LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

ANDRIUS TAMOŠIŪNAS

TERMOHIDRODINAMINIŲ PROCESŲ TYRIMAS VANDENS GARO PLAZMOJE IR JOS TAIKYMAS ORGANINIŲ MEDŽIAGŲ KONVERSIJAI

Daktaro disertacija Technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija (06T)

2014, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2014 metais Lietuvos energetikos instituto Plazminių technologijų laboratorijoje, vykdant Lietuvos mokslo tarybos finansuojamą projektą "Ateities energetika" (ATE-10/2012).

Mokslinis vadovas:

Dr. Vitas Valinčius (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – 06 T).

TURINYS

ĮVADAS	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA	. 12
1.1. Elektros lanko plazmos šaltiniai, jų mokslas ir raida	. 12
1.2. Elektrolankinio išlydžio formavimasis ir gautos terminės plazmos savybės	13
1.2.1. Plazmos klasifikacija	. 13
1.2.2. Elektros lanko išlydis ir terminė plazma	. 14
1.2.2.1. Elektrolankinio išlydžio formavimasis	. 15
1.2.2.2. Lankinio išlydžio struktūra ir savybės	. 17
1.2.2.3. Sistemos, maitinimo šaltinis-elektros lankas, stabilumas	. 21
1.3. Šiluminiai, elektrofizikiniai ir aerodinaminiai procesai, vykstantys plazmo	S
generatoriuje	. 22
1.3.1. Dujų srauto dinamika ir elektros lanko struktūra cilindriniame plazmo	S
generatoriaus kanale	. 23
1.3.2. Lanko sąveika su elektrodo sienele (šuntavimas)	. 26
1.3.3. Cilindrinio laiptuoto anodo aerodinamika	. 28
1.4. Plazmos generatorių klasifikacija	. 30
1.5. Vandens garo plazmos susidarymas	. 34
1.6. Organinių medžiagų neutralizavimas ir konversija naudojant vandens garo	
plazmos generatorių	. 36
1.6.1. Dujinių medžiagų neutralizavimas ir konversija	. 37
1.6.2. Skystų ir kietų organinių medžiagų neutralizavimas ir konversija	. 38
2. TYRIMO METODAI IR ĮRENGINIAI	. 42
2.1. Bendra eksperimentinio įrenginio schema	. 42
2.2. Vandens garo plazmos generatorius ir plazmocheminiai reaktoriai	. 43
2.3. Vandens garo plazmos generatoriuje vykstančių procesų tyrimo metodai	. 45
2.3.1. Plazmos generatoriaus darbo charakteristikų nustatymas	. 45
2.3.2. Plazmos generatoriaus šiluminio režimo nustatymas	. 47
2.3.3. Šiluminių srautų pasiskirstymo tyrimas plazmos generatoriuje	. 49
2.3.4. Elektrinio lauko stiprio matavimas	. 50
2.4. Vandens garo plazmos srauto tyrimo metodai	. 51
2.4.1. Aukštatemperatūrio srauto greičių ir temperatūrų matavimas	. 51
2.4.2. Plazmos srauto sudėties tyrimas optinės emisijos spektroskopijos mete	odu
	. 52
2.5. Skaitinis-analitinis tyrimas	. 53
2.6. Organinių medžiagų plazminio skaidymo metodika	. 53
2.6.1. Organinių medžiagų konversija vandens garo plazmos aplinkoje	. 55

2.6.1.1. Dujinių organinių medžiagų skaidymas	. 55
2.6.1.2. Skystų organinių medžiagų skaidymas	. 55
2.6.1.3. Kietų organinių medžiagų skaidymas	. 56
2.6.2. Reakcijos produktų analizė	. 56
2.7. Matavimo ir skaičiavimo neapibrėžčių įvertinimas	. 56
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ	, 61
3.1. Vandens garo plazmos generatoriaus energetinės charakteristikos	. 61
3.2. Šiluminių srautų pasiskirstymas vandens garo plazmos generatoriuje	. 67
3.2.1. Šilumos srautai į PG elektrodus	. 68
3.2.1.1. Šilumos mainai katode	. 72
3.2.1.2. Šilumos mainai neutralioje (lanko uždegimo) sekcijoje	. 72
3.2.1.3. Šilumos mainai laiptuotame anode	. 73
3.3. Elektrinio lauko stiprio matavimas vandens garo plazmos generatoriuje	. 76
3.4. Vandens garo plazmos charakteristikos	. 80
3.4.1. Vandens garo plazmos tekėjimo dėsningumai	. 80
3.4.2. Kokybinis-kiekybinis vandens garo plazmos tyrimas OES metodu	. 84
3.4.2.1. Kokybinis vandens garo plazmos elementinės sudėties tyrimas	. 84
3.4.2.2. Kiekybinė vandens garo plazmos analizė	. 86
3.4.2.3. Vandens garo plazmos temperatūros palyginimas	. 87
3.5. Aktyviųjų dalelių susidarymo modeliavimas vandens garo plazmoje	. 88
3.6. Organinių medžiagų konversija vandens garo plazmos aplinkoje	. 91
3.6.1. Propano konversija vandens garo plazmoje	. 91
3.6.1.1. Vandens garo srauto įtaka konversijos procesui	. 92
3.6.1.2. Propano dujų srauto įtaka konversijos procesui	. 95
3.6.1.3. Rezultatų palyginimas su kitais plazminio skaidymo metodais	. 98
3.6.2. Glicerolio konversija vandens garo plazmoje	. 98
3.6.3. Medienos konversija vandens garo plazmoje	104
3.6.4. Darbo rezultatų palyginimas skaidant įvairias organines medžiagas	109
IŠVADOS	111
LITERATŪRA	112
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	121

ŽYMĖJIMAI

A_{ji}, A_{ki} B	perėjimo tarp energetinų lygmenų tikimybė
D Cn	savitoji šiluma esant pastoviam slėgiuj I/kg K
C	savitoji atsiurbiamu duju šiluma I/kg K
	savnoji atsiaroranių dajų sirania j/kg K
d, d_1, d_2, d_3	plazmos generatoriaus lanko išlydžio kameros skersmenys m
E	elektrinio lauko stipris V/m
E_{ji}, E_{ki}	energijos skirtumas tarp sužadintų lygmenų eV
e	elementarusis krūvis C
G	dujų srautas kg/s
G_0	apsauginių dujų srautas kg/s
G_1	plazmą formuojančių dujų srautas kg/s
G_2	dujų srautas, tekantis tarp lanko ir PG sienelių kg/s
G_v	aušinančio skysčio srautas kg/s
g_j, g_k	j ir k lygmenų degeneracija
H_f	entalpija kJ/kg
I	sroves stipris A
I_l	lanko sroves stipris A
I _{mš}	maitinimo saltinio srovės stipris A
i 	sroves pokytis laiko momentu A
ı, j, k	sužadintų energetinių lygmenų indeksai
j	sroves tankis A/m ²
K_{st}	energetines sistemos stabilumo koeficientas
KL(X)	medžiagos konversijos laipsnis
Kn	Knudseno kriterijus
k_B	Bolcmano konstanta J/K
L	lanko ilgis m
L_a	vidutinis lanko ilgis m
L_s	sistemos induktyvumas H
l	11gis m
M	moline mase g/mol
M_x	skaldomos medziagos moline mase g/mol
M _j	cheminių elemenių mase
m_x	skaldomos medziagos stautas kg/s
m _e	curkiuju dalalju masa ka
ms N	sulikiųjų dalenų mase kg
Nu	gana w Nuselto kriterijus
nu n	elektrony koncentracija m ⁻³
n _e	molinė koncentracija mol
n n(f)	medžiagos faktinė išeiga
n(t)	medžiagos teorinė išeiga
P	oalia W
Pr	Brandtlio kriterijus
11	i funduno Kinorijuo

p	slėgis Pa
p_s	suminis slėgis Pa
p_{st}	statinis slėgis Pa
Q	šilumos srautas W
Q_{d_2}	šilumos srautas į siaurąją d_2 anodo dalį W
Q_{d_3}	šilumos srautas į plačiąją d_3 anodo dalį W
Q_f	terminė plazmos srauto galia W
Q_{laid}	šilumos srautas, perduodamas laidumu W
$Q_{n.s.}$	šilumos srautas į neutraliąją plazmos generatoriaus sekciją W
Q_{sp}, Q_s	šilumos srautas, perduodamas spinduliavimu W
Q_{sum}	suminiai šilumos nuostoliai W
Q_{v}	šilumos srautas į aušinantį skystį W
q	šilumos srauto tankis W/m ²
q_k	konvekcinis šilumos srauto tankis W/m ²
q_{sum}	suminis šilumos srauto tankis W/m ²
r	spindulys m
R	varža Ω
R_d	universalioji dujų konstanta J/kg K
Re	Reinoldso kriterijus
$S(H_2), S(CO)$	vandenilio ir anglies monoksido selektyvumas
SES	savitosios energijos sąnaudos kJ/mol
St	Stantono kriterijus
I T	temperatura K
I_0	neutralių dalelių temperatūra K
I balanso T	vidutine plazmos srauto temperatura, apskaiciuota is balanso K
I_d	alaltronu tomporatūra K
	elektronų temperatura K
I exc T	suzadininio temperatura e v vidutina plazmos grauto temporatūra V
I_f T	ionu temperatūra K
I_j T	jonų temperatūra K
T rot	sistemos maitinimo čaltinis elektros lankas laiko pastovioji
T_s	sienelės temperatūra
1 w t	laikas s
l II	itampos kritimas V
U*	pramušimo itamna V
$U_k U_a$	potencialu skirtumas prie katodo ir anodo V
U_k , U_l	lanko itampa V
U _{mě}	maitinimo šaltinio itampa V
U_n	lanko elektrinio lauko potencialas V
V	tūris m ³
W	vidinės energijos fukcija
Wf	vidutinis plazmos srauto greitis m/s
w(s.i.)	santykinė medžiagos išeiga
1	,

X_C anglies konversijos laipsnis $\check{Z}K\check{S}V$ žemutinė kuro šilumimė vertė kJ/kg α šilumos atidavimo koeficientas W/m² K $\alpha, \beta, \gamma, \varphi$ laipsnio rodikliai Δh aukščio pokytis m ΔS entropijos pokytis J/kg Δt_v aušinančio skysčio temperatūros pokytis °C ΔU_e suminis įtampos kritimas prieelektrodinėse srityse V δ pasienio sluoksnio storis m δ_k, δ_a priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m η naudingumo koeficientas η nuostolių koeficientas η_ef energijos konversijos efektyvumas λ bangos ilgis, nm λ_e elektrono laisvojo kelio ilgis, m μ dinaminė klampa Pa s v kinematinė klampa m²/s ρ tankis kg/m³ σ elektrinis laidis S/m	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	Dekarto koordinačių ašys
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	X_C	anglies konversijos laipsnis
α šilumos atidavimo koeficientas W/m² K $\alpha, \beta, \gamma, \varphi$ laipsnio rodikliai Δh aukščio pokytis m ΔS entropijos pokytis J/kg Δt_v aušinančio skysčio temperatūros pokytis °C ΔU_e suminis įtampos kritimas prieelektrodinėse srityse V δ pasienio sluoksnio storis m δ_k, δ_a priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m η naudingumo koeficientas $\tilde{\eta}$ nuostolių koeficientas η_{ef} energijos konversijos efektyvumas λ bangos ilgis, nm λ_e elektrono laisvojo kelio ilgis, m μ dinaminė klampa, Pa s ν kinematinė klampa m²/s ρ tankis kg/m³ σ elektrinis laidis S/m	ŽKŠV	žemutinė kuro šilumimė vertė kJ/kg
α šilumos atidavimo koeficientas W/m² K $\alpha, \beta, \gamma, \varphi$ laipsnio rodikliai Δh aukščio pokytis m ΔS entropijos pokytis J/kg Δt_v aušinančio skysčio temperatūros pokytis °C ΔU_e suminis įtampos kritimas prieelektrodinėse srityse V δ pasienio sluoksnio storis m δ_k, δ_a priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m η naudingumo koeficientas η nuostolių koeficientas η_{ef} energijos konversijos efektyvumas λ bangos ilgis, nm λ_e elektrono laisvojo kelio ilgis, m μ dinaminė klampa, Pa s v kinematinė klampa m²/s ρ tankis kg/m³ σ elektrinis laidis S/m		
$\alpha, \beta, \gamma, \varphi$ laipsnio rodikliai Δh aukščio pokytis m ΔS entropijos pokytis J/kg Δt_v aušinančio skysčio temperatūros pokytis 0C ΔU_e suminis įtampos kritimas prieelektrodinėse srityse V δ pasienio sluoksnio storis m δ_k, δ_a priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m η naudingumo koeficientas $\tilde{\eta}$ nuostolių koeficientas η_{ef} energijos konversijos efektyvumas λ bangos ilgis, nm λ_e elektrono laisvojo kelio ilgis, m μ dinaminė klampa, Pa s ν kinematinė klampa m²/s ρ tankis kg/m³ σ elektrinis laidis S/m	α	šilumos atidavimo koeficientas W/m ² K
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	α, β, γ, φ	laipsnio rodikliai
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Δh	aukščio pokytis m
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	ΔS	entropijos pokytis J/kg
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Δt_v	aušinančio skysčio temperatūros pokytis ⁰ C
δpasienio sluoksnio storis m δ_k, δ_a priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m η naudingumo koeficientas η nuostolių koeficientas η_{ef} energijos konversijos efektyvumas λ bangos ilgis, nm λ_e elektrono laisvojo kelio ilgis, m μ dinaminė klampa, Pa s ν kinematinė klampa m²/s ρ tankis kg/m³ σ elektrinis laidis S/m	ΔU_e	suminis įtampos kritimas prieelektrodinėse srityse V
$\begin{array}{lll} \delta_k, \delta_a & \mbox{priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m} \\ \eta & \mbox{naudingumo koeficientas} \\ \eta & \mbox{nuostolių koeficientas} \\ \eta_{ef} & \mbox{energijos konversijos efektyvumas} \\ \lambda & \mbox{bangos ilgis, nm} \\ \lambda_e & \mbox{elektrono laisvojo kelio ilgis, m} \\ \mu & \mbox{dinaminė klampa, Pa s} \\ \nu & \mbox{kinematinė klampa m}^2/s \\ \rho & \mbox{tankis kg/m}^3 \\ \sigma & \mbox{elektrinis laidis S/m} \end{array}$	δ	pasienio sluoksnio storis m
$\begin{array}{lll} \eta & \mbox{naudingumo koeficientas} \\ \tilde{\eta} & \mbox{nuostolių koeficientas} \\ \eta_{ef} & \mbox{energijos konversijos efektyvumas} \\ \lambda & \mbox{bangos ilgis, nm} \\ \lambda_e & \mbox{elektrono laisvojo kelio ilgis, m} \\ \mu & \mbox{dinaminė klampa, Pa s} \\ \nu & \mbox{kinematinė klampa m}^2/s \\ \rho & \mbox{tankis kg/m}^3 \\ \sigma & \mbox{elektrinis laidis S/m} \end{array}$	δ_k, δ_a	priekatodinės ir prieanodinės srities plotis m
$ \begin{array}{lll} \widetilde{\eta} & & \text{nuostolių koeficientas} \\ \eta_{ef} & & \text{energijos konversijos efektyvumas} \\ \lambda & & \text{bangos ilgis, nm} \\ \lambda_{e} & & \text{elektrono laisvojo kelio ilgis, m} \\ \mu & & \text{dinaminė klampa, Pa s} \\ \nu & & \text{kinematinė klampa m}^2/\text{s} \\ \rho & & \text{tankis kg/m}^3 \\ \sigma & & \text{elektrinis laidis S/m} \end{array} $	η	naudingumo koeficientas
$\begin{array}{ll} \eta_{ef} & \mbox{energijos konversijos efektyvumas} \\ \lambda & \mbox{bangos ilgis, nm} \\ \lambda_e & \mbox{elektrono laisvojo kelio ilgis, m} \\ \mu & \mbox{dinaminė klampa, Pa s} \\ \nu & \mbox{kinematinė klampa m}^2/s \\ \rho & \mbox{tankis kg/m}^3 \\ \sigma & \mbox{elektrinis laidis S/m} \end{array}$	$\widetilde{\eta}$	nuostolių koeficientas
λbangos ilgis, nm λ_e elektrono laisvojo kelio ilgis, mμdinaminė klampa, Pa svkinematinė klampa m²/sρtankis kg/m³σelektrinis laidis S/m	η_{ef}	energijos konversijos efektyvumas
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	λ	bangos ilgis, nm
μdinaminė klampa, Pa sνkinematinė klampa m^2/s ρtankis kg/m³σelektrinis laidis S/m	λ_e	elektrono laisvojo kelio ilgis, m
νkinematinė klampa m^2/s ρtankis kg/m³σelektrinis laidis S/m	μ	dinaminė klampa, Pa s
$ \begin{array}{ll} \rho & tankis kg/m^3 \\ \sigma & elektrinis laidis S/m \end{array} $	ν	kinematinė klampa m ² /s
σ elektrinis laidis S/m	ρ	tankis kg/m ³
	σ	elektrinis laidis S/m

SANTRUMPOS

AC	kintama srovė
$(CO + H_2)$	sintetinės dujos
DC	nuolatinė srovė
IN	įėjimas
H_2O	vandens garas
Κ	panašumo kriterijus
KL	konversijos laipsnis
NO _x	azoto oksidai
OES	optinės emisijos spektroskopija
OUT	ištekėjimas
PCHR	plazmocheminis reaktorius
PG	plazmos generatorius
SES	savitosios energijos sąnaudos
SO _x	sieros oksidai
TPR	termodinaminės pusiausvyros reaktorius
VACh	voltamperinė charakteristika
VOCs	lakieji organiniai junginiai

ĮVADAS

Darbo aktualumas

Gerai žinoma, kad, didėjant iškastinio kuro ir iš jo gaunamų medžiagų poreikiui, didėja su jo vartojimu susijusios problemos, t. y. teršalų patekimas į atmosferą, sukeliantis "šiltnamio" reiškinį, sąvartynų ploto didėjimas, ozono sluoksnio storio plonėjimas, fotocheminis smogas ir t. t. Todėl būtina kurti naujas technologijas, užtikrinančias švaresnį, racionalesnį bei efektyvesnį energijos generavimą, tenkinant aplinkosaugos reikalavimus bei mažinant priklausomumą nuo smarkiai senkančių iškastinio kuro išteklių. Viena pagrindinių technologijų, lemiančių švaresnį, racionalesnį ir efektyvesnį energijos generavimą, yra plazminė konversija. Ji jau plačiai naudojama įvairių rūšių atliekų nukenksminimo procesuose, medžiagų perdirbimo ir modifikavimo srityse. Nuo XX a. paskutinio dešimtmečio plazminėms technologijoms pasauliniame moksle ir praktikoje skiriama ypač daug dėmesio. Jos tapo pagrindinėmis priemonėmis energijos taupymo, aplinkos taršos mažinimo bei naujų medžiagų sintezės srityse ir šiuo metu yra labai svarbios žmogaus gyvenime. Nėra žmogaus veiklos srities, kurioje nebūtų taikomos plazminės technologijos ar nebūtų jų dėka sukurti nauji produktai.

Neseniai paaiškėjo, kad galima pasiekti dar geresnių rezultatų energetikos, aplinkosaugos, chemijos, transporto ir kt. pagrindinėse srityse panaudojant vandens garo plazmą. Tai yra alternatyva tradiciniams perdirbimo ir pavojingų medžiagų nukenksminimo metodams. Naudojant vandens garo plazminę technologiją apdorojamos medžiagos ir atliekos nėra tiesiogiai deginamos. Skaidymas vyksta anaerobinėje aplinkoje, todėl nesusidaro kenksmingų junginių.

Plazminis metodas pasižymi ypač dideliu nukenksminimo efektyvumu (99,99 %), aukšta temperatūra (2000–3500 K), dideliu energijos tankiu, nedidelių gabaritų įrengimais, greitu proceso paleidimu ir sustabdymu, pigesne instaliacija ir yra ekologiškai švaresnis nei tradiciniai atliekų apdorojimo metodai. Taigi, taikant vandens garo plazminę technologiją, galima išspręsti daugelį problemų: sumažinti tinkamų perdirbti atliekų deponavimą sąvartynuose ir kenksmingų atliekų emisiją, perdirbti įvairių rūšių kurą bei gauti vertingas sintetines dujas, kurios plačiai naudojamos kaip kuras katiluose, vidaus degimo varikliuose ar vertingų cheminių medžiagų, vandenilio, metanolio, acetileno ir kt., gamyboje. Šis būdas yra itin perspektyvus, nes gali būti plėtojama beatliekinė (*zero waste*) arba mažai atliekų išskirianti technologija.

Atlikus pasaulinės mokslinės-techninės literatūros analizę pastebėta, kad specialiuose mokslo žurnaluose gausu informacijos apie plazmines medžiagų, kuro ir atliekų apdorojimo technologijas, nuolat vyksta stambios pasaulinės mokslinės konferencijos. Tačiau literatūroje visiškai nėra duomenų apie vandens garo plazmos srauto tekėjimą, elektrinius ir šiluminius procesus bei sąveiką su apdorojamomis medžiagomis. Literatūroje mažai duomenų apie šilumos ir masės pernešimo procesus plazmos generatoriuje ir plazmocheminiuose reaktoriuose. Taigi, efektyviai taikyti metodą reikia išsamesnių mokslinių tyrimų projektuojant ir konstruojant vandens garo plazmos generatorių, įvertinant jo konstrukciją, šilumines ir elektrines charakteristikas, jame vykstančius šiluminius ir dinaminius procesus. Būtina atlikti

vandens garo plazmos srovės diagnostiką, parinkti optimalius darbo parametrus nepertraukiamam organinių medžiagų neutralizavimo ir skaidymo procesui. Todėl šiame darbe atliekamų tyrimų svarba yra akivaizdi.

Šio darbo **tyrimo objektas** – procesai, vykstantys vandens garo PG elektros lanko išlydžio kameroje, bei vandens garo plazmos sąveika su skaidomomis medžiagomis.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Sukurti atmosferinio slėgio vandens garo plazminę technologiją, skirtą organinių medžiagų konversijai, ir atlikti termohidrodinaminių procesų tyrimus vandens garo plazmos generatoriuje ir plazmos sraute.

Tikslui pasiekti numatyti šie uždaviniai:

- 1. Sukurti vandens garo plazmos generatorių, skirtą organinių medžiagų konversijai, ir ištirti jo elektrines, šilumines ir eksploatacines charakteristikas;
- 2. Atlikti iš plazmos generatoriaus ištekėjusios vandens garo plazmos srovės diagnostiką ir nustatyti jos tekėjimo dėsningumus;
- 3. Skaitiniais ir eksperimentiniais metodais ištirti aktyviųjų dalelių elgseną bei jų koncentracijų kitimą nuo temperatūros vandens garo plazmoje;
- 4. Ištirti organinių medžiagų konversijos procesą vandens garo plazmoje ir nustatyti pagrindinių produktų sintezės dėsningumus. Gautus rezultatus palyginti su skaitiniu metodu.

Darbo mokslinis naujumas

Ištirta sąveika tarp vandens garo, elektros lanko ir PG elektrodų, generuojant žemos temperatūros plazmos srautą atmosferiniame slėgyje; nustatytas šilumos mainų ir srauto tekėjimo dėsningumas PG elektros lanko išlydžio kameroje; sukurtas efektyvus organinių medžiagų plazminės konversijos metodas.

Praktinė darbo reikšmė

Darbe sukaupta informacija yra reikšminga projektuojant atmosferinio slėgio vandens garo plazminius generatorius, kuriuose generuojamas vandens garo plazmos srautas pasižymi visiškai skirtingomis unikaliomis fizikinėmis savybėmis nei naudojant bet kurias kitas plazmą formuojančias dujas. Rezultatai naudingi skaičiuojant ir projektuojant plazmocheminius reaktorius, skirtus įvairios kilmės organinėms medžiagoms neutralizuoti ir konversijai, parenkant reikiamus plazmos generatoriaus darbo parametrus optimaliai proceso eigai užtikrinti, papildomai atsižvelgiant į lyginamąsias energijos sąnaudas.

Ginamieji disertacijos teiginiai

- 1. Keičiant vandens garo PG darbo režimo parametrus, į aplinką ištekančios plazmos srauto vidutinė temperatūra ir greitis atitinkamai didėja iki 3300 K ir 600 m/s.
- 2. Didžiausias šilumos srautas, tenkantis PG elektrodų sienelėms, susidaro anode, kur šilumos kiekis yra perduodamas konvekcija, spinduliavimu ir

laidumu. Šioje elektros lanko išlydžio kameros dalyje srauto tekėjimas – turbulentinis.

- 3. Didėjant vandens garo plazmos srauto temperatūrai iki 3400 K, molekulinio H₂ ir O₂, atominio H ir O bei OH radikalo koncentracija palaipsniui didėja.
- 4. Pagrindiniai reakcijos produktai, susidarę po įvairios kilmės organinių medžiagų konversijos, yra H₂ ir CO dujos.
- 5. Didėjant vandens garo kiekiui, bendrame H₂O/skaidomų medžiagų sraute, sintetinių dujų išeiga ir energijos konversijos efektyvumas didėja, o savitosios energijos sąnaudos mažėja.

Disertacijos struktūra ir apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, trys pagrindiniai skyriai (literatūros apžvalga, eksperimentinės įrangos ir tyrimų metodikos aprašymas, tyrimų rezultatų aptarimas), išvados, naudotų literatūros šaltinių sąrašas ir publikacijų disertacijos tema sąrašas. Disertacijos apimtis 122 puslapiai, tarp jų 79 paveikslai, 9 lentelės ir 148 literatūros šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Šiame skyriuje aprašomi elektrolankinio išlydžio ir plazmos srauto formavimosi ypatumai, atmosferinio slėgio elektros lanko plazmos šaltinių konstrukcijos bei naujausi pasiekimai jų mokslo ir technologijų srityse. Nagrinėjami aktualūs plazminiai procesai, vykstantys įvairiose dujose ir jų mišiniuose, apibendrinamos vandens garo plazmos susidarymo sąlygos ir mechanizmas, aptariamos vandens garo plazmos panaudojimo organinių medžiagų konversijai galimybės.

