

УДК 537.525

РАЗЛОЖЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВОБОДНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ

© 2011 Г.Р. Ганиева¹, И.Г. Галеев¹, Н.К. Гисматуллин¹, Д.И. Зиганшин¹,
Р.Ш. Тахаутдинов², Б.А.Тимеркаев¹

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н.Туполева

² ООО УК «Шешма Ойл», г. Альметьевск

Поступила в редакцию 26.11.2011

Предложен способ разложения углеводородного сырья в плазме электродугового разряда, где дуга зажигается между графитовыми электродами, погруженными в сырье. Высокая температура электрической дуги создает давление, которое поддерживает внутри мазута плазменную область. За счет высокой температуры тяжелые углеводороды оказываются в области плазмы и под действием быстрых электронов и высокоэнергетичных ионов разбиваются на мелкие фракции. Во время разряда происходит также отделение серы от мазута.

Ключевые слова: *плазма, дуговой разряд, углеводородное сырье, разложение углеводородов, плазмохимические процессы*

Во всем мире углубление переработки тяжелых нефтей представляется актуальной проблемой [1-7]. Особенно остро стоит вопрос с добычей и переработкой тяжелых битумов, а также дальнейшей переработкой отходов нефтеперерабатывающих заводов. В этом направлении большие перспективы возлагаются на плазмохимические методы воздействия на углеводородное сырье. Существующие способы электродугового воздействия на тяжелые углеводороды имеют недостаток, связанный с тем, что взаимодействие углеводородного сырья с электродуговой плазмой происходит в плазмохимическом реакторе. При этом достаточно сложно организовать перемешивание плазменного потока с углеводородным сырьем на молекулярном уровне. Превалирующим эффектом при таком способе переработки углеводородного сырья является тепловой или температурный эффект.

Ганиева Гузель Рафиковна, аспирантка. E-mail: guzel24121@mail.ru

Галеев Ильгиз Гатуфович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики

Гисматуллин Наиль Камилевич, аспирант. E-mail: nailgis@rambler.ru

Зиганшин Дамир Ильгисович, аспирант. E-mail: damzig@yandex.ru

Тахаутдинов Рустем Шафагатович, генеральный директор

Тимеркаев Борис Ахунович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики. E-mail: physics@physics.kstu-kai.ru

В данной работе предлагается организация электрической дуги непосредственно в среде тяжелых углеводородов. Экспериментальная установка представляет собой вакуумную камеру, изготовленную из нержавеющей стали с водоохлаждаемыми стенками. В камере предусмотрены устройства для регулирования расстояния между электродами, устройства для напуска и откачки газа, тоководы. В полостях стенок камеры протекает вода из водопроводной системы. Водоохлаждаемые дверцы камеры снабжены окошками для визуального контроля за ходом эксперимента. Был использован источник постоянного тока с выходным напряжением до 50 В и с регулируемой величиной выпрямленного тока в пределах от 60 до 300 А. В качестве электродов были использованы угольные электроды, смонтированные в специальные устройства. Мазут наливался в специальную керамическую чашку, в которой смонтирован угольный анод. Катод и анод утоплены в мазуте. Для удаления воздуха из камеры в течение определенного времени ее продували аргоном. Состав буферного газа на результат не влияет, здесь важно лишь отсутствие кислорода, так как при наличии кислорода выделившиеся газы и пары бензина взрываются.

Для поджига дуги надо создать контакт между электродами и затем электроды следует отвести на определенное расстояние. Между электродами зажигается электродуговой разряд. Высокая температура электрической дуги создает давление, которое поддерживает внутри

мазута плазменную область. Края этой области соприкасаются непосредственно с мазутом. За счет высокой температуры высококипящие фракции тяжелых углеводородов оказываются в области плазмы и под действием быстрых электронов и высокоэнергетических ионов разбиваются на мелкие фракции. Образовавшиеся газы и пары углеводородов под давлением вырываются из-под мазута в камеру, а на их место подходят другие. По мере разложения тяжелых углеводородов и образования легких фракций в камере создается избыточное давление, и газ начинает выходить через специальный патрубок. Через некоторое время выделившиеся газы и пары можно собирать в тары.

