



ПОЛИТЕХ
Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

На правах рукописи

Образцов Никита Владимирович

**РАЗРАБОТКА ПЛАЗМЕННОЙ
ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

05.09.10 – Электротехнология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Фролов Владимир Яковлевич

Научный консультант:

кандидат технических наук

Попов Виктор Евгеньевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, генеральный директор акционерного общества «Научно-производственная фирма «Инженерный и технологический сервис», г. Санкт-Петербург

Карасёв Михаил Валентинович

кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории лазерной диагностики плазмы и взаимодействия плазмы с поверхностью федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Самсонов Дмитрий Сергеевич

Ведущая организация: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

Защита состоится «21» декабря 2021 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета У.05.09.10 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главный учебный корпус, аудитория 150.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета У.05.09.10
кандидат технических наук, доцент



Иванов Дмитрий Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Хлорорганические соединения (ХОС) используются во многих отраслях промышленности в большом объёме. В химической отрасли ХОС используются как целевые продукты и интермедиаты, в нефтедобывающей и электротехнической используются как растворители и обезжириватели. Как следствие, на всех технологических этапах образуются хлорсодержащие отходы. Помимо этого, в мире имеется огромный накопленный запас хлорорганических соединений, которые использовались как диэлектрики, охлаждающие жидкости и пестициды. Эти вещества приводят к возникновению серьёзных экологических проблем, например, таких как глобальное потепление и истощение озонового слоя. Хлорированные углеводороды являются одними из основных загрязнителей грунтовых вод и активно накапливаются в тканях живых организмов. К настоящему моменту разработано большое количество различных технологий для переработки таких соединений: каталитическое разложение, различные типы дехлорирования, реакции восстановления, адсорбция, биологические методы.

Отдельного внимания заслуживают термические процессы деструкции ХОС с использованием воздушной или паровой плазмы. Применение низкотемпературной плазмы в качестве источника тепловой энергии позволяет разлагать ХОС при температурах свыше 1200°C без образования таких соединений, как диоксины и фураны, ставших настоящей проблемой неплазменных термических установок, сформировавшим отрицательное общественное мнение к термическим системам переработки отходов вообще. Другим преимуществом применения плазмы в процессах уничтожения опасных отходов является существенное снижение капитальных и эксплуатационных затрат в системах газоочистки.

Кроме того, термическая плазма при уничтожении ХОС может выступать не только как источник тепловой энергии, но и быть реагентом. Например, применение в качестве плазмообразующего газа смеси из углекислого газа, водяного пара и метана позволит в результате плазменной деструкции ХОС исключить образование токсичных азотных соединений и получить ценное энергетическое и химическое сырьё — синтез-газ.

Поэтому разработка новейших плазменных методов уничтожения ХОС на основе высоковольтных плазмотронов переменного тока является актуальной задачей. Вместе с тем разработка таких технологий связана с повышенной опасностью при проведении испытаний лабораторных и опытно-промышленных образцов оборудования, поскольку даже при использовании в качестве модельных веществ ХОС, не представляющих

непосредственной опасности для персонала, в результате технологического процесса образуются опасные вещества, представляющие угрозу жизни и здоровью при возникновении нештатных ситуаций во время экспериментальной отладки оборудования.

Развитие численных экспериментов, включающих в себя моделирование процессов как в самих источниках плазмы, так и в плазмохимических реакторах с учётом состава и свойств перерабатываемых токсичных отходов, снизит количество экспериментов и связанные с этим опасности, а также положительно скажется на итоговой стоимости разработки и внедрения установок.

Особенностью данной работы является то, что для достижения результатов был использован комплексный подход, в котором были объединены численное моделирование и экспериментальные исследования. Научная школа, созданная д.т.н. заслуженным деятелем науки России Дресвиным С.В. в Санкт-Петербургском Политехническом университете Петра Великого, внесла значительный вклад в развитие численного моделирования плазмогенерирующих устройств. Дальнейшее развитие научная школа получила под руководством профессора Высшей школы электроэнергетических систем, д.т.н. Фролова В.Я., при участии директора ВШЭС Зверева С.Г., доцентов ВШЭС Иванова Д.В. и Мурашова Ю.В. В это время были созданы численные модели различного электротехнического оборудования, электротехнологических процессов и оборудования, электрических аппаратов.

В Институте электрофизики и электроэнергетики РАН (ИЭЭ РАН) под руководством академика Рутберга Ф.Г. были разработаны плазмотроны переменного тока, основанные на них плазменные технологии, создана научная школа. Развитие в области экспериментальных исследований плазмотронов переменного тока и технологий плазменной переработки получено в работах д.т.н. Сафронова А.А., к.т.н. Попова В.Е., к.т.н. Попова С.Д., к.т.н. Сурова А.В., к.х.н. Субботина Д.И. и многих других.

Благодаря совместной работе двух научных школ стала возможна разработка электротехнологии с применением высоковольтного плазмотрона переменного тока для уничтожения хлорорганических соединений на основе численных и экспериментальных исследований.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является электротехнологический комплекс для переработки хлорорганических соединений при помощи термической плазмы. Предметом исследования является преобразование электрической энергии в тепловую с целью переработки хлорорганических соединений с применением углекислого газа,

водяного пара и метана в качестве плазмообразующей смеси и получения ценного энергетического сырья на выходе.

Цель и задачи диссертационной работы. Целью диссертационной работы является разработка электротехнологии плазменного уничтожения хлорорганических соединений на основе установления закономерностей, связывающих эффективность технологического процесса с параметрами режимов работы оборудования, путем применения комплексного подхода, объединяющего численное моделирование и экспериментальные исследования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить эффективные расходные и энергетические параметры плазмотрона для разложения модельного хлорорганического соединения.
2. Разработать методику численного моделирования высоковольтных плазмогенерирующих устройств переменного тока.
3. Разработать численную модель высоковольтного плазмотрона переменного тока.
4. Разработать численную модель экспериментальной установки по переработке хлорорганических соединений с учётом требуемых состава и свойств плазменной среды.
5. Провести экспериментальные исследования плазменной деструкции хлорорганических соединений в плазме водяного пара, углекислого газа и метана.