1.1. Elektros lanko plazmos šaltiniai, jų mokslas ir raida

Elektros lanko plazmos generatorius (plazmotronas, angl. plasma torch) - tai prietaisas, kuriame elektros lanko energija yra paverčiama šilumine energija, vadovaujantis Džaulio dėsniu. Dar vienas plačiai paplitęs plazmos generatoriaus apibrėžimas formuluojamas taip: tai žemos temperatūros, $(3-50) \cdot 10^3$ K, plazminis irenginys, kuriame elektros lanko išlydis panaudojamas kaip šilumos generavimo šaltinis [1, 2]. Pirma karta elektros lanko reiškinį atrado britų chemikas seras Hemfris Deivis (Humphry Davys) 1800 metais. Ir tik po daugiau kaip šimto metu, XX a. pradžioje, elektros lanko technologija buvo pritaikyta pramonėje gaminant azoto rūgšti iš oro. 1930 m. Vokietijoje pirma karta panaudotas elektrolankinis išlydis gaminant acetileną iš gamtinių dujų, o 1950 m. plazmos generatoriai buvo naudojami dujoms kaitinti aerodinaminiuose vamzdžiuose, modeliuojant kosminiu erdvėlaiviu skrydžius esant viršgarsiniams greičiams ir salygoms, jiems iskrendant i Žemės ir kitų planetų atmosfera. 1960 m. plazmos generatoriai pradėti plačiai taikyti ivairiose pramonės šakose: chemijos, metalurgijos, kosmoso ir kt. [3, 4]. Šiuo metu plazminių technologijų taikymo ribos dar labiau išsiplėtė. Technologija sėkmingai taikoma formuojant įvairių tipų dangas (plazminis purškimas) [5, 6], aplinkosaugoje (katalizatoriu gamyba), neutralizuojant ir utilizuojant toksines organines atliekas [7, 8], medicinoje [9, 10], pirolizuojant/dujofikuojant organines atliekas, gaunant kaloringas, vandeniliu praturtintas sintetines dujas [11, 12], vandenilio gamyboje (H₂ riformingas) [13], metalurgijoje, metalams lydyti [14], pjaustyti-virinti [15], ultra-dispersinio keraminio pluošto ir neorganinių miltelių sintezėje [16, 17] ir kt.

Susidomėjimas tyrinėjant ir taikant elektrolankinio išlydžio plazmą kyla dėl šių jos savybių [18]:

- Didelė energijos koncentracija mažame plazmos tūryje;
- Didelis cheminių reakcijų greitis, leidžiantis kurti labai produktyvius plazminius reaktorius;
- Didelis efektyvumas transformuojant elektros energiją į šiluminę;
- Patikimas ir stabilus prietaiso valdymas;
- Galimybė kaitinti praktiškai bet kurias dujas ar jų mišinius (redukcija, oksidacija, inertinės dujos ir mišiniai);
- Paprasta automatika elektros lankui valdyti;
- Nedideli gabaritai ir nedidelis metalo poreikis įrenginiui pagaminti.

Galima teigti, kad šiuo metu žemos temperatūros plazminė technologija yra svarbi industrinė technologija, įgalinanti vykti procesus, kurių neįmanoma

įgyvendinti esant normalioms sąlygoms, o patį plazmos generatorių (plazmotroną) galima traktuoti kaip šiluminį-elektrinį prietaisą.

1.2. Elektrolankinio išlydžio formavimasis ir gautos terminės plazmos savybės

1.2.1. Plazmos klasifikacija

Prieš pradedant analizuoti elektrolankinio išlydžio formavimąsi ir iš jo susidariusios plazmos savybes, pravartu trumpai apžvelgti plazmą kaip medžiagos būseną. Plazma – iš dalies arba visiškai jonizuotos dujos, sudarytos iš teigiamų, neigiamų bei neutralių krūvininkų (jonų, elektronų, neutralių atomų), kurių tankis praktiškai vienodas [19]. Plazma dažnai vadinama ketvirtąja medžiagos būsena. Jos jonizacijos laipsnis gali kisti nuo 100 % (visiškai jonizuota plazma) iki labai žemo, 10^{-4} – 10^{-6} % (silpnai jonizuotos dujos). Be "astronominės" plazmos, t. y. plazmos, esančios visatoje, galima išskirti dvi pagrindines jos rūšis, sukurtas laboratorijoje [20]:

- Žemos temperatūros plazma (≤ 50 000 K),
- Aukštos temperatūros plazma arba termobranduolinės sintezės plazma (angl. *fusion plasma*) (50 000–10⁶ K).

Plazma	Būsena	Pavyzdžiai	
Žemos temperatūros plazma			
Izoterminė plazma (kvazineutrali plazma)	$T_e pprox T_j pprox T_d \le 2 imes 10^4 K$ $n_e \ge 10^{20} m^{-3}$	Lankinio išlydžio, radijo bangų išlydžio, indukuotos srovės išlydžio ir kt.	
Plazma, nesanti terminėje pusiausvyroje (nepusiausvyroji plazma)	$T_e >> T_j \approx T_d = 30010^3 K$ $n_e \approx 10^{10} m^{-3}$	Rusenančio išlydžio, vainikinio išlydžio, dielektrinio barjerinio išlydžio, elektronų pluošto, mikrobangų ir kt.	

1.1 lentelė. Plazmos klasifikacija

Žemos temperatūros plazma skirstoma į plazmą, esančią terminėje pusiausvyroje (pusiausvyroji arba izoterminė plazma), ir plazmą, nesančią terminėje pusiausvyroje (nepusiausvyroji plazma) (1.1 lentelė). Pusiausvyrąją plazmą sudarančių krūvininkų (jonų ir elektronų) temperatūra yra beveik vienoda, o nepusiausvyrojoje plazmoje krūvininkų temperatūros nėra vienodos, t. y. elektronų temperatūra yra daug aukštesnė už sunkiųjų dalelių temperatūrą (jonų, atomų) [21, 22].

Čeredničenko (Чередниченко) ir kt. [23] siūlo klasifikuoti dujų išlydžio plazmą, atsižvelgiant į slėgį – aukštą ir žemą. Aukšto slėgio plazmoje, kurią generuoja lankinis išlydis, (esant darbiniam slėgiui $p > 10^3$ Pa) jonų, elektronų ir neutralių dalelių temperatūros yra panašios (1.1 pav.), t. y. egzistuoja pusiausvyroji plazma. Pusiausvyrojoje plazmoje, esant aukštam slėgiui, vyksta daugybė dalelių susidūrimų, t. y. dalelių laisvasis vidutinis kelias tampa trumpesnis už plazmoje besiformuojančio išlydžio atstumą, o tai lemia efektyvų kinetinės energijos

perdavimą tarp dalelių tamprių susidūrimų metu. Izoterminėje plazmoje elektronų tankis siekia 10¹⁶–10¹⁹ cm⁻³. Žemesnio slėgio atveju, plazmoje esančių elektronų temperatūra tampa aukštesnė nei jonų ir neutralių dalelių, nes, mažėjant slėgiui, dalelių laisvasis vidutinis kelias tarp susidūrimų ilgėja, todėl elektronai yra pakankamai įgreitinami elektrinio lauko. Sunkiųjų dalelių laisvasis vidutinis kelias trumpesnis ir jos, dėl savo didelės masės, nespėja įgyti tokio didelio greičio kaip elektronai, dėl to jų temperatūra esti mažesnė (neefektyvus kinetinės energijos perdavimas). Esant tokioms sąlygoms, elektronų temperatūra siekia dešimtis tūkstančių Kelvinų, o jonų ir neutralių dalelių yra kelių šimtų Kelvinų eilės.



1.1 pav. Elektronų, jonų ir neutralių dalelių temperatūros priklausomumai nuo aplinkos slėgio [24]

Kaip teigia Jurevič (Юревич) ir kt. [25], energijos mainai tarp elektronų ir jonų vyksta esant tampriems ir netampriems susidūrimams. Energija, perduodama tamprių susidūrimų metu (kinetinė energija), yra naudojama dujoms kaitinti. Esant netampriems susidūrimams tarp dalelių, dalis kinetinės energijos virsta potencine ir lemia tolesnį atomų sužadinimą, išlaisvinant elektronus iš branduolių (jonizaciją). Kitaip tariant, netamprių susidūrimų metu elektronai, paliekantys atomą, toliau sąveikauja su kitu atomu arba jonu, o po sąveikos gaunamas naujas elektronas ir t. t. Todėl antrinės jonizacijos metu susidaro elektronų lavina, kuri lemia srovės padidėjimą.

1.2.2. Elektros lanko išlydis ir terminė plazma

Kaip minėta, terminė (izoterminė) plazma apibūdinama lokalia termodinamine pusiausvyra (temperatūre pusiausvyra), t. y. pusiausvyra tarp plazmos komponentų: jonų, elektronų ir neutralių krūvininkų. Taigi, termodinaminėje pusiausvyroje gali būti aplinka, kurioje nėra energijos, impulso ar masės pernašos. Tokioje aplinkoje dalelių greičių pasiskirstymas vyksta pagal Maksvelo lygtis, o energetinių būsenų tikimybė yra aprašoma Bolcmano pasiskirstymu. Zhukov (Жуков) ir Korotejev (Коротеев) [26] teigia, kad termodinamiškai pusiausvyrojoje plazmoje bet kuris procesas (spinduliavimas, disociacija, jonizacija ir t. t.) atsveriamas atvirkštiniu procesu (sugėrimu, rekombinacija ir t. t.), todėl visos tokios plazmos charakteristikos yra apibrėžiamos dviem parametrais: slėgiu ir temperatūra.

Lokalios termodinaminės pusiausvyros sąlygos gali būti taikomos plazmai, kurioje egzistuoja pernešimo reiškiniai tik tuo atveju, jeigu plazmos dalelių laisvasis vidutinis kelio ilgis mažai nukrypsta nuo pusiausvyros padėties. Tuomet plazmą galima laikyti kaip kvazipusiausvyrą vientisą erdvę, o jos sudėtis tam tikrame erdvės taške gali būti aprašoma lokaliomis temperatūros ir slėgio reikšmėmis.

1.2.2.1. Elektrolankinio išlydžio formavimasis

Lankinis išlydis gali formuotis dėl besiliečiančių elektrinių kontaktų, arba tarp kontaktų esančio tarpelio susidariusios kibirkšties, arba staigiai padidėjus srovės stipriui pereinant nuo rusenančio (žėrinčio) išlydžio prie lankinio. 1.2 pav. matyti trys skirtingų išlydžių sritys, su skirtingomis voltamperinėmis charakteristikomis, pereinant nuo vieno išlydžio tipo prie kito.

Pereinant iš rusenančio išlydžio į lankinį (G-I) stipriai sumažėja įtampa priekatodinėje srityje, kartu ir bendras įtampos kritimas. Jeigu įtampos kritimas priekatodinėje srityje rusenančio išlydžio metu siekia 100 V ir daugiau, tai lankinio išlydžio metu įtampos kritimas sudaro 10–15 V. Šis procesas sąlygotas skirtingų elektros pernešimo priekatodinėje dalyje ir elektrinio lauko energijos perdavimo dujoms procesų. Rusenančio išlydžio metu elektronų emisiją lemia katodo bombardavimas jonais, įgreitintais priekatodinėje dalyje veikiančio elektrinio lauko, bei dujų sukelto fotoefekto išlydžio metu. Elektronai, išlėkę iš katodo, priekatodinėje srityje yra įgreitinami iki energijų, reikalingų atomams jonizuoti. Energijos perdavimas elektriniame lauke, kuriame dega lankas, vyksta dėl elektronų susidūrimo [28, 29].

Padidinus išlydžio srovės stiprį, dėl padidėjusio susidūrimų tarp elektronų dažnio, didėja dujų temperatūra prie katodo ir tam tikru laiko momentu dujų jonizacijoje svarbiausiu tampa terminės jonizacijos procesas, kuomet elektronų temperatūra tampa artima jonų ir neutralių dalelių temperatūrai. Dėl šios priežasties atsiranda didelis potencialų skirtumas priekatodinėje srityje ir elektronai įgauna didelę energiją. Elektronų emisija iš katodo lemia pagrindinius autoelektroninės (esant "šaltam" katodui) ir termoelektroninės (esant "karštam" katodui) emisijos procesus. Zhukov ir kt. [18] bei Jasko (Ясько) [30] nurodo, kad autoelektroninė ir termoelektroninė emisija sąlygoja išlydžio tipo pasikeitimą, t. y. rusenantis išlydis virsta lankiniu [18, 30].

Aukšto slėgio lanke elektronų ir sunkiųjų dalelių temperatūros artimos viena kitai kiekviename išlydžio erdvės taške, t. y. sąlygos elektros lanko generuojamoje plazmoje artimos lokaliai termodinaminei pusiausvyrai (kvaziizotermine plazma). Vis dėlto, absoliuti lokali termodinaminė pusiausvyra lankinio išlydžio plazmoje nepasiekiama, kol elektrinio lauko energija nėra perduodama elektronams, o po jų susidūrimo – sunkiosioms dalelėms (jonams, neutraliems atomams). Todėl elektronų ir sunkiųjų dalelių temperatūrų santykį galima apskaičiuoti pagal lygtį [23]:

$$\frac{T_e - T_j}{T_e} = \frac{3\pi}{32} \left(\frac{\lambda_e eE}{\frac{3}{2}kT_e} \right)^2 \frac{m_s}{m_e};$$
(1.1)

čia T_e – elektronų temperatūra, T_j – sunkiųjų dalelių (jonų, atomų) temperatūra, m_e – elektrono masė, m_s – sunkiųjų dalelių masė, $\lambda_e eE$ – elektrono laisvojo lėkio kelyje iš elektrinio lauko gaunama energija, k_B – Bolcmano konstanta, E – elektrinio lauko stipris, λ_e – elektrono laisvojo kelio ilgis.



1.2 pav. Žemos temperatūros dujų išlydžio sričių voltamperinės charakteristikos [27]

Galima pastebėti, kad (1.1) lygtyje elektrinio lauko stiprio didėjimas ir slėgio kritimas trukdys susidaryti pusiausvyrinei plazmai, t. y. laisvasis elektrono lėkio kelio ilgis yra atvirkščiai proporcingas slėgiui, $\lambda_e \approx 1/p$. Todėl prieelektrodinėse srityse, aukšto slėgio lanke, dėl didelės elektrinio lauko įtampos, nėra išpildomos kvaziizotermiškumo sąlygos.

Lankiniame išlydyje bendras elektronų ir jonų skaičius (esant vienkartinei jonizacijai) yra lygus dalelių, gaunamų iš neutralių dalelių, skaičiui. Trumpai tariant, gali egzistuoti procesai, kurie lemia įelektrintų dalelių skaičiaus ženklo pasikeitimą bei koncentracijos padidėjimą, priešingų krūvių dalelių atžvilgiu, atskiruose nedideliuose išlydžio tūriuose. Tokie procesai gali būti: elektronų difuzija, krūvių dalijimasis stipriame elektriniame lauke ir kt. Tačiau jėgos, atsirandančios dėl krūvių dalijimosi, yra tokios didelės, kad praktiškai visada išlydis yra kvazineutralus, t. y. lokalios jonų ir elektronų koncentracijos beveik lygios [31].

Lankinis išlydis gali susidaryti ir aukšto dažnio dėka sukelto trumpalaikio išlydžio tarp katodo ir anodo. Kadangi tai yra savaiminis išlydis, tai krūvininkų atsiradimas ir jų koncentracijos išlaikymas vyksta dėl procesų, sąlygotų pačiame išlydyje. Plazmos generatoriuje, vykstant elektronų emisijai (autoelektroninei ir termoelektroninei) iš katodo, susiformuoja reikiamo tankio srovė, kuri užtikrina energijos pernešimą elektriniame lanke [32].

Lankinis išlydis pasižymi tuo, kad prieelektrodinėse srityse pastebimas staigus, bet nedidelis įtampos padidėjimas, kurį sukelia elektros energijos perdavimo procesai tarp lanko ir elektrodų. Šiose srityse šiluminės pusiausvyros ir lanko plazmos kvazineutralumo sąlygos nėra tenkinamos. Priekatodinėje srityje srovę palaiko elektronai, emituoti iš katodo paviršiaus, ir jonai, ateinantys iš lanko. Prieanodinėje srityje perdavimas vyksta iš elektrinio lanko stulpo link anodo judančių elektronų. Šių sričių ilgis, esant atmosferiniam slėgiui, siekia ~ 10⁻⁶ m [3].

1.2.2.2. Lankinio išlydžio struktūra ir savybės

Vizualiai stebint elektros lanko degimą tarp dviejų elektrodų vandeniu aušinamame cilindriniame plazmos generatoriaus kanale, nustatyta keletas ypatumų. Elektros lankas yra veikiamas daugybės veiksnių: dujų dinaminio srauto, išorinio ir vidinio magnetinio lauko, konstrukcinių elektrolankinės išlydžio kameros elementų, kurie nuolat yra veikiami aukštos lanko įtampos, ir t. t. Todėl reikia suvokti apie platų spektrą procesų, vykstančių degant elektros lankui tarp elektrodų tam, kad būtų galima sukurti didelio naudingumo plazmos generatorius, generuojančius aukštos temperatūros plazmos srautą.

Elektros lanko stulpas yra homogeniškas per visą ašį cilindrinio kanalo, kurį veikia magnetinis laukas (Lorenco jėga), kryptimi, t. y. lankas, dėl jį veikiančio magnetinio lauko, igauna cilindro forma. Prieelektrodinėse srityse magnetinio lauko poveikis yra stipresnis, todėl lankas yra labiau apspaustas, o jo skersmuo prie katodo vra mažesnis už skersmeni prie anodo. Fizikiniai procesai, lemiantys lanko susiaurėjimą prie elektrodų paviršiaus, yra sąlygoti ten esamų elektronų bei elektrinio lanko charakteristiku, tačiau šiu procesu prigimtis nera pakankamai ištirta. Manoma, kad svarbios yra prieelektrodinės srovės, atsirandančios dėl ašinio magnetinio slėgio gradiento lanke. Lanko stulpo suspaudimo prigimtis, esant nedideliam srovės tankiui (iki $\sim 10^4$ A), – šiluminė ir susieta su šiluminės energijos nuvedimu iš centrinės stulpo dalies periferijos link. Lankui degant aušinamame kanale be duju tekėjimo, šilumos nuvedimas tampa pagrindinių molekulinių šilumos laidumo mechanizmu. Laisvai degančiame lanke šilumos nuvedimas atsiranda dėl laisvosios konvekcijos. Esant išilginiam lanko aptekėjimui (judančių dujų kryptis – lygiagretė lanko ašiai), kaip ir skersiniam (dujų judėjimo kryptis – normalė lanko ašiai), šiluma nuvedama priverstinės laminarinės arba turbulentinės konvekcijos būdu. Esant dideliam srovės tankiui, vidinis lanko magnetinis laukas labai padidėja, tai lemia papildomą stulpo suspaudimą – Pinčo efektas [33, 34].

Kalbant apie lanko skersmenį, būtina suprasti, kad jo matmenys nevienareikšmiai. Tai susieta su nepertraukiamais lanko parametrų kitimais per visą jo skersmenį. Pavyzdžiui, elektrai laidaus lanko stulpo skersmenį galima nustatyti kaip skersmenį srities, kuria prateka elektros srovė, mažai besiskirianti nuo pilno srovės tankio išlydyje, kurios reikšmė sąlyginė. Kita vertus, efektyvų elektrai laidų skersmenį galima nustatyti kaip santykį pilno lanko laidumo su jo maksimaliu pralaidumu (ant lanko ašies). Taip pat svarbu skirti šviečiančią lanko skersmens dalį nuo srovei laidžios lanko skersmens dalies, kurios riba nustatyta taške, kuriame lokalus plazmos laidumas sumažėja du kartus, palyginti su maksimalia verte (1.3 pav.) [18].



1.3 pav. Srovei laidžios lanko skersmens dalies (1 kreivė) ir šviečiančios lanko skersmens dalies (2 kreivė) priklausomumas nuo srovės [18]

Čeredničenko (Чередниченко) ir kt. [23] teigia, kad išmatavus lanko elektrinio laidumo skersmenį, galima nustatyti vidutinį srovės tankį lanke. Atsižvelgiant į dujų rūšį ir degimo sąlygas, vidutinis srovės tankis lanko stulpe gali būti $10-10^3$ A/cm², vidutinis srovės tankis katode – 10^3-10^8 A/cm², anode – 10^4-10^5 A/cm².



1.4 pav. Plazmos elektrinio laidžio (1 kreivė) ir temperatūros (2 kreivė) pasiskirstymas elektros lanko stulpo skerspjūvyje [32]

Temperatūros pasiskirstymas elektros lanko stulpo skerspjūvyje yra pavaizduotas 1.4 pav. Centrinėje lanko dalyje temperatūra siekia $(1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4 \text{ K})$. Ji

staigiai krenta link lanko stulpo periferijos pagal parabolės dėsnį, o prie išlydžio kanalo sienelių – pagal logaritminį pasiskirstymo dėsnį. Plazmos elektrinis laidis (σ) yra nustatomas pagal elektrinio lauko įtampos srovės tankį ir keičiasi dar greičiau nei temperatūra. Tai sąlygoja eksponentinis laidžio priklausomumas nuo temperatūros. Kadangi elektrinis laidumas už lanko stulpo ribų yra mažas, todėl didžioji dalis elektros srovės teka pačiu stulpu. Teoriškai elektros lanko stulpo ribos yra nustatomos toje vietoje, kur temperatūra atitinka nulinį laidumą, kaip parodyta 1.4 paveiksle, vertikalios linijos ties $\sigma = 0$.

Potencialo pasiskirstymas išilgai elektrolankinio išlydžio stulpo iš esmės yra tolygus (1.5 pav.), t. y. elektrinio lauko stipris pastovus. Vis dėlto, išorinių parametru itaka (duju dinaminis srautas, magnetinis laukas, išlydžio kameros kanalo sienelės ir t. t.) gali turėti lemiamos reikšmės potencialo pasiskirstymui išilgai lanko stulpo. Prieelektrodinėse srityse, kurių plotis δ_k ir δ_a , atsiranda staigus potencialo šuolis, salvgotas elektrinių pernešimo procesu tarp elektros lanko ir elektrodu. Šiose srityse vra pažeidžiama plazmos terminė pusiausvyra ir kvazineutralumas. Kaip minėta, priekatodinėje srityje elektros srovės pernaša vyksta dėl elektronų, emituotų iš katodo paviršiaus, ir jonų, ateinančių iš plazmos stulpo. Jonizacija prie katodo vyksta dėl potencialų skirtumo (maždaug 15–20 V) igreitintų elektronų. Prie anodo elektros srove perneša elektronai, išlekiantys iš plazmos stulpo ir judantys link anodo. Čia potencialų skirtumas neviršija keleto voltų. Prie katodo esantis potencialo šuolio zonos plotis vra tokios pačios eilės kaip ir elektrono laisvojo kelio ilgis. Prie anodo šios zonos plotis yra šiek tiek didesnis. Nors potencialų skirtumas srityse σ_k ir σ_a yra palyginus mažas, tačiau elektrinio lauko stipris čia yra didelis. Pavyzdžiui, prie katodo esančioje zonoje σ_k jis gali siekti 10⁶–10⁸ V/cm [35].



1.5 pav. Potencialo pasiskirstymas išilgai elektrinio lanko ašies, kur U_k , U_a – potencialų skirtumas prie katodo ir anodo, δ_k ir δ_a – priekatodinės ir prieanodinės srities plotis [3]

Elektrinio lauko stipris lanko stulpe itin priklauso nuo išlydžio kanalo skersmens, srovės, dujų kiekio, jų rūšies bei kitų sąlygų. Yra teigiama, kad

egzistuoja priklausomumas tarp elektrinio lauko įtampos ir medžiagos atominio numerio: jam didėjant, įtampa mažėja. Keičiant lanko degimo sąlygas, galima pasiekti kur kas didesnes įtampas, pavyzdžiui, išlydžio kanale stebint srauto tekėjimo pasikeitimą iš laminarinio į turbulentinį, įtampa gali padidėti nuo 2 iki 10 kartų. Magnetiniame lauke skersai apipučiant elektros lanką dujų srautu galima pasiekti elektrinio lauko stiprį 50–100 V/cm [18].

Viena svarbiausiu charakteristiku. apibūdinančiu elektrini lanka voltamperinė charakteristika (VACh). Jos dėka galima nustatyti maitinimo šaltinio ir plazmotrono parametru pasirinkima. Jeigu lankas dega didelio skersmens kanale. kuomet kanalo sienelių itaka lanko savybėms vra nedidelė, kaip rodo atlikti tyrimai ir skaičiavimai, didejant srovei itampos kritimas lanke mažėja – VACh kreivė yra krentanti. Krentanti VACh kreivės dalis sukelia sunkumu elektrinėje grandinėje suderinti PG su maitinimo šaltiniu. Korotejev (Коротеев) ir kt. [31] nurodo, kad stabiliam PG darbo režimui užtikrinti reikia i elektrine grandine papildomai ivesti balastinę varža. Tačiau balastinė varža sumažina elektrinį plazmos generatoriaus sistemos efektyvumą. Tuo atveju, kuomet kanalo sienelės turi įtakos lanko savybėms, t. y. kanalo sienelėms atiduodama dalis energijos, arba kada, didėjant srovei, kanalo sienelės riboja lanko stulpo skersmens augimą, gali atsirasti kylanti dalis voltamperinėje kreivėje. Kylanti VACh kreivės dalis rodo, kad degantis elektros lankas PG išlydžio kameroje yra stabilesnis, t. y. vyksta mažesnės amplitudės šuntavimas, dėl to ištekėjęs plazmos srautas mažiau pulsuoja. Kokybiškai tai yra pavaizduota 1.6 paveiksle [2, 25].



1.6 pav. Voltamperinės charakteristikos kreivės (1 ir 2) lanko, degančio skirtingo skersmens kanaluose, $(d_2 > d_1)$ [26]

Sąlygų kūrimas lankui degti su kylančiu VACh kreivės pobūdžiu svarbus dėl pastovaus lanko darbo, apsieinant be poreikio į elektrinę grandinę įjungti balastinę varžą, t. y. pasiekti, kad elektrinis naudingumo koeficientas taptų artimas vienetui [18].

