). Данная конструкция исключает



залипание электродов и затухание разряда. Преимущество данной установки заключается в том, что в ходе эксперимента нет необходимости поддерживать разряд с помощью механизма ручной регулировки межэлектродного расстояния. Медные дисковые электроды 8, 13 диаметром 5 см приводятся во вращение с помощью электродвигателя 5. Подача напряжения на электроды осуществляется через специальные щёточные контакты 11. После установления соответствующих значений тока и напряжения установка может работать без вмешательства человека.

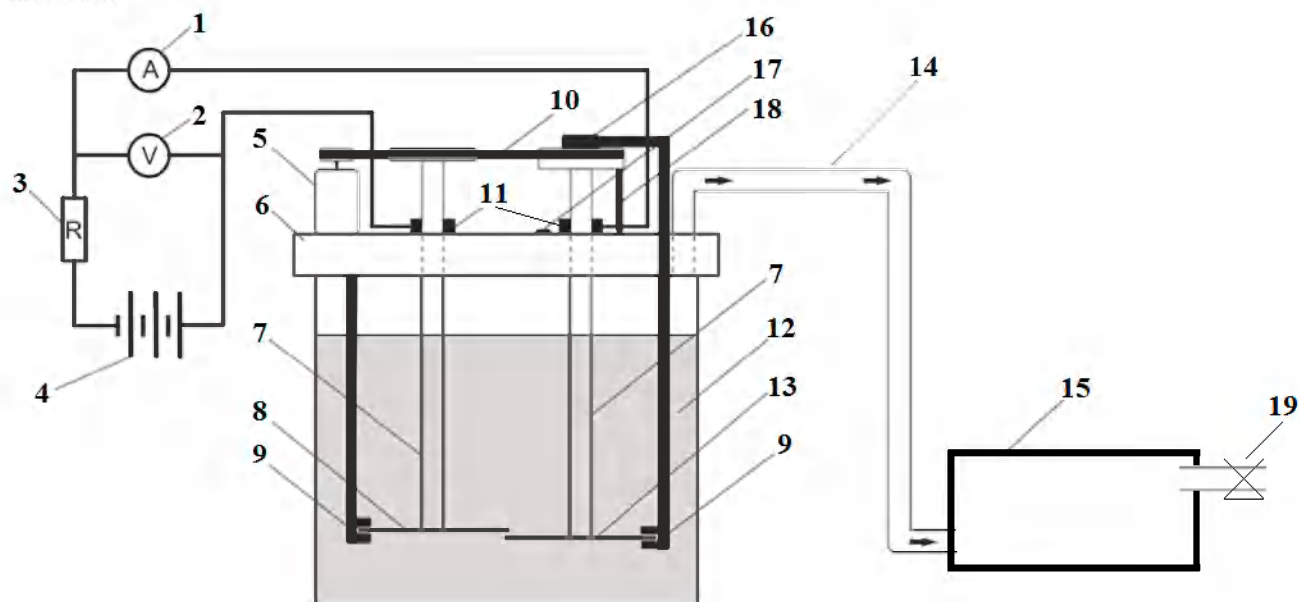


Рис.5. Схема установки с вращающимися электродами для разложения углеводородного сырья. 1 – амперметр, 2 – вольтметр, 3 - балластное сопротивление, 4 - источник питания, 5 – электродвигатель, 6 – крышка, 7 – ось, 8 – анод, 9 – скребок, 10 - ремённая передача, 11 - скользящий контакт, 12 - ёмкость с сырьём, 13 – катод, 14 – газоотводная трубка, 15 - ёмкость для сбора газа, 16 – подшипник, 17 – выступ, 18 – стержень, 19 – вентиль.

В электрической дуге, утопленной в мазуте, устанавливается давление, которое соответствует глубине погружения дуги. Так как глубина мазута всего несколько сантиметров, то и давление окажется порядка атмосферного. При горении дуги в мазуте электродуговой канал будет заполняться газами и парами углеводородов самых разнообразных фракций, которые под действием быстрых электронов и высокоэнергетичных ионов, а так же высокой температуры будут разбиваться на более мелкие фракции. При этом дополнительно образовывается атомарный углерод и его соединения.

