

**Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»  
Институт энергетики**

На правах рукописи

**Образцов Никита Владимирович**

**РАЗРАБОТКА ПЛАЗМЕННОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ  
ХЛОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Направление подготовки 13.06.01 – Электро- и теплотехника

---

*Код и наименование*

Направленность 05.09.10 – Электротехнология

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Образцов Никита  
Владимирович  
Научный руководитель: профессор, д.т.н.,  
Фролов Владимир Яковлевич

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в ВШЭС Института энергетики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ/зав. кафедрой:

**Зверев Сергей Геннадьевич**  
кандидат технических наук,  
доцент, Федеральное  
государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский  
политехнический университет  
Петра Великого» (ФГАОУ ВО  
«СПбПУ»)

Научный руководитель:

**Фролов Владимир Яковлевич**  
кандидат технических наук,  
профессор, Федеральное  
государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский  
политехнический университет  
Петра Великого» (ФГАОУ ВО  
«СПбПУ»)

Рецензент:

**Торопчин Артём Игоревич**  
кандидат технических наук, АО  
"Балтийский завод", начальник  
сектора обслуживания и ремонта  
сварочного и теплорезательного  
оборудования

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы работы

Хлорорганические соединения (ХОС) широко используются во многих отраслях промышленности в большом объеме. На крупномасштабных производствах выбросы летучих органических соединений в атмосферу становятся очень серьезной проблемой. В химической отрасли ХОС используются как целевые продукты и так интермедиаты, в нефтедобывающей и электротехнической используются как растворители, так и обезжириватели. Как следствие, на всех технологических этапах образуются токсичные отходы. Помимо этого, имеется огромный накопленный запас хлорорганических соединений, которые использовались как диэлектрики, охлаждающие жидкости и пестициды. Общая масса в мировом масштабе насчитывает миллионы тонн. Эти вещества приводят к возникновению серьезных экологических проблем, таких как глобальное потепление, истощение озонового слоя, а также 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, горение, адсорбция, биологический метод, термическая плазменная с использованием воздушной или паровой плазмы. В то же время оборудование для переработки отходов производства требует существенной модернизации для того, чтобы соответствовать современным экологическим нормам и требованиям.

Электротехнологические установки в составе системы (источник питания – генератор низкотемпературной плазмы – плазмохимический реактор) должны отвечать нескольким требованиям: длительная непрерывная работа плазмотрона (сотни часов), надежность и простота конструкции, эргономичное и функциональное сопряжение с плазмохимическим реактором. Необходимо обеспечить степень разложения не менее 99%, а температура генерируемой плазмы должна достигать требуемых значений.

**Актуальность данной работы** обусловлена недостаточной степенью разработанности математических моделей в составе системы: источник питания, плазмотрон, плазмохимический реактор с учётом состава и свойств перерабатываемых токсичных отходов. Наличие таких моделей является непременным условием для успешного проектирования электротехнологического оборудования в области переработки токсичных отходов.

### **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 научной работы**

Целью научной работы является разработка плазменной электротехнологии переработки хлорорганических соединений путём применения в качестве плазмообразующей смеси из углекислого газа, водяного пара и метана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить расходные и энергетические параметры электротехнологической системы для разложения хлорорганических соединений, обеспечивающие её эффективной работы.
2. Разработать математическую модель электротехнологической системы по переработке хлорорганических соединений.
3. Рассчитать транспортные и термодинамические свойства плазмы  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_4$  в диапазоне температур от 500 К до 20000 К.
4. Разработать методику проведения экспериментальных исследований плазменной деструкции хлорорганических соединений в плазме из водяного пара, углекислого газа и метана.
5. Верифицировать математическую модель разложения для уточнения и совершенствования методики анализа получаемых результатов.

## **Методы исследования**

Для решения поставленных задач были применены методы численного анализа и экспериментальные исследования плазменных процессов. Оценка термодинамических параметров проводилась с использованием программы Chemical workbench 3.5, код которой основан на принципе максимума энтропии и позволяет вычислить любое состояние термодинамического равновесия. Создание модели дуги переменного тока, однофазного плазмотрона и плазмохимического реактора осуществлялось в программном продукте Comsol Multiphysics, в основе которого лежит метод конечных элементов. Описание плазменных процессов выполнено системой уравнений, состоящей из: уравнения Навье-Стокса, уравнения неразрывности, уравнения теплового баланса и системы уравнений Максвелла. Для исследования теплового режима плазмохимического реактора использовалась дистанционная система регистрации данных температуры, работающей по закону Стефана-Больцмана. В качестве датчиков данной системы использованы термопары ТПР 2.821.005-03-800 (Платинородий-платиновые термопары), принцип действия которых основан на термоэлектрическом эффекте. Регистрация электрических параметров технологического процесса (активная мощность, напряжение, ток) осуществлялась с использованием АЦП, синхронизированной с персональным компьютером. Обработка данных активной мощности проводилась по методу двух ваттметров. Для анализа газов использовался квадрупольный масс-спектрометр Cirrus 300, ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380 с газовой кюветой; для жидких сред – хромато-масс-спектрометр с абсорбционным пробоотбором в изопропиловом спирте при -20...-15°C, ИК-Фурье спектрометр с жидкостной кюветой.

## **Научная новизна**

1. Разработана двухмерная нестационарная модель дуги переменного тока с учетом состава и свойств.
2. Разработана трёхмерная модель однофазного плазмотрона переменного тока.

3. Разработана трёхмерная нестационарная модель плазмохимического реактора для разложения хлорорганических соединений.
4. Разработана методика проведения экспериментального исследования деструкции хлорорганических соединений в плазме из водяного пара, углекислого газа и метана.
5. Использование для разложения хлорорганических соединений электродуговой плазмы из углекислого газа, водяного пара и метана.

### **Практическая значимость работы**

Выполнена оценка возможности разложения хлорорганических соединений в плазме из водяного пара, углекислого газа и метана, обозначен круг веществ для экспериментального исследования их разложения с помощью плазмотрона переменного тока мощностью 120 кВт, определены оптимальные энергетические и расходные параметры работы плазмотрона. Полученные данные являются основой математического моделирования электротехнологической системы для разложения хлорорганических соединений. Математическое моделирование позволит более эффективно и экономически целесообразно подходить к вопросу разработки электротехнических комплексов, в состав которых входят мощные плазмотроны и плазмохимические реакторы для процессов деструкции токсичных хлорсодержащих отходов. Получены новые данные о работе плазмотронов переменного тока, использующих в качестве плазмообразующей среды смесь водяного пара, углекислого газа, метана и паров хлорорганических веществ.

### **Представление научного доклада: основные положения**

1. Математическая модель дуги переменного тока с учетом состава и свойств компонентов плазмы.
2. Математическая модель однофазного плазмотрона с различными расходами плазмообразующей смеси.
3. Нестационарная математическая модель плазмохимического реактора для разложения хлорорганических соединений с учётом их состава и свойств.

4. Методика экспериментального исследования разложения четырёххлористого углерода в плазме из водяного пара, углекислого газа и водяного пара.