Проанализируем явления, которые происходят в электрической дуге, утопленной в мазуте. Температура свободной электрической дуги с угольными электродами при токах до 100 А не превышает 6000 К. При этом теплоотвод от дуги осуществляется за счет естественной конвекции. Однако при столь высоких температурах происходит диссоциация молекул на составные элементы, которая требует большие энергозатраты, поэтому реальная температура окажется значительно ниже. 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 таких условиях отличие электрической дуги в мазуте от свободной дуги будет заключаться в следующем. Электродуговой канал будет заполняться газами и парами углеводородов самых разнообразных фракций. 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. Молекулы углеводородов, оказавшись в области электрического разряда, будут атакованы быстрыми электронами и ионами разряда, а также возбужденными атомами и молекулами углеводородных газов. В результате большая часть длинных углеводородов будут разложены на более мелкие фракции. Из-за воздействия Архимедовой силы и высокой температуры образовавшиеся газы и пары углеводородов быстро покидают область разряда, уступая место потоку новых углеводородов. Пары углеводородов, среди которых в большом количестве содержатся бензиновые и другие легкие фракции, растворяются в мазуте, постепенно превращая его

снова в нефть. Газообразные фракции также частично поглощаются в мазуте, но их большая часть вырывается наружу. После сбора этот газ имеет белый цвет, он тяжелее воздуха, несмотря на то, что в его составе содержится и метан, и водород, и ацетилен.

Мощность электрической дуги, которая выделяется в разряде, идет на нагревание мазута, на нагревание газа, на теплоту парообразования, на разложение тяжелых углеводородов, а также на нагревание камеры, поэтому уравнение теплового баланса может быть записано следующим образом

$$IUt = c_1 m_1 \Delta T_1 + c_2 m_2 \Delta T_2 + c_3 m_3 \Delta T_3 + \lambda m_4 + \mu m_5. \quad (1)$$

где c_1, c_2, c_3 – теплоемкости мазута, газа, камеры соответственно, m_1, m_2, m_3 – массы мазута, газа, камеры соответственно, ΔT_1 – приращение температуры мазута, ΔT_2 – приращение температуры углеводородного газа, ΔT_3 – приращение температуры камеры, λ – удельная теплота парообразования углеводородов, m_4 – масса испарившихся углеводородов, μ – удельная теплота диссоциации углеводородов, m_5 – масса диссоциированных углеводородов.

Расчеты по формуле (1) затруднены, так как не удается точно определить ни массу диссоциированных углеводородов, ни температуру мазута. Дело в том, что ввиду малой теплопроводности мазута и высокой удельной мощности электрической дуги термодинамические процессы в мазуте будут неравновесными. Поэтому в первом приближении в начальной стадии процесса (во временах менее 1 с) можно принять, что вся подведенная теплота к внутренней поверхности мазута в электродуговой трубке идет на испарение молекул мазута. Тогда энергия электрической дуги пойдет на нагревание газа, диссоциацию углеводородов и испарение молекул мазута. Уравнение (1) примет вид:

$$IUt = c_2 m_2 \Delta T_2 + \lambda m_4 + \mu m_5. \quad (2)$$

Принимая температуру кипения тяжелых углеводородов 1070 К и то, что весь испарившийся газ нагревается и диссоциирует (т.е. $m_2 = m_4 = m_5$), можно оценить массу диссоциированных углеводородов за 1 с.

Преимуществом данного способа углубленной переработки нефти является высокая эффективность перед другими плазмохимическими способами. Эффективность использования электрической энергии достигает 100%, так как даже охлаждение электродов электрической дуги происходит в самом мазуте.

Нагревание мазута обеспечивает быструю сменяемость углеводородов в области разряда. Другое преимущество заключается в отделении серы от мазута. Во время работы на электродах происходит образование коксовых отложений. Эти отложения были подвергнуты

тщательному и многостороннему анализу. Исследование кокса производилось на масспектрографе 800HS2. Ниже представлены условия проведения и результаты анализа.

Instrument: 800HS2 Atmosphere: air Collimator: 3 (mm) Spin: off

Analyte	TG	kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT(%)
Ti-U	Rh	50	70-Auto	-	0-40	0.00-40.00	Live-99	39
Na-Sc	Rh	15	1000-Auto	-	0-20	0.00-4.40	Live-100	24

Качественные Результаты

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)	
i-U	S Ka	2.30	0.4178	
	RhLa	2.70	0.0951	
	V Ka	4.94	0.3326	QF
	FeKa	6.40	0.5562	QF
		7.46	0.8093	
	CuKa	8.04	0.3029	QF
	RhKaC	19.18	9.3512	
	RhKa	20.18	2.1574	
	21.42	1.6710		
Na-Sc	S KaESC	0.56	0.0042	
	S Ka	2.31	0.2336	QF
	S Kb	2.50	0.0168	
	RhLa	2.70	0.0481	
	RhLb1	2.87	0.0185	