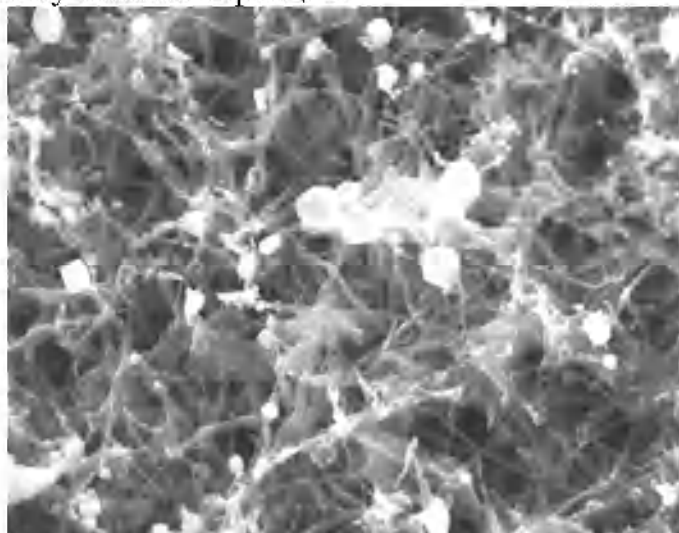
Среди мелких фракций нефти в большом количестве содержится бензиновые и другие легкие фракции, которые частично растворяются в мазуте, постепенно насыщая рабочую жидкость. За счет высокой температуры, образовавшиеся газы и пары под действием Архимедовой силы покидают разрядную область, тем самым уступая место потоку новых углеводородов. Та часть мазута, которая непосредственно контактирует с дугой, будет находиться в состоянии кипения, поставляя в область разряда разнообразные нефтяные фракции. Поверхностное кипение и сравнительно низкая теплопроводность мазута предотвращают перегрев основной массы мазута и его коксование.

Исследование состава полученного газа производилось хроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк кристалл 5000.2» на различных колонках и детекторах по теплопроводности. Анализ показал, что в выделившихся газах 25% приходится на водороду, более 40% этилену, около 7% метану.

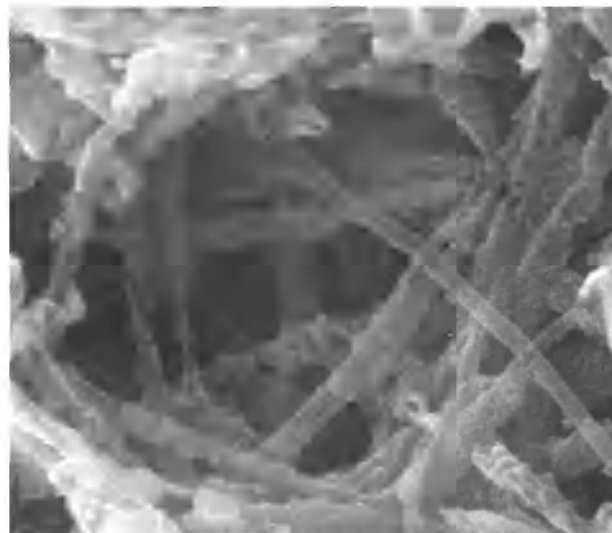
Твёрдое углеродистое отложение, образованное на электродах, была подвергнута многостороннему анализу. С целью получения элементного состава, анализ сажи проводился на аппаратуре рентгенофлуоресцентного спектрометра SHIMADZY 800HS2. Результаты анализа показали, что твёрдые остатки состоят из углерода 91,37%, серы 6,6%, ванадия 0,77%, железа 0,62%, азота 0,43% и меди 0,21%.

ИК-спектроскопический анализ сажи показал наличие широкой полосы, где регистрируется сигнал при  $1578\text{ см}^{-1}$ , отвечающий валентному колебанию связи C-C в структуре графена, из которого состоит и графен, и фуллерен, и тело нанотрубки. Идентифицирована широкая полоса с максимумом при  $1200\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентному колебанию связей C-O-C, обусловленная дефектностью нанотрубок.

Отложения, образованные на электродах так же были проанализированы электронно-сканирующим микроскопом LIBRA 120 PLUS в разных масштабах приближения. На рисунке 6 представлены электронно-микроскопические снимки полученных образцов.



а) Увеличение 8000х



б) Увеличение 50000х

Рис.6. Электронно-микроскопический снимок.

Анализ показал, что в полученной саже содержится большое количество углеродных нанотрубок многослойной и однослойной структуры, которые сплетены между собой в виде паутины.

Известно, что в процессе интенсивного роста углеродных нанотрубок необходимо постоянно отводить теплоту кристаллизации. Для этих целей обычно служит инертный газ. С целью увеличения процентного состава углеродных нанотрубок в составе углеродистых отложений на электродах системы нами была сконструирована экспериментальная установка с системой подачи инертного газа в область разряда (рис. 7).