Методы исследования. Для решения поставленных задач были применены методы численного анализа и экспериментальные исследования электродуговых и плазменных технологических процессов. Оценка состава продуктов разложения, энергетических и расходных параметров процесса проводилась в приближении термодинамического равновесия с использованием программы Chemical Workbench® 3.5, код которой основан на принципе максимума энтропии. Численное моделирование дуги переменного тока, однофазного плазмотрона и плазмохимического реактора осуществлялось методом конечных элементов в программном продукте Comsol Multiphysics® 5.6. Электрические, тепловые и газодинамические параметры расчётных моделей получены решением системы уравнений, состоящей из: уравнений Навье–Стокса, уравнения неразрывности, уравнения баланса энергии и уравнений Максвелла. Верификация теплового режима осуществлялась путём измерения температур на внутренней и внешней стенках реактора. Температура внешней стенки плазмохимического реактора измерялась дистанционной оптической системой фиксации, принцип действия которой основан на законе Стефана–Больцмана. В

реакционном пространстве и на внутренних стенках реактора температуры измерялись термоэлектрическими преобразователями (платинородий-платиновыми термопарами). Регистрация электрических параметров работы плазмотрона (напряжение, ток) осуществлялась с использованием АЦП, синхронизированной с персональным компьютером. Расчёт активной мощности проводился по методу двух ваттметров. Для анализа составов технологических газов и жидкостей использовались методы масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии.

Научная новизна

1. Разработана двухмерная нестационарная численная модель высоковольтной дуги переменного тока.
2. Разработана трёхмерная нестационарная численная модель высоковольтного однофазного плазмотрона переменного тока.
3. Разработана нестационарная численная модель экспериментального плазмохимического реактора для разложения хлорорганических соединений с учетом состава и свойств плазмообразующей среды.
4. Впервые использована электродуговая плазма углекислого газа, водяного пара и метана для разложения хлорорганических соединений.

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании процессов преобразования электрической энергии в тепловую с целью переработки хлорорганических соединений на основе численных моделей. Разработанные модели создают основу для реализации эффективного и экономически целесообразного подхода к разработке новых плазменных технологий переработки отходов, включая высокотоксичные галогенсодержащие.

Практическая значимость работы. Получены новые данные о работе плазмотронов переменного тока, использующих в качестве плазмообразующей среды смесь водяного пара, углекислого газа, метана и паров хлорорганических веществ. Определены эффективные энергетические и расходные параметры работы плазмотрона переменного тока мощностью ~120 кВт. Выполнена оценка возможности разложения хлорорганических соединений в плазме водяного пара, углекислого газа и метана.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика численного моделирования нестационарных высоковольтных плазмогенерирующих устройств переменного тока с различными расходами плазмообразующего газа, на основе двухмерной модели.
2. Численная модель однофазного двухканального высоковольтного плазмотрона с различными расходами плазмообразующего газа, устанавливающая закономерности между газодинамическими, электрическими и тепловыми параметрами.

3. Численная модель экспериментальной системы, выявляющая факторы эффективного выхода на рабочий режим с целью переработки хлорорганических соединений плазменным методом с учетом состава и свойств плазмообразующей смеси.
4. Экспериментальное исследование применения мощного трёхфазного высоковольтного плазмотрона переменного тока, впервые отражающее результаты разложения четырёххлористого углерода в среде водяного пара, углекислого газа и метана.

Обоснованность и достоверность научных положений основана на применении фундаментальных законов термодинамики, гидродинамики, плазмохимии, физики плазмы, электротехники и лицензионного программного обеспечения с верифицированным методом конечно–элементного анализа.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на следующих научных конференциях: 14th High-tech plasma processes (Мюнхен, Германия, июль 2016), 13-я Международная конференция Пленки и Покрытия -2017. (г. Санкт-Петербург, апрель 2017), Всероссийская (с международным участием) конференция Физика низкотемпературной плазмы ФНТП-2017 (г. Казань, июнь 2017), Международная конференция Современные проблемы теплофизики и энергетики (г.Москва, октябрь 2017), Международная молодежная конференция Физика.СПб (г.Санкт-Петербург, октябрь 2017), Международная конференция 2018 IEEE Conference of russian young researchers in electrical and electronic engineering (EICONRUS) (г.Санкт-Петербург, январь 2018), International scientific conference on energy, environmental and construction engineering (EECE-2018) (г. Г.Санкт-Петербург, ноябрь 2018), Международная молодежная конференция Физика.СПб (г.Санкт-Петербург, ноябрь 2018), International Scientific Electric Power Conference ISEPC-2019 (г.Санкт-Петербург, май 2019), Advances and Applications in Plasma Physics (AAPP 2019) (г.Санкт-Петербург, сентябрь 2019). Тема диссертации имела поддержку стипендией Президента РФ в 2019-2021 годах (СП-297.2019.1).

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 25 работах: 18 статьях в рецензируемых журналах, 7 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад состоит в разработке численной модели дуги переменного тока и однофазного плазмотрона, а также в создании нестационарной численной модели плазмохимического реактора для разложения хлорорганических соединений с учетом состава и свойств плазмообразующей среды. Получены и проанализированы экспериментальные данные, выполнена верификация разработанных

численных моделей плазмохимического реактора и однофазного плазмотрона.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 92 наименования и 8 приложений. Полный объём диссертации – 162 страницы, содержит 100 рисунков и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности выбранной темы диссертации, её научная новизна, описаны цели и задачи, которые необходимо решить. Описаны методы исследования, научная и практическая значимость работы и личный вклад автора в работу.

В первой главе проведён анализ существующих плазменных электротехнологических установок для разложения хлорорганических соединений. Приведены технические характеристики установок (мощность, падение напряжения, род тока, расход) и перечислены модельные вещества.

Высокочастотные (ВЧ) плазмотроны могут работать в широком спектре плазмообразующих газов, так как отсутствуют электроды, и это является их неоспоримым преимуществом. По сравнению с дуговыми плазмотронами генерируемая плазма имеет больший объём, меньшую плотность энергии и скорость потока. Однако они не имеют такой гибкости в отношении расходов плазмообразующих газов и мощности, как дуговые плазмотроны. Применяемые по литературным данным ВЧ плазмотроны показали высокую степень конверсии исходных веществ — более 99%. Но следует отметить, что расходы ХОС в исследуемых процессах были невелики. Представленные данные также свидетельствуют о недостаточной температуре процесса и недостатке водорода и кислорода в системе, поскольку в составе продуктов присутствуют молекулярный хлор и сажа. Плазма в ВЧ разрядах является неравновесной, но, судя по полученным результатам, в рассматриваемых процессах, это не является её преимуществом.

Применение электродуговых источников плазмы и, в частности, плазмотронов постоянного тока показало наиболее высокую эффективность разложения хлорорганических соединений в экспериментальных установках - 98-99%, которая достигается в основном за счёт высокой плотности энергии в плазме.

В рассмотренных дуговых системах в качестве плазмообразующих сред используют воздух, азот, водяной пар, аргон или их смеси. В плазмотронах постоянного тока аргон также используется в качестве защитного газа для увеличения срока непрерывной работы катода. Инертный газ является только теплоносителем, передающим энергию дуги реагентам. Он достаточно дорог.