1.2.2.3. Sistemos, maitinimo šaltinis-elektros lankas, stabilumas

Esant tam tikroms lanko srovės stiprio ir įtampos kritimo reikšmėms, elektrinio lanko iškrova yra stabilios būsenos pakankamai ilgą laiką. Lanko degimo stabilumas priklauso tiek nuo fizinių sąlygų, tiek nuo maitinimo šaltinio ir kitų grandinėje esančių elementų savybių.

Nusistovėjęs sistemos, maitinimo šaltinis–energijos vartotojas–elektros lankas, režimas nustatomas įtampų ir srovių lygybe:

$$U_l = U_{m\check{s}} = U, \tag{1.2}$$

ir

$$I_l = I_{m\check{s}} = I; \tag{1.3}$$

čia U_l , U_{ms} – atitinkamai lanko ir maitinimo šaltinio įtampa, ir I_l , I_{ms} – atitinkamai lanko ir maitinimo šaltinio srovės stipris.

Išorinė maitinimo šaltinio charakteristika (1.7 pav., (1)) ir statinė elektros lanko charakteristika (2) apibūdina sistemos stabilumą: sistema bus stabili A_1 ir A_0 taškuose, nes juose tenkinamos (1.2) ir (1.3) lygčių sąlygos. Norint nustatyti sistemos stabilumo sąlygas, reikia nagrinėti jos elgseną esant mažiems nukrypimams nuo pusiausvyros padėties. Dinaminė tokios sistemos pusiausvyros lygtis yra [3]:

$$U_{ms}(I) = U_{l}(I) + L_{s}\frac{dI}{dt}; \qquad (1.4)$$

čia L_s – sistemos induktyvumas.



1.7 pav. Elektros lanko charakteristika. 1 – statinė maitinimo šaltinio charakteristikos kreivė,
 2 – statinė elektros lanko charakteristikos kreivė [31]

Tegul laiko momentu t = 0 srovė dėl kažkokių priežasčių (pvz., staigus jonizacijos pokytis) pasikeitė dydžiu ΔI . Laike t > 0 šis nukrypimas pradės kisti. Einamąją srovės reikšmę pažymime *i*. Tuomet grandinės srovė bus lygi I + i ir (1.4) lygtis atrodys taip:

$$U_{m\bar{s}}(I+i) = U_{l}(I+i) + L_{s}\frac{d(I+i)}{dt}.$$
(1.5)

Lygtis, reikšmėms U_{ms} (I) ir U_l (I), mažame kitimų intervale galima laikyti tiesinėmis. Atlikus (1.5) lygties pakeitimus, (1.4) lygties pavidalas atrodys taip:

$$i(\partial U_{ms}/\partial I)_{Is} = i(\partial U_l/\partial I)_{Is} + L_s \, di/dt.$$
(1.6)

Iš (1.6) lygties išreiškus dydį L_s gaunama:

$$L_s = \frac{di}{dt} + iK_{st} = 0; \qquad (1.7)$$

čia $K_{st} = (\partial U_l / \partial l - \partial U_{ms} / \partial l)_{ls}$, – energetinės sistemos stabilumo koeficientas.

Lygtis (1.7) yra tiesinė diferencialinė su pastoviais koeficientais. Jos sprendinys yra:

$$i = \Delta I_0 e^{\left(-\frac{t}{T_s}\right)}; \tag{1.8}$$

čia $T_s = L_s/K_{st}$ – sistemos, maitinimo šaltinis–lankas, laiko pastovioji.

Pagal (1.8) lygtį galima teigti, kad sistemos statinio stabilumo sąlyga yra:

$$T_s > 0$$
, arba $K_{st} = (\partial U_l / \partial I - \partial U_{ms} / \partial I)_{Is} > 0$, (1.9)

nes sistemos induktyvumas L_s visuomet didesnis už nulį.

Tokiu būdu, pagrindinė stabilumo sąlyga gali būti suformuluota taip: sistemos stabilumo koeficientas, kuris lygus lanko ir maitinimo šaltinio statinių charakteristikų lygčių išvestinių skirtumui, darbiniame taške visuomet turi būti teigiamas. Norint patenkinti šią sąlygą, kai maitinimo šaltinio charakteristikos kreivė yra krentanti, jos kritimas turi būti staigesnis už lanko kreivės charakteristikos kritimą, t. y. $(\partial U_{m\bar{s}}/\partial I) > (\partial U_{l}/\partial I)$ [31].

Kai maitinimo šaltinio charakteringa kreivė stabili (1.7 pav., (1)) arba ne taip staigiai krentanti (1.7 pav., (2)), palyginti su lanko charakteristika, sistemai stabilizuoti naudojami papildomi reostatai (balastinė varža). Lanko degimo stabilumas priklauso nuo varžos dydžio. Norint pagerinti PG elektrinės grandinės naudingumą, reikia maitinimo šaltinio su krintančia kreivės charakteristika arba procesą organizuoti taip, kad lanko degimo VACh kreivė būtų kylanti [25, 36].

1.3. Šiluminiai, elektrofizikiniai ir aerodinaminiai procesai, vykstantys plazmos generatoriuje

Iki šiol šilumos ir masės mainų, dujų dinamikos bei įvairių kitų fizikinių reiškinių tyrimai dažniausiai buvo atliekami ne pačioje PG elektros lanko išlydžio kameroje, o turbulentiškai tekant aukštos temperatūros dviatomėms dujoms (orui arba azotui) įvairios geometrijos kanaluose: stabilizuotoje ir pradinėje vamzdžio dalyse, žiediniuose kanaluose bei sudėtinguose rėtinių ir stačiakampių strypų pluoštuose. Nustatyti tekėjimo ir aukštos temperatūros šilumos mainų ypatumai tekant dujoms pradinėje žiedinio kanalo dalyje (x/d < 15), pradinėje vamzdžio dalyje

(x/d < 1) ir esant trikdžiams pasienio sluoksnyje, taip pat pasienio sluoksnio atitrūkimo bei prisijungimo zonose. Gauti įvairūs priklausomumai plačiai pritaikomi praktikoje. Dujoms (orui arba azotui) kaitinti iki 1000-5000 K buvo naudojamas 300 kW galios nuolatinės srovės linijinis PG, o vietinių šilumos mainų tyrimai vamzdžiuose buvo atlikti esant ivairiems ju vidiniams skersmenims d = 0.01-0.021 m, santykiniai ilgiai x/d = 12-45, sienelės temperatūrai $T_w = 300-400$ ir 600-1500 K. Visus šiuos tvrimus apibendrino ir susistemino Ambrazevičius ir Valatkevičius [37]. Snapkauskienė ir kt. [38] tyrinėjo konvekcinius ir suminius šilumos mainus tarp srauto ir dangu sintezei skirto nuolatinės srovės linijinio sekcijinio fiksuoto lanko ilgio plazmos generatoriaus sieneliu, keičiant kaitinamo oro kiekius, ipūtimo vieta bei intensyvuma. Darbe tiriamu plazmotronu galia 30–75 kW, srovės stripris 175–245 A, kaitinamu duju kiekis (2.5–8.5) 10⁻³ kg/s, Reinoldso skaičius 4000–13000. Atlikus tyrimus nustatyti elektros lauko stiprio kitimas kanale bei lanko spinduliavimo šilumos nuostoliai. Gauta, kad šilumos mainai intensyviausi anode dėl lanko dėmės buvimo ir konvekcijos ir sudaro 75 % bendrų šilumos nuostolių. Taip pat konvekciniu šilumos mainų intensyvumas PG tiesiog proporcingas elektros lauko ir tekančios srovės stipriui. Darbe, pagal panašumo teorija, pateikti apibendrinti šilumos nuostoliai plazmotrone bei šilumos mainai anode, katode ir tarpinėse sekcijose. Gauti unikalūs kriteriniai priklausomumai. Tačiau autoriai išsamiau neištyrė šilumos srauto tankio (q) ir šilumos atidavimo koeficiento (α) i atskiras PG išlydžio kameros dalis, nenustatė Nu ir Pr kriterijų. Tai būtų leidę aprašyti konvekcinius šilumos mainus tarp lanko, kaitinamų dujų srauto ir išlydžio kameros sienelių bei nustatyti srauto tekėjimo pobūdį ir palyginti su klasikiniu šilumos mainų atveju, tekant aukštos temperatūros dujų srautui cilindriniame kanale.

1.3.1. Dujų srauto dinamika ir elektros lanko struktūra cilindriniame plazmos generatoriaus kanale

PG lanko degimo metu vyksta sudėtingi dujų dinamikos, šilumos ir masės mainų procesai bei įvairūs fizikiniai-cheminiai reiškiniai. Nepriklausomai nuo plazmotronų konstrukcijos ypatumų skiriami trijų tipų fizikiniai procesai, vykstantys prieelektrodinėse srityse, elektrodų paviršiuje ir lanko stulpe [39].

Realiomis degimo sąlygomis lankinį išlydį plazmotronuose veikia daugybė faktorių: dujų srauto tekėjimas, išorinis bei vidinis magnetinis laukas, elektrinio lauko pasiskirstymas, šilumos mainai, procesai, vykstantys prie kanalo sienelių, ir t.t. Šilumos mainų mechanizmas plazmos generatoriaus cilindriniame kanale labai sudėtingas. Krušinskaitė ir kt. [40] teigia, kad dėl mišraus lanko aptekėjimo šilumos mainai gerokai intensyvesni nei šilumos mainai išilgai aptekant lanką, nes:

- Tangentiškai įpučiant dujas į plazmotrono reakcinę kamerą lankas yra "sukamas", todėl tampa spiralės formos. Dėl šios priežasties jis pailgėja, o jo išorinio paviršiaus plotas tame pačiame kanalo ilgyje padidėja;
- Elektros lankas yra deformuojamas skersinio aptekėjimo, dėl to padidėja turbulentiškumo laipsnis, suintensyvėja srauto turbulentinis maišymasis ir konvekciniai šilumos mainai.

Zhukov (Жуков) [26], Solonenko [39], Dobrovin (Дубровин) [41], Anshakov (Аньшаков) [42] kaip pavyzdi pateikia bendra duju srauto dinamikos kitima cilindriniame linijinio plazmos generatoriaus kanale saveikaujant srautui ir atsižvelgiant i elektros lanko ir elektrinio lauko stiprio (E) bei šilumos srauto (O)pasiskirstymą išilgai iškrovos kanalo (1.8 pav.). Pradinės srauto tekėjimo srities kanalo ilgis AB priklauso nuo lanko šiluminio (3) ir hidrodinaminio dujų pasienio sluoksnio (1), susidarančio prie cilindrinio kanalo sienelės. Laikykime, kad temperatūros gradientas sluoksnyje prie sienelės yra artimas 0, o dujų srautas, aptekantis kanalo sienele, neturi itakos lankui ir jo šiluminiam sluoksniui. Lanke vyrauja laminarinis srauto tekėjimas. Pradinėje zonoje, saveikaujant sienelei ir lanko šiluminiam pasienio sluoksniui, prasideda šilumos mainai tarp lanko ir sienelės. Šioje dalvje lanko stulpas beveik vienalvtis ir stabilus tiek laike, tiek erdvėje. Duju srauto tekėjimo dalyje BC vyksta lanko šiluminio sluoksnio irimas, t. y. dėl augančio pasienio sluoksnio storio prie kanalo sienelės atsiranda saveika su lanko stulpo šiluminiu sluoksniu. Dalyje CD lankas pradeda chaotiškai švytuoti dėl saveikos su turbulentiškai tekančiu įkaitusių dujų srautu. Švytuojant, jis gali įgauti įvairų pavidala ir suirti į atskiras dalis, kaip pavaizduota 1.8 pav., a. Veikiant dujų srauto turbulentinėms greičio pulsacijoms, \hat{CD} zonos gale baigia formuotis turbulentinis srauto tekėjimas, kuris vyraus DE srityje ir tesis išilgai kanalo ašies iki pat plazmos srauto ištekėjimo angos. Kanalo srities ilgis BCD vadinamas pereinamojo tekėjimo sritimi.



1.8 pav. Elektros lanke vykstantys procesai. a – Lanko ir dujų srauto struktūra, (-) katodas,
(+) anodas, 1 – turbulentinis pasienio sluoksnis, 2 – elektros lankas, 3 – lanko šiluminis sluoksnis, AB – pradinė tekėjimo sritis, BCD – pereinamojo tekėjimo sritis, DE – turbulentinio tekėjimo sritis, G – dujų srauto įvedimas. b – elektrinio lauko stiprio (E) ir šilumos srauto (Q) pasiskirstymas išilgai kanalo [23]

Elektrinio lauko stiprio kitimą cilindriniame plazmotrono kanale galima suskirstyti į tris būdingas sritis (1.8 pav., *b*). *AB* srityje elektrinio lauko stipris išilgai kanalo išlieka pastovus, nes lanko stulpe nevyksta pulsacijų dėl laminarinio srauto tekėjimo. Šios srities ilgį galima įvertinti pagal literatūroje [23, 32] pateiktas lygtis.

Šilumos srautas (Q) pradinėje zonoje išlieka pastovus, jis yra sąlygotas lanko ir įkaitusių dujų spinduliavimo (Q_s).

Pereinamojoje zonoje *BCD* elektrinio lauko stipris monotoniškai didėja dujų srauto tekėjimo kryptimi. Elektrinio lauko stiprio didėjimas yra susijęs su suintensyvėjusiu šilumos srauto tekėjimu nuo lanko link kaitinamų dujų srauto bei lanko pailgėjimu dėl jo sudėtingos konfigūracijos, susidariusios šuntavimo metu. Šios srities gale *E* pasiekia savo didžiausią vertę. Pereinamojo tekėjimo srities *B* pradžioje šilumos srautas į sieneles nuolat didėja išilgai cilindrinio kanalo ašies. Šioje zonoje šilumos perdavimas plazmotrono kanalo sienelėms yra sąlygotas ne tik spinduliavimu, bet ir vis intensyvėjančia konvekcija.

Trečiojoje sritvje, t. v. turbulentinio srauto zonoje, elektrinio lauko stipris tampa pastovus išilgai duju srauto tekėjimo, tačiau yra keleta kartu didesnis nei AB srityje. DE srityje E igyja didžiausią vertę, lygią pereinamojo tekėjimo srities pabaigoje D igytai elektrinio lauko stiprio vertei, jei neipučiamas papildomas duju srautas. Elektrinio lauko stipriui lemiamos įtakos turi kanalo skersmuo, dujų slėgis, ju rūšis, srovės stipris ir kt. DE dalvie konvekcinis šilumos srautas plazmotrono kanalo sienelėms turi lemiamos reikšmės. Šiluma gali būti perduota ir laidumu, kai elektros lanko dėmė sąveikauja su anodo sienelės paviršiumi. Tačiau šilumos atidavimas laidumu neturi didelės itakos vertinant sumini šilumos srauta, tenkanti elektrodų sienelėms, kadangi lanko dėmės paviršiaus plotas yra labai mažas, palyginti su visu elektrodu, gaunančiu šiluma kovekcija ir spinduliavimu, paviršiumi. Todėl dažnai galima nepaisyti suteikto šilumos srauto, perduodamo laidumu, nors ir lanko generuojamas šilumos srauto tankis siekia 100 kW/cm². Vis dėlto, kaip teigia Zhukov ir Zasypkin [18], skaičiuojant šilumos nuostolius anode, būtina atsižvelgti į lanko dėmės perduodamą šilumos srautą, kuris gali sudaryti iki 20 % bendro šilumos srauto, tenkančio anodo sienelei.

Realiomis sąlygomis dujų srautas plazmotrone beveik visada turbulentinis, todėl lankas nuo pat pradžių pradeda chaotiškai pulsuoti. Dėl šios priežasties elektros lanko stulpas gali priartėti prie elektrodo kanalo sienelės ir "prikibti". Esant ilgesniam momentiniam (1-2 s) lanko dėmės prikibimui prie metalinės elektrodo sienelės (dažniausiai varinės), ji gali sudegti. Norint išvengti šio nepageidaujamo proceso, buvo sukurta nemažai metodų, padedančių stabilizuoti elektros lanką išlydžio kameros viduje. Vienas paprasčiausių ir efektyviausių – dujų dinaminė lanko stabilizacija. Duju srautas i plazmotrono kanala tiekiamas per izoliacinio žiedo kiaurymes, nukreiptas tangentiškai (1.15 a, G), taip, kad dujos įgautų tangentinį greiti, todėl dėl sukamojo srauto atsiranda slėgio gradientas, nukreiptas į kanalo sieneles. Kol dujų tankis lanko stulpe bus gerokai (30-50 kartų) mažesnis nei kaitinamų (aptekančiųjų) dujų, lanką sukamojo srauto lauke veiks Archimedo jėga, nukreipta i centrinę kanalo zoną. Šioje zonoje nera dujų sluoksnių tarpusavio judėjimo, todėl susilpnėja turbulentinis srauto tekėjimas. Stabilizuotas sukamasis dujų srauto judėjimas vyks tol, kol turbulentinis pasienio sluoksnis prasiskverbs iki ašinės cilindrinio kanalo zonos. Toje zonoje lankas vėl pateks į chaotiškas turbulentines pulsacijas. Pakankamam lanko sukimui užtikrinti elektrolankinio išlydžio kameroje taip pat naudojamas išorinis magnetinis laukas, arba kombinuota dujų sūkurinė-magnetinė lauko stabilizacija. Kita svarbi sąlyga yra pakankamas elektrodo aušinimas (dažniausiai vandeniu). Zhukov (Жуков) [26] nustatė, kad prastas aušinimas lemia spartesnę elektrodo eroziją, dėl ilgesnės momentinės lanko dėmės sąveikos su sienelės paviršiumi, didesnius šilumos nuostolius, lemiančius plazmos generatorias naudingo veiksmo koeficiento sumažėjimą.

1.3.2. Lanko sąveika su elektrodo sienele (šuntavimas)

Dažniausias charakteringas elektrofizikinis procesas, vykstantis linijinio plazmos generatoriaus elektrolankinio išlydžio kameroje, yra elektros lanko iškrova į anodo sienelę. Dažnai šis reiškinys vadinamas lanko šuntavimu. Šuntavimas – elektros iškrova tarp lanko stulpo ir elektrodo (anodo) kameros sienelės, t. y. lankas šokinėja prisikabindamas skirtingose anodo vietose. Solonenko [39], Dautov [44] (Даутов) ir kt. nurodo, kad šis procesas lemia lanko ilgį ir įtampos kritimą jame, anodo paviršiaus eroziją bei plazmotrono voltamperinės charakteristikos kreivės kritimą (1.9 pav.). Eksperimentiniai tyrimai šuntavimo reiškiniui tirti atlikti naudojant 30 kW (I = 85 A, U = 350 V, $G(\text{oras}) = 6 \cdot 10^{-3}$ kg/s) PG, kai jo iškrovos kameros skersmuo d = 0,01 m. Autoriai nurodo, kad šuntavimo reiškinys būdingas ir PG, stabilizuotiems dinamine vandens srove, ir lankui jundant siauruose plyšiuose.



1.9 pav. Lanko šuntavimo schema linijiniame plazmos generatoriuje. 1 – elektros lankas;
 2 – didelės amplitudės šuntavimas;
 3, 4 – mažos amplitudės šuntavimas;
 A, B – elektrodo erozijos zona;
 C – lanko dėmė [26]

Elektros iškrovos šuntavimo reiškinys gali būti didelės (iškrova vyksta tarp lanko stulpo ir anodo sienelės) ir mažos (iškrova vyksta tarp atskirų lanko dalių) amplitudės [43]. Vykstant didelės amplitudės šuntavimui, kartu kinta lanko ilgis ir dujų srauto parametrai, padidėja nestabilumas bei atsiranda pulsacijos. Į reakcinę išlydžio kamerą įvestos dujos apteka lanką, pakyla jų temperatūra, dėl to didėja lanko šiluminio sluoksnio storis dujų tekėjimo kryptimi. Intensyviai aušinant anodą, lankas negali "prikibti" prie jo sienelės, todėl tarp sienelės ir lanko visuomet yra elektros srovei nelaidžių dujų sluoksnis, kuriam suirus, dėl turbulentinio srauto tėkmės, vyksta šuntavimo procesai, nulemiantys lanko ilgį. Mažos amplitudės šuntavimo atveju, kai elektros iškrova susidaro tarp atskirų lanko dalių, arba tarp lanko kilpos ir elektrodo paviršiaus, vyksta elektrodo erozija [38, 40]. 1.10 pav. pavaizduotas varinio elektrodo-anodo paviršius dėl lanko šuntavimo sukeltos erozijos.



1.10 pav. Anodo paviršiaus kontūras po šuntavimo sukeltos erozijos [45]

Kokybiškai didelės amplitudės elektros lanko šuntavimas vienkameriniame plazmos generatoriuje (1.11 pav.) išsamiai aprašomas [46–49].



1.11 pav. Elektros iškrova tarp lanko stulpo ir anodo sienelės [45]

Tegul laiko momentu t_1 lankas yra *ABC* padėtyje. Veikiama hidrodinaminių ir elektrodinaminių jėgų, lanko dalis *AB* dreifuoja plazmos srauto kryptimi, dėl to lankas ilgėja ir stebimas įtampos kritimo persiskirstymas, kurį galima įvertinti lygtimi:

$$U = \Delta U_{e} + \int_{0}^{l(t)} E(l) dl; \qquad (1.10)$$

čia U – įtampos kritimas, ΔU_e – suminis įtampos kritimas prieelektrodinėse srityse, E(l) – elektrinio lauko stipris, l(t) – lanko ilgis tam tikru nustatytu laiko momentu t.

Supaprastintai šuntavimo reiškinys aiškinamas esant E(l) = const, t. y. įtampos pasiskirstymas per visą lanko ilgį yra pastovus. Žinoma, kad lankiniame išlydyje l(t)

 $\Delta U_e \ll \int_{0}^{U} E(l) dl$. Paprastumo dėlei priimama, kad anodo elektrodo gale įtampos

potencialas yra lygus nuliui, o katodo viršūnė (C) – atskaitos taškas z koordinatės kryptimi. Tuomet lanko potencialo pasiskirstymą išilgai z ašies, laiko momentu t_1 , atitinka 1 kreivė (1.11 pav.). Pramušimui reikalinga įtampa U^* išilgai z ašies keičiasi pagal kreivės 3 pobūdį. Dėl padidėjusios vidutinės srauto temperatūros pramušimo įtampa mažės srauto judėjimo kryptimi. Potencialų skirtumas tarp laisvai pasirinkto taško M koordinačių ašyje z ir elektrodo paviršiaus įvertinamas pagal lygtį:

$$\Delta U(z) = U(t) - Ez. \tag{1.11}$$

Potencialų skirtumas tarp lanko ir elektrodo sienelės kai kuriuose kanalo ruožuose gali sukelti įtampos pramušimą. Tai atsitinka tik tuo atveju, jeigu lanko ir sienelės potencialų skirtumas lygus arba didesnis už pramušimo įtampą U^* :

$$\Delta U(z) \ge U^*. \tag{1.12}$$

Laiko momentu t_1 ši sąlyga nėra tenkinama nei viename kanalo ruože, tačiau laiko momentu t_2 lankas pasislenka į A'B'C padėtį, ir įtampos kritimo kreivė 2 susiliečia su kreive 3 taške K. Šiuo atveju kanalo ruože DE jau tenkinama (1.12) lygties sąlyga, todėl lankas peršoka į naują padėtį, t. y. vyksta elektros iškrova tarp lanko stulpo ir anodo sienelės. Šis reiškinys kartojasi viso lanko degimo metu, todėl lanko šokinėjimas (šuntavimas) sukelia ištekančio plazmos srauto temperatūros ir greičio pulsacijas. Naudojamų dujų rūšis, srovės stipris ir slėgis lems skirtingą lanko ilgį.

1.3.3. Cilindrinio laiptuoto anodo aerodinamika

Įvairaus tipo plazmos generatoriuose elektros lankui stabilizuoti išilgai ašies yra naudojamas dinaminis dujų srautas, o vidutinis lanko ilgis išlydžio kameroje dažnai išlaikomas pastovus, t. y. fiksuotas. Tai leidžia sumažinti lanko pulsacijas, įtampos kritimą, elektrodų eroziją, staigų PG voltamperinės charakteristikos kreivės kitimą iš dalies kontroliuojant lanko šuntavimą išlydžio kameroje. Kaip minėta, vidutiniam lanko ilgiui fiksuoti anodinėje plazmotrono dalyje gali būti naudojamas išorinio įrenginio sukurtas magnetinis laukas, tačiau, daugeliu atvejų, yra įrengiamas cilindrinis laiptuotas elektrodas. Aiškinantis fizikines priežastis, lemiančias pastovų lanko šuntavimo reiškinį nedidelėje PG išlydžio kameros erdvės dalyje, pirmiausia būtina atsižvelgti į hidrodinamines dujų srauto tekėjimo atotrūkis ir susidaro "stovinti" zona. Ši sritis yra turbulentiškumo šaltinis, lemiantis turbulentinių pulsacijų laipsnio padidėjimą, kartu temperatūros, koncentracijos, greičio ir kitų parametrų nusistovėjimą skerspjūvyje. Pagrindinio srauto ir atotrūkio zonos sąveikos mechanizmas, srauto tekėjimo ypatumai atotrūkio zonoje, šilumos atidavimo koeficiento pasiskirstymas ant kanalo sienelės už laipto, nusakantis šilumos nuostolius, yra aprašomi [50–52].

Atlikti plokščiųjų ir ašiai simetriškų tiesiaeigių tekėjimų tyrimai parodo, kad už laipto susidaro atitrūkimo, recirkuliacinė ir prisijungimo zona (1.12 pav.), kurioje galima išskirti tris būdingas sritis: dvi stacionarias sūkurines sritis *I* ir *II*, ir vieną nestacionarią *III*. Dujos iš pagrindinio srauto į ertmę už laipto daugiausia patenka per išorinio sluoksnio sritį *III*, o ją palieka per stacionarią sūkurinę sritį *I*, apytikriai tokio paties masinio srauto, kaip ir įtekėjime. Ši sritis ribojasi su pagrindiniu "išoriniu" srautu, o išilgai jos ir vyksta pagrindinis turbulentinis tekėjimas. Turbulentinės pulsacijos yra pernešamos išilgai srauto, ištekančio iš ertmės, tekėjimo linijų, palaipsniui silpsta ir difunduoja į skirtingas puses. Tokiu būdu, sraute tarp gretimų srovių, esančių už laipto, susidaro skersinė judėjimo ir šilumos pernaša. Ertmės susilietimo taškas *A* (koordinatė Z_A) nėra stabilus dėl srauto pulsacijų. Jo svyravimo ilgis yra lygus ±0,5 stulpo aukščiui. Zhukov (Жуков) ir kt. [26] atlikti tyrimai parodė, kad ertmės pasienio sluoksnio sritis yra nepastovi ir pasižymi dideliais skersiniais svyravimais, o prieš atotrūkio zoną, mažesnio skersmens kanale, susidaro storesnis pasienio sluoksnis.



