

03;04;12

Конверсия метана в многоочаговом скользящем разряде в двухфазной среде вода—газ

© А.М. Анпилов,¹ Э.М. Бархударов,¹ Н.К. Бережецкая,¹ С.И. Грицинин,¹ А.М. Давыдов,¹ Ю.Н. Козлов,² И.А. Коссий,¹ М.А. Мисакян,¹ С.М. Темчин,¹ В.Г. Ральченко,¹ П.А. Гущин,³ Е.В. Иванов³

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия

³ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Москва, Россия
e-mail: kossyi@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 марта 2011 г.)

Проведено экспериментальное исследование многоочагового скользящего разряда в двухфазной среде вода—газ (метан), как плазмохимического конвертора метана в различные углеводороды, углерод и водород. Полученная энергетическая цена деструкции метана оказывается порядка 5 eV/molec, что близко к рекордным значениям, достигнутым в разрядах высокого давления. Определена степень конверсии метана и обсуждены возможности существенного ее повышения.

В институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН разработана и исследована конструкция многоэлектродного электрического разрядника (SSD), позволяющего при относительно малых импульсах напряжений возбуждать систему нескольких очагов плотной термоне-равновесной плазмы в жидкой среде [1]. Конструкция разрядника схематически изображена на рис. 1. На диэлектрической (тефлон, кварц, керамика) трубке 1 располагается n цилиндрических электродов 2. Один из крайних электродов заземлен, на другой подается высоковольтный импульс. Остальные электроды между крайними находятся под „плавающим“ потенциалом. В диэлектрической трубке проделаны отверстия, через которые подаваемый в трубу газ попадает в межэлектродные промежутки. Внешняя поверхность электродов покрыта тонкой фторопластовой изоляцией („экраном“).

Помещенный так, как показано на рис. 1, в водную среду разрядник при подаче на него высоковольтного импульса ($U \geq 10$ kV) создает практически одновременно плазменные сгустки (плазмойды) в газовых пузырьках, формируемых в межэлектродных промежутках. Низкий порог пробоя и быстрое распространение разряда вдоль SSD связаны с тем, что высоковольтный импульс первоначально оказывается приложенным к первому (прилегающему к высоковольтному электроду) межэлектродному промежутку. Пробой этого промежутка приводит к переносу высоковольтного потенциала на второй электрод и соответственно к пробоям второго промежутка. Так, в течение высоковольтного импульса оказывается перекрытой разрядом вся последовательность межэлектродных областей и формируется система $(n - 1)$ плазмойдов. По своим характеристикам эти плазмойды, генерируемые в двухфазной среде вода—газ, могут быть отнесены (по принятой в последние годы терминологии) к „микрoплазменным“ образованиям, широко импoльзуемым в различных приложениях (см.,

напр. [1]). Согласно результатам измерений, приведенным в [3], концентрация электронов в плазмoидах достигает $\sim 10^{17}$ cm⁻³, а газовая температура 4000–5000 K.

Многоэлектродные разрядники SSD обладают следующими общими свойствами:

— разряд, возбуждаемый между электродами, носит характер поверхностного „скользящего“ (распространяясь от электрода к электроду по диэлектрической поверхности);

— от обычных скользящих разрядов исследуемый разряд отличается тем, что поверхность диэлектрика и открытая поверхность электродов граничат не с однородной газовой средой, а с водно-газовой смесью, представляющей собой воду с распределенными по ее объему пузырьками газа, вводимого в межэлектродное пространство. Порог пробоя межэлектродных промежутков при этом оказывается существенно ниже, чем порог пробоя как однородной газовой, так и однородной водной среды;

— площадь контактирующей с водой поверхности всех электродов в многоэлектродном варианте сведено к минимуму за счет ввода в конструкцию диэлектрических изоляционных экранов, обеспечивающих возможность работы SSD в сильно проводящей воде (вплоть до проводимостей, достигающих 10^4 μ S cm⁻¹) без существенного снижения эффективности вклада энергии в разрядную область;