При масштабировании процесса неизбежно встанет вопрос о рециркуляции газа, что приводит к значительному увеличению капитальных и эксплуатационных затрат. Использование воздуха в качестве плазмообразующей среды может положительно сказаться на экономике всего процесса в связи с его дешевизной, однако наличие в нём существенных количеств азота приводит к увеличению общих энергозатрат на его нагрев и вносит в систему дополнительные токсичные химические вещества, такие как циановодород, оксиды азота и др. Вместе с тем в процессах разложения ХОС оптимальным представляется использование плазмообразующей среды не только в качестве теплоносителя, но и реагента, поставляющего в систему элементы необходимые для протекания реакции.

В общем случае в составе ХОС присутствуют водород, углерод и хлор. В термических процессах углерод и водород, как правило, стараются полностью окислить и получить на выходе диоксид углерода и водяной пар. Хлор необходимо связать в хлороводород, чтобы с одной стороны, не допустить образования свободного хлора и других опасных хлорсодержащих соединений, а с другой упростить последующие ступени газоочистки. Также в рассматриваемых процессах необходимо стремиться к снижению сажеобразования, поскольку разветвлённые углеродные структуры, являются прекрасным местом для фиксации и уноса сложных органических хлорсодержащих молекул.

Источником водорода в системе в общем случае является сама молекула ХОС, однако существуют и безводородные соединения (CCl_4 , CCl_2F_2 и др.). Поэтому водяной пар, который кроме водорода поставляет в систему и кислород, в качестве плазмообразующей среды является оптимальным. В случае недостатка тех или иных элементов к водяному пару можно добавить диоксид углерода или, например, метан. В результате, помимо хлороводорода, можно получить смесь монооксида углерода с водородом — синтез-газ — ценное химическое и энергетическое сырьё. Очистив от хлороводорода, его можно использовать для синтеза многих органических веществ, либо в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания для выработки электрической и тепловой энергии. Последнее может снизить расходы, а диоксид углерода через рециркуляцию можно вновь использовать в качестве плазмообразующего газа.

Проводимое исследование продиктовано необходимостью уничтожения накопленного запаса хлорорганических соединений, направлено на устранение недостатков созданных прототипов технологий и должно базироваться на таком источнике плазмы, который бы отвечал вышеприведенным критериям.

В конце главы сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описан термодинамический расчёт, показывающий возможность применения метода разложения хлорорганических соединений в плазме из водяного пара, углекислого газа и метана. В качестве инструмента рассматривался высоковольтный трёхфазный плазмотрон переменного тока, разработанный в ИЭЭ РАН. Получены расходные и энергетические параметры процесса.

Методика расчёта основана на технических требованиях, предъявляемых к сжиганию отходов. Для опасных отходов с более чем 1% галогенированных органических веществ необходимо обеспечить температуру более 1200 °С. Для полного окисления органических веществ необходим некоторый избыток окислителя, который будет определен расчетным путем.

В зависимости от расхода метана электрическая мощность трёхфазного плазмотрона варьируется в диапазоне от 85 до 120 кВт, тепловой КПД плазмотрона от 93,5% до 96% (таблица 1). Расходы основных плазмообразующих смесей: H₂O - 2,9 г/с, CO₂ - 2,9 г/с.

Таблица 1 – Параметры работы плазмотрона

CH ₄ , г/с	Ток, А	Напряжение, В	Мощность, кВт	Тепловой КПД	Теплосодержание плазмы, МДж/кг
0,3	50,76±0,14	1078±16	93,75±1,28	95,15±0,13	14,54±0,23
0,5	50,54±0,11	1139±18	98,71±1,44	95,61±0,12	14,9±0,24
0,8	50,25±0,12	1270±19	109,67±1,52	95,92±0,11	15,84±0,24
1	50,05±0,15	1361±21	117,21±1,59	95,93±0,11	16,44±0,25

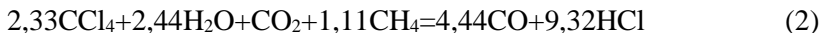
Исходя из этих данных по формуле 1 было найдено теплосодержание плазмы, которое в зависимости от параметров работы плазмотрона находится в диапазоне от 14,54 МДж/кг до 16,44 МДж/кг.

$$\Delta H = \frac{P \cdot \eta}{G} + \Delta H_{T0} \quad (1)$$

где ΔH – теплосодержание плазмы [МДж/кг], P – электрическая мощность [Вт], η – тепловой КПД плазмотрона, G – расход газа [г/с], ΔH_{T0} – теплосодержание компонентов плазмообразующей смеси при температуре подачи в плазмотрон [МДж/кг].

В качестве модельного вещества был выбран CCl₄ (четырёххлористый углерод). Также было показано применение методики расчёта с целью расширения применения электротехнологии для уничтожения хладонов на примере C₂F₃Cl₃ (хладон 113).

Реакции модельных веществ с плазмообразующей средой представлены уравнениями 2 и 3.



В уравнении 2 и 3 рассматривалась плазменная система с полным разложением хлорорганических веществ без избытка смеси (H_2O ; CO_2 ; CH_4). При этом массовое соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ плазменной смеси для данного и последующих уравнений принято равным единице. Данное соотношение выбрано исходя из условий стабильной работы плазмотрона при экспериментальном исследовании пароуглекислотной конверсии метана, выполненном ранее на рассматриваемом плазмотроне. Коэффициенты уравнения определены решением системы уравнений материального баланса по каждому химическому элементу.

Поскольку при термическом разложении хлорорганических соединений используется значительный избыток окислителя (до 10-кратного), такое же соотношение было принято для дальнейших расчетов.

Расчет параметров этих процессов проводился с использованием специализированного пакета Chemical Workbench 3.5 в приближении термодинамического равновесия.

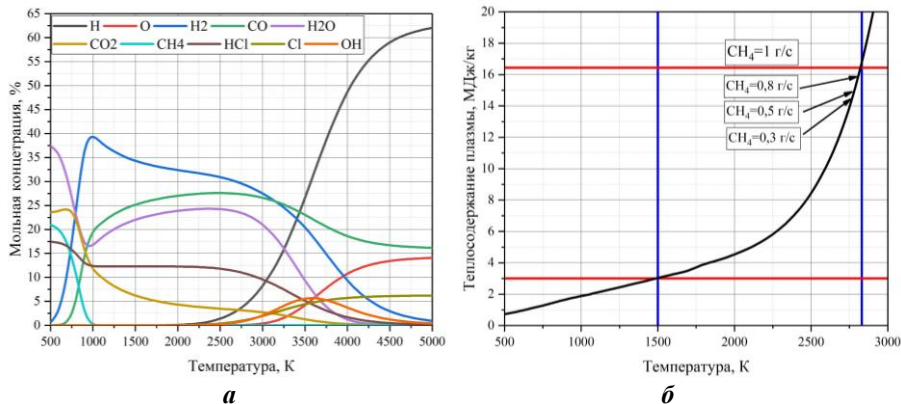


Рисунок 1 – (а) Зависимость концентрации образующихся веществ от температуры плазмообразующей смеси по уравнению 2, (б) теплосодержания плазмы

На рисунке 1 представлены основные продукты реакции разложения тетрахлорметана с избытком окислителя (до 5000 К). В диапазоне от 1000 К до 3000 К возможно получение синтез газа с мольными соотношениями H_2/CO от 1 до 2. При температуре 1500 К основными продуктами реакции являются водород, монооксид углерода (мольным соотношением $\text{H}_2/\text{CO}=1,36$), водяной пар, углекислый газ и хлороводород. Дальнейшее увеличение температуры в плазмохимическом реакторе может привести к распаду диоксида углерода на атомы кислорода и монооксид углерода, а хлороводорода на атомы водорода и хлора, рекомбинация которых может протекать с образованием новых сложных соединений.