1.12 pav. Tekančių dujų srauto aerodinamika už cilindrinio elektrodo laipto. d_1 , d_2 , d_3 – kanalo skersmuo; Δh – laipto aukštis [26]

Tyrimai parodė, kad už laipto vyrauja stiprus turbulentinis tekėjimas ir ašiai simetriška atotrūkio zona. Todėl jeigu dujų srauto greitis ertmėje yra pakankamai mažas, tai sąveikos itempio jėgos ant sienelės yra nykstamai mažos, palyginti su turbulentiniais įtempiais, susidarančiais ant atotrūkio zonos sienelės. Dėl šios priežasties srautu, veikiamu molekulinės klampos, tekėjimo galima nepaisyti esant pakankamai didelėms Reinoldso reikšmėms. Susidaręs tiesiaeigis tekėjimas prie kanalo laipto esant mažiems srauto greičiams tampa automodelinis pagal Reinoldso bedimensinės suvidurkinto srauto tėkmės charakteristikos skaičiu. t. V. nebepriklauso nuo jo. Zhukov ir kt. [18], apibendrinę kitų mokslininkų atliktus tyrimus teigia, kad, jeigu srautas už kanalo laipto yra visiškai turbulentinis, tai plačiame Reinoldso intervale ir pradiniame turbulencijos intensyvumo taške nepasireiškia jokia šių parametrų įtaka srauto tekėjimui ir santykinei atotrūkio zonos ilgiui; išsiplėtusio kanalo zonos ilgio santykis su laipto aukščiu $(Z_A/\Delta h)$ tiesiogiai priklauso vienas nuo kito; slėgio gradiento kitimas dėl srauto atitrūkimu prisijungimo zonoje nevertintas; atlikti eksperimentiniai tyrimai neleidžia daryti vienareikšmių išvadų dėl atitrūkstančio pasienio sluoksnio storio itakos.

1.4. Plazmos generatorių klasifikacija

Nors elektros lankas yra tyrinėjamas jau daugiau kaip du amžius, o pirmieji elektrolankiniai dujų kaitintuvai pasirodė dar XX a. pradžioje, tačiau ilgą laiką jie nebuvo plačiai naudojami. Pagrindinės priežastys, lėmusios ribotą plazmos generatorių pritaikymą, buvo: trumpas prietaiso ilgaamžiškumas, prastas darbinių parametrų pasirinkimas, nepatikimumas, elektrinių maitinimo šaltinių stoka ir kt. Šiuo metu dauguma minėtų problemų yra išspręstos, o plazmos generatoriai (kintamos arba nuolatinės srovės) yra plačiai naudojami įvairiose pramonės srityse.

Atsižvelgiant į technologinius poreikius yra sukurta nemažai plazmos generatorių tipų, skirtų įvairiems tikslams. PG galia kinta nuo kelių šimtų vatų iki tūkstančių kilovatų. Jie yra naudojami dujoms kaitinti aerodinaminiuose vamzdžiuose ir cheminiuose reaktoriuose, lydant ir pjaustant medžiagas, aukštai temperatūrai atsparioms dangoms gaminti, tiesioginiam metalų išgavimui iš rūdos, aukštakrosnėse lydant metalus, spektroskopinėje dujų analizėje, mažos traukos kosminių erdvėlaivių variklių gamyboje, kietoms uolienoms gręžti ir t. t. [2, 35].

Platus PG pritaikymas mokslo bei pramonės srityse lėmė jų didelę įvairovę, atsižvelgiant į konstrukcinius ir lanko stabilizavimo aspektus. Tendero ir kt. [53] nurodo, kad plazma gali būti generuojama įvairiais būdais: aukšto dažnio radijo bangomis (1–100 MHz), mikrobangomis (300 MHz – 10 GHz), lazerio pagalba, nuolatinės (DC) bei kintamos (AC) elektros srovės pagalba ir kt. Nepaisant tokios elektrolankinių dujų kaitintuvų gausos, toliau bus aprašomi tik labiausiai paplitę ir paprasčiausios konstrukcijos nuolatinės srovės plazmotronai, kurie naudoti ir darbe.



1.13 pav. Nuolatinės srovės plazmos generatorių klasifikacija [25]

Nuolatinės srovės (DC) PG galima išskirti į dvi dideles grupes, kuriuose elektros lankas yra apipučiamas (apiplaunamas) išilginiu arba skersiniu dujų dinaminiu srautu (1.13 pav.). O jeigu atmesime keletą koaksialinio ir kintamos srovės tipo PG, turėsime plačiausiai naudojamus keturių skirtingų rūšių linijinius PG, kurie pagal erdvinio krūvio stabilizavimą kanale, skirstomi į šiuos pogrupius: plazmotronai su sienelės, dujų srauto, elektrodų ir magnetinio lauko stabilizacija.

Pagal elektrodų erozijos greitį, zonoje, kur formuojasi atraminės katodinės lanko dėmės, galima skirti plazmotronus su nejudančia atramine lanko dėme, esančia ant "karšto" katodo, ir plazmotronus su judančia lanko dėme, kuomet prieelektrodinė (tiksliau anodinė) lanko ilgio dalis kinta atsižvelgiant į aerodinaminių ir elektrodinaminių jėgų veikimą [35, 36].

Linijiniuose nuolatinės srovės plazmos generatoriuose elektrodai (cilindro, ritinio formos) yra išdėstyti vienoje linijoje išilgai dujų srauto tekėjimo ašies. Supaprastinta tokio įrenginio schema pateikta 1.14 pav.



1.14 pav. Linijinio vienkamerinio plazmos generatoriaus schema. 1 – katodas, 2 – anodas, 3 – izoliacinė dalis (kartu naudojama dujoms įpūsti G), 4 – elektros lankas, G – dujų srautas, patenkantis į elektros lanką, G_2 – dujų srautas, tekantis tarp lanko ir plazmotrono sienelių [18]

Supratus fundamentalius fizikinius procesus, vykstančius linijiniame nuolatinės srovės PG elektrolankinio išlydžio kameroje, juos galima suskirstyti į atskiras grupes, atsižvelgiant į elektros lanko sąveiką su jį aptekančiu dujų srautu ir lemiančiu jo ilgį. Taigi, pagal elektros lanko ilgį, nusistovintį plazmotrono išlydžio kameroje, yra klasifikuojami visi skirtingų konstrukcijų linijiniai nuolatinės srovės PG [26, 54]. Juos galima suskirstyti į tris pagrindines grupes:

- PG su savaime nusistovinčiu vidutiniu lanko ilgiu (1);
- PG su fiksuotu lanko ilgiu, trumpesniu už savaime nusistovinčio lanko ilgi (2);
- PG su fiksuotu lanko ilgiu, ilgesniu už savaime nusistovinčio lanko ilgi (3).

Vaizdžiai šis skirstymas pavaizduotas 1.15 pav. Palyginti taip pat pateiktos trijų skirtingų PG tipų elektros lanko voltamperinės charakteristikos.

Toliau aprašomi plazmos generatoriai su fiksuotu lanko ilgiu, trumpesniu už savaime nusistovintį lanko ilgi, nes jie yra patikimesni, nepasižymi trūkumais, kurie būdingi plazmos generatoriams su savaime nusistovinčiu elektros lanko ilgiu. Be to, šiam tipui priskiriami plazmotronai, stabilizuoti vandens garo dinamine srove. Vidutinis lanko ilgis L_a priklauso nuo srovės stiprio, elektrodų poliariškumo, dujų rūšies ir srauto, kanalo skersmens ir slėgio jame. Tokiu būdu, fiksuoto lanko ilgio

plazmotronuose, t. y. kai lanko ilgis yra pastovus plačiame srovės stiprio intervale, anksčiau išvardyti parametrai taip pat pastovūs, lanko ilgis kanale, kurio skersmuo d_2 , visada mažesnis už savaime nusistovintį lanko ilgį. Tai lemia aerodinaminės savybės, atsirandančios už laiptuoto elektrodo. Lanko voltamperinės kreivės charakteristika dažniausiai yra parabolės formos (1.15 pav. kreivė 2) [18].



1.15 pav. Linijinių plazmos generatorių klasifikacija. L_a – vidutinis lanko ilgis, d,d_2 – kanalo skersmuo, N – galia [32], 1 – PG su savaime nusistovinčiu vidutiniu lanko ilgiu, 2 – PG su fiksuotu lanko ilgiu, trumpesniu už savaime nusistovintį lanko ilgį, 3 – PG su fiksuotu lanko ilgiu, ilgesniu už savaime nusistovintį lanko ilgį

Vandens garo plazmos generatorių spektras gana platus. Atsižvelgiant į elektros lanko stabilizavimo metodą – vandeniu arba vandens garu – yra skiriamos trys pagrindinės vandens PG grupės (1.16 pav.). Pagal bendrą PG klasifikaciją, aprašytą [26], vandens garo plazmotronai priskiriami prie PG su fiksuotu elektros lanko ilgiu, trumpesniu už savaime nusistovintį lanko ilgį. Zhukov ir kt. [18] pateikia įvairaus galingumo (P = 10-500 kW, I = 250-800 A, $\eta = 50-75$ %) vandens garo plazmos generatorių VACh. Eksperimentiškai nustatyta, kad kintant vandens garo srautui (5–30)·10⁻³ kg/s, jų VACh kreivės yra krintančios arba parabolės formos.

Projektuojant plazmos generatorius su sūkurine vandens garo srovės elektros lanko stabilizacija, pirmiausiai iškyla sunkumų dėl paties vandens garo, iš kurio gaunamas plazmos srautas, fizikinių savybių. Didžiausia problema yra vandens garų kondensacija ant PG elektrolankinio išlydžio kameros sienelių. Po kondensacijos susidarę vandens lašeliai sukelia nepageidaujamą priešlaikinę elektros lanko iškrovą į sienelę, t. y. didėlės amplitudės "lankas-sienelė" šuntavimą. Tai lemia lanko įtampos ir srovės svyravimus, bendrą lanko galios sumažėjimą, padidėjusį elektrodų erozijos greitį, sumažėjusį plazmotrono naudingumo koeficientą ir t. t. Siekiant išvengti vandens garo kondensacijos ant elektrodų sienelių, būtina padidinti pradinės lankinio išlydžio kameros kanalo paviršiaus temperatūrą. Vienas būdų yra sumažinti šilumos atidavimą tarp kameros sienelės ir ją aušinančio skysčio, t. y. padidinti šiluminę kanalo sienelės varžą pradiniu atstumu nuo vandens garo įvedimo.



1.16 pav. Vandens garo plazmos generatorių klasifikacija [55]

Stabiliam vandens garo plazmos generatorių darbui užtikrinti būtinos sąlygos [56–58]:

- Vandens garas turi būti sausas ir perkaitintas;
- Tiekiamo į plazmotroną vandens garo pulsacijos elektrolankinio išlydžio kameros įtekėjime neturi viršyti 5 %;
- Išlydžio kameros elektrodų sienelių temperatūra turi būti didesnė už tiekiamo vandens garo temperatūrą.

Dėl vandens garų kondensacijos, esant normalioms sąlygoms ir išlydžio kameros elektrodų sienelės temperatūrai, aukštesnei už tiekiamo garo temperatūra, pasireiškia didelės amplitudės "lankas–sienelė" šuntavimo reiškinys (periodinė iškrova į PG sienelę). Jis gerokai intensyvesnis nei plazmotronui dirbant su kitais dujų mišiniais. Todėl stabiliam vandens garo plazmotrono darbui užtikrinti gali būti naudojama dar viena papildoma sąlyga, t. y. įrengtas konfuzoriaus tipo siaurėjantis išlydžio kameros kanalas, einantis išilgai srauto tekėjimo ašies.



1.17 pav. Konfuzoriaus tipo kanalas

Konfuzoriaus tipo kanalo forma (1.17 pav.) padeda išlaikyti ašinę lanko stabilizaciją, kuomet dėl atitrūkusio ir išsiplėtusio šiluminio pasienio sluoksnio, judančio išcentriniame sūkuriniame lauke ir veikiamo į kanalo ašį nukreipto slėgio gradiento, pagreitėja priešlaikinė elektros iškrova į sienelę. Nors konfuzorius stipriai deformuoja srauto aplinką išlydžio kameros viduje, tačiau praktiškai neturi įtakos slėgio gradientui prie kameros sienelės. Įtaka pasireiškia prie kanalo ašies, todėl labai padidėja ašinė lanko stabilizacija, t. y. srautas telkiamas mažoje lokalioje erdvėje, išauga elektrinio lauko stipris lanke ir sumažėja didelės amplitudės lanko šuntavimas į kanalo sienelę. Eksperimentiškai nustatyta, kad, atsižvelgiant į konfuzoriaus kampo laipsnį: 0; 7; 22°, elektros lauko stipris lanko stulpe gali padidėti 1,5–2 kartus. Be to, siauriausioje konfuzoriaus dalyje padidėja dujų kampinis greitis, nukreiptas į lanko centrą [59, 60].

1.5. Vandens garo plazmos susidarymas

Be gausios įvairovės dujų, naudojamų plazmai gauti, vandens garas, pasižymintis specifinėmis fizikinėmis savybėmis, taip pat gali būti naudojamas kaip plazmą formuojančios dujos. Vandens garo plazma pasižymi ekologiškumu, jai auštant kondensacijos metu susidaro vanduo, kitaip nei naudojant orą, kur esant aukštai temperatūrai formuojasi kenksmingi azoto oksidai (NO_x). Suzuki ir kt. [61], Mills ir kt. [62], Moom ir kt. [63] nurodo, kad vandens garo plazma, naudojama įvairiuose plazmocheminiuose procesuose, pasižymi dideliu cheminiu reaktyvumu, nes vykstant vandens molekulės disociacijai-jonizacijai, formuojasi hidroksido grupės (OH), vandenilio (H₂) ir deguonies (O₂) molekulės bei teigiami-neigiami jonai, elektronai ir kitos dalelės.

Galima laikyti, kad vandens garas yra realios dujos, kurių temperatūra yra žemesnė už kritinę [64]. Šiluminėje energetikoje šis darbo agentas plačiai naudojamas, nes 1) vandens ir iš jo gaunamo garo yra palyginti geros termodinaminės savybės; 2) vanduo nekenkia žmogaus organizmui; 3) vanduo plačiai paplitęs gamtoje [65].

Formuojant vandens garo plazmą yra naudojamas perkaitintas garas, nes jam patekus ant PG išlydžio kameros sienelių, sumažėja kondensacijos tikimybė. Teigiama perkaitinto garo fizikinė savybė yra tai, kad jam auštant krinta jo temperatūra, bet pats garas nesikondensuoja tol, kol nevirsta sočiu. Tokiu būdu sumažinama metalinių plazmotrono elektrodų erozija [66]. Be to, didėjant tiekiamo perkaitinto garo temperatūrai, padidėja įtampa lanko stulpe. Tai susiję su lanko šuntavimo reiškiniu, vykstančiu maišantis dujų pasienio sluoksniui su šiluminiu lanko sluoksniu. Kutateladze (Kyraτeлaдзе) [67] nustatė, kad didinant garo temperatūrą, didėja jo dinaminė klampa, o tai lemia Reinoldso skaičiaus sumažėjimą ir pasienio sluoksnio storio padidėjimą, $\delta/x \sim \text{Re}^{-0.5}$. Antra vertus, didinant tiekiamo garo temperatūrą, didėja įtekėjimo greitis dėl dujų plėtimosi, o tai vėlgi lemia greitesnį šiluminio sluoksnio augimą. Todėl sąveikos vieta tarp dujų pasienio sluoksnio su šiluminiu lanko sluoksniu pasislenka išilgai srauto tekėjimo krypties link PG ištekėjimo ir įtampa lanko stulpe padidėja. Lanko stulpo ilgėjimą lemia ir padidėjusi jo ašinė stabilizacija dujų srautu dėl padidintos tiekiamo garo temperatūros, t. y. žymiai intensyvesnio tangentiškai tiekiamo perkaitinto garo sukimosi greičio [59].



1.18 pav. Įvairių dujų entalpijos priklausomumas nuo temperatūros, esant atmosferos slėgiui [68]



1.19 pav. Vandens garo procentinės sudėties priklausomumas nuo temperatūros, esant atmosferos slėgiui [68]

Esant aukštoms temperatūroms (per 10³ K), vandens garo fizikinės savybės skiriasi iš esmės. Vandens garo masinė entalpija, kai temperatūra 4000–5000 K, apie šešis kartus viršija oro entalpiją (1.18 pav.), todėl jam įkaitinti iki reikiamos temperatūros reikia kelis kartus daugiau energijos, nei tam pačiam oro kiekiui.

Vandens garo disociacija prasideda esant 2000 K (1.19 pav.). Pasiekus 4000 K temperatūrą, vandens garų beveik nebelieka, t. y. vandens molekulė disocijuoja į molekules, atomus, radikalus, teigiamus-neigiamus jonus, elektronus ir neutralias daleles. Šios aktyvios dalelės, susidarančios vandens garo plazmoje, yra ypač svarbios vykstant cheminėms reakcijoms įvairiuose plazmocheminiuose procesuose: riformingas, pirolizė, dujofikacija ir t. t. Vandens garas yra ir šilumos nešėjas, ir reagentas.

1.6. Organinių medžiagų neutralizavimas ir konversija naudojant vandens garo plazmos generatorių

Pastaruoju metu racionalus gamtos išteklių naudojimas ir aplinkos apsauga tampa vienu svarbiausių šiuolaikinių uždavinių. Pasaulyje, ir Lietuvoje, vis daugiau dėmesio skiriama švarių atsinaujinančiųjų energijos išteklių panaudojimui: biomasė, saulės, vėjo, vandens, žemės gelmių energija. Iš šių energijos išteklių didžiausią potencialą Lietuvoje turi biomasė (medienos atliekos, šiaudai, durpės, buitinės atliekos ir t. t.). Norint panaudoti šias atliekas, jas galima ne tik deginti, bet ir perdirbti į kitas medžiagas, pvz., vandenilį, metaną, metanolį ar sintetinį kurą [69–71]. Šiuo metu taikomi atliekų perdirbimo ir nukenksminimo metodai: mechaniniai, sorbciniai, cheminiai, terminiai, kombinuoti [72]. Vienas efektyviausių yra terminis metodas, kuris skirstomas į šias grupes: žematemperatūrę oksidaciją, heterogeninę katalizę, pirolizę, dujinimą (gazifikaciją), liepsninį metodus. Kiekvienas metodas pasižymi tiek privalumais, tiek trūkumais.

Pastaruoju metu yra kuriami nauji, efektyvesni atliekų perdirbimo ir nukenksminimo metodai. Vienas tokių – plazminis metodas panaudojant vandens garą. Šis metodas priskirtinas terminiams nukenksminimo metodams ir apibūdinamas nedideliais įrengimais, visiškai automatiniu valdymu, ekologiniu švarumu, pigesne instaliacija, greitu proceso paleidimu ir sustabdymu, dideliu neutralizavimo efektyvumu. Didžiausias metodo trūkumas yra elektros energijos sąnaudos plazmos generatoriaus darbui [73]. Plazminis metodas gali būti taikomas dujinėms, skystoms ir kietoms organinėms medžiagoms neutralizuoti bei konversijai.

Supaprastintas organinių medžiagų konversijos vandens garo plazmoje mechanizmas pavaizduotas 1.20 pav.


1.20 pav. Supaprastintas konversijos mechanizmas

Vandens garas yra jonizuojamas plazmos generatoriaus išlydžio kameroje degančio elektros lanko dėka. Į aplinką išteka aukštos temperatūros plazmos srovė, kurią sudaro atomai (H, O), molekulės (H₂, O₂), radikalai (OH) ir dalis nedisocijavusio vandens garo. Aukšta temperatūra ir šių radikalų buvimas leidžia greičiau ir efektyviau suskaidyti įvairios būsenos organines atliekas, negu tai būtų atlikta tradiciniais konversijos metodais. Pagrindiniai po reakcijos susidarę produktai yra sintetinės dujos, inertinis šlakas ir dalis kondensato.

1.6.1. Dujinių medžiagų neutralizavimas ir konversija

Atsižvelgiant i dujiniu medžiagu kilme, ju konversija plazminėje aplinkoje gali būti atliekama skirtingais būdais. Siekiant neutralizuoti kenksmingus neorganinius degimo produktus, susidariusius po degimo reakcijos, tokius kaip NO_x, SO_x ar lakiuosius organinius junginius (VOCs), dažniausiai naudojama nepusiausvyroji plazma, pasižyminti oksidacinėmis savybėmis, stipresnėmis nei ozono [74]. Itin organinėms pavoiingoms duiinėms atliekoms. hidrochlorfluororganinės. chlorfluororganinės, perfluororganinės ir kitos kilmės junginiams, nukenksminti naudojama tiek nepusiausvyroji, tiek terminė plazma [53, 75, 76]. Deginant minėtus junginius, jų degimo produktai, patekę į atmosferą, sukelia žalą aplinkai: ozono sluoksnio plonėjima, šiltnamio reiškini, fotochemini smoga ir t. t. Kim ir Park [75] perfluorkarbonatinių junginių (PFCs) neutralizavimą tvrinėio panaudoiant atmosferos slėgio nuolatinės srovės 2,5 kW vandens garo plazmos generatorių. Jie nustatė, kad didžiausios įtakos PFC nukenksminimo efektyvumui, kuris siekė per 99 %, turėjo didėjantis PG srovės stipris ir vandens garo srauto kiekis, o po reakcijos susidarė HF, CO ir CO₂ junginiai. Watanabe ir Tsuru [76] tyrė hidrofluoretileno (HFC-134a) skaidymą naudojant nuolatinės srovės 1,41 kW galios koaksialinio tipo lankinio išlydžio vandens PG. Jie ištyrė, kad pagrindiniai reakcijos produktai buvo CO, CO₂ ir H₂ dujos, o nukenksminimo efektyvumas siekė 99,9 %. Pagrindinis parametras, lėmes toki dideli nukenksminimo efektyvuma, buvo PG galia.

Perspektyvus plazminio metodo taikymas, perdirbant dujines kaloringas ir mažai kaloringas medžiagas redukuotoje aplinkoje, suteikia galimybe gauti vertinga produkcija. Naudojant vandens garo plazmine technologija galima sėkmingai gaminti vandenili, sintetini kura ar kitus cheminius junginius, tokius kaip metana, metanoli, acetilena ir kt. Naudojamas vandens garas, kaip plazma formuojančios dujos, yra ir šilumos nešėjas, ir reagentas kartu. Dėl tiesioginio vandens garo panaudojimo padidėja proceso efektyvumas nei naudojant bet kurias kitas dujas plazmai gauti. Kadangi plazminė aplinka pasižymi dideliu cheminiu reaktyvumu, todėl neseniai buvo pradėta taikyti vandenilio iš angliavandenilinių dujų gamyboje. Šis procesas vadinamas plazminiu riformingu. Kaip ir tradiciniame riforminge, yra keletas plazminio riformingo būdu: vandens garu riformingas, dalinė oksidacija, sausas riformingas, autoterminis riformingas. Petitpas ir kt. [77] susistemino ir apibendrino informacija apie plazminio riformingo metodų efektyvumą gaminant vandenili iš angliavandenilių. Autoriai pažymi, kad vandenilio išeiga iš angliavandenilių yra panaši naudojant tiek pusiausvyrają, tiek nepusiausvyrają plazma, tačiau energijos sanaudos naudojant pusiausvyrają (terminę) plazmą yra žymiai didesnės. Vienam kilogramui vandenilio pagaminti reikia nuo 30 iki 60 MJ energijos, nepusiausviros plazmos atveju – nuo kelių iki 10 MJ/kg H₂. Jie taip pat pateikia duomenis apie energijos konversijos efektyvumą, specifines energijos sąnaudas ir angliavandenilių konversijos laipsnį iš daugiau nei 110 literatūros duomenų sąrašo, daugiausia naudojant nepusiausvyros plazmos šaltinius (barjerinio išlydžio, elektronų pluošto, mikrobangų, slystančio išlydžio, mažos srovės-didelės itampos lankinio išlydžio ir kt.). Energijos konversijos efektyvumo, specifinių energijos sanaudų ir angliavandenilių konversijos laipsnio spektras yra labai platus -0,49-79 %, 3,8-6907 kJ/mol ir 2-100 %. Palyginus skirtingas plazmines technologijas, daroma išvada, kad vienas efektyviausių vandenilio gamybos iš angliavandenilių būdų, atsižvelgiant į lyginamąsias energijos sąnaudas ir proceso efektyvumą, yra pasiekiamas naudojant lankini išlydi.

Nepaisant didelio plazmos cheminio reaktyvumo, ši technologija nepasižymi trūkumais, kurie būdingi tradiciniams konversijos metodams, t. y. išorinio šilumos šaltinio poreikis inicijuoti absorbcijos reakcijas, katalizatoriaus užteršimas, didelių gabaritų įrengimai, brangus instaliavimas ir priežiūra ir t. t. Tačiau ir plazminis riformingas turi trūkumų. Bendru atveju vandenilio selektyvumas yra mažesnis nei pasiekiamas tradicinio katalizinio riformingo metu. Todėl, siekiant padidinti energetinį proceso efektyvumą, plazminio riformingo technologija gali būti kombinuota papildomai panaudojant katalizatorius. Chen ir kt. [78] nurodo, kad metano dalinės oksidacijos į vandenilį metu, taikant kombinuotą plazminio riformingo su tradiciniais katalizatoriais metodą, metano konversijos laipsnis bei vandenilio selektyvumas sumažėja.