**Обоснованность и достоверность научных положений** основана на применении фундаментальных законов термодинамики, гидродинамики, плазмохимии, физики плазмы, электротехники и лицензируемого программного обеспечения с верифицированным методом конечно-элементного анализа и на использовании современного оборудования для измерения и диагностики полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на следующих научных конференциях:

1. 14th High-tech plasma processes (Мюнхен, Германия, июль 2016).
2. 13-я Международная конференция Пленки и Покрытия -2017. (г. Санкт-Петербург, апрель 2017).
3. Всероссийская (с международным участием) конференция Физика низкотемпературной плазмы ФНТП-2017 (г. Казань, июнь 2017).
4. Международная конференция Современные проблемы теплофизики и энергетики (г.Москва, октябрь 2017).
5. Международная молодежная конференция Физика.СПб (г.Санкт-Петербург, октябрь 2017).
6. Международная конференция 2018 IEEE Conference of russian young researchers in electrical and electronic engineering (EICONRUS) (г.Санкт-Петербург, январь 2018).
7. International scientific conference on energy, environmental and construction engineering (EECE-2018) (г. Санкт-Петербург, ноябрь 2018).
8. Международная молодежная конференция Физика.СПб (г.Санкт-Петербург, ноябрь 2018).
9. International Scientific Electric Power Conference ISEPC-2019 (г.Санкт-Петербург, май 2019).



10. Advances and Applications in Plasma Physics (AAPP 2019) (г.Санкт-Петербург, сентябрь 2019).

**Публикации.** Основной материал научной работы опубликован в 24 работах: 11 статьях в рецензируемых журналах, 13 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад** состоит в разработке математической модели дуги переменного тока и однофазного плазмотрона в составе системы «плазмотрон-источник питания», в создании гидродинамической модели трёхфазного плазмотрона с учётом горения дуг. Автором создана модель действующего плазмохимического реактора, получены и проанализированы экспериментальные данные. Выполнена верификация разработанной математической модели плазмохимического реактора и однофазного плазмотрона.

## 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 обзор существующих плазменных электротехнологических установок для разложения хлорорганических соединений. Приведены технические характеристики установок (мощность, падение напряжения, род тока, расход) и модельные вещества.

Литературный обзор показал, что на протяжении многих лет ведется работа по применению плазменных технологий для уничтожения опасных отходов. Рассмотренные технологии имеют свои недостатки и преимущества. Практически во всех работах прослеживается четкая последовательность: это термодинамический расчёт и экспериментальное исследование. С развитием программных продуктов численного моделирования и увеличением вычислительных ресурсов стало возможным создание мультифизических моделей, включающих в себя расчёт свойств плазмы, генераторов плазмы с источником питания и плазмохимического ректора с целью определения

взаимного влияния и модернизации. Анализ опубликованных данных показывает, что комплексный подход к проектированию и созданию электротехнологического оборудования для переработки хлорорганических соединений позволит значительно повысить коэффициент полезного действия установки и снизить затраты на создание пилотных установок. Помимо этого, применение в качестве плазмообразующей смеси из углекислого газа, водяного пара и метана позволит в результате плазменной деструкции получить ценное энергетическое сырьё – синтез газ.

**Во второй главе** представлены математические модели дуги переменного тока, однофазного плазмотрона и плазмохимического реактора. Приведены результаты численного эксперимента плазменного разложения модельного вещества. Модели плазмотронов переменного тока необходимо рассматривать не только в пространстве, но и во времени. Все параметры зависят от частоты питания устройства, и это будет оказывать существенное влияние в определённой области пространства на рассматриваемые параметры.

В программе Comsol Multiphysics была создана двухмерная осесимметричная нестационарная модель. Геометрия модели (рис.1) 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 (ALK), подключенный к источнику тока (рис.2), второй электрод (HGF) заземлён.

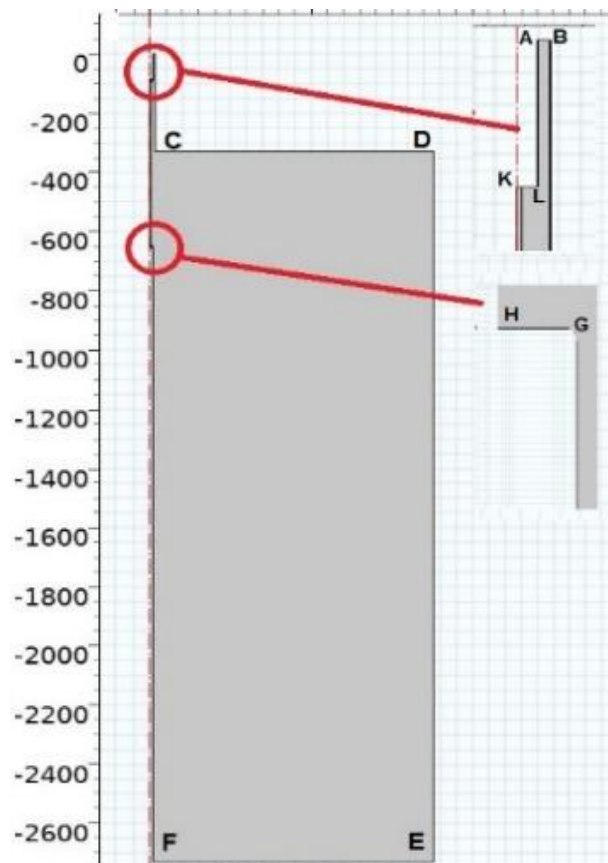


Рисунок 1 Геометрия модели

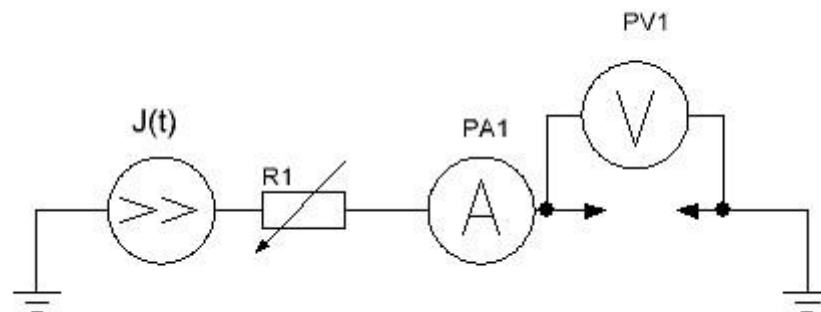


Рисунок 2 Схема подключения

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.

Важным параметром электродуговых устройств является значительная нестационарность мощности, которая в свою очередь может привести к колебаниям температуры и скорости на выходе из канала (рис.3,4).