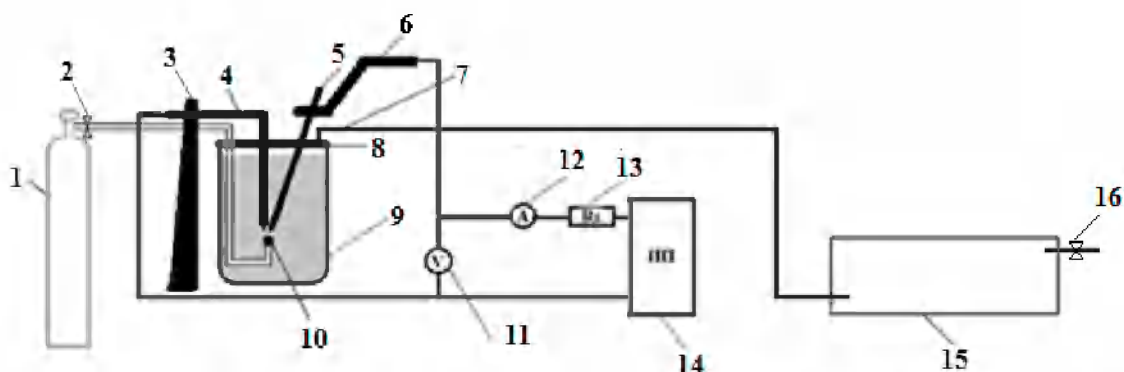
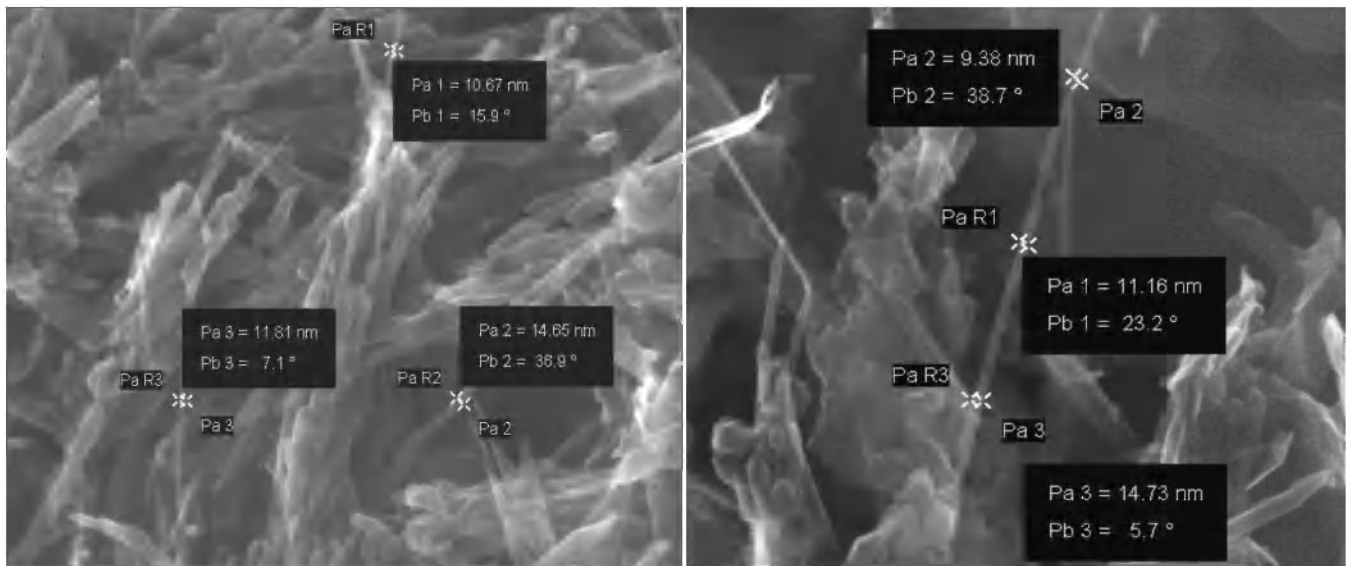


Рис. 7. Схема установки для разложения тяжёлого углеводородного сырья дуговым разрядом с уплотнёнными электродами с подачей инертного газа в область разряда. 1 – баллон с инертным газом; 2 – вентиль; 3 – подставка для катода; 4 – катод; 5 – анод; 6 – держатель анода; 7 – патрубок для отвода газа; 8 – крышка; 9 – реакционная камера; 10 – патрубок для подачи инертного газа; 11 – вольтметр; 12 – амперметр; 13 – балластное сопротивление; 14 – источник питания; 15 – ёмкость для сбора газа; 16 – кран.

Для данной установки инертный газ 1 подаётся непосредственно в межэлектродную область 4, 5 с помощью медной трубки 10. Расстояние между трубкой для подачи газа и электродами составляет 3-5 мм. Перед началом эксперимента в область разряда подаётся инертный газ. Расход газа составляет не более 10 мг/с. Зажигание дуги осуществляется вручную путём замыкания электродов. Разряд контролируется по показаниям приборов: амперметра 12, вольтметра 11.