1.6.2. Skystų ir kietų organinių medžiagų neutralizavimas ir konversija

Lyginant su dujinių medžiagų neutralizavimu, skystų ir kietų organinių medžiagų konversijai plazmos aplinkoje reikia sudėtingesnių technologinių sprendimų bei griežtesnių pavojingoms atliekoms neutralizuoti keliamų tarptautinių aplinkosaugos reikalavimų. Norint visiškai suskaidyti pavojingas toksines medžiagas, reakcijos temperatūrą reikia pakelti iki 1600 °C ir išlaikyti jas degimo zonoje 1–2 s. Todėl nesilaikant neutralizavimui reikalingo režimo, gali susidaryti naujos toksinės medžiagos (dioksinai, furanai), kurios yra daug nuodingesnės už pradines atliekas [79, 80].

Skystų ir kietų organinių medžiagų skaidyme daugiausia naudojama elektros lanko plazma, kuri suteikia galimybę pasiekti aukštas temperatūras (10^3-10^4 K) ir didelį energijos tankį $(10^{19}-10^{20})$ m³, reikalingą kovalentiniams ryšiams ir van der Valso jėgoms tarp molekulių nutraukti. Tokia plazma dėl minėtų savybių suteikia galimybę skaidyti neorganines, sunkiai besilydančias ir silpnai radioaktyvias medžiagas, pasižymi dideliu našumu ir mažesniais sistemos gabaritais. Plazminėje aplinkoje pasiekiamas didelis dujų grūdinimo (ataušinimo) greitis (>10⁶ K/s) gaunant nepusiausvirus junginius ar metastabilias medžiagas, atsiranda galimybė kontroliuoti proceso aplinką, sumažėja išmetamųjų dujų srautai, nereikia deginti iškastinio kuro, dėl to sumažėja jų valymo išlaidos. Apdorojant atliekas plazminiu metodu, organinių atliekų tūris sumažėja iki 3–5 % jų pirminio tūrio. Be to, metodas pasižymi itin dideliu nukenksminimo efektyvumu 99,99 %, elektros lanko plazmos aplinka neskleidžia jonizuotos spinduliuotės, atsiranda galimybė kaip šalutinį proceso produktą gauti sintetines dujas, kurias galima naudoti kurui katiluose, suskystintas, vidaus degimo varikliuose ar kuro elementuose [8, 80–82].

Ekonominiu požiūriu, vienas didžiausių metodo trūkumų yra elektros energijos sanaudos plazmos šaltinio darbo metu [83]. Tačiau, utilizavus proceso metu išsiskyrusia energija, atlikus ekonomini vertinima bei palyginus su kitu metodu savikaina, elektros lanko plazma gali būti ekonomiškai rentabilus metodas [84, 85]. Young [85] pateikia energijos gamybos iš komunalinių atliekų rezultatų palyginimą tarp įvairių terminio skaidymo metodų: tiesioginio deginimo, pirolizės, pirolizės/dujofikacijos, tradicinės dujofikacijos ir plazminės dujofikacijos naudojant lankinį išlydį. Pažymima, kad komunalines atliekas deginant tiesiogiai, gaunama tik 544 kWh/t energijos, o bendrosios metinės pajamos iki mokesčiu vra gerokai mažesnės, palyginus su kitais metodais. Naudojant lankinio išlydžio plazminę technologija, energija, gauta sudeginus viena tona komunalinių atliekų, siekia 816 kWh/t ir yra didžiausia iš visu pateiktų terminio apdorojimo metodų. Be to, plazminės atliekų dujofikacijos metu yra gaunamas sustiklintas inertinis aplinkai nepavojingas šlakas, kuris, kaip priemaiša, parduodant po 15 dolerių už toną, yra panaudojamas tiesiant kelius. Iš techninės pusės, dėl tiesioginio paviršiaus kontakto su elektros lanku, reikia geru šiluminiu laidumu pasižvminčių ir elektros srovei atsparių medžiagų, tokių kaip varis ar vario-volframo lydinys. Ištekančių aukštos temperatūros duju srauto keliamas garsas taip pat gali būti vienas trūkumu.

Skaidant skystas ir kietas organines medžiagas lankinio išlydžio vandens garo plazma gali būti pasiekiama dar geresnių rezultatų. Plazminės pirolizės proceso metu atliekos nėra tiesiogiai deginamos, o skaidomos ir dujinamos be oro ir kitų reagentų, todėl nesusidaro kenksmingi junginiai. Reagentu paimtas plazmos generatoriumi iki 2000–3000 K įkaitintas vandens garas. Vykstant labai intensyviems šilumos ir masės mainams tarp skaidomų atliekų ir plazmos srauto, gaunamos sintetinės dujos ir sustiklintas inertinis šlakas, praktiškai išvengiant dervų susidarymo [86]. Šlake esantys neorganiniai junginiai, t. y. sunkieji metalai ir kt., gali būti pakartotinai naudojami kaip priemaišos tiesiant kelius ar statybose [87, 88].

Plazminė pirolizė/dujofikacija vra naudojama perdirbant ivairios kilmės organines atliekas. Watanabe ir kt. [89] tyrė organinių medžiagų konversijos mechanizma vandens garo plazmos aplinkoje, o kaip žaliava panaudojo metanolio ir etanolio tirpalus. Mokslininkai ištyrė, kad etanolio konversijos metu buvo gautas didelis kiekis grynos anglies, o metanolio konversijos atveju anglies buvo nedaug. Daroma išvada, kad konversijos mechanizmas skaidant metanoli ir etanoli yra skirtingas, o nuolatinės srovės lankinio išlydžio vandens garo plazma gali būti sekmingai taikoma pramoninei skystu atlieku konversijai atlikti. Nishikawa ir kt. [90] tyrinėjo grafito dujofikacija atskirai naudojant lankinio išlydžio plazma argone ir vandens gare. Jie nustatė, kad po dujofikacijos grafito tūris sumažėjo daugiau kaip dešimt kartų naudojant vandens garo plazmą nei argono plazmos atveju. Pagrindiniai sintezės produktai buvo H₂ ir CO dujos. Sekiguchi ir Orimo [91] atliko polietileno dujofikacija vandens garo plazmoje panaudojant mikrobangu išlydi. Jie nustatė, kad dujofikacijos procese naudojamas vandens garas pagreitino ir padidino reakcijos produktu, H₂, CO, CO₂ ir CH₄, susidaryma. Mokslininkai teigia, kad atliekiniu plastikų apdorojimas vandens garo plazmoje yra efektyvi priemonė sintetinėms dujoms gauti. Shie ir kt. [92] atliko grūdinių atliekų, susidarusių etanolio gamybos metu, dujofikacija naudojant 10 kW vandens garo plazmos generatorių. Jie nustatė, kad didėjantis vandens garo srautas lėmė didesne sintetinių dujų išeiga. Iš grūdinių atliekų buvo gauta apie 90 % dujinių produktų praėjus 4 minutėms po reakcijos. Neorganiniai junginiai buvo paversti i nepavojinga sustiklinta šlaka, o pagrindiniai komponentai dujiniuose produktuose buvo H₂ ir CO dujos. Juškevičius ir Valatkevičius [93] vykdė aukštatemperatūrę medienos atliekų pirolizę vandens garu, ikaitintu plazmotrone iki 1100 °C. Mokslininkai nustate, kad esant didesnei nei 600 °C temperatūrai, ne tik termiškai skaidoma mediena, bet ir dujinamos medžio anglys. Energijos sąnaudos dujinant medieną siekė apie 1 kWh/kg esant 1273 K temperatūrai. Zhang ir kt. [94, 95] pateikė pramoninio komunalinių atliekų skaidymo oro ir vandens garo plazmoje rezultatus. Jie teigia, kad esant 300 kg/h skaidomų komunalinių atliekų kiekiui ir naudojant tik ora kaip pagrindines reakcijos dujas, susidariusių sintetinių dujų kaloringumas sumažėjo, o dujinių produktų išeiga ir energijos efektyvumas padidėjo. Kai papildomai į plazmocheminį reaktorių buvo tiekiamas įkaitintas vandens garas, bendra susidariusių dujinių produktų išeiga gerokai padidėjo, o sintetinių dujų kaloringumas padidėjo nežymiai. Didžiausias energijos konversijos efektyvumas bandymų metu siekė 58 %, o energijos sanaudos - 2,88-3,12 MJ/kg. Kalinci ir kt. [96] atliko eksergoekonominę analizę gaminant vandenilį iš vandenvalos nuotekų dumblo plazminės dujofikacijos metu, o Hrabovsky [97] tyrinėjo biomasės bei plastikų ir alyvų, susidariusių po panaudotų padangų pirolizės, skaidymo dėsningumus. Jis nustatė, kad vandens garas buvo esminis dujofikavimo agentas iš visu naudotų dujų (deguonies, anglies dioksido, vandens garo), o pagrindiniai pirolizės produktai – H2 ir CO dujos, kurių koncentracija atitinkamai siekė 56,6 % ir 33,4 %. Susidariusių dujų kaloringumas siekė 12 MJ/m³. Qiu ir kt. [98] atliko tyrimus dujinant anglį vandens garo ir oro plazmos aplinkoje. Jie nustatė, kad plazmos generatoriaus galia ir anglies srauto

kiekis turėjo lemiamos įtakos susidariusių dujinių produktų sudėčiai. Didėjant PG galiai nuo 60,9–72,5 kW, H₂ ir CO koncentracija padidėjo iki 75 % viso susidariusių dujų tūrio. Didinant tiekiamos anglies kiekį nuo 3–4,78 kg/h, H₂ koncentracija sumažėjo iki 33 %, o CO padidėjo iki 36 %, sudarydami apie 69 % viso dujų tūrio. Huang ir kt. [99] naudojo 62,5 kW elektros lanko plazmos generatorių, o azotą, kaip pagrindines plazmą formuojančias dujas. Eksperimentų metu gautų sintetinių dujų kaloringumas siekė tik 5–9 MJ/m³, kai Hrabovsky [97] nustatė, kad sintetinių dujų kaloringumas siekė 12 MJ/m³, naudojant vandens garą plazmai formuoti. Plazminis metodas gali būti sėkmingai taikomas ir medicininėms atliekoms nukenksminti. Nema ir kt. [100] teigia, kad plazminė pirolizė gali būti efektyvi priemonė įvairioms pavojingoms medicininėms atliekoms nukenksminti. Po nukenksminimo toksinių dujinių junginių kiekis neviršija nustatytų leidžiamų normų, o nukenksminimo efektyvumas siekia 99,99 %.

Iš pateiktos literatūros apžvalgos matyti, kad plazminis metodas gali būti sėkmingai taikomas įvairioms organinėms atliekoms neutralizuoti ir perdirbti, papildomai gaunant vertingas sintetines dujas. Tačiau pasaulinėje mokslinėje literatūroje yra labai mažai duomenų apie paties konversijos proceso eigą, procesus vykstančius vandens garo PG elektros lanko išlydžio kameroje ir generuojamame plazmos sraute bei šios technologijos ekonominį rentabilumą. Todėl, siekiant papildyti ir praplėsti esamus rezultatus, šiam darbui apibrėžtas tikslas – išnagrinėti termohidrodinaminius procesus vykstančius vandens garo PG elektros lanko išlydžio kameroje ir plazmos sraute bei ištirti vandens garo plazmos sąveiką su skaidomomis organinėmis medžiagomis, įvertinant energijos sąnaudas ir proceso efektyvumą.

1.7. Disertacijos autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką

Pagrindiniai darbo rezultatai pristatyti 3 tarptautinėse konferencijose. Iš viso paskelbti 9 moksliniai straipsniai, 8 jų įrašyti Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąraše. Autoriaus indėlis publikuotuose darbuose 75 %.

Vandens garo plazmos generatoriaus projektavimo, konstravimo ir tyrimo darbai buvo atlikti LEI Plazminių technologijų laboratorijoje. Autorius atliko darbe keliamų uždavinių analizę, surinko ir susistemino mokslinę informaciją apie vandens garo plazmos generatorius, praplėtė ir pagilino žinias apie PG elektros lanko išlydžio kameros viduje vykstančius šiluminius ir hidrodinaminius procesus, pateikė naujas PG pritaikymo organinėms medžiagoms skaidyti galimybes, išsamiau įvertinant lyginamąsias energijos sąnaudas, taip pat susipažino su kitų autorių darbais šia tematika.

Autorius tiesiogiai dalyvavo kuriant, projektuojant ir konstruojant vandens garo plazmos generatorių ir plazmocheminius reaktorius, skirtus įvairių organinių medžiagų konversijai, planavo bei vykdė eksperimentinius tyrimus: ištyrė PG elektrines, šilumines ir eksploatacines charakteristikas, atliko vandens garo plazmos diagnostiką spektroskopijos ir entalpijos zondo metodais, modeliavo aktyviųjų dalelių susidarymą aukštos temperatūros vandens gare, realizavo įvairios agregatinės būsenos organinių medžiagų skaidymo procesą vandens garo plazmoje. Autoriaus indėlis ne mažiau kaip 80 %.

2. TYRIMO METODAI IR ĮRENGINIAI

Termohidrodinaminių procesų tyrimas tiek pačiame plazmos generatoriuje, tiek plazmos sraute yra sudėtingas uždavinys. Vienu metu aukštos temperatūros plazmos sraute ir elektros lanko stulpe vyksta sudėtingi nepusiausvyrieji reiškiniai, tarp ju masės, energijos, judesio kiekio, impulso pernašos ir t. t. Pasireiškia endoterminės–egzoterminės cheminės reakcijos, disociacija, ionizacija. rekombinacija, intensyvūs šilumos-masės mainai tarp elektros lanko stulpo, kaitinamų dujų ir išlydžio kameros sienelių (spinduliavimas, konvekcija, laidumas, difuzija, klampumas). Šiluminiams ir dinaminiams procesams didelės reikšmės turi duju fizikinės savybės, ju dinaminių ir energetinių parametrų pulsacijos, PG darbo režimas, sienelės šilumos laidumas, šiurkštumas ir t. t. Kadangi šiuo metu nėra analitinių metodų, tiksliai aprašančių procesus elektros lanko stulpe ir plazmos sraute ivertinant daugelio kintamuju funkcija, todėl procesu tyrimui buvo pasirinktas eksperimentinis metodas.

2.1. Bendra eksperimentinio įrenginio schema

Šiam darbui LEI Plazminių technologijų laboratorijoje buvo sukurtas atmosferos slėgio nuolatinės srovės vandens garo plazmos generatorius bei įvairaus tipo plazmocheminiai reaktoriai, skirti organinių medžiagų konversijai. Eksperimentinę žemos temperatūros vandens garo plazmos srauto formavimo įrangą sudaro keletas pagalbinių sistemų (2.1 pav.), be kurių PG darbas taptų neįmanomas:

- Elektros energijos tiekimo;
- Plazmą sudarančių dujų tiekimo ir reguliavimo;
- Vandens garo gaminimo ir perkaitinimo;
- Aušinimo;
- Ventiliacijos.

Elektros energijai tiekti naudojamas aukštinantvsis (0.4 - 0.6)kV) transformatorius, kuris užtikrina nepertraukiamą PG darbą, leidžia įžeminti anodo grandine bei padidinti itampa nuo 380 iki 500 V. Srovė vra tiekiama per kontaktoriu į 350 kW galios valdomą tiristorinį lygintuvą, kuris kintamą elektros srovę paverčia nuolatine. Maksimali grandinėje pasiekiama srovė yra 500 A, o itampos kritimas – 600 V. Maitinimo šaltinyje įrengta srovės stabilizavimo sistema, todėl jo galią galima reguliuoti nuo 50 iki 250 kW. Norint išplėsti itampos reguliavimo diapazona, j grandine vra jjungtas vandeniu aušinamas 4 Ω reostatas, o 8 mH induktyvumas (droselis) sumažina pulsacijas grandinėje, padidina elektros lanko stabilumą. Elektros lankas uždegamas osciliatoriumi, sukuriančiu 20 kV įtampa. Tarpinis elektrodas (neutrodas) yra sujungtas su grandine panaudojant papildoma 15 Ω rezistoriu, kuris sumažina srove lanko uždegimo metu [101].

Plazmos generatoriui aušinti naudojama sistema, kurią sudaro dvi 8 m³ vandens talpyklos, siurbliai, jungiamieji vamzdžiai, valdymo ir matavimo prietaisai (2.1 pav.). Optimalus vandens slėgis sistemoje yra 0,6 MPa. Kontaktiniai manometrai, sumontuoti oro ir vandens tiekimo sistemose, yra naudojami slėgio kitimui linijoje stebėti. Slėgio sumažėjimo atveju elektros grandinė išjungiama.



2.1 pav. Bendra eksperimentinio įrenginio schema. 1 – transformatorius, 2 – kontaktorius, 3 – lygintuvas, 4 – lygintuvo valdymo blokas, 5 – induktyvumo droselis, 6 – varža, 7 – osciliatorius, 8 – reostatas, 9 – kontaktoriai, 10 – plazmos generatorius, 11 – oro kompresorius, 12 – recipientai, 13 – adatiniai vožtuvai, 14, 15 – kritinės tūtos, 16, 17 – oro uždarymo vožtuvai, 18 – vandens siurblys, 19 – rezervuaro sklendė, 20 – vandens perjungimo ventiliai, 21 – slėgio reguliavimo linijoje ventilis, 22 – vandens kiekio matavimo diafragma, 23 – vandens surinkimo indai, 24 – vandens talpyklos, 25 – vandens tiekimo į garo generatorių mechaninis filtras, 26 – filtras su katijonitu, 27 – regeneracinė talpa, 28 – garo generatorius, 29 – garo separatorius, 30, 31 – garo tiekimo adatiniai vožtuvai, 32, 33 – garo srauto matavimo kritinės tūtos, 34 – garo perkaitinimo kamera

Plazmą formuojančios dujos – sausas sotus vandens garas yra gaminamas pramoniniu 60 kW GAK 25/50 garo generatoriumi. Jo temperatūra siekia 145 °C esant 5 barų slėgiui linijoje. Prieš įpučiant vandens garą į PG elektros lanko išlydžio kamerą, jis yra perkaitinamas 3 kW perkaitintuvu iki 260 °C, kad būtų užtikrinta viena sąlygų, reikalingų stabiliam plazmos generatoriaus darbui, kaip aprašyta 1.3 skyrelyje [56–58].

2.2. Vandens garo plazmos generatorius ir plazmocheminiai reaktoriai

Be minėtų pagalbinių sistemų, be kurių PG darbas taptų neįmanomas, pagrindinis įrenginys yra nuolatinės srovės linijinis plazmos generatorius bei prie jo prijungti įvairaus tipo plazmocheminiai reaktoriai, skirti įvairios kilmės organinėms medžiagoms skaidyti.

Linijinis nuolatinės srovės elektros lanko PG (2.2 pav., a, b) susideda iš "karšto" volframo katodo su lantano priemaišomis, izoliacinių žiedų, skirtų apsauginėms ir plazmą formuojančioms dujoms įpūsti, neutrodo (lanko uždegimo sekcijos) bei laiptuoto anodo. PG anodas yra cilindro arba konfuzoriaus formos (0–22°). Plazmotrono konstrukcinės detalės (elektrodai) pagamintos iš vario papildomai su $2 \cdot 10^{-3}$ m skersmens nerudijančio plieno arba volframo–vario įvore anodinėje dalyje, kad būtų užtikrinta aukštesnė anodo kameros sienelės temperatūra bei sumažinta sienelės erozija. "Karštasis" volframo katodas, kuriame lanko dėmė fiksuota katodo centre, užtikrina stabilų PG darbą. Volframo termokatodo, kurio skersmuo $3 \cdot 10^{-3}$ m, o ilgis $5 \cdot 10^{-3}$ m, apsaugai nuo erozijos papildomai naudojamos argono dujos, kurių masės dalis eksperimentų metu sudarė 10-17 %, atsižvelgiant į plazmą formuojančių dujų srautą. Plazmą formuojantis perkaitintas vandens garas įpučiamas tangentiškai pagrindiniam plazmos srautui per keturias $2 \cdot 10^{-3}$ m skersmens kiaurymes, esančias izoliaciniame žiede. Taip užtikrinama elektros lanko stabilizacija PG iškrovos kameros centre, sumažinanti lanko pulsacijas bei apsauganti anodą nuo erozijos. Papildomai anodo apsaugai naudojama 0,02 T magnetinė ritė, kuri, esant papildomai elektromagnetinei indukcijai, paspartina lanko sukimąsi, taip sumažindama vietinį elektros lanko sąveikos su anodo kameros sienelės paviršiumi laiką.



2.2 pav. Vandens garo plazmos generatoriaus principinė schema, a – su laiptuotu-cilindriniu anodu, b – su konfuzoriaus tipo anodo kanalu. G_0 , G_1 – apsauginės ir plazmą formuojančios dujos



2.3 pav. Plazmocheminių reaktorių principinė schema. a – dujinėms organininėms medžiagoms perdirbti, b – skystoms ir kietoms organinėms medžiagoms perdirbti

Nors darbe naudoti kelių tipų vandens garo PG, tačiau abiejų darbo charakteristikos (galia, srovės stipris, įtampa, darbo stabilumas, VACh) yra panašios. Todėl, dėl paprastesnės konstrukcijos ir galimybės tiksliau įvertinti šilumos mainus ir kitus procesus pačiame PG lanko išlydžio kameros viduje, buvo pasirinktas PG su laiptuoto tipo cilindro formos anodo kanalu. PG dabo režimo parametrai nurodyti 3.1 skyrelyje.

Atsižvelgiant į organinių medžiagų kilmę, eksperimentuose buvo naudoti dviejų tipų plazmocheminiai reaktoriai (2.3 pav.). Dujinėms organinėms medžiagoms skaidyti buvo naudotas aukštatemperatūris vandeniu aušinamas tiesiasrovis plieninis 351 cm³ tūrio reaktorius, kurio skersmuo 40·10⁻³ m, ilgis 0,28 m. Atsižvelgiant į tiekiamų dujinių organinių medžiagų kiekį bei plazmą formuojančių dujų srautą, reakcijos produktų išlaikymas PCHR kito nuo 6 iki 8 ms.

Skystų ir kietų organinių medžiagų konversijai buvo naudotas sudėtingesnės konstrukcijos ir didesnių gabaritų plieninis vandeniu aušinamas 0,15 m³ tūrio reaktorius (2.3 pav., *b*). Ruožas pagamintas iš trijų 0,3 m ilgio sekcijų, kurių vidinis skersmuo 0,25 m. Atsižvelgiant į reaktoriaus konstrukciją, dujų srautą ir temperatūrą, reakcijos produktų išlaikymas reaktoriaus viduje kito nuo 0,5 iki 1 s.

Darbe naudoti plazmos generatoriai ir eksperimentiniai stendai, skirti organinių medžiagų konversijai atlikti, buvo naujai suprojektuoti ir sukonstruoti LEI Plazminių tyrimų laboratorijoje per ketverių metų doktorantūros laikotarpį.

2.3. Vandens garo plazmos generatoriuje vykstančių procesų tyrimo metodai

2.3.1. Plazmos generatoriaus darbo charakteristikų nustatymas

Naudojant PG organinių medžiagų konversijoje, svarbu žinoti jo darbinius parametrus (galią, naudingo veiksmo koeficientą ir t. t.). Tačiau praktikoje šie parametrai ne visada gerai atitinka plazmotrono ir jo generuojamo plazmos srauto charakteristikas. Dažniausiai elektros lanko degimo sąlygos labai skiriasi nuo teorinių rezultatų, o lanko degimo kinetika esant turbulentiniam srauto tekėjimui aprašoma tik paprasčiausiomis sąlygomis, priimant supaprastinimus ir hipotezes. Tokiu atveju didelės reikšmės tiriant elektrinius reiškinius turi panašumo teorijos taikymas, todėl projektuojant, gaminant ir tiriant PG buvo panaudoti panašumo teorijos principai.

Panašumo teorijos esmė yra sąryšio ir sąlygų tarp modelinio ir kuriamo PG nustatymas. Vadovaujantis šia teorija buvo nustatytas panašių reiškinių savitarpio ryšys, taip pat sąlygos, kurias reikia įvykdyti, kad reiškiniai būtų panašūs. Panašumo teorijos sąlygomis vadovaujamasi nustatant apibendrintas bedimenses kriterines lygtis, kuriomis galima naudotis skaičiuojant procesų kinetiką. Šie priklausomumai leidžia pakankamai tiksliai atlikti skaičiavimus projektuojant PG, t. y. nustatyti reikiamą įtampos kritimą, šilumos atidavimo koeficientą, išlydžio kameros geometriją ir kt. Įvairiuose PG lankinių iškrovų panašumo sąlygos nusakomos geometriniu ir kinematiniu magnetinių laukų panašumu, sąlygojančiu kriterijų lygybę. Todėl procesams aprašyti reikia panaudoti nuo temperatūros (entalpijos) priklausančius parametrus, kurie tiksliau įvertina neizotermiškumą. Santykinis elektros laidis, tankis ir spinduliavimas gali būti aprašomi lygtimis:

$$\sigma = \sigma_0 [(h - h_w)/(h_0 - h_w)]^n; \ \rho = \rho_0 (h/h_0)^{n_2}; \ Q_{sp} = Q_{sp_0} (h/h_0)^{n_3}. (2.1)$$

Pagal π teoremą, visi panašumo kriterijai yra skirstomi į dvi grupes: sąlygojančiuosius ir sąlyguojamuosius. Sąlygojančiais vadinami tokie kriterijai,

kurių sudėtye yra lankinių procesų režimų parametrai, pvz., *d*, *I*, *B*, *G*, *p*. Šią kriterijų grupę sudaro [18, 102, 103]:

$$K_1 = \frac{I_0^{2}}{\sigma_0 h_0 G_0 d},$$
 (2.2)

$$K_2 = \frac{p_0 d}{a},\tag{2.3}$$

$$K_3 = \frac{G_0}{\rho_0 v_0 d},$$
 (2.4)

$$K_4 = \frac{\mu_{M,0} I_0^2}{p_0 d^2},\tag{2.5}$$

$$K_5 = \frac{B_0 I_0}{p_0 d},$$
 (2.6)

$$K_6 = \frac{B_0 I_0 d^3 \rho_0}{G_0^2}.$$
 (2.7)

Kiekvienas iš panašumo kriterijų, gautas pagal homogenines fizikinės lygtis, paverčiant jas bedimensinėmis, aprašo tam tikrą fizikinį procesą ar reiškinį, turintį fizikinės prasmės. Todėl K_1 yra energetinis kriterijus, kuris nusako elektros lanko dėka kaitinamų dujų energijos mainų intensyvumą. Jis parodo, kiek kartų elektros lanko sukurtas šilumos srautas P yra didesnis už terminę plazmos srauto galią Q_f , t. y. apibūdina PG šiluminės sistemos efektyvumą, ir gali būti išreikštas taip:

$$K_1 \approx \frac{P}{Q_f} = \frac{1}{\eta}.$$
(2.8)

Kriterijus K_2 yra atvirkščiai proporcingas $\text{Kn} = \lambda_e/d$ (Knudseno) kriterijui. Jis apibūdina dėl elektrofizikinių procesų išlydžio kameroje vykstantį didelės amplitudės šuntavimą. K_3 yra Re (Reinoldso) kriterijus, kuris nusako plazmos srauto inercijos ir klampumo jėgų santykį. K_5 palygina elektros lanko magnetinį slėgį su dujų dinaminiu slėgiu. K_6 apibūdina elektros lanko elektromagnetinių ir aerodinaminių jėgų santykį.