Количественные результаты

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
S	80.503 %	(0.542)	Quan-FP	S Ka	0.2336
V	9.380 %	(0.234)	Quan-FP	V Ka	0.3326
Fe	7.565 %	(0.153)	Quan-FP	FeKa	0.5562
Cu	2.552 %	(0.111)	Quan-FP	CuKa	0.3029

По результатам видно, что твердые остатки состоят из серы (до 80,5%), ванадия (до 9,4%), железа (7,6%) и меди (2,5%). Следует отметить, что в экспериментах были использованы угольные электроды, поэтому появление меди и железа в твердых остатках разложения мазута связано их наличием в составе мазута. Высокий процент содержания ванадия в коксовых остатках переработки мазута позволяет использовать данный метод для его извлечения в качестве целевого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Даутов, Г.Ю. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии. Проблемы и перспективы / Г.Ю. Даутов, А.Н. Тимошевский, Б.А. Урюков и др. – Новосибирск: Наука. 2004. 464 с.
2. Мухамадияров, Х.Г. Плазмохимический реактор для глубокой переработки нефти / Х.Г. Мухамадияров, Е.С. Нефедьев, Б.А. Тимеркаев и др. // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2006. № 4. С. 35-38.
3. Пархоменко, В.Д. Плазма в химической технологии / В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Ю.И. Краснокутский, М.Н. Пивоваров. – Киев: Техника, 1986. 144 с.
4. Залялетдинов, Ф.Д. Разложение углеводородов в потоке электродуговой плазмы / Ф.Д. Залялетдинов, А.Ш. Арсланов, И.М. Закиров, Д.Б. Тимеркаева // Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева. 2010. №3. С. 123-128.
5. Mukhamadiyarov, Kh.G. Plasmochemical stand for decomposition of hydrocarbon raw material to light fractions / Kh.D. Mukhamadiyarov, B.A. Timerkaev, I.M. Fakhrutdinov, R.G. Jakhin // Proceedinhgs of the X11 International Conference on the Methodes Aerophysical Research. Novosibirsk. Russia. 28 June-3 Jule, 2004. Part 111. P. 131-132.
6. Mardanschin, R.M. The plasmochemical decomposition of the remainders of oil refinings / R.M. Mardanschin, H.G. Mukhamadiyarov, B.A. Timerkaev et al. // Materials of 7 th international scientific conference. M. - Ples, 7-13 sept., 2003. P. 17.
7. Мухамадияров, Х.Г. Плазмохимический реактор для разложения углеводородного сырья / Х.Г. Мухамадияров, Б.А. Тимеркаев, И.М. Фахрутдинов и др. // Труды 6-ой Международной научной конференции «Экология человека и природа». – М.-Плес. 5-11 июля 2004 г. С. 6.

DECOMPOSITION OF HEAVY HYDROCARBONS IN THE FREE ELECTRICAL ARC

© 2011 G.R. Ganieva¹, I.G. Galeev¹, N.K. Gismatullin¹, D.I. Ziganshin¹,
R.S. Tahautdinov², B.A. Timerkaev¹

¹ Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev
² Ltd «Sheshma Oil», Almet'yevsk

The expedient of decomposition of hydrocarbonic raw materials in electroelectric arc plasma where the arc is ignited between the graphite electrodes immersed in raw materials is offered. The heat of electrical arc creates pressure which supports plasma field in black oil. At the expense of heat heavy hydrocarbons appear in the field of plasma and under the influence of prompt electrons and high energy ions break into small fractions. During discharge time sulfur is also separated from black oil.

Key words: *plasma, electric arc, hydrocarbon raw material, decomposition of hydrocarbons, plasmachemical processes*

Guzel Ganieva, Post-graduate Student. E-mail: guzel24121@mail.ru
Ilgiz Galeev, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the
Department of Blanket Physics

Nail Gismatullin, Post-graduate Student. E-mail: nailgis@rambler.ru
Damir Ziganshin, Post-graduate Student. E-mail: damzig@yandex.ru
Rustem Tahautdinov, General Director

Boris Timerkaev, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the
Department of Blanket Physics. E-mail: physics@physics.kstu-kai.ru