При взаимодействии аргоновой плазмы с углеводородным сырьём, аргон в электродуговом плазменном шнуре нагревается до 15000 К, расширяется в объёме и образует газовый пузырь, стенками которой является мазут. Однако на границе аргон-мазут температура аргона уже не такая высокая. Отдельные атомы и ионы аргона, а также электроны плазмы сохраняют энергию, достаточную для разбиения длинных молекул углеводородов. При этом летучие и лёгкие фракции углеводородов испаряются в область газового пузыря, наполняя его газопаровыми углеводородными фракциями. Газопаровой пузырь отрывается от области разряда и устремляется вверх. Энергия электрического поля тратится на поддержание электрической дуги, включающего нагревание аргона, процессы ионизации аргона, разбиение молекул углеводородов, нагревание электродов, нагревание мазута. Наличие инертного газа способствует стабильному горению дуги и обеспечивает оптимальные условия для образования нанотрубок. В данном случае создаётся среда для образования углеродных нанотрубок с характерным диаметром 9 – 15 нм длина которых достигает 1 мкм (рис. 8).





а) Увеличение 200000х.

б) Увеличение 200000х.

Рис.8. Электронно-микроскопический снимок.

Оценочный расчёт стоимости разложения единицы массы мазута на лёгкие фракции проводился на основе уравнения теплового баланса

$$JU = c_1 m_1 \Delta T_1 + c_2 m_2 \Delta T_2 + c_3 m_3 \Delta T_3 + \lambda m_4 + \mu m_5$$

с использованием данных эксперимента. Здесь  $J$ ,  $U$  – полный ток и напряжение разряда,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  – теплоёмкости мазута, газа, камеры соответственно,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  – массы мазута, газа, камеры соответственно,  $\Delta T_1$  – приращение температуры мазута,  $\Delta T_2$  – приращение температуры углеводородного газа,  $\Delta T_3$  – приращение температуры камеры,  $\lambda$  - удельная теплота парообразования углеводородов,  $m_4$  – масса испарившихся углеводородов,  $\mu$  – удельная теплота диссоциации углеводородов,  $m_5$  – масса диссоциированных углеводородов. Эксперимент проводился в течение  $t = 180$  с, при токе  $J=30$ А, и напряжении  $U=20$ В. При этом мазут нагрелся на  $\Delta T=500$ К. В качестве констант были использованы следующие значения:  $c_1=1738+2,5t=1738+2,5 \cdot 500 \cdot 2988$  Дж/(кг·К),  $c_2=2016$  Дж/(кг·К),

Рассчитаем энергию диссоциации. Рассмотрим молекулу мазута  $C_{25}H_{52}$ , молярная масса которой равна  $M = 352$  кг/кмоль. Предположим, что масса мазута, перерабатываемая в данный момент, равна массе получаемой газовой смеси. Для разбиения длинных молекул мазута необходимо порядка  $7n$  эВ, где  $n$  – количество разбиений одной длинной молекулы. Количество частиц в 1 кг мазута  $\Delta m$  равно

$$N = \frac{\Delta m}{M} N_A = 17 \cdot 10^{23}$$

Найдём удельную энергию диссоциации  $\mu$ , необходимую для получения газовой смеси из 1 кг мазута

$$\mu = 17 \cdot 10^{23} \cdot 7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 19,04 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$$

Удельную теплоту парообразования для мазута примем равной  $19,68 \cdot 10^5$  Дж/кг. Тогда массовая скорость превращения тяжёлых углеводородов в лёгкие фракции представится в виде

$$\frac{m}{t} = \frac{U \cdot I}{c_1 \Delta T_1 + c_2 \Delta T_2 + \lambda + \mu} = \frac{30 \cdot 20}{2988 \cdot 500 + 2016 \cdot 500 + 19,68 \cdot 10^5 + 19,04 \cdot 10^5} = 4$$

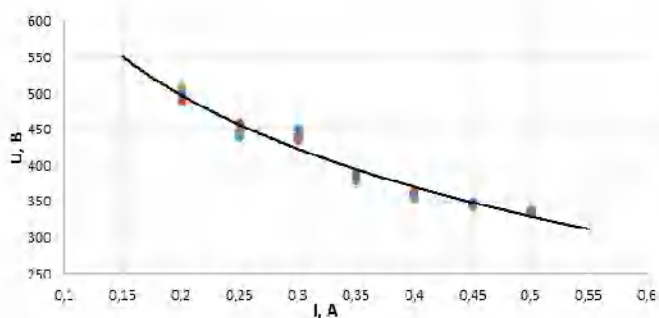
$$= 9,41 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с}$$

что соответствует примерно 0,34 кг/час. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что для производства 1 килограмма смеси газов на данной установке необходимо 1,8 кВт/час электроэнергии, что свидетельствует о целесообразности использования предложенного метода переработки отходов с экономической точки зрения.