Sąlygojamųjų kriterijų grupei priklauso nariai, sudaryti iš būtinų (sąlygojamų) dydžių, pvz., U, E, α ir kt.:

$$K_{7} = \frac{\sigma_{0}U_{0}d}{I_{0}},$$
(2.9)

$$K_8 = \frac{\sigma_0 E_0 d^2}{I_0},$$
 (2.10)

$$K_9 = \frac{\alpha_0 T_0 d^2}{h_0 G_0},$$
 (2.11)

$$K_{10} = \frac{\sigma_0 \varepsilon E T_0^4 d^2}{h_0 G_0}.$$
 (2.12)

Kriterijus K_7 apibūdina išlydžio stiprumą, K_8 – elektrinio lanko stiprį, K_9 nusako šilumos nuostolius į išlydžio kameros sieneles, atsiradusius dėl konvekcijos, lyginant su šilumine plazmos srauto galia. K_{10} aprašo lanko išspinduliuotos energijos ir plazmos srauto šiluminės energijos santykį.

Galutinis tikslas, vadovaujantis panašumo kriterijais ir gautais eksperimentiniais duomenimis, yra nustatyti apibendrinančias bedimensines specifines lygtis, aprašančias elektrines ir šilumines PG charakteristikas. Šios lygtys taikomos kaip pagrindas projektuojant ir konstruojant efektyvesnius ir tobulesnius plazmos generatorius.

Šiuo metu nėra universalios lygties, aprašančios visus procesus naudojant skirtingas plazmą formuojančias dujas. Todėl reikia įvertinti režimo parametrus ir geometrinę PG konstrukciją: G, I, d, p ir t. t. Bendruoju atveju pagrindinis kriterijus aprašantis voltamperines (VACh) PG charakteristikas, yra K_7 . Visi likę kriterijai gali būti išreikšti kaip šio kriterijaus funkcija:

$$\frac{Ud}{I} = f\left(\frac{I^2}{Gd}, \frac{G}{d}, pd...\right).$$
(2.13)

Vadovaujantis sukaupta eksperimentine medžiaga ir teoriniais duomenimis, apibendrintas vandens garo PG VACh galima užrašyti:

$$U = A \left(\frac{I^2}{Gd}\right)^{\alpha} \left(\frac{G}{d}\right)^{\beta} \left(\frac{L}{d}\right)^{\gamma} (pd)^{\varphi}.$$
 (2.14)

Gauti kriteriniai priklausomumai panaudoti vandens garo plazmos generatoriui projektuoti ir pagrindinėms charakteristikoms apibendrinti 3 skyriuje.

2.3.2. Plazmos generatoriaus šiluminio režimo nustatymas

Ne mažiau svarbus yra PG šiluminio režimo nustatymas, kurį aprašo K_1 kriterijus atvirkštinės formos (2.8). Pagrindinis eksperimentinis metodas, padedantis nustatyti šilumos nuostolius PG, t. y. šiluminį naudingo veiksmo koeficientą, yra kalorimetrinis metodas. Taikant šį metodą fizikinė šilumos mainų prigimtis (konvekcija, spinduliavimas, laidumas) nėra svarbi. Todėl eksperimentų metu matuojama:

• PG lanko srovė ir įtampa;

- PG darbui reikalingų ir kitų naudojamų dujų srautai;
- PG generatorių ir reaktorių aušinančio vandens srautai ir jų temperatūrų pokyčiai.

Termoporų ir slėgio daviklių rodmenims registruoti naudojama "Keithley Multimeter 2700" duomenų surinkimo sistema.

PG išlydžio kameroje degantis elektros lankas kaitina įpučiamą vandens garą. Bendroji lanko galia apskaičiuojama:

$$P = I \cdot U. \tag{2.15}$$

Kadangi PG sienelės yra aušinamos, dalis galios prarandama į jas aušinantį vandenį:

$$Q_v = G_v \Delta t_v c_p. \tag{2.16}$$

Kaitinamam dujų srautui suteikta galia yra:

$$Q_f = P - Q_v. \tag{2.17}$$

Todėl šiluminis naudingumo koeficientas nusako įrenginio efektyvumą, t. y. kiek elektros lanke išsiskiriančios energijos efektyviai perduodama dujoms kaitinti:

$$\eta = \frac{Q_f}{P}.$$
(2.18)

Aprašyti šilumos nuostolius plazmos generatoriuje vien šiluminio naudingumo koeficiento nepakanka. Būtina įvertinti ir fizikinę šilumos mainų prigimtį. Tuo tikslu naudojamas integralus šilumos nuostolių koeficientas, parodantis nuostolių ir naudingo PG darbo santykį:

$$\widetilde{\eta} = \frac{1 - \eta}{\eta}.$$
(2.19)

Šis koeficientas yra proporcingas šiluminėje technikoje naudojamam Stantono (*St*) kriterijui, kuris yra šilumos atidavimo intensyvumo ir bendro šilumos našumo santykio matas:

$$\frac{1-\eta}{\eta} = \left(\frac{4l}{d}\right)St.$$
(2.20)

Bendruoju atveju apibendrintas vandens garo PG integralus šilumos nuostolių koeficientas ($\tilde{\eta}$) gali būti apskaičiuojamas pagal kriterinius priklausomumus:

$$\widetilde{\eta} = A \left(\frac{I^2}{Gd} \right)^{\alpha} \operatorname{Re}^{\beta} K n^{\gamma} (L/d)^{\varphi}.$$
(2.21)

Pagal bendrą kaitinamųjų dujų srautą ir srautui tenkančią galią, vidutinė srauto masės entalpija bendrąja forma užrašoma taip:

$$H_{f} = \frac{Q_{f}}{G} + H_{0}; \qquad (2.22)$$

čia H_0 – patenkančio į PG reakcinę kamerą garo entalpija.

$$w_f = \frac{4GR_d T_f}{\pi d^2 p}.$$
(2.23)

Iš nustatytos H_f , pagal žinomus dujų savybių priklausomumus, nustatoma vidutinė srauto temperatūra T_f ir apskaičiuojamas vidutinis srauto greitis w_f ((2.23) formulė).

2.3.3. Šiluminių srautų pasiskirstymo tyrimas plazmos generatoriuje

Šilumos srautų tyrimas PG išlydžio kameros viduje yra labai sudėtingas procesas dėl jame degančio ir nuolat judančio elektros lanko bei jo sąveikos su kaitinamomis dujomis ir išlydžio kameros sienelėmis. Stokojant analitinių metodų, kurie aprašytų elektros lanko procesus išlydžio kameroje, dažnai yra priimamos supaprastintos ribinės sąlygos. Šilumos mainams tarp lanko, kaitinamų dujų ir išlydžio kameros sienelių įvertinti naudojama panašumo teorija. Tačiau šiuo atveju galima nustatyti tik apibendrintus suminius šilumos mainus atskirose vandens garo PG išlydžio kameros vietose arba apibendrinti suminius šilumos nuostolius visame PG pagal tokias lygtis:

$$\frac{Q_{sum}}{P} = A \left(\frac{I^2}{Gd}\right)^{\alpha} \left(\frac{G}{d}\right)^{\beta}, \qquad (2.24)$$

$$St = \frac{d}{4l} \frac{1-\eta}{\eta}.$$
(2.25)

Šilumos mainų vandens garo PG mechanizmas aprašomas skirtingais šilumos pernešimo būdais.

Spinduliavimu perduodamas šilumos srautas:

$$Q_{sp} = 4.9I^2, (2.26)$$

Laidumu perduodamas šilumos srautas:

$$Q_{laid} = 4,5I + 23, \tag{2.27}$$

Pagal Zhukov (Жуков) ir kt. [32], norint aprašyti konvekcinius šilumos mainus tarp plazmos srauto ir išlydžio kameros sienelių esant turbulentiniam tekėjimui pagal klasikinį šilumos mainų atvejį, tekant aukštatemperatūriam dujų srautui cilindriniame kanale, galima priėmus supaprastintas sąlygas, t. y. triatomių dujų spinduliavimas pastovus visoje PG išlydžio kameroje, charakteringa srauto temperatūra priimama kaip vidutinė, ištekėjusi iš PG, plazmos srauto temperatūra, lanko degimo įtaka nepasireiškia. Tuomet lygtis, aprašanti šilumos mainus cilindriniame kanale, yra tokia:

$$St = 0.023 \operatorname{Re}_{d}^{-0.2} \operatorname{Pr}^{-0.57}$$
. (2.28)

Šilumos atidavimo iš plazmos srauto į PG sekcijos sieneles koeficientas lygus:

$$\alpha_k = \frac{Q}{\pi dl (T_f - T_w)}.$$
(2.29)

PG šilumos mainai nagrinėjami pagal užbėgančio plazmos srauto dvimatį tekėjimo modelį, todėl Nuselto ir Reinoldso kriterijai bus lygūs:

$$Nu_d = \frac{\alpha_k d_k}{\lambda_f},\tag{2.30}$$

$$\operatorname{Re}_{d} = \frac{w_{f}d_{k}}{v_{f}}.$$
(2.31)

Koeficientai λ_f ir μ_f yra parenkami pagal termodinaminę srauto temperatūrą, tačiau šiame darbe termodinaminė srauto temperatūra savo dydžiu yra panaši į stabdymo temperatūrą, todėl pastaroji ir buvo naudota.

2.3.4. Elektrinio lauko stiprio matavimas

Elektrinio lauko stipris vandens gare buvo matuotas pagal metodiką, nurodytą [18]. Tuo tikslu buvo sukurtas specialus PG su šešiomis 15 mm ilgio tarpusavyje elektriškai ir termiškai izoliuotomis vandeniu aušinamomis tarpelektrodinėmis sekcijomis. Elektrinio lauko stiprio matavimo schema pavaizduota 2.4 pav.



2.4 pav. Elektrinio lauko stiprio matavimo schema. 1 – katodas, 2 – izoliaciniai žiedai,
 3 – tarpelektrodinės sekcijos, 4 – anodas, V – voltmetras

Buvo atlikti du matavimai. Pirmu atveju matuotas potencialų skirtumas išilgai išlydžio kameros tarp įžeminto PG elektrodo ir atskirai izoliuotos kiekvienos sekcijos. Antru atveju matuotas potencialų skirtumas tarp dviejų gretimai esančių izoliuotų sekcijų. Lanko elektrinio lauko stipris buvo gautas padalijus potencialų skirtumą iš santykinio vidurio atstumo tarp gretimų sekcijų (x_{vid}/d). Matavimai atlikti naudojant *Mastech MS8218* voltmetrą (prietaiso įtampos matavimo ribos 0,5–1000 V, varžos 0,01–50 MΩ, srovės stiprio 0,1 mA – 10 A, 0,03 % tikslumu).

2.4. Vandens garo plazmos srauto tyrimo metodai

Išsamus plazmos srauto elektrinių, šiluminių ir dinaminių charakteristikų tyrimas yra svarbus taikant vandens garo plazminę technologiją neutralizuoti įvairios kilmės organines atliekas. Tuo tikslu reikalingi specialūs plazmos srauto diagnostikos metodai, tokie kaip: nekontaktiniai spektriniai-optiniai arba kontaktiniai-zondiniai [104]. Spektrinės-optinės diagnostikos metodai paremti plazmos parametrų ir spinduliavimo charakteristikų sąryšiu: intensyvumo, sugėrimo koeficientų, spektro linijų pločio ir t. t. Kontaktiniai arba zondiniai plazmos diagnostikos metodai skirti plazmos srauto parametrų: entalpijų, greičio, temperatūrų, slėgio, pulsacijų dėsningumo nustatymui, įvertinant jų įtaką srauto struktūrai.

2.4.1. Aukštatemperatūrio srauto greičių ir temperatūrų matavimas

Vieni svarbiausių duomenų technologiniuose procesuose yra žinios apie plazmos srauto entalpijų, temperatūrų, greičių, jų pulsacijų pasiskirstymą. Ištekančių iš PG dujų srauto entalpijos, temperatūrų ir greičių profiliams matuoti yra naudojamas aušinamas entalpijos zondas (2.5 pav.).



2.5 pav. Matavimų entalpijos zondu schema. $T_{dujų}$, T_{IN} , T_{OUT} – termoporos, matuojančios atsiurbtų dujų temperatūrą bei įtekančio ir ištekančio vandens temperatūros pokytį

Plazmos srauto entalpija matuojama pagal stacionaraus kalorimetravimo metodą, atliekant du matavimus [104, 105]. Pirmu atveju nustatomas šilumos srautas, tenkantis išoriniam zondo vamzdelio paviršiui Q_1 be dujų atsiurbimo. Antro matavimo metu dujos yra atsiurbiamos ir per vidinį zondo vamzdelį. Tokiu būdu, šilumos srautas susideda iš šilumos kiekio, nuvedamo nuo zondo išorinio paviršiaus Q_1 , ir šilumos kiekio, gauto atsiurbiant dujas vidiniu zondo vamzdeliu Q_2 . Sudaroma šilumos balanso lygtis ir atlikus pertvarkymus gaunama entalpijos lygtis:

$$H_{f} = \frac{Q_{2} - Q_{1}}{G_{f}} + c_{p_{f}}T_{f}; \qquad (2.32)$$

čia $Q_2 = G_v c_{p_v} \Delta T_2$; $Q_1 = G_v c_{p_v} \Delta T_1$; G_v , c_{p_v} , T – vandens srautas, savitoji vandens šiluma, zondą aušinančio vandens temperatūra; c_{p_f} , T_f – savitoji atsiurbiamų dujų šiluma ir atsiurbiamų dujų temperatūra. Žinant, kad dujų temperatūra gali būti išreikšta per entalpiją, $T_f = f(H_f)$, galima nesunkiai nustatyti jų temperatūrą.

Tiksliam greičių matavimui entalpijos zondu reikia papildomai žinoti matavimo vietos statinį slėgį, nes zondu matuojamas suminis slėgis. Srauto greitis yra skaičiuojamas pagal lygtį:

$$w_f = K_{\sqrt{\frac{2(p_s - p_{st})}{\rho}}}.$$
(2.33)

Visi matavimai atlikti esant sąlygai, kad atsiurbiamų dujų srauto greitis centrinio zondo vamzdelio įtekėjime yra ne didesnis kaip ir laisvai ištekančių iš PG dujų srauto greitis.

2.4.2. Plazmos srauto sudėties tyrimas optinės emisijos spektroskopijos metodu

Iš plazmos generatoriaus ištekėjusios vandens garo plazmos srovės elementinės sudėties tyrimui buvo panaudotas optinės emisijos spektroskopijos metodas (OES). Metodo esmė vadovaujasi emisijos spektro registravimu, kai plazmoje sužadinti atomai ar molekulės, pereidami iš aukštesnio energetinio lygmens į žemesnį, išspinduliuoja fotonus. Pagal skleidžiamą bangos ilgio intensyvumą yra gaunamas spektras, padedantis nustatyti plazmos kompozicinę sudėtį.

Eksperimentinių tyrimų metu kokybinei vandens garo plazmos srovės analizei buvo naudotas optinis emisijos spektrometras *AOS4-1* (2.6 pav.). Spektriniai matavimai atlikti esant 20 mm ašiniam atstumui nuo PG anodo ištekėjimo angos.



2.6 pav. Vandens garo plazmos elementinės sudėties tyrimas OE spektrometru

Spektrometro skiriamoji geba kinta nuo 0,05 iki 0,5 nm atitinkamai, esant 250 nm ir 800 nm bangos intensyvumui, o matavimo trukmė – nuo 5 iki 100 ms. Iš plazmos emituotas šviesos srauto intensyvumas buvo registruojamas specialia 2 mm skersmens diafragma, sujungta su optiniu kabeliu ir spektrometro difrakcine gardele, esančia 60 mm atstumu statmenai pagrindinio plazmos srauto. Matavimams ir gautam spektrui analizuoti buvo naudota speciali "IntelliSpec" programinė įranga.

2.5. Skaitinis-analitinis tyrimas

Tiksliai aprašyti plazmoje ir jos aplinkoje vykstančių procesų termodinamiką ir kinetiką vien eksperimentinio tyrimo nepakanka. Naudojant vandens garo plazminę technologiją įvairios kilmės organinėms medžiagoms bei pavojingoms ir labai pavojingoms organinėms medžiagoms neutralizuoti ir perdirbti, yra tikslinga panaudoti ir specialius programinius paketus, kurie padėtų sumodeliuoti proceso eigą ir kinetiką. Todėl darbe buvo naudojamas programinis paketas Chemical Workbench 4.0 [106], kuriuo buvo atlikta cheminių reakcijų termodinaminės pusiausvyros analizė pačiame vandens garo plazmos sraute, nustatant vyraujančius radikalus, jų koncentracijas. Buvo modeliuota ir skaičiuota daugiakomponentės heterogeninės sistemos termodinaminė pusiausvyra, skaidant dujinės, skystos ir kietos kilmės organines medžiagas, panaudojant klasikinį termodinaminės pusiausvyros reaktoriaus (TPR) modelį.

TPR modelyje skaičiuojant cheminius ir fazinius virsmus yra naudojamas maksimalios entropijos principas. Vadovaujantis šiuo principu, sistemos pusiausvyros būsena apibūdinama pagal tolygų termodinaminių parametrų pasiskirstymą sistemos tūryje, o cheminė sudėtis atitinka maksimalią makrodalelių energetinių lygmenų pasiskirstymo tikimybę:

$$S = S_{\text{max}}$$
; $M_i = const, W = const, V = const;$

čia S – entropija, M_j – cheminių elementų masė, W – vidinės energijos funkcija, V – specifinis tūris.

Naudojantis maksimalios entropijos principu galima apskaičiuoti praktiškai bet kuria termodinaminės pusiausvyros būseną. Priimta, kad termodinaminė sistema yra save palaikanti ir uždara. Todėl termodinaminės pusiausvyros būsena pasiekiama sistemos viduje vykstančių cheminių ir fazinių virsmų dėka. Be to, priimama, kad tyrinėjama sistema yra heterogeninė ir sudaryta iš keletos vienodos būsenos faziu. gali sudaryti Todėl dujinės fazės junginiai tik dujinius junginius, 0 susikondensavusios medžiagos, kaip atskiros būsenos susikondensavę tirpalai. Šiame modelyje dujinės būsenos medžiagos egzistavimas yra būtina sąlyga, bet susikondensavusios fazės buvimo galima nepaisyti.

2.6. Organinių medžiagų plazminio skaidymo metodika

Įvairios kilmės organinių atliekų skaidymo efektyvumui vandens garo plazmos aplinkoje vertinti, be nustatytų PCHR charakteristikų, būtina žinoti sureagavusių medžiagų konversijos laipsnį, reakcijos produktų išeigą bei selektyvumą. Be to, vertinant plazminio metodo efektyvumą, būtina atsižvelgti į energijos sąnaudas, t. y. energijos konversijos efektyvumą bei specifinės energijos poreikį, reikalingą 1 vnt. medžiagos pagaminti. Neatsižvelgiant į organinių medžiagų kilmę, jų konversija vandens garo plazmos aplinkoje leidžia gauti vertingas sintetines dujas (CO + H₂) kaip pagrindinį reakcijos produktą. Todėl, nustatant anksčiau aprašytus parametrus, buvo naudojamasi (2.34) - (2.39) formulėmis:

Medžiagos konversijos laipsnis:

$$KL(X) = \frac{M_{X,IN} - M_{X,OUT}}{M_{X,IN}} \times 100\%;$$
(2.34)

čia X – skaidoma medžiaga, $M_{X,IN}$, $M_{X,OUT}$ – skaidomos organinės medžiagos molinė masė prieš reakciją ir po jos.

Santykinė išeiga:

$$w(s.i.) = \frac{n(f)}{n(t)} \times 100\%;$$
(2.35)

čia n(f), n(t) – medžiagos faktinė ir teorinė išeiga, išreikšta per molinę masę.

Selektyvumas:

$$S(H_2) = k \times \left(\frac{M_{H_2,OUT}}{(M_{X,IN} - M_{X,OUT}) + (M_{H_2O,IN} - M_{H_2O,OUT})}\right) \times 100\%; \quad (2.36)$$

čia k – koeficientas, $M_{H_2,OUT}$ – molinė susidariusio H₂ koncentracija, $M_{X,IN}$, $M_{X,OUT}$ – skaidomos organinės medžiagos molinė masė prieš reakciją ir po jos, $M_{H_2O,IN}$, $M_{H_2O,OUT}$ – vandens, kaip plazmą formuojančių dujų, molinė masė prieš reakcija ir po jos.

$$S(CO) = k \times \frac{M_{CO,OUT}}{(M_{X,IN} - M_{X,OUT})} \times 100\%;$$
(2.37)

čia $M_{CO, OUT}$ – molinė susidarusio CO koncentracija.

Energijos konversijos efektyvumas:

$$\eta_{ef} = \frac{\left(CO + H_2\right) \times \check{Z}K\check{S}V_{(CO+H_2)}}{P_{PG} + m_{X,IN} \times \check{Z}K\check{S}V_X} \times 100\%;$$
(2.38)

čia (CO+H₂) – susidariusių sintetinių dujų srautas (kg/s), $\check{Z}K\check{S}V_{CO+H_2}$ – žemutinė sintetinių dujų šiluminė vertė (kJ/kg), P_{PG} – plazmos generatoriaus galia (W), $m_{X,IN}$ – skaidomos medžiagos srautas (kg/s), $\check{Z}K\check{S}V_X$ – žemutinė skaidomos organinės medžiagos šiluminė vertė (kJ/kg).

Savitosios energijos sąnaudos:

$$SES = \frac{P_{PG}}{(CO + H_2)}, (kJ/mol);$$
(2.39)

čia P_{PG} – plazmos generatoriaus galia (kJ), (CO+H₂) – sintetinių dujų koncentracija (mol).

2.6.1. Organinių medžiagų konversija vandens garo plazmos aplinkoje

Įvairios kilmės organinių medžiagų skaidymo procesas vandens garo plazmos aplinkoje reikalauja daug išteklių. Todėl darbe buvo naudoti keli plazmocheminių reaktorių tipai ir jų modifikacijos (2.3 pav., *a*, *b*). Kiek paprastesnės konstrukcijos ir mažesnių gabaritų plazmocheminis reaktorius buvo naudotas dujinėms organinėms medžiagoms skaidyti. Tačiau visais atvejais reikėjo užtikrinti stabilų vandens garo PG darbą su visomis jo posistemėmis (maitinimas, aušinimas, valdymas, dujų tiekimas, matavimo sistema), nepertraukiamą organinių medžiagų dozavimą ir jų kiekio matavimą, po reakcijos susidariusių dujinių produktų atšaldymą, surinkimą ir transportavimą analizei, paties cheminio reaktoriaus aušinimą ir t. t.

Eksperimentiniai tyrimai, skaidant dujinės kilmės organines medžiagas vandens garo aplinkoje buvo atlikti keičiant eksperimento parametrus platesniu intervalu nei naudojant skystas ar kietas organines medžiagas. Naudojant propano dujas buvo galima lengviau keisti tiekiamų dujų masinį srauto kiekį nesustabdžius proceso, o naudojant skystas medžiagas, dozavimas ir jo kontrolė buvo žymiai sudėtingesni, nes norint pakeisti skystų organinių medžiagų dozės kiekį, reikėjo sustabdyti visą sistemą, pakeičiant žaliavos tiekimo kiekio reguliavimą, o vėliau ją paleisti iš naujo.

2.6.1.1. Dujinių organinių medžiagų skaidymas

Darbe dujinės kilmės organinių medžiagų skaidymui atlikti buvo pasirinktos propano dujos (C_3H_8), kaip viena galimų dujinės kilmės organinių medžiagų. Daug šių dujų yra gaunama iš gamtinių dujų ir žaliavinės naftos riformingo metu. Esant aukštesniam nei 9 barų slėgiui, propanas yra skystos būsenos, todėl gali būti lengvai saugomas ir transportuojamas [107]. Be to, C_3H_8 yra vienas pagrindinių komponentų, esančių pigių suskystintų gamtinių dujų (SGD) sudėtyje [108, 109].

Darbo metu propano dujos, kurių žemutinė šiluminė vertė lygi 45,15 MJ/kg, buvo tiekiamos iš baliono, o jo srauto kiekis reguliuotas specialiu adatiniu vožtuvu $(0,66-1,48)\cdot 10^{-3}$ kg/s ribose.

2.6.1.2. Skystų organinių medžiagų skaidymas

Skystoms organinėms medžiagoms skaidyti buvo pasirinktas 99,5 % grynumo glicerolis (C₃H₈O₃), kurio žemutinė šiluminė vertė lygi 16,2 MJ/kg. Glicerolis yra pagrindinis šalutinis produktas, gaunamas biodyzelino gamybos iš įvairių augalinių aliejų ir gyvulinės kilmės riebalų metu [110], tačiau jis gali būti gaunamas ir kitų procesų atveju, sorbitolio hidrogenolizės [111], gliukozės fermentacijos [112] ir lignoceliuliozės į etanolį konversijos metu [113]. Pastaruoju metu glicerolio gamyba auga dėl vis didėjančios biodegalų gamybos iš atsinaujinančių biomasės išteklių

apimčių. Todėl šio šalutinio produkto panaudojimas tampa problema. Vienas problemos sprendimo būdų galėtų būti jo utilizacija į energiją ar kitus naudingus cheminius komponentus, panaudojant vandens garo plazminę technologiją.