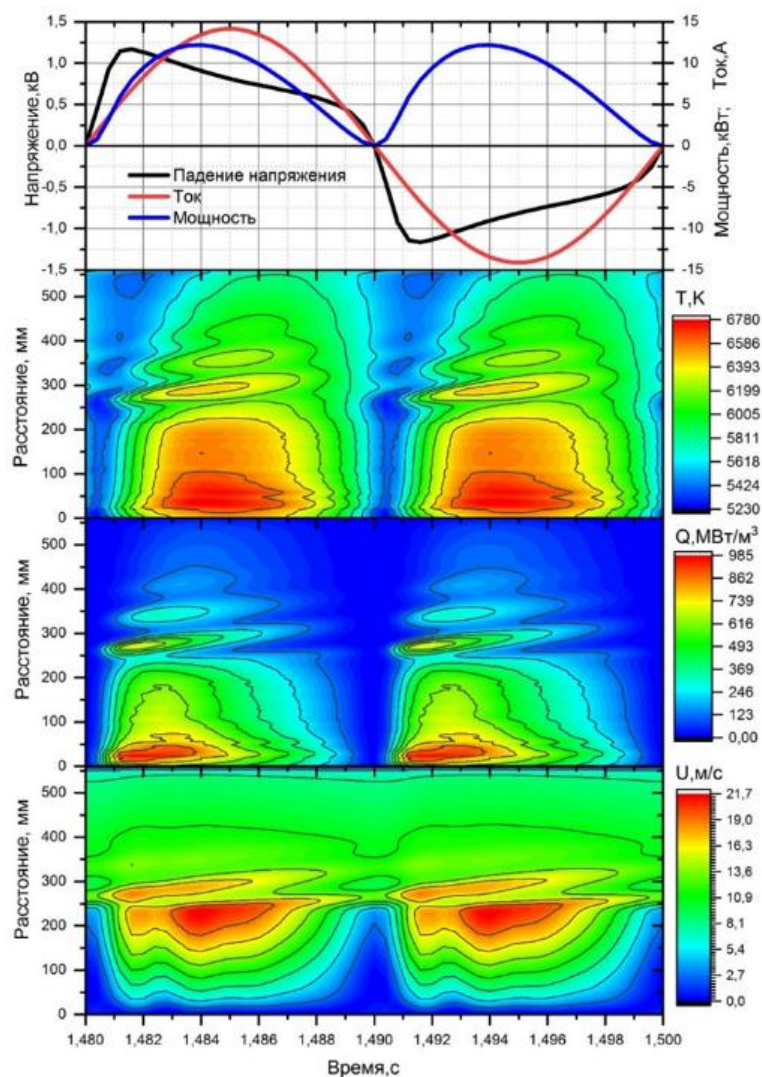


Рисунок 3 Распределение поля температуры, удельной мощности и модуля скорости

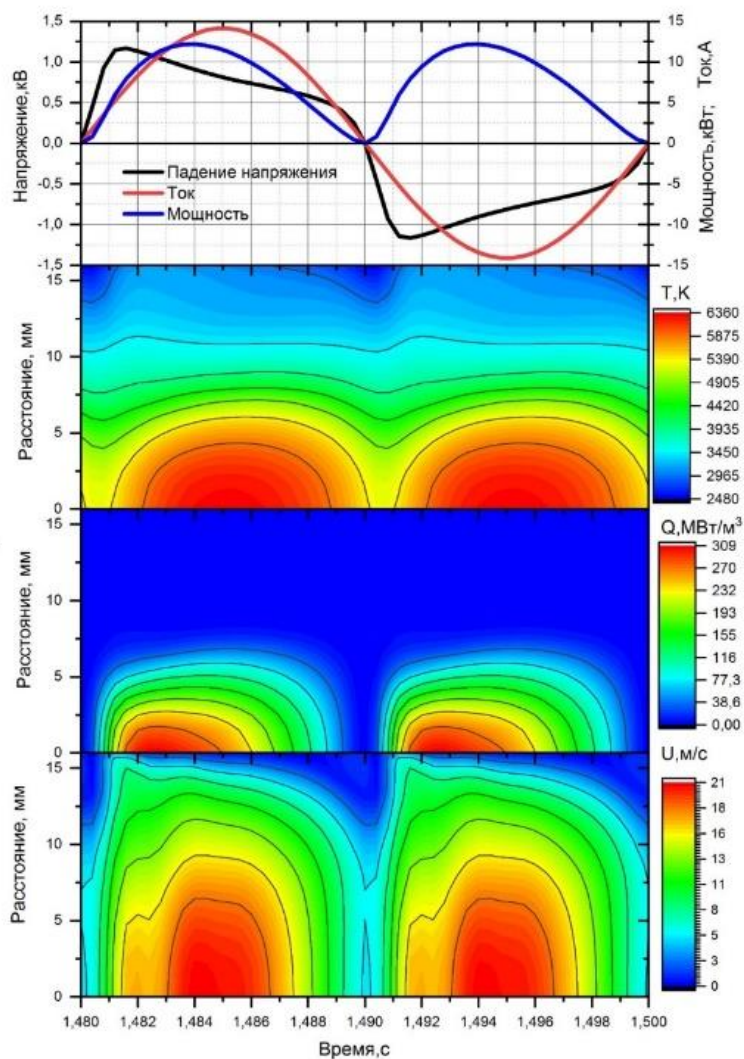


Рисунок 4 Распределение поля температуры, удельной мощности и модуля скорости перпендикулярно выходу из канала

Для плазменной электротехнологии одними из основных параметров является ВАХ и температура в дуге при различных режимах. Из зависимости на рисунке 5 видно, что с ростом скорости газа на входе возрастает падение напряжения на дуге. Это связано с возвратными течениями у торцевой поверхности электрода и с более плотным обжатием дуги, что приводит к снижению удельной проводимости и, как следствие, к росту сопротивления (рис. б).

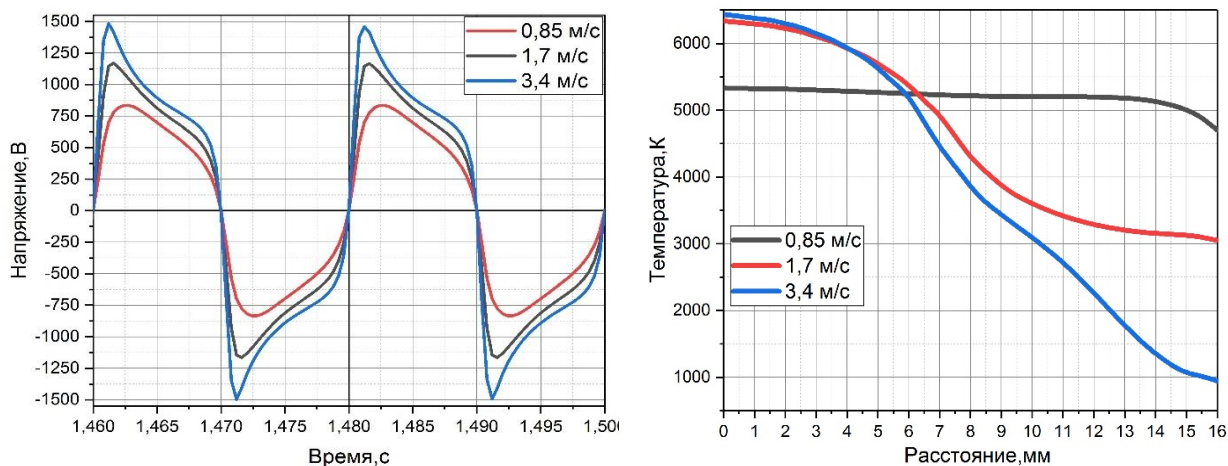


Рисунок 5 Зависимость напряжения от времени и распределение температуры по радиусу на выходе из канала для  $t=1,4848$  с для различных скоростей газа на входе

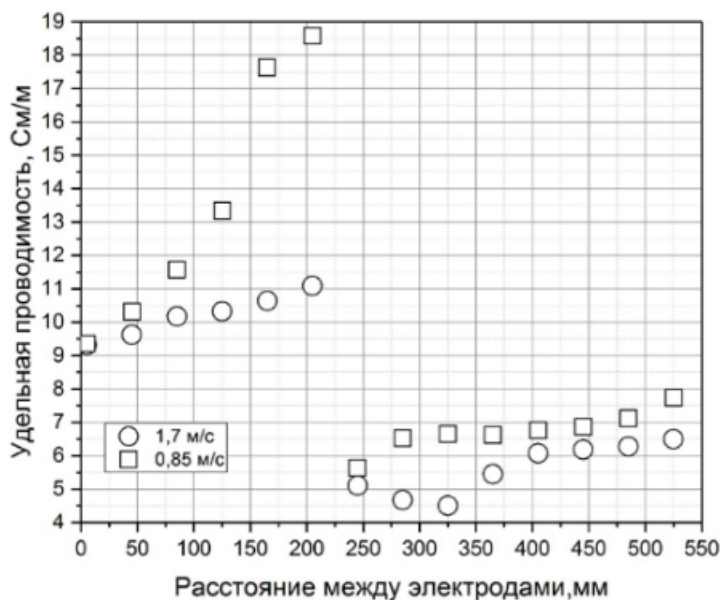


Рисунок 6 Среднее значение удельной проводимости в момент максимума тока для различных скоростей газа на входе

Основным инструментом плазменной электротехнологии переработки хлорорганических соединений является плазмотрон. Главной целью было определить методы и подходы по созданию математической модели плазмотрона переменного тока. Объектом исследования в данной части работы являлся высоковольтный плазмотрон переменного тока с газовихревой стабилизацией дуги (рис.6). Однофазный высоковольтный плазмотрон переменного тока может

работать на различных плазменных средах, например, на воздухе или аргоне. Мощность такого плазмотрона может достигать 10 кВт.