На рисунке 1 также представлена зависимость теплосодержания плазмы от температуры по реакции 1, описываемой уравнением (2). Синие вертикальные линии и красные горизонтальные линии очерчивают границы применимости плазмотрона. Нижняя граница температуры соответствует 1500 К (минимальная допустимая температура термического разложения хлорорганических соединений), при данной температуре теплосодержание плазменной смеси $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_4$ равно 3 МДж/кг.

Основываясь на экспериментальных данных для трёхфазного плазмотрона (таблица 1), его максимальная электрическая мощность составит $117,21 \pm 1,52$ кВт при следующих расходах плазмообразующих сред: CO_2 – 2,9 г/с; H_2O –2,9 г/с; CH_4 –1 г/с. С учетом теплового КПД $95,93 \pm 0,11\%$ по расчётной формуле 1 максимальное теплосодержание плазмы составляет ~16,44 МДж/кг. В приближении термодинамического равновесия, рассматриваемый плазмотрон позволит достичь температуры ~2830 К для смеси с четыреххлористым углеродом (крайняя правая граница рассматриваемой области).

Как видно из условий, расход метана, подаваемого в плазмотрон, недостаточен для протекания плазмохимического процесса (требуемое значение – 1,21 г/с). Для решения этой задачи будут рассмотрены дополнительные меры, такие как подача метана в плазменный реактор в факел плазмотрона или подача его вместе с водяным паром в зону горения электрической дуги.

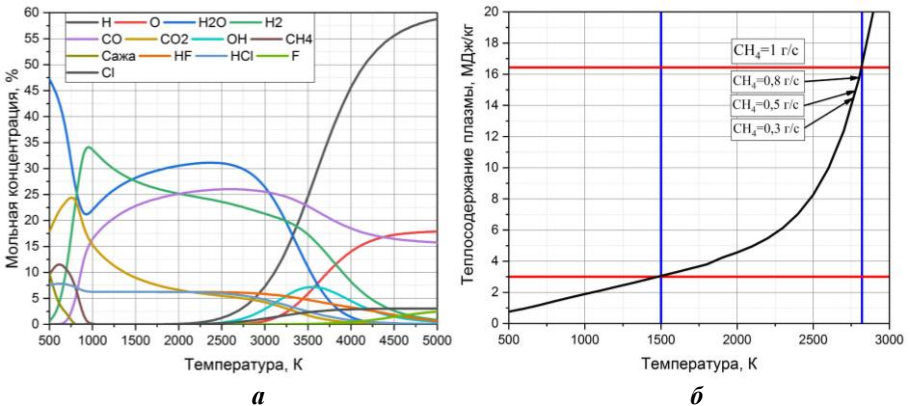


Рисунок 2 – (а) Зависимость концентрации образующихся веществ от температуры плазмообразующей смеси по уравнению 3, (б) теплосодержания плазмы

Моделирование разложения хладона – 113 с избытком окислителя (рисунок 2) показало, что при температуре 1500 К основными продуктами реакции являются монооксид углерода, молекулярный водород, хлороводород, фтороводород и непрореагировавшие водяной пар и диоксид

углерода. Увеличение температуры свыше 2500 К в реакционном пространстве приведёт к распаду хлороводорода и фтороводорода на атомы водорода, фтора и хлора, что может негативно сказаться на составе продуктов реакции. Следовательно, для экспериментального исследования разложения хладона-113 при помощи рассматриваемого трёхфазного плазмотрона необходимо установить следующие параметры: расход плазмообразующих сред: CO_2 –2,9 г/с; H_2O –2,9 г/с; CH_4 –0,82 г/с; расход модельного вещества (хладон-113) - 1,655 г/с; электрическая мощность - 110,42 кВт.

В реальных электротехнологических установках по переработке хлорорганических соединений возможно образование застойных зон, где температуры будут ниже требуемых, количество побочных продуктов реакции будет больше расчётного. Основной задачей при разработке и создании плазменных методов разложения хлорорганических веществ является исключение, либо минимизация образования побочных продуктов, которые зачастую могут быть даже опаснее исходных веществ. Решение этой задачи возможно только при использовании комплексного подхода к разработке электротехнологических установок.

В третьей главе представлены численные модели дуги переменного тока, однофазного плазмотрона и плазмохимического реактора. Приведены результаты численного эксперимента плазменного разложения модельного вещества.

В виду сложности создания численных моделей плазмотронов переменного тока, была разработана методика расчёта таких моделей.

В программе Comsol Multiphysics была создана двухмерная осесимметричная нестационарная модель. Геометрия модели (рисунок 3) была выбрана

исходя из упрощенной модели плазмотрона переменного тока, работающего на воздухе. В этой модели рассматривается один канал плазмотрона с упрощённой геометрией. В канале расположен электрод (линия ALK), подключенный к источнику тока. Второй электрод (линия HGF) заземлён.

Такая модель позволяет получить первоначальные распределения поля температур, вольтамперную характеристику (ВАХ), оценить влияние на источник питания, описать физико-химические процессы в дуге переменного тока с учётом состава и свойств среды и выявить зависимости, которые могли бы быть использованы в качестве упрощений в сложных трёхмерных моделях плазмотронов. Так как важным параметром электродуговых устройств

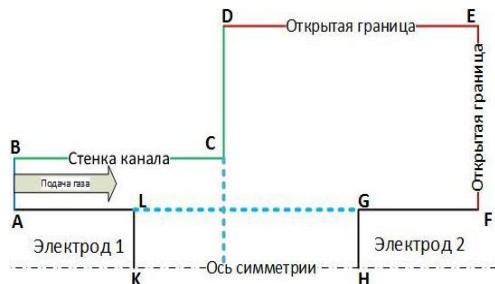


Рисунок 3 – Геометрия модели

переменного тока является значительная нестационарность мощности, которая в свою очередь может привести к колебаниям температуры и скорости на выходе из канала.