— конструкция не имеет острых электродов. Рабочая поверхность электродов (незащищенная диэлектрическим экраном) достаточно развита и является либо частью цилиндрической поверхности трубчатых электродов, либо плоской поверхностью на срезе трубок. В связи с низким порогом пробоя и с относительно развитой рабочей поверхностью электродов они функционируют в существенно облегченных условиях по сравнению с вариантом острие—плоскость с точки зрения эрозионной

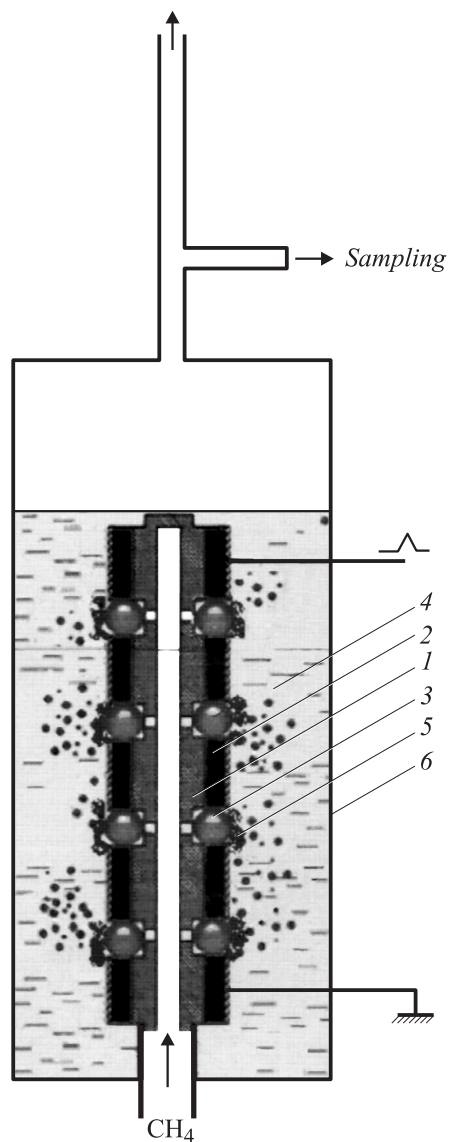


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — диэлектрическая трубка, 2 — кольцевые электроды, 3 — пузырьки рабочего газа (CH_4), 4 — вода, 5 — плазма в межэлектродных промежутках („плазмоиды“), 6 — камера реактора.

прочности электродов и соответственно долговременности работы системы. Вариант острие–плоскость является наиболее используемым вариантом в устройствах генерации плазмы в жидкой среде (см., напр. [4]).

В работе [5], посвященной исследованию характеристик многоэлектродного плазматрона, действующего в водной среде, показано, что SSD системы являются генераторами интенсивного ультрафиолетового излучения (в том числе биологически активного), озона и перекиси водорода. В цикле последующих работ (см., напр. [6,7]) продемонстрирована высокая эффективность SSD в качестве устройства очистки и стерилизации питьевых и сточных вод. В настоящей работе впервые проводятся исследования многоочагового сильноточного скользящего разряда SSD в водной среде как системы,

осуществляющей конверсию природных углеводородов, прежде всего для целей утилизации попутных газов (газов, сопровождающих нефтедобычу).

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Многоэлектродный разрядник вводится в реакционную камеру, представляющую собой заполненный водой выполненный из оргстекла сосуд (объем $V \sim 0.250$ л). При подаче на разрядник высоковольтного импульса в пузырьках метана или смеси метан-кислород в промежутках между электродами формируется система плазменных образований — плазмоидов, в которых происходит деструкция углеводородов. В качестве источника высоковольтных импульсов использовался генератор, позволяющий получать как одиночные импульсы, так и работать в импульсно-периодическом режиме. Частота подачи импульсов $f \leq 50$ Hz, длительность импульсов $\tau_i \approx 1 \mu\text{s}$, амплитуда импульсов $U_i \leq 40$ kV.

Исследованию подвергались пробы газа, отбираемые на выходе из реакционного объема. Анализ прошедшего через разрядное устройство газа проводился с помощью следующих методик:

- специальные тест-трубки ИТТ ИК/ВП (ООО „Импульс“, с помощью которых определялось содержание ацетилена (C_2H_2), углекислого газа (CO_2), монооксида углерода (CO);
- ИК-спектрограф SPECORD, используемый для определения содержания ацетилена;
- газовый хроматограф, применяемый для определения содержания метана (CH_4) и водорода (H_2).