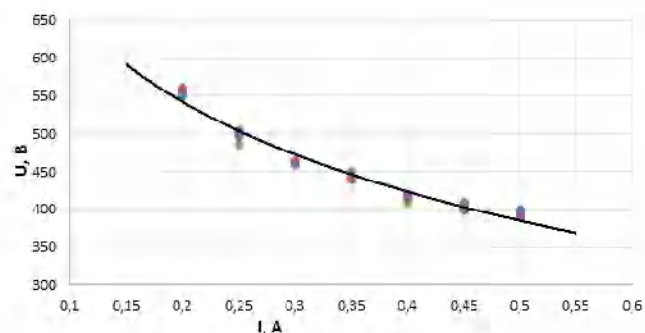
**3 глава** диссертации посвящена изучению микродугового разряда с утопленными в жидкое углеводородное сырье электродами. Исследована вольт-амперная характеристика и определен тип подобных разрядов. Изучена пригодность применения данного вида разряда в процессах плазмохимического разложения отходов нефтепереработки. Предложена методика по определению вязкости мазута.

Как показали результаты экспериментов, при разложении тяжёлого углеводородного сырья в электродуговом разряде с утопленными электродами интенсивно образовывается водород и для поддержания разряда требуется большие мощности, измеряемые несколькими киловаттами на один разряд. Это, в свою очередь, приводит к тому, что сырье, которое попадает в область разряда, разлагается до атомарного состояния и целевые фракции образуются в результате химических реакций атомов. Другими словами, плазмохимический процесс разложения тяжелых углеводородов в электродуговой плазме состоит из «разборки» длинных молекул до атомарного состояния и последующей «сборки» целевых продуктов. На это затрачивается большая энергия. Более привлекательным с точки зрения энергозатрат на единицу произведенной продукции представляется разложение углеводородов при умеренных мощностях, когда происходит только частичные разбиения связей в длинных цепочках углеводородов. Для этой цели лучше подходит микродуговой разряд с утопленными в углеводородное сырье электродами.

С целью визуализации, процесса горения микродугового разряда в толще жидкого сырья были проведены исследования разряда в светлых жидкостях. В качестве рабочих жидкостей использовались глицерин, оливковое масло, дистиллированная вода. Были исследованы случаи горения микродугового разряда при межэлектродных расстояниях 0,5 мм и 1 мм (рис. 9). Для каждого расстояния были определены и зафиксированы условия стабильного горения микродугового разряда.



а) Межэлектродное расстояние 0,5 мм



б) Межэлектродное расстояние 1 мм

Рис.9. Вольт-амперная характеристика электрического микроразряда в глицерине

Увеличение межэлектродного расстояния с 0,5 мм до 1 мм, т.е. в 2 раза, приводит к увеличению напряжения разряда всего на 20 – 30 В. Это говорит о том, что основное падение напряжения происходит в приэлектродных областях. В то же время для электродугового разряда характерны катодные падения потенциала на уровне 10 – 12 В. Высокое напряжение разряда и маленькие значения токов позволяют отнести подобные разряды к контрагированным тлеющим разрядам. Для межэлектродного расстояния порядка 1 мм приведенная напряженность электрического поля  $E/N$  ( $E$  – напряженность электрического поля,  $N$  – концентрация частиц газа) данного разряда оказывается такого же порядка, что и в тлеющем разряде. В самом деле, если напряжение разряда 500В, а концентрация нейтральных частиц

$$N = \frac{p}{k \cdot T} \approx 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$$

при давлении 1013 ГПа и температуре 1000К оказывается равной  $7,3 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , то приведенная напряженность электрического поля  $E/N = 68 \text{ Тд}$ . Такие значения  $E/N$  характерны для самостоятельного тлеющего разряда. Следовательно, механизм образования заряженных частиц в микроразрядах с утопленными электродами является не чисто тепловым, но и частично ударно-ионизационным. Такой механизм образования заряженных частиц и наличие высокоэнергетичных электронов в плазме позволяет использовать данный вид разряда для разложения длинных молекул углеводородов.