Модели плазмогенирующих устройств переменного тока являются нелинейными из-за того, что свойства среды представлены функцией, зависящей от температуры, и изменяются в большом диапазоне. Поэтому в целях достижения сходимости задачи необходимо, чтобы переменные скорости и тока плавно изменялись от нуля до заданных значений, плавно нарастающих во времени. Выбор функций напрямую влияет на градиент температуры и скорость изменения температуры и тем самым на сходимость. Плавное увеличение переменных реализовано умножением номинальных значений на линейно-нарастающую функцию в диапазоне времени 0–0,1с (алгоритм реализован с помощью встроенной функции Ramp в программе Comsol Multiphysics) (рисунок 4). Также на рисунке приведена зависимость выхода численной модели на квазистационарный режим по току и напряжению.

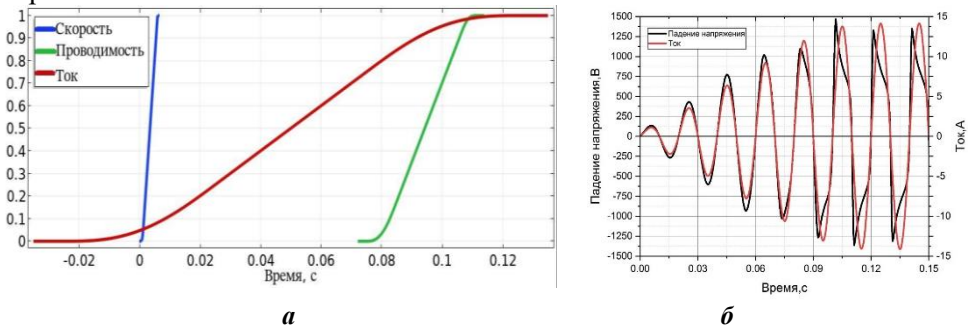


Рисунок 4 – (а) Линейно нарастающие зависимости функции Ramp, (б) зависимость тока и напряжения от времени при установлении режима

Для инициирования разряда между двумя электродами задана область радиусом 2,5 мм между границами LK и GH с добавлением к естественной зависимости проводимости от температуры искусственно завышенной проводимости, которая определяется следующим соотношением:

$$\sigma_{\text{дуги}} = \sigma(T)_{\text{ест}} + (\sigma_{\text{иск}} - \sigma_{\text{иск}} * \text{Ramp}(t)); \sigma_{\text{иск}} = \frac{I * l}{U * S} \quad (4)$$

где I –действующее значение тока, задаваемое в модели [А]; l –длина дуги (расстояние между электродами) [м]; U –действующее значение напряжения, взятое из экспериментальных данных [В]; S –площадь дуги [м²].

Методика и упрощения, полученные из двухмерной модели, были использованы в трёхмерной модели.

На следующем этапе была разработана трёхмерная нестационарная численная модель высоковольтного однофазного плазмотрона переменного

тока с газовойхревой стабилизацией дуги.

В результате моделирования были получены значения электрической мощности, действующие значения напряжения, пикового напряжения, средней температуры в канале и средней температуры на выходе из сопла за один период. Все данные для двух расходов сведены в таблицу 2 и приведены на рисунке 5.

Таблица 2 – Характеристики плазмотрона

Расход, г/с	P, Вт	U действующее, В	U пика, В	T _{ср} в канале, К	T _{ср} на выходе из сопла, К
1,5	4967	1026,4	1992	2627,1	3748,7
2,5	6007	1304,5	2864	2322,2	3433,1

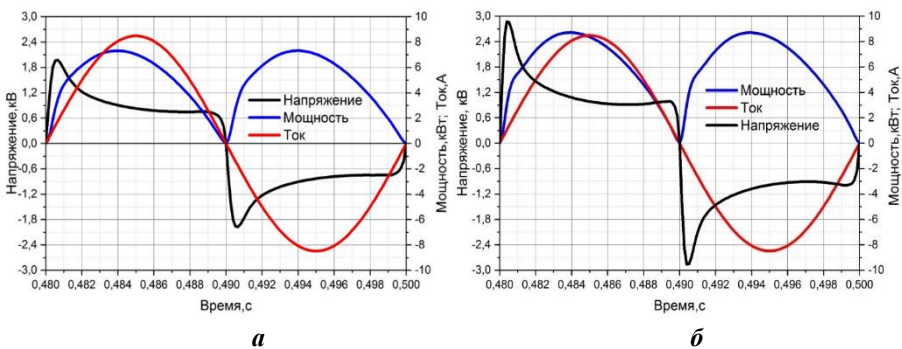


Рисунок 5 – Зависимость напряжения на дуге, мощности и тока при расходе воздуха: (а) 1,5 г/с, (б) 2,5 г/с

Данная модель позволила установить зависимости между электрической и тепловой мощностью для различных расходов газа. Получить данные по распределению температуры и скоростей в канале, что невозможно получить доступными экспериментальными исследованиями и вне канала плазмотрона.

Плазмохимический реактор является одной из основных частей электротехнологической установки по переработке хлорорганических соединений.

Было рассмотрено 4 модели прогрева реактора на различных плазмообразующих смесях (таблица 3). В результате расчёта были определены необходимые параметры для выбора оптимальной схемы процесса прогрева реактора перед началом подачи хлорорганических соединений. Выбор основывался на средней температуре реакционного пространства, средней температуре первого слоя огнеупорного бетона и КПД процесса.

Таблица 3 – Данные численного эксперимента

Среда	Время	Мощность	Расход	Температура
Воздух	10ч	30 кВт	12 г/с	2100 К
Воздух+H ₂ O	10 ч	60 кВт	5 г/с+2,9 г/с	3150 К
CO ₂ + H ₂ O	10 ч	85 кВт	2,9 г/с+2,9 г/с	3450 К
CO ₂ +CH ₄ +H ₂ O	10 ч	100 кВт	2,9 г/с+1,21 г/с+2,9 г/с	3370 К

На рисунке 6 показана зависимость минимальной температуры в наибольшей части реакционного пространства. Температура для начала процесса разложения отмечена сиреневой горизонтальной пунктирной линией (1500 К). Через 79 минут работы на смеси углекислого газа и водяного пара достигается необходимая температура. Для достижения 1500 К потребовалось 200 минут работы плазмотрона на смеси CO₂+H₂O+CH₄ и 275 минут на смеси воздух с водяным паром. Вариант с прогревом на воздухе можно рассматривать только как предварительный прогрев, так как необходимой температуры достичь не удастся.