На рис. 2 представлены характерные спектрограммы, полученные на ИК-спектрографе SPECORD. Видны основные линии поглощения CH_4 , C_2H_2 и CO (в дальнейшем при анализе результатов эксперимента CO не учитывалось). Линии ближайшего непредельного углеводорода этилена C_2H_4 также очень малы — на уровне шума).

При анализе эффективности плазмохимического процесса конверсии метана целесообразно (см. [8]) использовать такие параметры, как выраженная в долях степень конверсии α , иначе говоря, доля поступающего

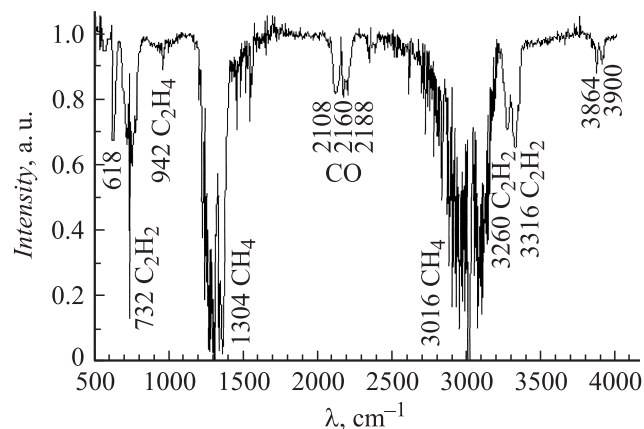


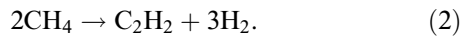
Рис. 2. Характерный адсорбционный ИК-спектр взятого на выходе из реактора образца рабочего газа.

в реактор метана, конвертируемого в определенный продукт на выходе, и энергетическая цена конверсии ε , т.е. энергетическая цена трансформации молекул метана в eV/molec.

Если для простоты пренебречь малыми количествами образующегося при обработке метана этилена, то можно считать, что в плазмохимическом реакторе протекают в основном две реакции: реакция пиролиза



и реакция трансформации метана в ацетилен



Из упрощенных реакционных схем (1) и (2) видно, что объем продуктов реакций превышает объем первичной смеси. Поэтому измерения концентрации метана и продуктов разложения на выходе из реактора не могут напрямую быть используемыми для оценки степени конверсии.

Легко показать [8,9], что степень конверсии метана в углерод и водород по реакции (1) α_1 и степень конверсии метана в ацетилен по реакции (2) α_2 связаны с определяемыми в эксперименте относительными концентрациями C_{CH_4} , $C_{\text{C}_2\text{H}_2}$, C_{H_2} соотношениями

$$\alpha_1 = \frac{4C_{\text{H}_2} - 3(1 - C_{\text{CH}_4})}{1 + C_{\text{CH}_4}} \quad (3)$$

и

$$\alpha_2 = \frac{4(1 - C_{\text{H}_2} - C_{\text{CH}_4})}{1 + C_{\text{CH}_4}}, \quad (4)$$

$$\alpha_0 = \frac{1 - C_{\text{CH}_4}}{1 + C_{\text{CH}_4}}, \quad (5)$$

где $\alpha_0 = \alpha_1 + \alpha_2$ — определяемая в данном эксперименте суммарная по каналам (1) и (2) конверсия метана.

Энергетическая цена реакции деструкции молекулы метана (или иначе цена образования продуктов) определяется из соотношения

$$\varepsilon_n = \frac{\bar{P}}{\alpha_n q_{\text{CH}_4}}, \quad (6)$$

где $n = 0, 1, 2$, \bar{P} — мощность, подаваемая в реактор, а q_{CH_4} — расход метана.

Зависимость от расхода q_{CH_4} степени конверсии метана, а также энергетической цены его деструкции и образования продуктов приведена на рис. 3 и 4.