Рисунок 6 Модель однофазного плазмотрона

Параметры, полученные из двухмерной модели, были использованы в трёхмерной модели. 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 1 и приведены на рисунке 7 и 8.

Таблица 1

Характеристики плазмотрона.

Расход, г/с	P, Вт	Uдействующее, В	Uпика, В	Tсредняя в канале,К	Tсредняя на выходе из сопла,К
1,5	5430	1026,4	1992	2627,1	3748,7
2,5	6510	1304,5	2864	2322,2	3433,1

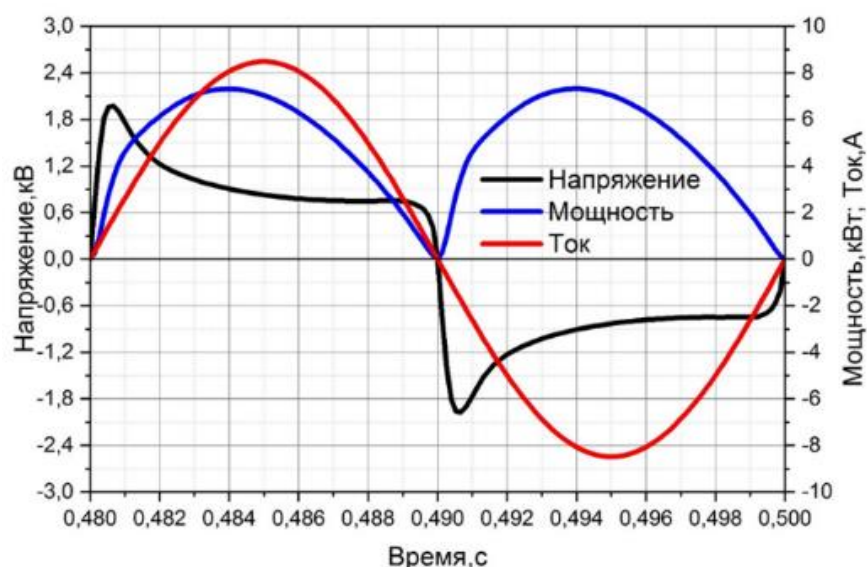


Рисунок 7 Зависимость напряжения на дуге, мощности и тока при расходе воздуха 1,5 г/с

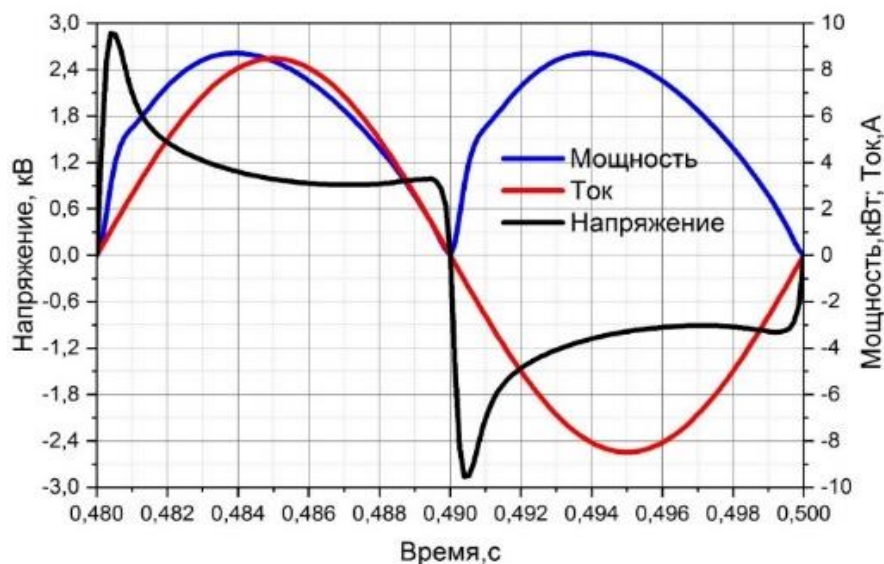


Рисунок 8 Зависимость напряжения на дуге, мощности и тока при расходе воздуха 2,5 г/с

Плазмохимический реактор является одной из основных частей электротехнологической установки по переработке хлорорганических соединений. Правильно выбранная геометрия, подбор материалов с заданными физико-химическими свойствами позволит на этапе моделирования разработать установку с высоким КПД и конкурентноспособную на рынке с экономической точки зрения.



В ходе диссертационного исследования выполнен численный эксперимент по разложению модельного вещества. В таблице 2 представлены 3 этапа экспериментального исследования. Для первого этапа данные по свойствам воздуха были взяты из библиотеки материалов программы Comsol. Свойства смеси воздух–пар были получены с помощью встроенной термодинамической базы программы Comsol и модуля “Chemistry”, в котором были заданы основные компоненты в массовом процентном соотношении  $H_2/O_2/N_2=4,6/47,6/47,8$ , соответственно. Расчёт для 3 этапа проводился с помощью программы ChemicalWorkbench, а транспортные свойства рассчитывались с помощью программы T&TWinner.

Таблица 2

Данные численного эксперимента.

Этап	Время	Мощность	Расход
Предварительный прогрев	1 час	35 кВт	Воздух – 12 г/с
Прогрев	6 часов	60 кВт	Воздух–5 г/с Пар – 2,9 г/с
Подача модельного вещества	15 минут	115 кВт	$H_2O$ – 2,9 г/с $CO_2$ – 2,9 г/с $CH_4$ – 1,21 г/с $CCl_4$ – 2,44 г/с

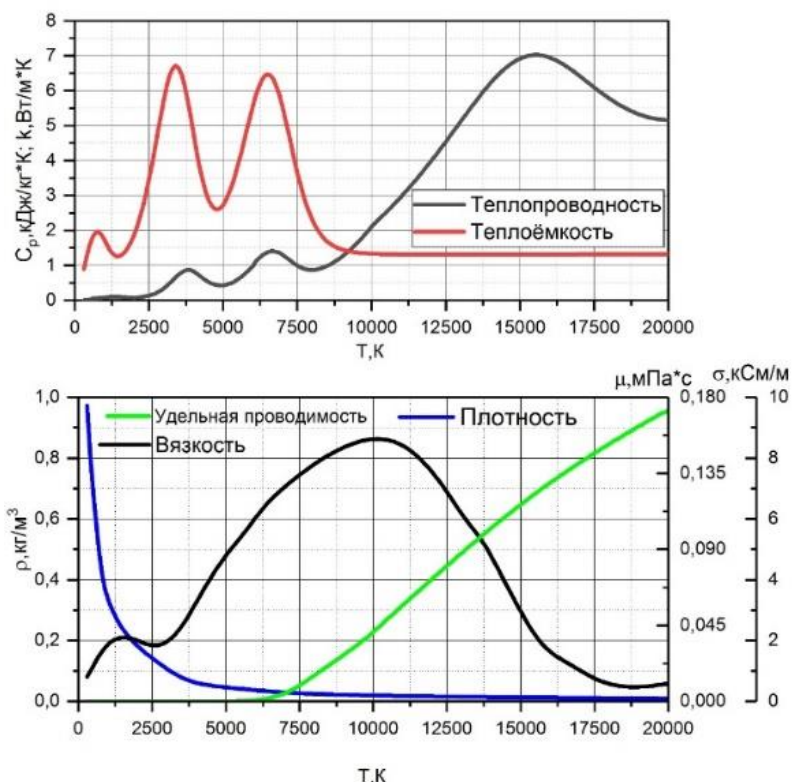


Рисунок 9 Свойства плазменной смеси CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O+CCl<sub>4</sub>

В результате численного эксперимента были получены поля температур в реакционном пространстве (рис.10) и в конструктивных частях реактора. Проведена оценка конвективных потерь со стенок реактора (рис.11).