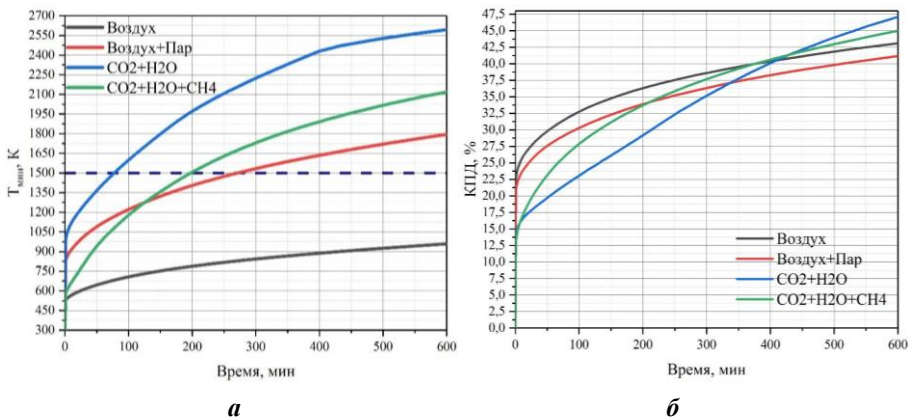


Рисунок 6 – Зависимость минимальной температуры в реакционном пространстве и КПД при прогреве реактора

КПД процесса определялся как отношение тепловой мощности на выходе из реакционного пространства к электрической мощности плазмотрона. Из зависимости КПД процесса прогрева видно (рисунок 6), что по этому параметру наилучшим вариантом является работа на воздухе с паром до 200-й минуты с последующим

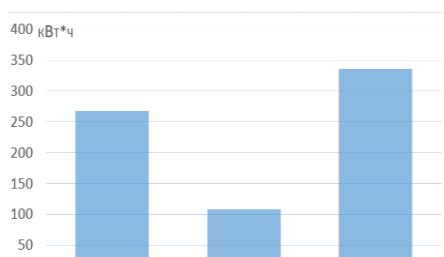


Рисунок 7 - Затраты электроэнергии для выхода на режим

переходом на смесь $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$, а после 475-й минуты самой эффективной является смесь с углекислым газом и водяным паром. Однако с учётом подведённой мощности и свойств среды наиболее эффективным решением для прогрева является использование смеси углекислого газа и водяного пара, что обеспечивает более высокие энергетические показатели (рисунок 7).

В четвертой главе описано экспериментальное исследование на электротехнологической установке для разложения хлорорганических соединений в плазме из водяного пара, углекислого газа и метана. Проанализированы результаты опыта и моделирования. Проведена верификация расчётных моделей.

Эксперимент проводился на реакторе (рисунок 8), который снабжён пробоотборным зондом, расположенным на его оси и платино-родий-платиновые термопарами для регистрации температуры внутри реактора в точках Т4, Т5, Т6. Регистрация температуры на поверхности крышки реактора в точках Т1, Т2, Т3 и верхней, средней и нижней точках с двух сторон цилиндрической части реактора производилась с использованием пирометра Agema TPT 62.

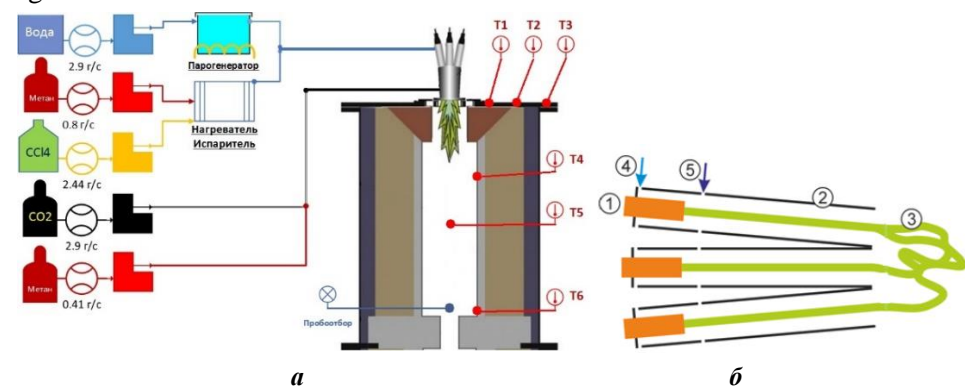


Рисунок 8 – (а) Схема эксперимента, (б) схема плазмотрона (1-электроды, 2-стенка канала, 3-электрическая дуга, 4-подача газа к электродам, 5-подача газа в зону горения дуги)

Эксперимент начинался с предварительного прогрева реактора. В течение одного часа реактор прогревался плазмотроном мощностью ~ 35 кВт, работающим на воздухе. К концу первого часа расход воздуха в приэлектродную область плазмотрона уменьшили, в дуговой области воздух был заменён на пар. Прогрев осуществлялся в течение 5-ти часов при мощности плазмотрона ~ 60 кВт и средней температуре в реакционном пространстве ~ 1650 К. Перед началом эксперимента был произведен переход на плазмообразующую смесь углекислого газа и водяного пара. Мощность плазмотрона составляла ~ 85 кВт.

Эксперимент по деструкции четыреххлористого углерода начинался с подачи метана в приэлектродные области и дуговые области плазмотрона. Мощность плазмотрона увеличилась до ~100 кВт.

На следующем этапе жидкий четыреххлористый углерод подавали в испаритель и пароперегреватель, после чего пары четырёххлористого углерода смешивались с предварительно подогретым метаном и водяным паром с температурой до 150°C. Полученная смесь подавалась в канал горения дуги за электродами. В приэлектродную область подавался защитный газ (диоксид углерода) с небольшим количеством метана (для регулирования мощности плазмотрона за счет изменения падения напряжения в электрической дуге при неизменном электрическом токе). Термическая плазма, полученная из этих смесей, направлялась в плазменный футерованный реактор, где происходило окончательное превращение четыреххлористого углерода.

Полученный продуктовый газ охлаждался, из него удалялся конденсат. Конденсат анализировался на содержание хлористого водорода, а охлажденный продуктовый газ направлялся на непрерывное определение его основного состава с помощью газоанализатора на основе масс-спектрометра.

В таблице 4 приведены результаты экспериментального исследования: объёмная концентрация осушенного продуктового газа, измеренная масс-спектрометром, мощность плазмотрона и средняя температура в реакторе во время эксперимента.

Таблица 4 – Результаты эксперимента

CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	HCl	Мощность, кВт	T, К
1,84%	32,44%	33,62%	12,97%	19,13%.	116,6	1650

В таблице 5 приведено сравнение концентраций, полученных при термодинамическом расчёте для данной температуры и полученными в результате измерений масс-спектрометром.

Таблица 5 – Сравнение результатов

T=1650 К	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	HCl
Расчёт	0 %	43,69 %	6,82 %	33,3 %	16,19 %.
Эксперимент	1,84%	32,44%	33,62%	12,97%	19,13%.