Glicerolis aplinkos sąlygomis yra klampus, todėl darbe naudotas specialus šildytuvas, kuriuo, prieš jam patenkant į plazmocheminės reakcinės kameros vidų, buvo įkaitintas iki 343 K temperatūros. Pakaitinus jis suskystėja, pasikeičia klampumas, todėl galima užtikrinti lengvesnį medžiagos dozavimą į plazmocheminį reaktorių. Pašildytas glicerolis specialiu purkštuku buvo išpurškiamas mažų lašelių pavidalu. Darbe naudoto purkštuko našumas, esant optimaliam 10 barų darbiniam slėgiui žaliavos tiekimo linijoje, siekė 2·10⁻³ kg/s. Norint padidinti ar sumažinti tiekiamo glicerolio kiekį, reikėjo sustabdyti visą konversijos sistemą ir pakeisti purkštuką.

2.6.1.3. Kietų organinių medžiagų skaidymas

Kietoms organinėms medžiagoms skaidyti buvo pasirinktos <8 % drėgnumo medienos (alksnio) 60 x 40 x 70 kaladėlės, kurių žemutinė šiluminė vertė 18 MJ/kg. Mediena pasirinkta dėl lengvo paruošimo, nesudėtingo dozavimo ir žinomos cheminės sudėties (C – 50,25 %, H – 6,09 %, O – 43,35 %, N – 0,2 %, S – 0,1 % [114]). Tiriant medienos konversiją (pirolizė/dujofikavimas), medinės kaladėlės buvo sudėtos ant specialaus ardyno, pritvirtinto cheminiame reaktoriuje, o iš viršaus pritvirtintas vandens garo PG, kaip pavaizduota 2.3 pav., *b*. Kiekvieno užkrovimo metu bendra bandinių masė buvo sveriama svarstyklėmis prieš pirolizę/dujofikaciją ir po jos 0,5 g tikslumu. Vieno bandymo metu buvo užkraunama 900 ± 0,5 g medienos kaladėlių, skaidymo trukmė – 13 min. Apskaičiuotas srautas siekė $1,2\cdot10^{-3}$ kg/s.

2.6.2. Reakcijos produktų analizė

Po cheminės reakcijos susidariusių reakcijos produktų analizė atlikta naudojantis dujų chromatografu *Agylent 7890A* su dvigubu TDC detektoriumi. Pirminis kanalas, su azoto nešančiosiomis dujomis (10 ml/min), skirtas sunkesniems produktams atskirti: Ar, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, antrinis, su He nešančiosiomis dujomis (30ml/min), H₂ atskirti. Kadangi Ar ir O₂ intensyvumo pikai yra tos pačios bangos ilgio, buvo naudojamas dujų analizatorius *VISIT 03H*, padedantis nustatyti deguonies kiekį reakcijos produktuose.

2.7. Matavimo ir skaičiavimo neapibrėžčių įvertinimas

Eksperimentinių tyrimų metu PG ir cheminio reaktoriaus parametrų matavimo prietaisai yra veikiami aukštos temperatūros plazmos srauto sukelto kintančio elektrinio lauko, srauto netolygumo bei vibracijų. Tai lemia atsitiktinių paklaidų atsiradimą matavimo metu. Dėl tokio poveikio prietaisų rodmenys kartais būna iškraipomi, todėl yra būtina įvertinti matavimų tikslumą ir nustatyti gautų rezultatų patikimumą. Kadangi daugelio tyrinėtų parametrų matavimai yra netiesioginiai, gali egzistuoti keletas neapibrėžties šaltinių.

Didžiausia matuojamo dydžio vertė x_{max} , kurią tuo prietaisu galima matuoti, nustatoma pagal prietaiso skalę arba pagal prietaiso matavimo diapazoną. Matavimo

tikslumą apibūdina redukuotoji santykinė paklaida δ , kitaip vadinama prietaiso tikslumo skale. Ji išreikšta procentine verte ir yra matuojamo dydžio absoliučios paklaidos Δx_i santykis su x_{max} :

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{x_{\text{max}}} \times 100\%. \tag{2.40}$$

Esant dideliam kiekiui tiesioginių matavimų, ieškomo dydžio vertę patikimiausiai nusako visų matavimo verčių aritmetinis vidurkis:

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n};$$
(2.41)

čia n – matavimų kiekis, x_i – i-ojo matavimo reikšmė.

Šiuo atveju atskirų matavimų absoliučios paklaidos $\Delta x_i = \overline{x} - x_i$ gali turėti skirtingus modulius ir ženklus.

Santykinė paklaida kaip absoliučios paklaidos ir matavimo rezultato santykis nustatoma:

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{\overline{x}} \times 100\%. \tag{2.42}$$

Ši paklaida išreiškiama procentais. Viso matavimo diapozono santykinė paklaida nėra pastovi, todėl įtraukiama redukuotoji (normuotoji) paklaida:

$$\delta_N = \frac{\Delta x_i}{x_{\text{max}}}; \qquad (2.43)$$

čia x_{max} – normuojantis tos pačios rūšies dydis, su kuriuo lyginama paklaida. Tai gali būti, pvz., maksimali matuojamojo dydžio reikšmė.

Bendram matavimo tikslumui įvertinti skaičiuojama vidutinė absoliuti paklaida:

$$\Delta \overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |\overline{x} - x_i|}{n},$$
(2.44)

arba vidutinė kvadratinė paklaida:

$$S_{x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_{i})^{2}}{n(n-1)}},$$
(2.45)

o vidurkio \overline{x} vidutinė kvadratinė paklaida:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}},$$
(2.46)

t. y. vidurkio vidutinė kvadratinė paklaida:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}.$$
(2.47)

Iš tiesiogiai gautų išmatuotų dydžių yra apskaičiuojamas ieškomas dydis, t. y. netiesiogiai matuojamas parametras. Taip matuoto dydžio paprasčiausia paklaidos formulė gaunama apskaičiuojamą dydį diferencijuojant pagal visus tiesiogiai matuotus dydžius, nustatant kiekvieno sudėtinio dydžio paklaidą ir randant įtakos koeficientą. Čia laikomasi prielaidos, kad visų tiesiogiai matuojamų dydžių absoliučios paklaidos yra vienodo ženklo, todėl taip nustatyta paklaida yra didžiausia. Taip vertinti patogu, kai tiesiogiai matuojamų dydžių yra nedaug ir jų paklaidos sisteminės.

Dalinės išvestinės, vadinamos įtakos (svorio) koeficientais, išreiškiamos:

$$\frac{\partial f}{\partial \overline{x}_i} = W_i. \tag{2.48}$$

Netiesioginio matavimo paklaida:

$$\Delta = \sum_{i=1}^{n} W_i x_i. \tag{2.49}$$

Jei matavimo lygtis sudaryta sandaugos ar dalmens pagrindu, tai patogu diferencijuoti ne pačią funkciją, o jos logaritmą:

$$\ln \left[f \left(\bar{x}_1 + x_{i1}, \bar{x}_2 + x_{i2}, ..., \bar{x}_n + x_{in} \right) \right] = \lambda . \quad (2.50)$$

Tokia išraiška patogi santykinei netiesioginio matavimo paklaidai skaičiuoti:

$$\delta_i = \frac{\sum_{x=1}^n x_i}{f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, ..., \bar{x}_n)} \approx \sum_{i=1}^n \frac{\partial \lambda}{\partial \bar{x}_i} x_i.$$
(2.51)

Maksimali absoliuti paklaida nustatoma:

$$\Delta = \pm \left(\left| \frac{\delta y}{\delta x_1} \right| |\Delta x_1| + \left| \frac{\delta y}{\delta x_2} \right| |\Delta x_2| + \dots + \left| \frac{\delta y}{\delta x_n} \right| |\Delta x_n| \right). (2.52)$$

Tikslesniam netiesioginių matavimų rezultatų įvertinimui skaičiuojama vidutinė kvadratinė paklaida:

$$\Delta_{vid.kv.} = \pm \sqrt{\left(\frac{\delta y}{\delta x_1} S_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta y}{\delta x_2} S_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\delta y}{\delta x_n} S_{x_n}\right)^2}; (2.53)$$

čia $S_{x_1}, S_{x_2}, \dots S_{x_n}$ – tiesiogiai matuojamųjų dydžių x_1, x_2, \dots, x_n vidutinės kvadratinės paklaidos, o $y = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)$.

Matavimo rezultatas yra gerai apibūdinamas tuo atveju, jei jame nurodytas matuojamojo dydžio įvertis ir matavimo neapibrėžtis, susijusi su šiuo įverčiu. Todėl matavimo rezultatas pateikiamas taip:

$$\overline{x_n} \pm \Delta \overline{x_n};$$
 (2.54)

čia \bar{x}_n – matuojamo dydžio įvertis, $\Delta \bar{x}_{\bar{n}}$ – matavimo neapibrėžtis [115].

Nr.	Nustatomasis dydis	Matavimo ribos	Prietaisas, absoliuti paklaida arba nustatytoji formulė	Santykinė paklaida ±%
1.	PG srovės stipris	120–250 A	$\begin{array}{c} \text{Milivoltmetras T.K.} \\ \pm 0,2 \text{ mV} \end{array}$	0,08–0,16
2.	PG įtampa	230–400 V	Voltmetras \pm 0,2 V	0,05–0,08
3.	PG galia	30–70 kW	(2.15) formulė	0,5–1
4.	Tiekiamų dujų srautas	(0,52–4,48)·10 ⁻³ kg/s	Diafragma $\pm 0,1 \cdot 10^{-3}$ m; kritinio srauto tūta	1
5.	Tiekiamo vandens garo temperatūra	273–450 K	Termojutiklis Pt100	0,3
6.	Aplinkos oro temperatūra	273–300 K	Termometras ± 2 °C	0,7
7.	Diafragmų skylučių skersmuo, kalorimetrinių zondų skersmenys	(1–19,5)·10 ⁻³ m	Kalibruoti matavimo įrankiai ± 0,005 · 10 ⁻³ m	0,11–1,0
8.	Elektrinio lauko potencialo matavimas	18–410 V	Voltmetras $\pm 0,2 V$	5–6
9.	PG ir cheminių reaktorių elementų ilgiai ir skersmenys	(2–250)·10 ⁻³ m	Slankmatis $\pm 0,02 \cdot 10^{-3}$ m	0,015–0,04
10.	Sistemą aušinančio vandens kiekis	0,08–0,3 kg/s	Diafragma $\pm 0,1\cdot 10^{-3}$ m Dif. daviklis $\pm 0,1\cdot 10^{-3}$ m	0,1
11.	Šilumos srautas	0,5–20 kW	(2.16) formulė	1–4
12.	Plazmos srauto vidutinė masinė temperatūra	2000–3300 K	Skaičiavimas pagal šilumos balansą	Iki 6
13.	Plazmos srauto vidutinis greitis	400–600 m/s	(2.23) formulė	6
14.	Analizuojamų reakcijos produktų koncentracija	iki 100 %	Dujų chromatografas, dujų analizatorius	1

2.1 lentelė. Matuojami dydžiai ir jų paklaidos

Atlikus skaičiavimus ir apibendrinus darbe atliktų matavimų neapibrėžtis, gauti rezultatai pavaizduoti 2.1 lentelėje. Jei santykinė matavimo neapibrėžtis yra $\delta_i \leq 5$ %, manoma, kad gauti rezultatai yra pakankamai tikslūs ir patikimi; $\delta_i = 5-10$ %, rezultatų tikslumas patenkinamas; $\delta_i > 10$ %, tikslumas nepatenkinamas.

3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

Realizuojant vandens garo plazminį procesą buvo atsižvelgiama į konkrečius reikalavimus galutiniam produktui gauti bei darbo sąlygas. Tuo tikslu buvo iš anksto nustatyti optimalūs eksperimentinio įrenginio darbo parametrai: plazmą sudarančių dujų ir garo srautai, įpučiamų tiriamųjų dujų, įnešamų skystų ir kietų medžiagų koncentracijos, šilumos mainų koeficientų, dujų dinaminės charakteristikos ir kt. Pagrindiniai tyrimų rezultatai gauti pagal 2 skyriuje sudarytą metodiką. Pagal gautus rezultatus numatyta tobulinti plazmos generatoriaus konstrukciją, optimizuoti PG darbo sąlygas, t. y. reguliuoti srovę, įtampą, dujų srauto kiekį, temperatūrą, greitį ir kt., kad būtų užtikrinta efektyvi organinių medžiagų konversija ir kuo tiksliau nustatyti proceso eigos parametrai.

3.1. Vandens garo plazmos generatoriaus energetinės charakteristikos

Taikant vandens garo plazminę technologiją organinių medžiagų konversijoje pirmiausia reikalingas stabiliu ir nepertraukiamu darbu pasižymintis plazmos generatorius. Patikimumą lemia konstrukciniai ypatumai, pastovios ir pasikartojančios PG darbo charakteristikos plačiame srovių ir kaitinamo vandens garo srautų intervaluose. Atsižvelgiant į PG darbinius parametrus, kinta plazmos srauto parametrai, t. y. entalpija, temperatūra ir greitis, kurie yra lemiami veiksniai neutralizuojant atliekas. 3.1 lentelėje pateikti eksperimentų metu nustatyti plazmos generatoriaus ir gautos vandens garo plazmos srauto parametrai.

I I I I I I I I I I I I I I I I I I I				
Parametras	Reikšmė			
PG galia (P), kW	34–69			
Elektros lanko srovės stipris (I), A	120–250			
Lanko įtampa (U), V	230–400			
Kaitinamo vandens garo srautas ($G_{v.g.}$), 10 ⁻³ kg/s	2,63–4,48			
Katodą apsaugančių argono dujų srautas (G_{Ar}), 10 ⁻³ kg/s	0,52			
PG aušinančio vandens kiekis (G_{ν}), 10 ⁻³ kg/s	130			
PG naudingumo koeficientas (ŋ), %	53–76			
Ištekančio plazmos srauto vidutinė temperatūra (T_f), K	2400-3300			
Ištekančio plazmos srauto vidutinis greitis (<i>w_f</i>), m/s	300–600			
Reinoldso kriterijus (Re)	4000–6000			

3.1 lentelė. Plazmos generatoriaus ir plazmos srauto parametrai

Keičiant srovės stiprį ir plazmą formuojančio vandens garo srautą bei matuojant įtampos kritimą lanke buvo nustatytos vienos svarbiausių plazmos generatoriaus energetinių charakteristikų – voltamperinės charakteristikos (VACh). VACh priklausomumai gali padėti pasirinkti maitinimo šaltinio parametrus bei nustatyti elektrinį PG efektyvumą. Darbe naudoto vandens garo plazmos generatoriaus voltamperinės charakteristikos kreivės, esant mažiausiam ir didžiausiam vandens garo srauto kiekiui (2,63 ir 4,48)·10⁻³ kg/s, 130–200 A srovių diapazone, yra parabolės formos (3.1 pav.). Tokio tipo VACh kreivė būdinga visiems plazmos generatoriams, stabilizuotiems vandens arba vandens garo srautu [90, 116, 117].



3.1 pav. Vandens garo PG voltamperinės charakteristikos esant skirtingam lanką aptekančio vandens garo kiekiui



3.2 pav. Apibendrintos vandens garo plazmos generatoriaus VACh

Apibendrintos voltamperinės PG charakteristikos pavaizduotos 3.2 pav. ir aprašytos (3.1) lygtimi:

$$\frac{Ud_2}{I} = 34 \left(\frac{I^2}{Gd_2}\right)^{-0.7} \times \left(\frac{G}{d_2}\right)^{0.23} \times (pd_2)^{0.48}.$$
(3.1)

Eksperimentiniai VACh rezultatai palyginti su galimais teoriniais, apskaičiuotais pagal pateiktą išraišką [32] degant elektros lankui vandens garo aplinkoje:

$$U = 70 + 26.4 \left(\frac{I^2}{Gd_2}\right)^{-0.13} \times \left(\frac{G}{d_2}\right)^{0.2} \times \left(pd_2\right)^{0.48} \times \left(\frac{L}{d_2}\right). (3.2)$$

Lygtyje esančių kriterinių parametrų reikšmės gali kisti ribose:

$$I^{2}/Gd_{2} = (3,0-367) \cdot 10^{8} A^{2} s / (kg \cdot m),$$

$$G/d_{2} = (0,017-0,22) kg / (m \cdot s),$$

$$pd_{2} = (1,7-4,9) \cdot 10^{3} N / m,$$

$$L/d_{2} = 4,1-13,5.$$

Įrašius į duotąją (3.2) lygtį eksperimentiniuose tyrimuose naudoto vandens garo plazmos generatoriaus darbo (I, G, p) bei konstrukcinius parametrus (d_2) , buvo apskaičiuota galima teorinė įtampa. Gautos reikšmės palygintos su eksperimentų metu išmatuota įtampa (3.3 pav.).



3.3 pav. Eksperimentinių ir teorinių VACh palyginimas degant lankui argono ir vandens garo aplinkoje. U_e – eksperimentų metu išmatuota įtampa, U_c – teoriškai apskaičiuota įtampa pagal (3.2) lygtį

Galima matyti, kad mažėjant vandens garo srautui nuo 4,48·10⁻³ iki 2,63·10⁻³ kg/s, eksperimentų metu išmatuotos elektros lanko įtampos vertės vis labiau skiriasi nuo teoriškai apskaičiuotų. Didžiausias skirtumas siekia iki 18 %. Skirtumui tarp įtampų atsirasti įtakos turėjo naudojimas apsauginių argono dujų, kurios reikalingos volframinio katodo apsaugai. Mažėjant vandens garo masiniam srautui, palaipsniui didėjo Ar dujų santykinis kiekis bendrame sraute nuo 10 iki 17 %. Zhukov ir Zasypkin [18] teigia, kad, esant santykiniam argono kiekiui daugiau nei 25 % bendrame dujų sraute, lanko įtampa gali sumažėti 1/3. Be to, argono dujų savitasis elektrinis laidumas yra didesnis, palyginti su vandens garo savituoju elektriniu laidumu. Todėl elektrinis lauko stipris, reikalingas pramušimo įtampai sukelti argone, yra mažesnis nei vandens gare. Dėl šios priežasties, mažėjant

vandens garo srautui ir didėjant santykiniam argono dujų kiekiui bendrame sraute dujų, tiekiamų į plazmos generatoriaus išlydžio kamerą, buvo stebimas elektros lanko įtampos sumažėjimas. Geriausia koreliacija tarp eksperimentinių tyrimų metu išmatuotų ir teoriškai apskaičiuotų įtampų verčių buvo gauta esant 10 % Ar santykiniam kiekiui, kai vandens garo srautas kito (3,71–4,48)·10⁻³ kg/s. Skirtumas tarp įtampų siekė mažiau nei 10 %.



3.4 pav. PG šiluminio naudingumo koeficiento priklausomumas nuo lanko srovės stiprio ir vandens garo srauto

Vandens garo PG šiluminio naudingumo koeficientas buvo apskaičiuotas pagal (2.18) lygtį, įvertinant degant elektros lankui sukurtos ir kaitinamoms dujoms perduotos šiluminės energijos kiekį ir jos nuostolių į PG elektrodus aušinantį vandenį santykį, matuojant jo kiekį ir pašilimą (kalorimetruojant). Keičiant srovės stiprį, kito šiluminio naudingumo koeficientas, t. y. didėjant srovei, PG šiluminio naudingumo koeficientas mažėjo, ir, atvirkščiai, srovės stiprį laikant pastovų, bet didinant tiekiamo vandens garo srautą, plazmos generatoriaus šiluminio naudingumo koeficientas didėjo, nes didėjo lanko įtampa, o kartu ir vandens garo plazmos srauto temperatūra (3.4 pav.).

Integralus šiluminio naudingumo koeficientas, kuris parodo šilumos nuostolių ir naudingo PG darbo santykį, buvo apibendrintas vadovaujantis panašumo teorija ir pagal gautus eksperimento rezultatus aprašytas priklausomumu:

$$\tilde{\eta} = \frac{(1-\eta)}{\eta} = 2,22 \cdot 10^{-2} \left(\frac{I^2}{Gd_2}\right)^{0,22} \times \left(\frac{G}{d_2}\right)^{-0,38} \times \left(\frac{L}{d_2}\right)^{-0,8}.$$
 (3.3)



3.5 pav. Apibendrintas PG integralus naudingumo koeficientas

Apibendrintos šiluminės vandens garo plazmos generatoriaus charakteristikos padeda optimizuoti plazminio proceso šiluminės energijos nuostolius. PG integralus naudingumo koeficientas apibendrintas, keičiant PG darbo parametrus plačiu intervalu: I = 120-250 A, $G = (2,63-4,48)\cdot 10^{-3}$ kg/s. Eksperimentinių rezultatų išsidėstymas apie išvestą logaritminę tiesę didelių nukrypimų neparodė, išskyrus keletą atvejų, aiškiai matomų 3.5 pav. Didesnis nuokrypis pastebėtas esant mažesniam vandens garo masiniam srautui (2,63 · 10⁻³ kg/s). Mažesnis garo srautas lėmė didesnius nuostolius į PG aušinamas sieneles, o tai sumažino įrenginio naudingumo koeficientą.

Zhukov [32] pateikia apibendrintą integralaus naudingumo koeficiento išraišką, kuri yra taikoma įvairaus tipo vandens garo plazmos generatoriams:

$$\widetilde{\eta} = \frac{1 - \eta}{\eta} = 3,02 \cdot 10^{-6} \left(\frac{I^2}{Gd}\right)^{0,32} \times \left(\frac{G}{d}\right)^{-0,57} \times (pd)^{0,4} \times (1 + 1,2K_y) (1 + tg(\alpha/2)) (L/d)^{0,5};$$
(3.4)

čia lygtyje esančių kriterinių parametrų reikšmės gali kisti tokiose pačiose ribose kaip ir (3.2) lygties, $\alpha = 0 \div 22^{\circ}$ – konfuzoriaus kampo laipsnis, K_y – koeficientas, įvertinantis anodo geometriją:

$$K_{y} = \begin{cases} 1 - esant \, laiptuotamanodui \\ 0 - esant \, vienodos \, ker \, smens \, anodo \, kanalui \end{cases}$$

Įrašius į duotąją (3.4) lygtį eksperimentiniuose tyrimuose naudoto vandens garo plazmos generatoriaus darbo (I, G, p) bei konstrukcinius parametrus (d_2, α, K_y), buvo apskaičiuotas teorinis integralus naudingumo koeficientas. Gautos reikšmės palygintos su eksperimentiniais rezultatais (3.6 pav.).



3.6 pav. Eksperimentinio ir teorinio PG integralaus naudingumo koeficientų palyginimas degant lankui vandens garo aplinkoje. $\tilde{\eta}_e$ – eksperimentiniai rezultatai, $\tilde{\eta}_c$ – teoriškai apskaičiuoti pagal (3.4) lygtį

Eksperimentiniai rezultatai pakankamai tiksliai atitiko teorinius. Skirtumas tarp rezultatų mažesnis nei 7 %. Šilumos nuostoliai PG gali būti sumažinti didinant vandens garo masinį srautą. Dėl šios priežasties padidėja tangentiškai įpučiamo "šalto" vandens garo pasienio sluoksnis, kuris apteka aukštos temperatūros elektros lanką ir tuo pat metu tarnauja kaip ekranas, saugantis PG išlydžio kameros sieneles nuo konvekcijos ir spinduliavimo poveikio.



3.7 pav. Iš PG ištekančios vandens garo plazmos vidutinės masinės temperatūros pasiskirstymas

Vienas svarbiausių kriterijų, lemiantis PG panaudojimą neutralizuojant organines medžiagas, yra ištekančios plazmos temperatūra. Lanko srovės stipris ir kaitinamų dujų srautas yra pagrindiniai parametrai, lemiantys ištekančios plazmos temperatūrą. Pagal eksperimentinius rezultatus buvo apytiksliai nustatytas vidutinės plazmos temperatūros priklausomumas nuo energetinio kriterijaus, esant įvairiems kaitinamu duju kiekiams ir skirtingam lanko srovės stipriuj (3.7 pav.):

$$T_f = 374 \left(\frac{I^2}{Gd_2}\right)^{0.1}.$$
 (3.5)

Pažymėtina, kad ištekančios plazmos temperatūrai įtakos turi ne tik srovės stipris ir dujų srauto kitimas, bet ir kaitinamų dujų (Ar, H₂O) fizikinės savybės (elektrinis laidumas, tankis, dinaminis klampis ir kt.).

Nustačius pagrindines vandens garo PG energines charakteristikas, galima teigti, kad darbe naudota PG konstrukcija, kai cilindro formos laiptuoto anodo kanalo skersmenys $d_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ m, $d_3 = 16 \cdot 10^{-3}$ m ir kai naudotas 20° konfuzoriaus formos anodo kanalas, užtikrino stabilu irenginio darbo režima I = 120-250 A, U = 230-400 V, $G = (2,63-4,48) \cdot 10^{-3}$ kg/s. Didžiausias PG naudingumo koeficientas 76 % esant 69 kW irenginio galiai. Tokia PG konstrukcija leido generuoti 3300 K ir 600 m/s vandens garo plazma.

3.2. Šiluminių srautų pasiskirstymas vandens garo plazmos generatoriuje

Eksploatuojant plazmos generatorių kaip šiluminės energijos šaltinį, būtina ne tik ištirti jo elektrines charakteristikas, bet ir išsamiau patvrinėti šiluminius procesus, vykstančius elektros lanko stulpe, šilumos mainus tarp lanko, kaitinamu duju ir vandeniu aušinamų PG sienelių, kuomet temperatūrų skirtumas tarp tekančio srauto ir sienelės siekia 2000 K ir daugiau. Todėl tolesniuose tyrimuose buvo siekiama ištirti ir aprašyti šilumos srautus į vandens garą kaitinančio plazmos generatoriaus sieneles, palvginti rezultatus su analogišku ora kaitinančiu PG.