Механизм взаимодействия микродугового разряда с жидким углеводородным сырьем заключается в том, что при зажигании разряда между двумя электродами, погруженными в мазут, в межэлектродном пространстве образовывается парогазовая область, которая представляет собой пространство, заполненное превращенными в пар углеводородами. Стенками этого пространства является мазут. Высокая температура электрической микродуги приводит к повышению давления и вытеснению мазута из этой области. За счет бомбардировок тяжелых молекул углеводородов высокоэнергичными электронами и перегретыми ионами плазмы происходит их разбиение на более легкие фракции, то есть расщепление углеводородов по связям С-С и С-Н с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Скорость всплытия газопарового пузыря в мазуте зависит от вязкости мазута. Вязкость мазута очень сильно зависит от температуры и состава мазута. В данной работе для быстрого определения вязкости мазута предложена методика



Стокса. Известно, что при определении вязкости жидкости методом Стокса с целью определения скорости движения ведётся наблюдение за движением либо газового пузыря, либо за движением шарика малых размеров. Однако вести наблюдение за движением шарика или газового пузыря в мазуте затруднено из-за непрозрачности мазута. В данной работе для обеспечения возможности наблюдения за движением шарика мы заливали в колбу небольшое количество воды. Затем в колбу заливается мазут. Вода обладает большей плотностью и оказывается на дне сосуда. Через достаточно короткое время устанавливается четкая граница вода-мазут. Наличие чёткой границы вода-мазут позволяет с большой точностью фиксировать длину пройденного пути шарика и время, за которое он это расстояние преодолевает.

Коэффициент динамической вязкости  $\eta$  рассчитывается по формуле Стокса

$$\eta = \frac{d^2 g (\rho_{ш} - \rho_{м}) \tau}{18L} \quad 6$$

Полученные экспериментальным путём значения условной вязкости в данной работе отличаются от значений условной вязкости, измеренных с помощью вискозиметра. Этот факт можно объяснить изменением молекулярного состава мазута в процессе протекания экспериментов по разложения тяжёлых углеводородов. В то же время данный метод позволяет приблизительно определить марку мазута.

Для разбиения тяжелых углеводородов на легкие фракции в утопленном микродуговом разряде была использована экспериментальная установка с вращающимися электродами, аналогичная той, которая использовалась при разложении мазута дуговым разрядом. Эксперимент проводился при различных межэлектродных расстояниях от 0,5 мм до 1,5 мм и при различных электрических мощностях.

Как и в случае с разложения мазута в утопленном дуговом разряде в ходе эксперимента выделяются газовые и паровые фракции, и на электродах так же образуются углеродистые отложения. Газ для сравнения был исследован хроматографическим способом на газоанализирующем хроматографе. Было обнаружено, что при воздействии на мазут утопленным микродуговым разрядом увеличивается выход светлых фракции нефти. Так же в газовых фазах содержатся: водород – 36%, этилен – 47,5%, метан – 7%.

Полученные углеродистые отложения кардинально отличаются от состава сажи, полученной при электродуговом разложении углеводородов с утопленными электродами. Как показал масс-спектрографический анализ, сигналы имеются лишь на пиках 2571,1 и 2977,6 при регистрации положительно заряженных частиц и на пиках 414,5; 514,8; 776,4 при регистрации отрицательно заряженных частиц. Эти пики не идентифицируются с пиками углеродных наночастиц.

Электронно-микроскопический анализ показал, что в составе сажи присутствуют частицы, которые на снимках отчетливо наблюдаются в виде пористой структуры (рис. 10).