Результаты эксперимента с тетрахлорметаном значительно отличаются от расчётных (таблица 5), что связано с большим избытком водяного пара в эксперименте, который реагирует с монооксидом углерода при более низких температурах: $CO + H_2O = H_2 + CO_2$. Исходное вещество в составе продуктов реакции не было выявлено, из этого можно заключить, что степень конверсии была близка к 100 %. Ввиду того, что расход модельного вещества в

экспериментальном исследовании был ниже стехиометрического, в составе продуктов реакции присутствовали в значительных количествах исходные вещества CO_2 , CH_4 и H_2O . Присутствия этих компонентов (кроме метана) в составе продуктов реального процесса избежать не удастся, поскольку подобные процессы необходимо проводить с избытком окислителя, а именно в его роли они и выступают. Проведенный эксперимент в целом подтвердил возможность использования высоковольтного трехфазного плазмотрона переменного тока для переработки хлорорганических соединений.

В результате экспериментальных исследований были проведены верификации численных моделей плазмотрона и плазмохимического реактора.

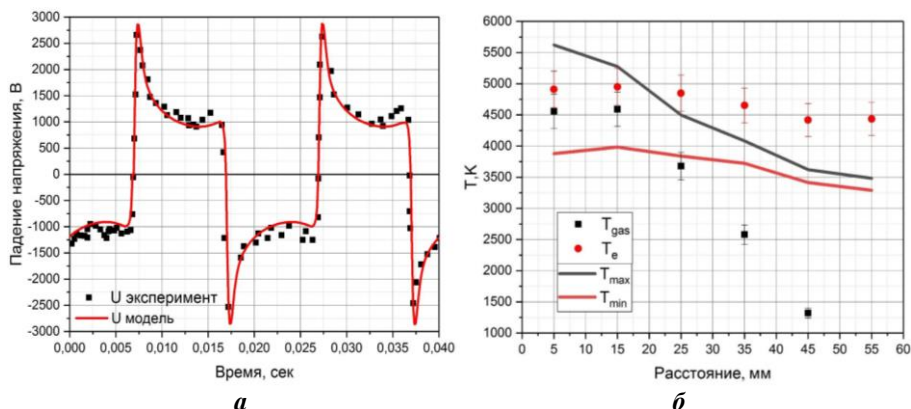


Рисунок 9 – (а) Сравнение падения напряжения, (б) Распределение температур на оси за соплом плазмотрона

Представленные зависимости напряжения на рисунке 9 имеют незначительные расхождения. Это связано с упрощениями в модели, так как не учитывается турбулентное истечение из каналов плазмотрона и перемещающаяся привязка дуги по торцу электрода. На расстоянии от среза сопла до 35 мм экспериментально полученные температуры, попадают в расчётный диапазон температур с учётом погрешности. Разницу температур можно связать с тем фактом, что в модели рассматривается равновесный состав без учёта эрозии электродов и не рассматриваются отдельные частицы, так как на электронную компоненту конвективное взаимодействие меньше, чем на газовую. На большем расстоянии градиент в температурах связан с тем, что время моделирования много меньше работы плазмотрона и не учтено влияние силы Архимеда на плазменный поток.

На рисунке 10 представлены температурные зависимости в различных точках плазмохимического реактора. Различия объясняется упрощениями

модели и сложностью описания физических процессов, протекающих в самом реакторе. Первое допущение— излучение для смеси воздух–пар не учитывалось, второе допущение— содержание влаги в материалах конструкции реактора приводит к его охлаждению, и третье допущение связано с геометрией реактора и потоком из плазмотрона. Также отличие связано с тепловой инерцией термопар около 90 секунд.

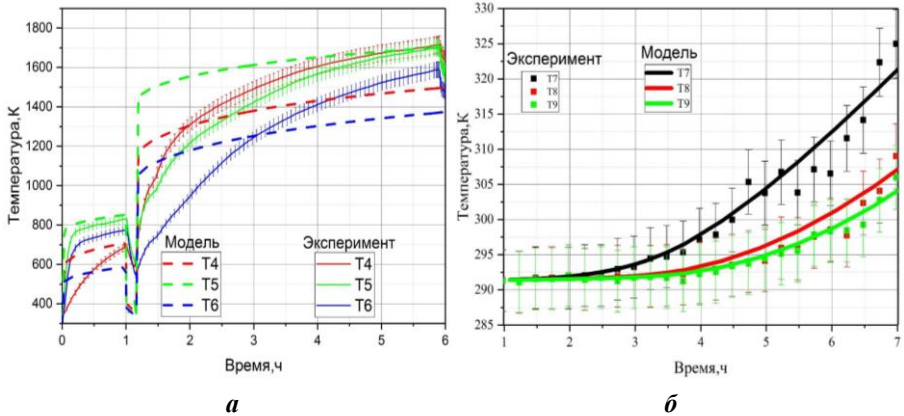


Рисунок 10 – Сравнение температур: (а) в точках термопар, (б) точках на цилиндрической части реактора

Расчётные зависимости температуры на цилиндрической части и крышке реактора в пределах погрешности согласуются с экспериментальными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика определения расходных и энергетических параметров плазменной электротехнологии. Определены удельные расходы хлорорганического соединения к плазмообразующей среде. Для четыреххлористого углерода - 1:0,3 кг/кг, а для хладона-113 - 1:0,4 кг/кг. Определены требуемые расходные и энергетические параметры электротехнологической установки по переработке четыреххлористого углерода: CO_2 —2,9 г/с; H_2O —2,9 г/с; CH_4 —1,21 г/с; CCl_4 —2,44 г/с; электрическая мощность—117,21 кВт; теплосодержание плазмы – 16,44 МДж/кг.

2. Получены зависимости плотности, теплоёмкости, теплопроводности, вязкости для плазмообразующих смесей: воздух+ H_2O , CO_2 + H_2O , CO_2 + CH_4 + H_2O , CO_2 + CH_4 + H_2O + CCl_4 от температуры в диапазоне от 500 К до 15000 К.

3. Разработана нестационарная двухмерная модель высоковольтной дуги переменного тока с учётом источника питания (источник тока). Выполнен анализ вольт-амперных зависимостей, зависимостей электрической и тепловой мощности, полей температуры и скоростей для различных расходов

газа 0,5, 1 г/с и 1,5 г/с и расчётными мощностями 5,7, 7,3 и 8,2 кВт соответственно. На основе двухмерной модели обоснованы упрощения, используемые в трёхмерной модели.

4. Разработана трёхмерная нестационарная модель однофазного высоковольтного двухканального плазмотрона переменного тока, работающего на воздухе при расходе 1,5 и 2,5 г/с и расчётными мощностями 4,9 и 6 кВт соответственно. Получены соотношения объёма дуги от расхода, обоснованы зависимости падения напряжения от течения в канале и проведён анализ тепловых полей в каналах и вне каналов.