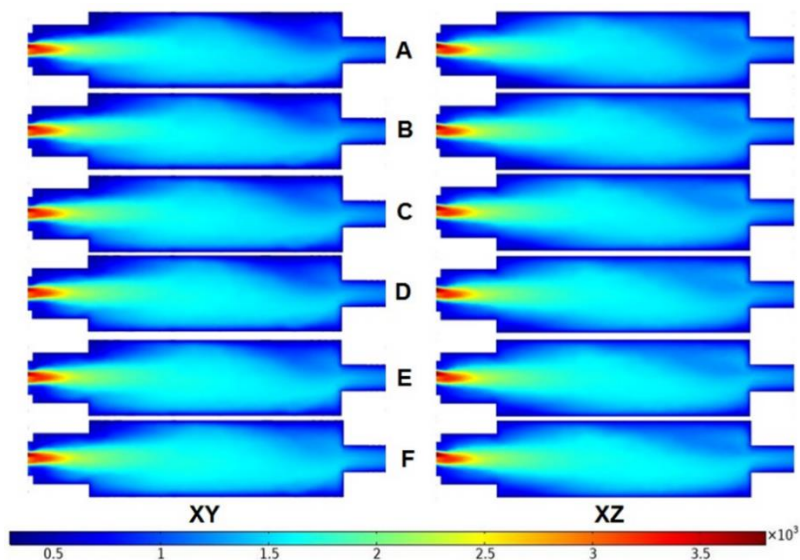


Рисунок 10 Поле температур во время основного прогрева в реакционном пространстве в сечениях XZ и XY: А – 60 минут; В – 120 минут; С – 180 минут; D – 240 минут; Е – 300 минут; F – 360 минут

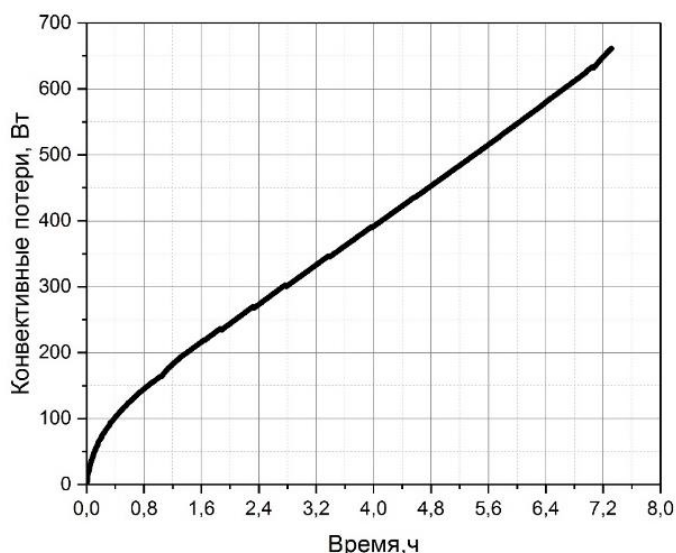


Рисунок 11 Конвективные потери с поверхности реактора

В точке отбора газа средняя температура во время эксперимента составляет 1995 К, и по термодинамическому расчёту состав осушенного продуктового газа в объёмных процентах для данной смеси состоит из: 42,81 % Н<sub>2</sub>, 5,37 % СО<sub>2</sub>, 35,39 % СО, 16,42 % НСl. В реакционном пространстве средняя температура составляет 1622 К, и по термодинамическому расчёту состав осушенного продуктового газа в объёмных процентах для данной смеси состоит из: 43,69 % Н<sub>2</sub>, 6,82 % СО<sub>2</sub>, 33,3 % СО, 16,19 % НСl.

Последовательность моделей от дуги переменного тока до численной модели эксперимента позволила выявить возможные допущения, которые в свою очередь позволили упростить трёхмерную магнитогидродинамическую модель, рассчитать энергетические параметры процесса, получить распределение поля температуры, поля скоростей, электромагнитного поля и падения напряжения на дуге.

Разработанная трёхмерная модель однофазного двухканального плазмотрона является первым шагом по исследованию такого типа плазмотронов. Модель адекватно описывает изменение параметров в разрядных каналах плазмотрона, позволяет анализировать электрические, тепловые и газодинамические параметры плазмотрона в любой точке области и выбранный момент времени. Это даёт возможность проводить анализ генераторов плазмы. Полученные результаты могут быть полезны для анализа эрозии электродов, выбора режима работы

плазмотрона, проектирования более эффективного ввода плазмообразующих сред в каналы применительно для плазмохимии, а также для выяснения причины невозможности работы плазмотрона на граничных режимах, взаимодействии с источником питания и плазмохимическим реактором.

Трёхмерная модель плазмохимического реактора описывает численные эксперимент по разложению хлорорганических соединений. Анализ полученных результатов позволяет сделать выводы об эффективности ввода сырья, правильности выбора конструкции материалов реактора, оценить потери на всех этапах работы и получить состав продуктового газа в результате плазменного разложения.

**В третьей главе** описан термодинамический расчёт, показывающий возможность применения данного метода разложения хлорорганических соединений в плазме из водяного пара, углекислого газа и метана. Получены расходные и энергетические параметры процесса.

Важным этапом проектирования оборудования является оценка возможного количества перерабатываемого материала, энергетические параметры процесса и состав продуктов, полученных в результате процесса разложения. Определение расходных и энергетических параметров процесса разложения проводится путём моделирования физико-химических процессов, с применением расчётных термодинамических моделей. Данные модели выбраны исходя из того, что плазмохимические процессы протекают при атмосферном давлении и термическая плазма находится в состоянии близком к локальному термодинамическому равновесию.

Для моделирования плазменного процесса разложения в качестве модельных веществ были рассмотрены два органических соединения содержащих хлор:  $CCl_4$  (четырёххлористый углерод) и  $C_2F_3Cl_3$  (хладон 113). Оба эти соединения широко используются в промышленности и требуют особого способа утилизации.

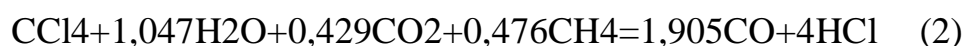
В качестве инструмента для разложения модельных веществ рассматривался высоковольтный плазмотрон переменного тока, работающий на смеси углекислого газа, водяного пара и метана. В зависимости от расхода метана

электрическая мощность варьируется в диапазоне от 85 до 120 кВт, тепловой КПД плазмотрона от 93,5% до 96%. Исходя из этих данных по формуле 1 было найдено теплосодержание плазмы в зависимости от параметров работы плазмотрона, которое находится в диапазоне от 13,75 МДж/кг до 16,69 МДж/кг.

$$\Delta H = \frac{P \cdot \eta}{G} + \Delta H_{T0}^0, \quad (1)$$

где  $\Delta H$ – теплосодержание плазмы [МДж/кг],  $P$ –электрическая мощность [Вт],  $\eta$ –тепловой КПД плазмотрона,  $G$ –расход газа [г/с],  $\Delta H_{T0}^0$ – теплосодержание компонентов плазмообразующей смеси при температуре подачи в плазмотрон [МДж/кг].