Приведенная на рис. 3 зависимость степени конверсии метана хорошо ложится на обратно пропорциональную функцию

$$\alpha_0 = \frac{A}{q_{\text{CH}_4}}. \quad (7)$$

С помощью итераций для A найдено значение $A = 0.02809$ l/min. То, что экспериментальные точки хорошо ложатся на функциональную зависимость (7), позволяет рассчитывать на сохранение последней и в

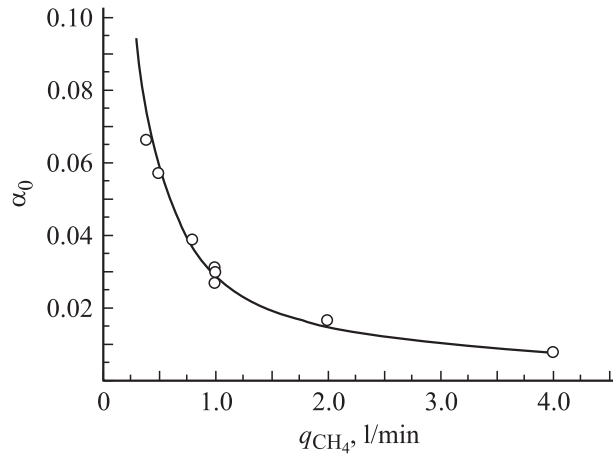


Рис. 3. Зависимость суммарной степени конверсии метана от его расхода.

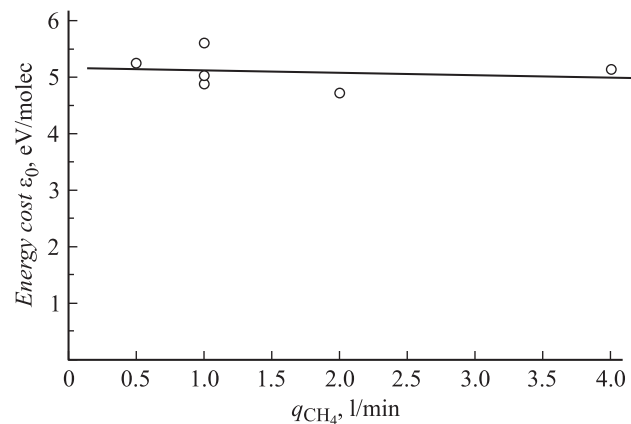


Рис. 4. Зависимость энергетической цены конверсии метана от его расхода.

некотором интервале q_{CH_4} за пределами исследованного. Это, в свою очередь, позволяет надеяться на то, что если бы нам удалось реализовать режим со скоростью потока метана порядка 0.1 л/мин, конверсия выросла бы до $\sim 28\%$. Тот же результат получили бы, увеличив частоту разрядных импульсов до 1 kHz при расходе метана в 1 л/мин. Увеличив частоту импульсов до 3 kHz при том же расходе метана, мы могли бы получить степень конверсии столь высокую как 84%. Реализация принципиально достижимых степеней конверсии связана с модернизацией генератора высоковольтных импульсов и конструкций разрядника, что и составляет основной предмет дальнейших экспериментальных исследований.

Из рис. 4 следует, что энергетическая цена конверсии практически не зависит от расхода метана и составляет ~ 5 eV/molec. Такая величина энергетической цены близка к рекордным для атмосферного давления значениям (см., напр. [9]).

То, что энергетическая цена конверсии практически не зависит от расхода метана во всей исследованной области его изменения, является дополнительным ар-

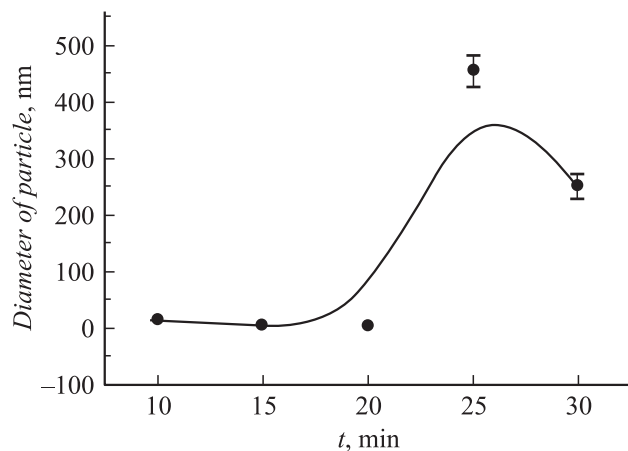


Рис. 5. Зависимость среднего размера наработываемых в реакторе углеродных частиц от времени электроразрядной обработки метана.