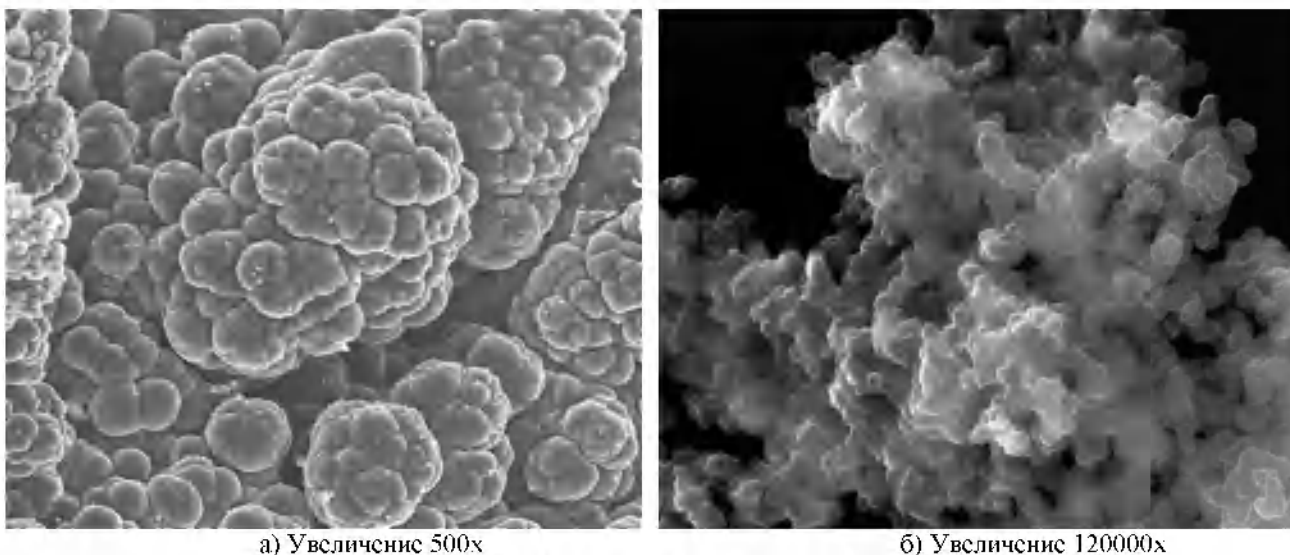


Рис. 10. Электронно-сканирующий снимок.

Полученные круглые пористые образования схожи с кристаллической структурой фуллерита. Пористость возникает вследствие того, что атом углерода, находящийся на краях кристаллической решетки имеет свободные валентности.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате выполнения исследований по изучению результатов плазмохимического воздействия на тяжелое углеводородное сырье электрическим разрядом с утопленными в сырьё электродами сформулированы следующие основные выводы:

1. Для исследования переработки углеводородного сырья электродуговым разрядом с утопленными в сырьё электродами разработана и создана экспериментальная установка. Изучен механизм взаимодействия электродуговой плазмы с углеводородным сырьем. Показана эффективность подобной организации разряда для получения легких фракций углеводородов, таких как ацетилен, метан, а так же водорода и технического углерода.

2. Приведены вольтамперные характеристики для электродуговых разрядов с утопленными электродами для различных межэлектродных расстояний. Определены оптимальные условия горения дугового разряда с максимальным выделением газовых фракций углеводородов.

3. Проведен хроматографический анализ состава полученных газовых фракций углеводородов. Установлено, что в составе выделившихся газов содержатся: метан 7%, водород 25%, этилен 40%.

4. Проведен электронно-микроскопический, масс-спектроскопический и ИК-спектроскопический анализы состава углеродистых отложений, образованных на электродах электродугового разряда. Установлено, что углеродистые отложения на 70% состоят из однослойных и многослойных углеродных нанотрубок различного диаметра и различной длины. Наибольшие длины нанотрубок около 1 мкм.

5. Впервые изучена возможность плазмохимического воздействия на жидкое углеводородное сырье плазмой микродугового разряда с утопленными в сырьё электродами. Определены границы области существования микродугового

разряда по току, по напряжению, межэлектродному расстоянию. Устойчивое горение микродуги при межэлектродном расстоянии 0,5 мм происходит при значениях тока не менее 0,1А напряжения не выше 550В. При увеличении межэлектродного расстояния до 1 мм устойчивое горение микродуги возможно лишь при токах более 0,35 А и напряжениях менее 640 В. С увеличением тока до 3 А и выше разряд превращается в обычный дуговой разряд с утопленными электродами. При таких режимах горения разряда практически не происходит образования углеродистых отложений на электродах. При межэлектродном расстоянии 1,5 мм для поддержания микродуги требуется ток не менее 2 А при напряжении разряда порядка 840 В. В этом режиме на электродах интенсивно образуются углеродистые отложения.

6. Исследован механизм воздействия микродугового разряда на тяжелое углеводородное сырье. Механизм образования заряженных частиц в микроразрядах с утопленными электродами является ударно-ионизационным. В результате взаимодействия углеводородного сырья с микродуговым разрядом происходит разбиение длинных молекул углеводородов, образуются легкие углеводороды, такие как этилен, водород, метан, ацетилен. Щадящий тепловой режим микродуги обеспечивает также щадящее разбиение длинных молекул углеводородов и в результате в этом случае в большем количестве образуются бензиновые фракции нефти по сравнению со случаем воздействия на сырьё обычным дуговым разрядом.

7. Экспериментальным путем определены значения динамической, кинематической и условной вязкости изучаемого углеводородного сырья. Проанализированы ВАХ микродугового разряда в светлых жидкостях (дистиллированная вода, глицерин, оливковое масло) и в мазуте.

8. Результаты экспериментальных исследований хроматографического анализа газа получено разложением углеводородного сырья микродуговым разрядом, показывают, что в выделившихся газах содержатся: водород -36%, этилен-47,5%, метан-7%. В углеродистых отложениях содержится: углерод - 91,37%, сера - 6,6%, ванадий - 0,77%, железо - 0,62%, азот - 0,43% и медь - 0,21%.