Реакция модельного вещества с плазмообразующей средой представлена уравнением 2. Соотношения плазмообразующих компонентов выбраны исходя из экспериментальных данных, при которых режим работы плазмотрона является стабильным.



Расчёт параметров этих процессов проводился с использованием специализированного пакета Chemical Workbench 3.5. Параметры расчёта приведены в таблице 3.

Таблица 3

Параметры расчета

Поток	Концентрация, % масс.	Вещество	Удельный расход, кг/кг	Температура, К
Разложение CCl <sub>4</sub> при P = 1 атм и T = 1500 К				
1	100	CCl <sub>4</sub>	1	373
2	41,568	H <sub>2</sub> O	0,1-1	
	41,634	CO <sub>2</sub>		
	16,798	CH <sub>4</sub>		
Разложение CCl <sub>4</sub> при P = 1 атм. и T = 500÷20000 К				
1	100	CCl <sub>4</sub>	1	373
2	41,568	H <sub>2</sub> O	0,309	
	41,634	CO <sub>2</sub>		
	16,798	CH <sub>4</sub>		

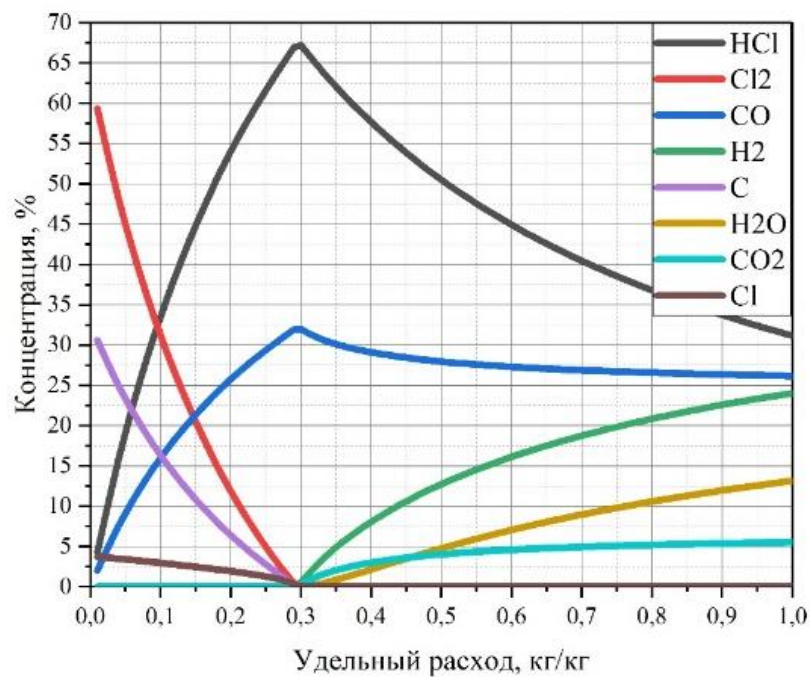


Рисунок 12 Зависимость мольной концентрации образующихся веществ от удельного расхода плазмообразующей смеси по реакции 1

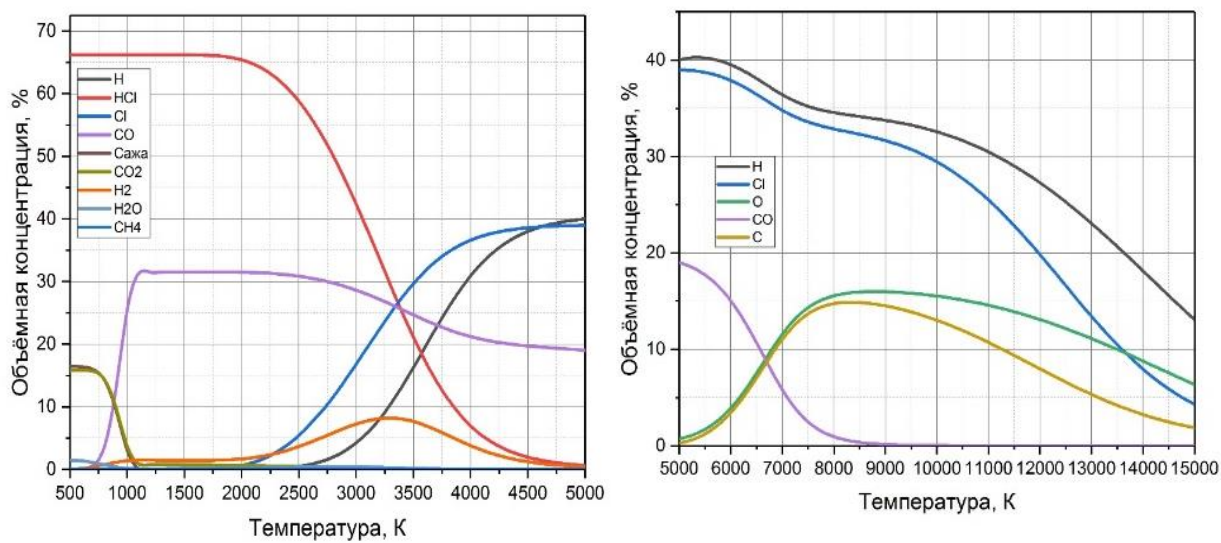


Рисунок 13 Зависимость концентрации образующихся веществ от удельного расхода плазмообразующей смеси по реакции  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_4$

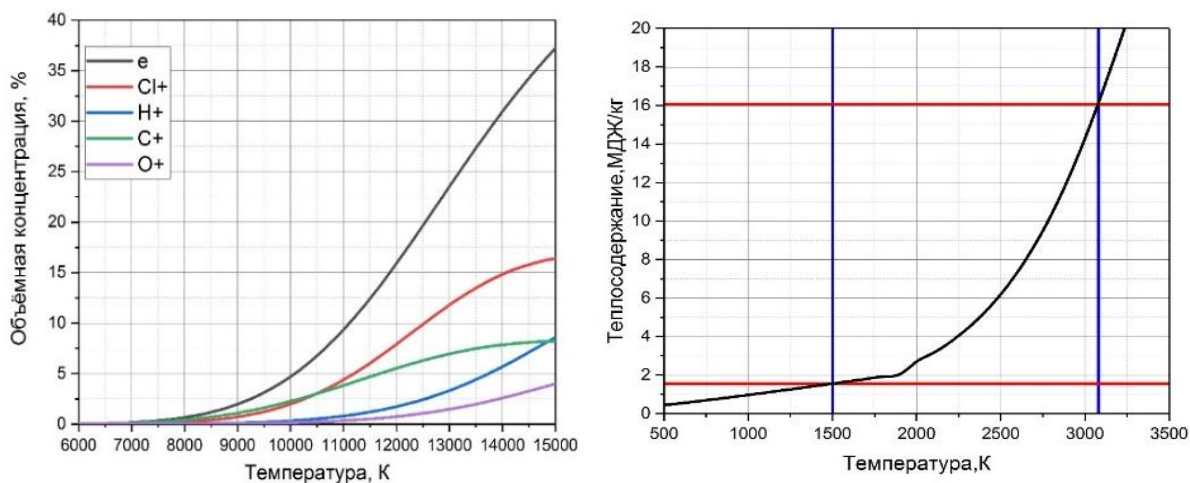


Рисунок 14 Зависимость концентрации носителей заряда в плазме и энтальпии плазмы  $\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CCl}_4$  от температуры.