5. Разработана нестационарная модель экспериментального плазмохимического реактора для уничтожения модельных хлорорганических соединений. Проанализирован процесс прогрева реактора при работе трёхфазного плазмотрона на различных смесях. Вывод: для данного типа реактора прогрев необходимо производить на смеси углекислого газа и водяного пара в течение 79 минут. Получены картины распределения температуры в реакционном пространстве и в конструктивных слоях. Проведена оценка тепловых потерь. Получен состав продуктовых газов в результате разложения модельного вещества. Затраты энергии на разложение составили 12,52 кВт·ч/кг.

6. Проведено экспериментальное исследование по переработке хлорорганических соединений в среде углекислого газа, водяного пара и метана которое подтверждает возможность применения предложенного метода. Мощность плазмотрона, работающего на смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{CCl}_4$ составила 116 кВт. Удельные затраты энергии составили порядка 13 кВт·ч/кг хлорорганического соединения.

7. Проведена верификация модели однофазного плазмотрона по падению напряжения на дуге и спектральным измерениям температуры в характерных точках.

8. Проведена верификация упрощенной модели переработки четыреххлористого углерода. Проанализированы температуры, тепловые потери и полученный продуктовый состав газа.

Основные публикации, в которых отражены результаты диссертации

1. Obratsov N.V. Modelling of heating of plasma-chemical reactor in comsol Multiphysics /Obratsov N.V., Subbotin D.I., Popov V.E., Frolov V.Y., Surov A.V.// Journal of physics: conference series. V.1038 2018 P. 012137; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

2. Obratsov N.V. Time dependent 2-dimensional model of an alternating current arc /Obratsov N.V., Frolov V.Y., Popov V.E., Subbotin D.I., Surov A.V.// Journal of physics: conference series. 2018 P. 012101; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

3. Obratsov N.V. Analysis of gas dynamics in a single-phase two-channel plasma torch at cold blowing and considering the interaction with the electric arc /Obratsov N.V., Frolov V.Ya., Korotkikh M.T., Ushomirskaya L.A.// International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (EECE-2018). electronic edition. Ser. "MATEC Web of Conferences" 2018 P. 09003; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)
4. Obratsov N.V. A two-dimensional axisymmetric model of an ac arc /Obratsov N.V., Frolov V.Y.// Proceedings of the 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2018. 2018. P. 430-432; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)
5. Образцов Н.В. Модель горения дуги переменного тока между двумя электродами /Образцов Н.В., Фролов В.Я., Субботин Д.И.// Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Лучшие доклады. 2018. С. 28-32
6. Образцов Н.В. Сажеобразование в процессе термической деструкции хлорированных ароматических углеводородов плазмотроном переменного тока /Образцов Н.В., Фролов В.Я., Субботин Д.И., Попов В.Е., Серба Е.О.// Пленки и покрытия - 2017. Труды 13-й Международной конференции. 2017. С. 447-451
7. Bykov N.Y. Modeling of an AC Plasma Torch Part II: Gasdynamic Pattern and Effect of Flow Rate /Bykov N.Y., Obratsov N.V., Kobelev A.A., Surov A.V.// IEEE Transactions on Plasma Science 2021 P.1023-1027; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)
8. Obratsov N.V. Soot Formation during the Decomposition of Chlorine-Containing Hydrocarbons with an AC Plasma Torch /Obratsov N.V., Subbotin D.I., Surov A.V., Popov V.E., Serba E.O.// Technical Physics V.65 2020 P.2061-2065; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)
9. Bykov N.Y. Modeling of an AC Plasma Torch Part I: Electrical Parameters and Flow Temperature/Bykov N.Y., Obratsov N.V., Kobelev A.A., Surov A.V.// IEEE Transactions on Plasma Science 2020 P. 1017-1022; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)
10. Obratsov N.V. A non-stationary model of the ac plasma torch /Obratsov N.V., Kadyrov A.A., Surov A.V., Subbotin D.I., Popov V.E.// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Scientific Electric Power Conference 2019, ISEPC 2019. P. 012075; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)
11. Kumkova I. Plasma technology based on high-voltage ac plasma torch /Kumkova I., Popov V., Subbotin D., Obratsov N.// AIP Conference Proceedings. 1. Ser. "Proceedings of the International Conference on Advances and Applications

in Plasma Physics, AAPP 2019". 2019 P. 020022; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

12. Surov A.V. The reaction of chlorobenzene with plasma of h₂o, co₂ and ch₄ obtained by an alternating-current plasma torch with a vortex stabilization /Surov A.V., Subbotin D.I., Obratsov N.V., Popov S.D., Popov V.E., Litvyakova A.I., Pavlov A.V., Serba E.O., Spodobin V.A., Nakonechny Gh.V.// Journal of Physics: Conference Series. 32. Сер. "XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, ELBRUS 2017" 2018 P. 012168; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

13. Safronov A.A. Use of alternating-current plasma torch for processing potentially hazardous substances /Safronov A.A., Vasileva O.B., Dudnik Yu.D., Kuznetsov V.E., Shiryayev V.N., Subbotin D.I., Obratsov N.V., Surov A.V., Popov V.E.// Journal of physics: conference series. 2018 P. 012105; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

14. Surov A.V. Steam, methane and carbon dioxide thermal plasma interaction with perhalocarbons /Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E., Subbotin D.I., Obratsov N.V., Kuchina J.A., Serba E.O., Nakonechny Gh.V., Spodobin V.A., Pavlov A.V., Nikonov A.V.// Journal of physics: conference series. V.825 2017 P. 012015; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

15. Surov A.V. Thermal steam plasma decomposition of organochlorine compounds /Surov A.V., Subbotin D.I., Popov V.E., Popov S.D., Litvyakova A.I., Nakonechniy Gh.V., Serba E.O., Obratsov N.V.// Journal of physics: conference series. V.927 2017 P. 012060; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

16. Surov A.V. High voltage ac plasma torch operating on vapours of organic substances /Surov A.V., Popov S.D., Serba E.O., Spodobin V.A., Nakonechniy Gh.V., Pavlov A.V., Nikonov A.V., Subbotin D.I., Popov V.E., Obratsov N.V.// Journal of physics: conference series. V.927 2017 P. 012061; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS и WoS)

17. Surov A.V. Powerful high-voltage ac plasma torches for plasma-chemical applications /Surov A.V., Popov S.D., Spodobin V.A., Serba E.O., Nakonechniy Gh.V., Pavlov A.V., Nikonov A.V., Subbotin D.I., Obratsov N.V.// Journal of physics: conference series. V.891 2017 P. 012309; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)

18. Образцов Н.В. Оценка возможности применения плазмотрона переменного тока для деструкции хлорорганических соединений на примере четыреххлористого углерода /Образцов Н.В., Попов В.Е., Субботин Д.И.// Неделя науки СПбПУ. Материалы научного форума с международным участием. Институт энергетики и транспортных систем. 2015. С. 144-146.