#### **Список работ, опубликованных по теме диссертации:**

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. *Ганиева Г.Р.* Разложение тяжелых углеводородов в свободной электрической дуге / Ганиева Г.Р., Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И., Тахаутдинов Р.Ш., Тимеркаев Б.А. // Изв. Самарского науч. центра РАН., Самара, 2011. Т. 13, № 4. С. 1156–1159.

2. *Ганиева Г. Р.* Разложение тяжелых углеводородов в утопленной дуге / Ганиева Г. Р., Галеев И. Г., Гисматуллин Н. К., Зиганшин Д.И., Тимеркаев Б.А. // Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева. 2012. вып.1 № 4. С.184–188.

3. *Ganieva G.R.* Electrical microdischarges in liquids and prospects of their application in plasma chemistry / Ganieva G R, Timerkaev B A, Ziganchin D I and AuhadeevM M May-June 2014 Journal of Engineering Physics and



Thermophysics Vol 87, №3 (Minsk) pp 677-681. Ганиева Г.Р. Электрические микроаряды в жидкостях и перспективы их применения в плазмохимии / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А., Зиганшин Д.И., Аухадеев М.М. Инженерно-физический журнал. Т.87. №3. Май – июнь, 2014. С.677 -681.

4. *Ганиева Г.Р.* Плазмохимическое разложение тяжёлых углеводородов / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А. // журнал Нефтехимия изд. (МИАК «Наука / Интерпериодика»), 2016. вып. №5, С.1–5.

Работы, опубликованные в других изданиях и материалах конференций.

5. *Ganieva G.R.* Plasmachemical processing of raw liquid hydrocarbons by sunk microarc- discharge // Ganieva G.R., Timerkaev B.A. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 012009 (2015) vol 86

6. *Ganieva G.R.* Decomposition of heavy hydrocarbons in argon arc with the sunken electrodes // Ganieva G.R., Timerkaev B.A. VII Conference on Low Temperature Plasma in the Processes of Functional Coating Preparation IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series 669 (2016) 012061

7. *Ганиева Г.Р.* Электрический разряд в газообразных углеводородах / Ганиева Г.Р., Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И., Исрафилов З.Х. // Сборник статей двенадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» Санкт-Петербург, издательство Политехнического университета, 2011г. С.323-325 .

8. Ганиева Г.Р. Плазмохимический способ извлечения редкоземельных металлов из нефтяных остатков / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А., Хохлов К.Е. // XX Туполевские чтения Международная молодежная научная конференция. Том 1, Казань, май 2012 год. С.350-351.

9. *Ганиева Г.Р.* Плазмохимические нанотехнологии переработки отходов нефтеперерабатывающих заводов / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А. // IV Международный Казанский нанотехнологический форум 4th International Kazan Innovation Nanotechnology Forum г. Казань, 27-29 ноября 2012 года Изд-во ГУП РТ «Татарский ЦНТИ». С.119-122

10. *Ганиева Г.Р.* Поверхностный разряд на границе раздела углеводородное сырье-вакуум / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А., Андреева А.А. // Всероссийская VI научно-техническая конференция "Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий", Казань, 2014. С.48-52

11. *Ганиева Г.Р.* Плазмохимическое воздействие утолщенного микродугового разряда на жидкое углеводородное сырье / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А. // Всероссийская VI научно-техническая конференция "Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий", Казань, 2014. С.196-199

12. *Ганиева Г.Р.* Анализ ИК-спектров продуктов сгорания графического катода в электродуговом разряде / Ганиева Г.Р., Яхин Р.Г.,

Ягунд Э.М., Потапова Л.И. // Тезисы докладов 67 Всероссийской научной конференции КГАСУ, Казань, 2015. С.334.

13. *Ганиева Г.Р.* Технология разложения углеводов дуговым разрядом / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А., Яхин Р.Г., Ягунд Э.М., Потапова Л.И. // ООО «Аэтерна», г. Уфа. Международный научный журнал «Инновационная наука», №4, часть 2, 2015. С.14-16

14. *Ганиева Г.Р.* Разложение углеводов микродуговым разрядом с утопленными электродами / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А. // Topical areas of fundamental and applied research V. Vol.2, spc Academic (Материалы V международной научно- практической конференции). North Charleston, SC, USA, 2015. P.141-143

15. *Ганиева Г.Р.* Разложение тяжёлого углеводородного сырья с утопленными охлаждаемыми электродами / Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А. // Всероссийская научно-практическая конференция «Профессиональные коммуникации в научной среде – фактор обеспечения качества исследований». Альметьевск, 2016.