Термодинамический расчёт позволил определить расходные и энергетические параметры процесса разложения хлорорганических модельных веществ. Процесс разложения 1 кг четырёххлористого углерода необходимо проводить при температуре 1500 K с подачей 0,309 кг плазмообразующего газа, состоящего из метана (16,79 %масс.), углекислого газа (41,63 %масс.) и водяного пара (41,56 %масс.). Чтобы при тех же условиях переработать 1 кг хладона–113, необходимо 0,421 кг плазмообразующего газа, состоящего из метана (12,41 %масс.), углекислого газа (43,83 %масс.) и водяного пара (43,75 %масс.).

Расчёт проводился с 5% избытком окислителя, чтобы избежать во время экспериментального исследования образования опасных хлорорганических соединений, например, таких как фосген. Ввиду данного факта на рисунке 13 видно, что до температуры 1100 K образуется сажа. Избежать образования сажи возможно вводя дополнительно водяной пар.

Основным продуктом переработки хлорорганических соединений является смесь  $\text{CO}+\text{H}_2$  – синтез-газ, который может быть использован в энергетических целях.

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 исключением либо минимизация образования побочных продуктов, которые зачастую могут быть более опасны, чем исходное вещество.

В четвертой главе описано исследование экспериментального электротехнологического комплекса 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 (рис.15), снабжённом двумя пробоотборными зондами, расположенными вдоль его оси, для учёта времени пребывания реакционной смеси в высокотемпературной зоне. Регистрация температуры на поверхности крышки реактора в точках T1, T2, T3 и верхней, средней и нижней точках с двух сторон цилиндрической части реактора (рис. 15) производилась с использованием пирометра Agema tpt 62, точность измерений  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$  при  $0 < t \leq 350^{\circ}\text{C}$ . Для регистрации температуры внутри реактора в точках T4, T5, T6 (рис.15) использовались платино-родий-платиновые термопары, абсолютная погрешность измерений составляет 2,5%.

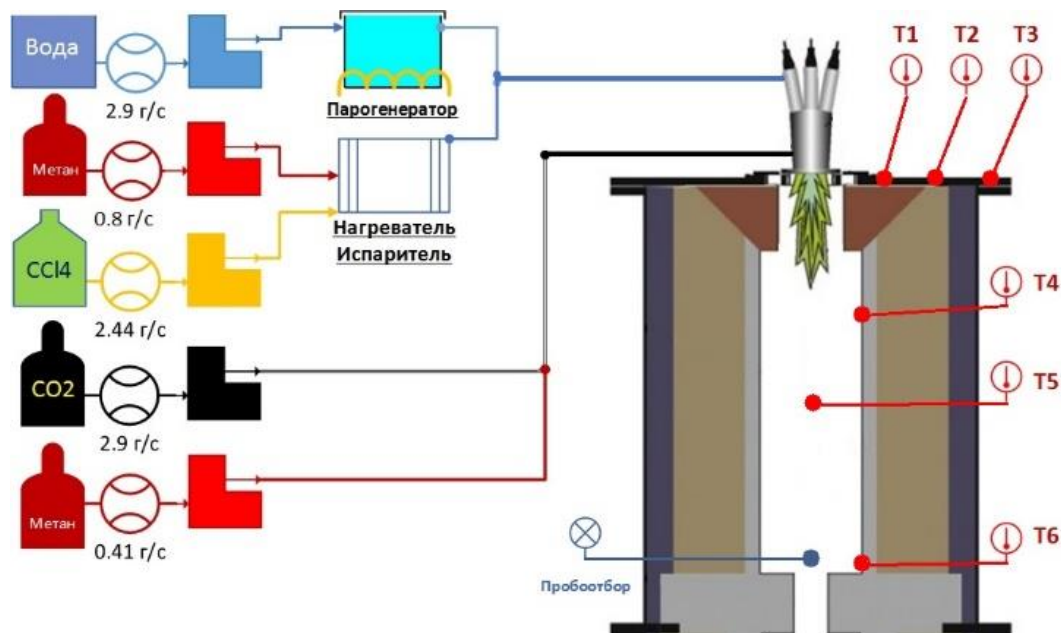


Рисунок 15 Схема эксперимента

Эксперимент начинался с предварительного прогрева реактора. В течение одного часа реактор прогревался плазмотроном, работающим на воздухе с



расходом 6 г/с в приэлектродную и дуговую области. Из рисунка 18 видно, что мощность плазмотрона составила  $\sim 35$  кВт, а максимальная температура в реакторе превысила 800 К. К концу первого часа расход воздуха в приэлектродную область плазмотрона уменьшили до 5 г/с, в дуговой области воздух был заменён на пар с расходом 2,9 г/с. Прогрев осуществлялся в течение 5-ти часов, и мощность плазмотрона составила  $\sim 60$  кВт, средняя температура в реакционном пространстве составила  $\sim 1650$  К. Перед началом эксперимента производили переход на плазмообразующую смесь углекислого газа и водяного пара. Углекислота с расходом 2,9 г/с заменила воздух в приэлектродных областях. Продолжительность работы плазмотрона на этом режиме составила  $\sim 7$  минут. Мощность плазмотрона составляла  $\sim 85$  кВт.