гументом в пользу возможности существенного повышения степени конверсии за счет перехода к малым значениям q_{CH_4} .

Низкая энергетическая цена деструкции метана и принципиальная возможность повышения степени конверсии делают привлекательным использование исследуемого метода плазмохимического воздействия для решения актуальной задачи утилизации природных выбросов углеводородов. В этой связи самостоятельный интерес представляет вопрос о том, какова роль процесса пиролиза в механизме деструкции метана. И если вклад реакции (1) сколько-нибудь заметен, то желательно определить, в какой форме и сколь эффективно происходит наработка углерода, сопровождающая распад метана.

Эксперименты, проведенные по схеме рис. 1, показали, что при возбуждении многоочагового разряда в воде с использованием в качестве пузырьки-образующего газа CH_4 в водную среду (как следствие плазмохимического разложения метана) поступают частицы углерода, выпадающие в большей своей части в осадок.

Анализ осадка показал, что основу его составляет наноразмерный углерод. Определенное с помощью динамического рассеивающего спектрометра „Photocor“ (Photocor Instruments, Inc, США) характерное распределение частиц углерода по размерам в зависимости от времени электроразрядной обработки воды приведен на рис. 5.

Путем выпаривания обработанной разрядом жидкости и взвешивания полученного осадка была определена скорость наработки наноразмерных частиц в разряде, оказавшаяся порядка 35 mg/h. Это означает, что энергетическая цена производства наноуглерода при разложении метана с помощью SSD составляет величину порядка 0.3 kW·h/g. Измеренная величина близка к полученной в дуговых разрядах с угольными электродами в воде, когда углерод в жидкости образовывался в результате деструкции электродов [10,11].

Структура полученного осадка определялась с помощью рамановского спектрометра LAB RAM HR 800

по величине рамановского сдвига. Обнаружены фракции разупорядоченного графита и карбина.

Подводя итог, можно заключить, что, согласно проведенным экспериментам, плазмохимический реактор на базе простой и дешевой конструкции действующего в водной среде многоэлектродного (многоискрового) разрядника может оказаться эффективным средством конверсии (утилизации) метана и, по-видимому, ряда других природных углеводородов, входящих, в частности, в состав попутных газов, сопровождающих нефтедобычу.

Работа поддержана ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

Список литературы

- [1] *Barkhudarov E.M., Kossyi I.A., Taktakishvili M.I., Christofi N. and Zadiraka Yu.V.* // Proceedings of XIII Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications. 2000. V. 2. P. 680–683. Glasgow, UK Strathclyde University.
- [2] *Mariotti D. and Sankaran R.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. 323001 (21 pp.)
- [3] *Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Kozlov Yu.N., Kop'ev Vol.A., Kossyi I.A., Taktakishvili M.A., Temchin S.M.* // IV Intern. Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Contributed Papers. 2003. Vol. II. P. 949. Minsk. Belarus.
- [4] *Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н.* // Изв. РАН. Энергетика. 1988. Т. 36. С. 35–49.
- [5] *Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Bark Yu.B. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 993–999.
- [6] *Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Christofi N. et al.* // Letters in Applied Microbiology. 2002. Vol. 35. P. 90–94.
- [7] *Анпилов А.М., Бархударов Э.М. и др.* // XXXVI Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС. 2003. Тез. докл. С. 331.
- [8] *Бабарицкий А.И., Демкин С.А., Животов В.К. и др.* // Плазмохимия. 91. II. АН СССР. 1991. М. С. 286–303.
- [9] *Гришин С.И., Гуцин П.А., Давыдов А.М., Иванов Е.В., Коссий И.А., Мисакян М.А.* // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 10. С. 1011–1018.
- [10] *Parkansky N., Goldstein O., Alterkop B., Boxman R.L., Resenberg Yu., and Frenkel G.* // Powder Technology. 2006. Vol. 161. Issue 3. P. 215–219.
- [11] *Noriaki Sano* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. Vol. 37. L17.