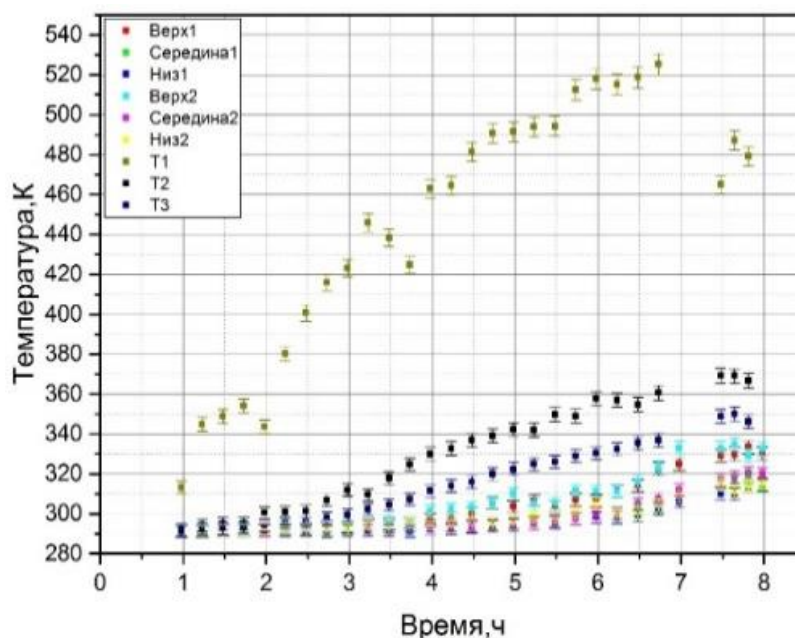


Рисунок 16 Температура на крышке и цилиндрической части реактора

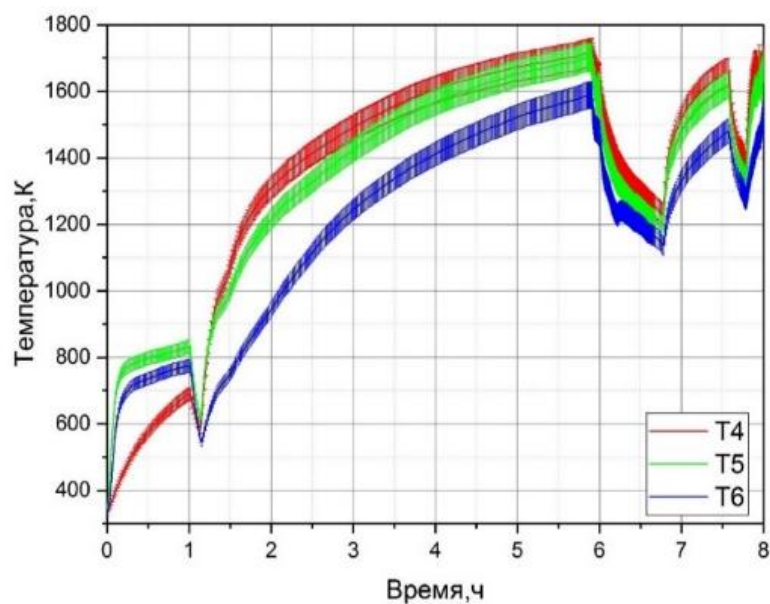


Рисунок 17 Температура в реакционном пространстве

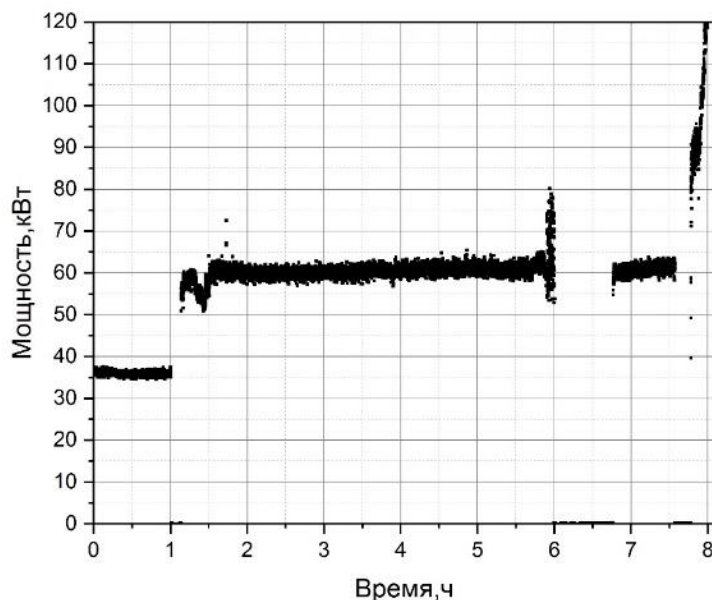


Рисунок 18 Электрическая мощность плазмотрона

Эксперимент по деструкции четыреххлористого углерода начинали с подачи 0,8 г/с метана в приэлектродные области, а спустя ~2 минуты 0,41 г/с метана было подано в дуговые области плазмотрона. Суммарный расход метана составил 1,21 г/с. Мощность плазмотрона увеличилась до ~100 кВт.

На следующем этапе жидкий четыреххлористый углерод подавали в испаритель и пароперегреватель с расходом 2,44 г/с, после чего пары четыреххлористого углерода смешивались с предварительно подогретым метаном и водяным паром с температурой до 150°C. Полученная смесь подавалась в канал

горения дуги за электродами. В область горения дуги подавался защитный газ (диоксид углерода) с небольшим количеством метана (подаётся 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. Модельное вещество подавалось ~15 минут. Мощность плазмотрона составляла ~115 кВт. После окончания подачи  $CCl_4$  испаритель-перегреватель продувался азотом в течение 5 минут. Плазмотрон продолжал работать на смеси углекислого газа и водяного пара ~10 минут, после чего был выключен, а установка была переведена в режим остывания.

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

В результате эксперимента были получены данные по мощности плазмотрона, температуры внутри реактора (рис.16-17) и проведена оценка тепловых потерь с поверхности реактора. 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, K
1,84%	32,44%	33,62%	12,97%	19,13%	116,6	1650

В таблице 5 приведено сравнение термодинамического расчёта для данной температуры с концентрациями, полученными в результате измерений масс-спектрометром.

Таблица 5

## Сравнение результатов

T=1650 К	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	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, который реагирует с монооксидом углерода при более низких температурах:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ . 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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . 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.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана нестационарная двухмерная модель дуги переменного тока с учётом сжимаемости среды и источника питания (источник тока) в программном продукте Comsol Multiphysics. Выполнен анализ вольтамперных зависимостей, зависимостей электрической и тепловой мощности, полей температуры и скоростей для различных расходов газа.

2. Разработана трёхмерная нестационарная модель однофазного двухканального плазмотрона переменного тока, работающего на воздухе, в программном продукте Comsol Multiphysics. На основе двухмерной модели обоснованы используемые упрощения. Проанализированы полученные характеристики для различных расходов.

3. Разработана модель экспериментального исследования по разложению модельных хлорорганических соединений. Модель разработана в программном продукте Comsol Multiphysics. Получены картины распределения температуры в реакционном пространстве и в конструктивных слоях. Проведена оценка тепловых потерь. Получен состав продуктовых газов в результате эксперимента.

4. Получены зависимости плотности, теплоёмкости, теплопроводности, вязкости и удельной электропроводности плазмы  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_4$  в диапазоне температур от 500 К до 20000 К.

5. Проведена оценка возможного количества перерабатываемого материала, энергетических параметров процесса и состава продуктов, полученных в результате процесса разложения. Получена зависимость концентрации источников проводимости в плазме, состоящей из смеси  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  с различными хлорорганическими соединениями.

6. Разработана методика проведения экспериментального исследования по переработке хлорорганических соединений в среде из углекислого газа, водяного пара и метана.

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

8. Проведена верификация упрощённой модели переработки тетрахлорметана. Проанализированы температуры, тепловые потери и полученный продуктовый состав газа.

## **Основные публикации, в которых отражены результаты диссертации**

1. Obraztsov N.V. A non-stationary model of the ac plasma torch / 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)
2. Obraztsov N.V. Plasma technology based on high-voltage ac plasma torch/ Kumkova I., Popov V., Subbotin D.// AIP Conference Proceedings. 1. Сер. "Proceedings of the International Conference on Advances and Applications in Plasma Physics, AAPP 2019". 2019 P. 020022; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)
3. Obraztsov N.V. Time dependent 2-dimensional model of an alternating current arc/ 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)
4. Obraztsov N.V. AC plasma torch operating on a mixture of air and methane/ Subbotin D.I., Surov A.V., Popov S.D., Serba E.O., Spodobin V.A., Popov V.E., Kuchina J.A., Kiselev A.A.// Journal of physics: conference series. 2018 P. 012105; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)
5. Obraztsov N.V. The reaction of chlorobenzene with plasma of h<sub>2</sub>o, co<sub>2</sub> and ch<sub>4</sub> obtained by an alternating-current plasma torch with a vortex stabilization/ Surov A.V., Subbotin D.I., 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)
6. Obraztsov 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/ Frolov V.Ya., Korotkikh M.T., Ushomirskaya L.A.// International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (EECE-2018). electronic edition. Сер. "MATEC Web of Conferences" 2018 P. 09003; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)

7. Obraztsov N.V. A two-dimensional axisymmetric model of an ac arc/ 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)
8. Obraztsov N.V. 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., Surov A.V., Popov V.E.// Journal of physics: conference series. 2018 P. 012105; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)
9. Obraztsov N.V. Modelling of heating of plasma-chemical reactor in comsol multiphysics/ 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)
10. Obraztsov N.V. Steam, methane and carbon dioxide thermal plasma interaction with perhalocarbons/ Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E., Subbotin D.I., 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)
11. Obraztsov N.V. Thermal steam plasma decomposition of organochlorine compounds/ Surov A.V., Subbotin D.I., Popov V.E., Popov S.D., Litvyikova A.I., Nakonechniy Gh.V., Serba E.O.// Journal of physics: conference series. V.927 2017 P. 012060; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)
12. Obraztsov N.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.// Journal of physics: conference series. V.927 2017 P. 012061; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)
13. Obraztsov N.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.// Journal of physics: conference

series. V.891 2017 P. 012309; (рекомендовано ВАК, индексируется в базе SCOPUS)

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

Аспирант \_\_\_\_\_ФИО  
(подпись)