Plazmos generatoriuje elektros lanko energija virsta šiluma, kuri laidumu, konvekcija ir spinduliavimu perduodama kaitinamu duju srautui ir vandeniu aušinamu plazmos generatoriaus elektrodų sienelėms (katodui, neutraliai sekcijai ir anodui):

 $O_{PC} = O_1 + O_2 + O_3 + O_4$

$$Q_{PG} = Q_k + Q_{n.s.} + Q_a + Q_f.$$
(3.6)

3.8 pav. Supaprastinta vandens garo plazmotrono principinė schema. 1 – katodas, 2 – lanko uždegimo sekcija, 3 – elektros lankas, 4 – laiptuotas anodas, 5 – sekcija spinduliavimui matuoti, 6 – termopora. d_0, d_1, d_2, d_3 – plazmos generatoriaus sekcijų skersmenys. G_0, G_1 – plazmą formuojančių dujų tiekimo žiedai

Kadangi darbe naudotas vandens garas, tai triatomių dujų spinduliavimui įvertinti tarp anodo sekcijų buvo įmontuota speciali sekcija (3.8 pav., 5). Vidinės PG sienelės temperatūrai matuoti į anodo siaurąją dalį buvo įmontuota vario–konstantano termopora (6). Eksperimentiniai tyrimai atlikti esant įvairiai, 130–200 A, srovei, 220–400 V įtampai, $(2,63–4,48) \cdot 10^{-3}$ kg/s vandens garo srautui ir $0,52 \cdot 10^{-3}$ kg/s argono dujų srautui.

Nagrinėjant šilumos srautus į vandens garą kaitinančio plazmos generatoriaus sieneles patogu išskirti tris charakteringas sritis, kur šilumos atidavimas yra sąlygotas skirtingų pernašos reiškinių bei skirtingos srauto tekėjimo prigimties. Tai pradinė, pereinamoji ir turbulentinio tekėjimo sritys. Pradinės srities ilgis priklauso nuo elektros lanko šiluminio sluoksnio sąlyčio vietos su įvestų dujų turbulentiniu pasienio sluoksniu, susiformavusiu ant išlydžio kameros sienelės, tekėjimo pobūdis – laminarinis. Pereinamojoje srityje lanko šiluminis sluoksnis suardomas jam pradėjus sąveikauti su turbulentiniu dujų srautu – mišrus tekėjimas. Turbulentinio tekėjimo srityje elektros lanko šiluminio sluoksnio dėka įkaitintos dujos sąveikauja su šaltomis pasienio sluoksnio dujomis, tangentiškai aptekančiomis lanką [39].

3.2.1. Šilumos srautai į PG elektrodus

Tyrinėjant rezultatus šilumos srauto pasiskirstymo vandens garo plazmos generatoriuje (3.9 pav.), esant išilginiam srauto tekėjimui, galima daryti prielaidą, kad, kintant atstumui x/d nuo 0 iki 5, egzistuoja pradinė tekėjimo sritis, o esant x/d nuo 5 iki 11 – nustatoma mišraus tekėjimo sritis. Turbulentinės tekėjimo srities ilgis prasideda nuo x/d > 11.



3.9 pav. Šilumos srauto pasiskirstymas PG elektros lanko išlydžio kameroje, esant išilginiam srauto tekėjimui

Pradinėje PG išlydžio kameros dalyje ($x/d \le 5$) šilumos srautas palyginti nedidelis (1–2 MW). Tačiau srityse, kur kaitinamas vandens garas pradeda sąveikauti su degančiu elektros lanku, ir prieelektrodinėse zonose, kur elektros lankas tiesiogiai sąveikauja su elektrodų paviršiumi, šilumos srautas padidėja iki 4 kartų (3.9 pav.). Tai sąlygoja aukštos disocijuoto vandens garo šilumos ir masės mainų koeficientų reikšmės, taip pat atomų bei radikalų rekombinacija vandens garo plazmoje.

Iš eksperimentinių duomenų gautos ir apskaičiuotos šilumos srautų vertės buvo palygintos su kitų autorių nustatytomis vertėmis [118]. 3.9 paveiksle galima pastebėti, kad šių autorių pateiktas šilumos srauto pasiskirstymo pobūdis plazmos generatoriuje, kurio lankas buvo stabilizuotas vandens garo srautu, praktiškai sutampa su šiame darbe gautais rezultatais. Skirtumas atsiranda dėl skirtingų PG geometrinių parametrų, o tai lemia skirtingas x/d vertes. Be to, pradinėje išlydžio kameros dalyje (x/d < 5) stebimas spartesnis šilumos srauto didėjimas, o vėliau sumažėjimas atstume x/d = 8. Tam įtakos turėjo būtent toje vietoje per izoliacinius žiedus tiekiamas "šaltesnis" už esantį išlydžio kameros viduje vandens garo srautas, kurio elektros lankas dar nespėjo įkaitinti. Patekęs ant išlydžio kameros sienelių vandens garas jas ataušino, todėl sumažėjo šilumos srautas, tenkantis PG lanko išlydžio kameros sienelėms. Tai pastebima ir keičiant tiekiamo vandens garo masinį srautą. Didesnis vandens garo srautas (3,71 · 10⁻³ kg/s), patekęs į išlydžio kameros vidų, nespėja taip greit įkaisti už mažesniu srautu tiekiamo vandens garą (3,51 · 10⁻³ kg/s). Todėl šilumos nuostoliai elektros lanko išlydžio kameroje sumažėjo.

Nustačius šilumos srautų pasiskirstymą į PG sieneles išilgai tekant vandens garo srautui, buvo apskaičiuotas vidutinis šilumos atidavimo koeficientas (α) atskirose PG sekcijose, priėmus šias supaprastintas sąlygas: elektros lanko degimo ir tangentiškai tiekiamų Ar ir H₂O garo srautų įtaka nepasireiškia, PG vidutinė sienelės temperatūra (T_w) yra pastovi visame jo ilgyje. Srauto temperatūra (T_f) buvo apskaičiuota iš šilumos balanso lygties, matuojant atskirose sekcijose srovės stiprį, įtampą ir elektrodus aušinančio vandens srautą bei pašilimą.



3.10 pav. Šilumos atidavimo koeficiento ašinis pasiskirstymas

Šilumos atidavimo koeficientas, apskaičiuotas pagal (2.29) lygtį, taip pat žymiai kinta išilgai PG lanko išlydžio kameros (3.10 pav.). Atstume x/d > 0 jo vertės siekia iki 135 W/m² K, kintant x/d nuo 5 iki 14, šilumos atidavimo koeficiento vertės išauga nuo 1000 iki 2100 W/m² K. Šį skirtumą galima paaiškinti tuo, kad pradinėje lanko išlydžio kameros dalyje (x/d < 5) per izoliacinius žiedus yra tiekiamos tik argono dujos, saugančios katodą nuo erozijos (3.8 pav., G_0). Fizikinės argono savybės (šiluminis laidumas, elektrinis laidumas, entalpija) lemia mažesnį šilumos atidavimo intensyvumą, kartu ir šilumos nuostolius, į plazmos generatoriaus katodo ir lanko uždegimo sienelių paviršių.

Atstume x/d > 5, stebimas staigus šilumos intensyvumo padidėjimas. Tam įtakos turi į šią PG vietą tangentiškai įvedamo vandens garo srautas (3.8 pav., G_1). Šioje PG elektros lanko išlydžio kameros dalyje vidutinė srauto temperatūra smarkiai sumažėja, dėl žymiai "šaltesnio" įvedamo vandens garo už išlydžio kameros viduje esančio srauto temperatūrą, o α vertė smarkiai išauga. Staigų šilumos atidavimo koeficiento reikšmės padidėjimą lemia vandens garo savybės ir jo temperatūra, kuri atvėsina lanko dėka kaitinamų dujų srautą, fokusuojamą išlydžio kameros centre išilgai PG.

Didėjant atstumui x/d nuo 5 iki 8, šilumos atidavimo koeficientas sumažėja, o toliau vėl didėja kintant atstumui x/d nuo 8 iki 13. Tolesnį sumažėjimą lemia vis didėjanti kaitinamų dujų temperatūra (3.11 pav.) tekant srautui išilgai kanalo ašies, o padidėjimą lemia didėjantis šilumos srauto į kanalo sieneles tankis, apskaičiuotas (2.29) lygtimi.



3.11 pav. Vidutinės srauto temperatūros pasiskirstymas išilgai PG lanko išlydžio kameros

Be to, pradinėje anodo sekcijos įtekėjimo dalyje (d_2) , dėl į PG įpučiamo vandens garo, gali formuotis didesnio tankio šaltesnis dujų hidrodinaminis pasienio sluoksnis, kuris aptekėdamas lanką ir prie jo esančių įkaitintų dujų srautą, sudaro slėgio gradientą taip fokusuodamas karštesnį, mažesnio tankio, kaitinamų dujų srautą anodo centre. Taip sumažėja šilumos nuostoliai į anodo sekciją dėl arčiau jo sienelių tekančio šaltesnio vandens garo srauto, kurio dar nespėjo įkaitinti ir suardyti lanko šiluminis sluoksnis. Toliau, didėjant elektrinio lauko stipriui ir ilgėjant lankui, suintensyvėja šilumos generatoriaus išlydžio kameros sienelėms lemia ne tik spinduliavimas, bet ir vis intensyvėjanti konvekcija. Be to, anodinė lanko dėmė, atsižvelgiant į tiekiamo vandens garo srauto kiekį, gali atsidurti siaurosios anodo

dalies (d_2) gale arba plačiosios anodo dalies (d_3) pradžioje. Taigi, šilumos srautas į anodo kanalo sieneles perduodamas ne tik spinduliavimu ir konvekcija, bet ir laidumu, kur degančio elektros lanko dėmė juda elektrodo sienele. Zhukov ir kt. [18] teigia, kad nors lanko skersmens plotas nėra didelis, bet jame generuojamas šilumos srauto tankis gali siekti iki 100 kW/cm². Todėl atstume 8 < x/d < 13 šilumos atidavimo koeficientas didėja.

Atstume x/d > 13 šilumos intensyvumas sumažėja, nes šioje dalyje lanko dėmė nesąveikauja su anodo sienele. Šilumos perdavimas iš esmės vyksta dėl spinduliavimo ir konvekcijos. Vandens garo srautas visiškai susimaišęs ir įkaitęs, todėl vidutinė srauto temperatūra nusistovi, o α reikšmė sumažėja.

Rezultatams palyginti (3.10 pav.) papildomai pavaizduotos [118] autorių eksperimentiškai nustatytos šilumos atidavimo koeficiento vertės. Matyti, kad kreivės charakteris ir α reikšmės yra panašūs į gautus šiame darbe. Papildomai autoriai atliko eksperimentinius tyrimus tiekiant vandens garą per plazmos generatorių nesant lanko degimui. Jie nustatė, kad pradinėje įtekėjimo dalyje, dėl vandens garo kondensacijos ant elektrodų sienelių, šilumos srauto tankis ir šilumos atidavimo koeficientas kinta ribose atitinkamai: $q = (0,7-0,9) \cdot 10^6$ W/m² ir $\alpha = (5-7) \cdot 10^3$ W/m² K. Vadovaujantis jų gautais rezultatais, galima teigti, kad šilumos atidavimo koeficientas priklauso ir nuo vandens garo kondensacijos ant PG lanko išlydžio kameros sienelių paviršiaus.

Suminiai šilumos nuostoliai į vandens garo plazmos generatoriaus sieneles (3.12 pav.) buvo apibendrinti naudojant (2.25) lygtį:

$$St = \frac{d}{4l} \cdot \left(\frac{1-\eta}{\eta}\right) = 1,36 \cdot \operatorname{Re}_{d}^{-0,8}.$$
(3.7)



3.12 pav. Suminiai šilumos nuostoliai į PG elektros lanko išlydžio kameros sieneles

Palyginimui taip pat pateikta tokiu pat PG kaitinamo oro srautas, prie katodo naudojant apsaugines argono dujas. Pagal gautą lygtį būtų galima teigti, kad srauto

tekėjimas visoje PG elektros lanko išlydžio kameroje yra pereinamasis. Tai rodo laipsnio rodiklis (-0,8), esantis prie Reinoldso kriterijaus. Panaši tendencija išlieka naudojant orą, kaip pagrindines plazmą formuojančias dujas.

3.2.1.1. Šilumos mainai katode

Nagrinėjant šilumos atidavimą į atskiras PG dalis, dėl skirtingų šilumos pernešimo būdų, buvo nustatyta, kad katodas šiluminę energiją gauna spinduliavimu iš argono dujų ir laidumu iš degančio elektros lanko. Šilumos perdavimas vyksta laidumu (3.13 pav.) ir gali būti aprašytas pagal (2.27) tiesės lygtį:

$$Q_{laid} = 4,5I + 23. \tag{3.8}$$



3.13 pav. Šilumos atidavimas laidumu į volframo katodą vandens garo PG

Spinduliavimu perduotas degančio lanko šilumos srautas išreiškiamas priklausomumu:

$$Q_{sp} = 4.9I^2. (3.9)$$

Spinduliavimu perduotas šilumos srautas nepriklauso nuo kaitinamų dujų kiekio, tačiau jam turi įtakos srauto tekėjimo režimas bei elektros srovės stipris. Laikoma, kad visoje plazmos generatoriaus reakcinėje kameroje spinduliavimu perduodamas šilumos srautas yra vienodas.

Bendras šilumos srautas į katodą sudarė 4–5 % visų šilumos nuostolių plazmos generatoriumi kaitinant vandens garą. Šilumos srautas į katodą, naudojant orą kaip plazmą formuojančias dujas, siekė 6–9 % visų šilumos nuostolių.

3.2.1.2. Šilumos mainai neutralioje (lanko uždegimo) sekcijoje

Šilumos srautas į lanko uždegimo (neutralią) sekciją susideda iš konvekcinio šilumos srauto ir šilumos nuostolių dėl lanko spinduliavimo. Kadangi sunku išskirti šilumos srautą, kurį lanko uždegimo sekcijos sienelės paviršius gauna dėl dujų
spinduliavimo, tai suminis šilumos srautas į uždegimo sekcijos sieneles (3.14 pav.) aprašomas (3.10) priklausomumu, gautu vadovaujantis panašumo teorija:

. . -



$$\frac{Q_{n.s.}}{P} = 9 \cdot 10^{-4} \left(\frac{I^2}{Gd_1}\right)^{0.17}.$$
(3.10)

3.14 pav. Suminis šilumos srautas į PG neutralią sekciją

Palyginti taip pat pateikti rezultatai, kai tuo pačiu PG buvo kaitinamas oras, o prie katodo naudojamos apsauginės argono dujos. Suminiai šilumos nuostoliai į lanko uždegimo sekcijos sieneles, kaitinant vandens garą, sudarė 10–15 % bendrų šilumos nuostolių (kaitinant orą 8–15 %).

3.2.1.3. Šilumos mainai laiptuotame anode

Šilumos atidavimas laiptuotame plazmos generatoriaus anode susideda iš nuostolių dėl lanko sąlyčio su sienele, konvekcinių šilumos mainų ir spinduliavimo. Atsižvelgiant į vandens garo srauto kiekį ir srovės stiprį, lanko dėmė gali judėti anodo siaurojoje (d_2) arba plačiojoje (d_3) dalyje. Anodo kanale vykstantys šilumos mainai tarp lanko, kaitinamų dujų ir elektrodų sienelių yra intensyviausi, palyginus su likusia PG lanko išlydžio kameros dalimi. Remiantis eksperimentiniais duomenimis, suminis šilumos srautas į anodo sienelę siaurojoje (d_2) ir plačiojoje (d_3) dalyse gali būti išreikštas pagal kriterinius (3.11) – (3.12) priklausomumus (3.15 ir 3.16 pav.):

$$\frac{Q_{d_2}}{P} = 7 \cdot 10^{-9} \left(\frac{I^2}{Gd_2}\right)^{0,7} \cdot \left(\frac{G}{d_2}\right)^{-0,96},$$
(3.11)

$$\frac{Q_{d_3}}{P} = 9.6 \cdot 10^{-5} \left(\frac{I^2}{Gd_3}\right)^{0.38}.$$
(3.12)



3.15 pav. Suminis šilumos srautas į PG siaurąją anodo sekciją (d₂)



3.16 pav. Suminis šilumos srautas į PG plačiąją anodo sekciją (d_3)

3.15 pav. taškų išsibarstymas yra didesnis, palyginti su 3.16 pav. Eksperimentinių taškų išsibarstymą platesniame intervale būtų galima paaiškinti tuo, kad siaurojoje anodo (d_2) dalyje srauto tekėjimas nėra nusistovėjęs, dėl pradinėje jo dalyje įtekančio vandens garo. Be to, periodinis lanko šuntavimas, daugiausiai vykstantis siaurosios anodo sekcijos (d_2) gale, sukelia srauto pulsacijas. Dėl šios priežasties srauto intensyvumas į PG anodo kameros sieneles yra nepastovus, palyginti su labiau nusistovėjusiu srauto intensyvumu, jam tekant už lanko (d_3) dalyje. Siaurojoje anodo (d_2) dalyje šilumos nuostoliai sudarė 17–34 % bendrų

nuostolių. Lyginant su analogišku PG, kaitinančiu orą, suminiai šilumos nuostoliai kito 20–29 %. Plačiojoje anodo (d_3) dalyje šilumos nuostoliai sudarė 50–60 % bendrų nuostolių (kaitinant orą 52–62 %).



3.17 pav. Konvekcinis šilumos srautas į anodo sienelę atstume x/d > 11, esant turbulentiniam srauto tekėjimui

Norint aprašyti tik konvekcinius šilumos mainus tarp lanko, kaitinamų dujų srauto ir išlydžio kameros sienelių bei nustatyti srauto tekėjimo pobūdį, priimtos šios supaprastintos sąlygos, t. y. PG lankas dega anodo siaurojoje (d_2) dalyje, imama dujų tekėjimo sritis už degančio lanko (x/d > 11, 3.8 pav.), srauto temperatūra priimama kaip vidutinė ištekėjusi iš PG plazmos srauto temperatūra, dujų spinduliavimas išilgai PG lanko išlydžio kameros yra vienodas. Taigi, žinant šilumos srautą, perduodamą spinduliavimo būdu, eliminavus šilumos perdavimą laidumu iš lanko dėmės, buvo apskaičiuotas konvekcinis šilumos srautas į PG elektrodo sienelės paviršių (d_3) dalyje (3.8 pav.):

$$q_k = q_{sum} - q_{sp}. \tag{3.13}$$

Tuomet, keičiant PG darbo režimo parametrus plačiu intervalu: lanko srovė 120–200 A, įtampa 220–400 V, vandens garo srauto kiekis (2,63–4,48)·10⁻³ kg/s, buvo nustatytos šilumos atidavimo koeficiento vertės. Įvertinus vandens garo savybes bei žinant PG anodo kameros geometriją buvo apskaičiuoti Nu ir Re kriterijai. Pasinaudojus klasikiniu šilumos mainų atveju, tekant aukštatemperatūriniam dujų srautui cilindriniame kanale, pirmu priartėjimu buvo nustatytas srauto tekėjimo pobūdis, pagal gautą priklausomumą (3.17 pav.):

$$Nu_d = 0,0255 \operatorname{Re}_d^{0,8} \operatorname{Pr}^{0,43}.$$
 (3.14)

Pagal eksperimentinius rezultatus gautas priklausomumas, aprašantis šilumos mainus cilindriniame kanale, tekant aukštos temperatūros turbulentiniam vandens garo plazmos srautui, atitinka pateiktą [32]. Tai rodo, kad atstume 11 < x/d < 15

srauto tekėjimas yra turbulentinis, nes laipsnio rodiklis, esantis prie Re kriterijaus, yra (0,8). Palyginti taip pat pateikti rezultatai, gauti analogišku PG kaitinant oro srautą.

Atstume 0 < x/d < 11 konvekcinio šilumos srauto ir tekėjimo pobūdžio įvertinimas labai komplikuotas dėl PG išlydžio kameroje degančio lanko dinamikos, PG konstrukcijos bei laidumu į sienelę atiduodamos šilumos kiekio. Dėl šios priežasties atstume x/d = 0-11, kuriame degė lankas, tik konvekcinis šilumos srautas ir tekėjimo pobūdis nebuvo vertinti.

Apibendrinus rezultatus galima teigti, kad didžiausias šilumos srautas susidaro d_3 anodo dalyje, kurioje šilumos kiekis, tenkantis PG anodo kameros sienelėms, yra perduodamas konvekcija, spinduliavimu ir laidumu. Šilumos nuostoliai šioje dalyje siekia 50–60 % bendrų nuostolių. Srautas, tekėdamas elektros lanko išlydžio kamera, yra turbulizuojamas atstume 11 < x/d < 15.

3.3. Elektrinio lauko stiprio matavimas vandens garo plazmos generatoriuje

Elektrinio lauko stiprio (*E*) matavimams atlikti reikėjo suprojektuoti ir pagaminti specialų PG, sudarytą iš eilės atskirų, tarpusavyje elektriškai ir termiškai izoliuotų sekcijų. Principinė elektrinio lauko stiprio matavimo su plazmos generatoriumi schema išsamiau aprašyta ir pavaizduota 2.3.4. skyrelyje (2.2 pav.). Eksperimentų metu išlydžio kameros skersmuo buvo $10 \cdot 10^{-3}$ m. Santykinė paklaida matuojant elektrinio lauko potencialą lanke šiuo metodu siekė 5–6 %.

Žinant elektros lanko, kurį tangentiškai apteka dujų dinaminis srautas, elektrinio lauko stiprumą ir potencialo pasiskirstymą išilgai PG išlydžio kameros, galima optimizuoti plazmos generatoriaus elektrinę grandinę taip, kad padidėtų šilumos, perduodamos iš lanko dujų srautui, kiekis esant minimaliems elektros energijos nuostoliams [18].

Išmatavus elektrinio lauko potencialo pasiskirstymą lanke išilgai PG tarp atskiru ir gretimu sekciju bei žinant sekciju ilgi ir skersmeni, buvo apskaičiuotas vidutinis elektrinio lauko stipris vandens garo plazmos generatoriuje. Elektrinio lauko potencialo pasiskirstymas buvo matuotas esant 180 A srovei ir vandens garo srauto kiekiui kintant (3,51–3,71)·10⁻³ kg/s. Tokia plazmos generatoriaus geometrinė konstrukcija eksperimentų metu neleido atlikti elektrinio lauko potencialo matavimų keičiant srovės stiprumą platesniame intervale bei esant mažiausiam $(2,63 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s})$ ir didžiausiam (4,48.10⁻³ kg/s) vandens garo srauto kiekiui. Tačiau buvo pastebėta, kad tokios konstrukcijos PG, stabilizuotas dinamine oro srove, dirbo platesniu elektros srovės ir oro srautų intervalu nei tas pats PG, kuriame degantis lankas stabilizuotas perkaitinto vandens garo srautu. Dėl šios priežasties gautų eksperimentinių rezultatų analizė ir interpretacija buvo atlikta vadovaujantis plazmos generatoriuje, stabilizuotame dinaminiu oro srautu, išmatuotomis elektrinio lauko potencialo ir apskaičiuotomis elektrinio lauko stiprio vertėmis. Tai leido isitikinti, kad elektrinio lauko potencialas ir lauko stipris priklauso nuo keičiamu PG darbo parametru: srovės stiprio, dujų srauto, išlydžio kameros kanalo skersmens, be to, naudojant skirtingas plazmą formuojančias dujas - ir nuo dujų fizinių savybių. Paveiksluose, reprezentuojančiuose gautus rezultatus, pavaizduotu kreiviu

charakteris yra panašus, o tai leidžia manyti, kad panašūs procesai turėtų vykti naudojant tiek vandens garą, tiek orą kaip plazmą formuojančias dujas.



3.18 pav. Elektrinio lauko potencialo pasiskirstymas lanko stulpe išilgai PG išlydžio kameros, esant pastoviai srovei ir skirtingam dujų srauto kiekiui



3.19 pav. Elektrinio lauko potencialo pasiskirstymas lanko stulpe išilgai PG išlydžio kameros, esant skirtingai srovei ir pastoviam dujų srauto kiekiui

3.18 ir 3.19 pav. matyti, kad potencialo pasiskirstymas išilgai elektrolankinio išlydžio stulpo dažniausiai yra tolygiai didėjantis. Vis dėlto prieelektrodinėse srityse (priekatodinė x/d = 5-6, prieanodinė x/d = 17) atsiranda staigesnis potencialo šuolis, sąlygotas elektrinių pernešimo procesų tarp elektros lanko ir elektrodų. Elektrinio lauko potencialo kreivės charakteris, matuotas naudojant orą kaip plazmą formuojančias dujas, pakankamai gerai koreliuoja su pateiktu (1.5 pav.). Prieanodinė dalis yra labiau tiesiška dėl ilgesnio jos ilgio. Naudojant vandens garą kaip plazmą formuojančias dujas pastebimas staigesnis potencialo šuolis priekatodinėje dalyje. Tai gali lemti vandens garo fizinės savybės, nes prie katodo esantis potencialo šuolio zonos plotis yra tokios pačios eilės kaip ir elektrono laisvojo kelio ilgis, o prie anodo šios zonos plotis yra šiek tiek didesnis. Eksperimentiškai nustatyti šių zonų ilgius sudėtinga.

Galima pastebėti, kad (3.18 pav.) elektrinis lauko potencialas lanko stulpe labiau priklauso nuo tiekiamo oro srauto esant pastoviai srovei, nei kintant srovei, ir oro masiniam srautui esant pastoviam (3.19 pav.). Tai matyt lemia srauto tekėjimo pobūdis, t. y. didėjant oro srauto kiekiui, didėja turbulentiškumo laipsnis išlydžio kameroje, o tai nulemia įtampos padidėjimą.



3.20 pav. Elektrinio lauko stiprio pasiskirstymas lanko stulpe išilgai PG išlydžio kameros, esant pastoviai srovei ir skirtingam dujų srauto kiekiui



3.21 pav. Elektrinio lauko stiprio pasiskirstymas lanko stulpe išilgai PG išlydžio kameros, esant skirtingai srovei ir pastoviam dujų srauto kiekiui

Elektrinio lauko stipris lanko stulpe išilgai plazmos generatoriaus buvo nagrinėtas, esant pastoviai srovei ir skirtingam dujų srauto kiekiui (3.20 pav.) bei

esant skirtingai srovei ir pastoviam dujų srauto kiekiui (3.21 pav.). Galima pastebėti, kad *E* kitimui didesnės įtakos turėjo kintantis dujų srautas, esant pastoviam srovės stipriui, nei kintantis srovės stipris, esant pastoviam dujų srautui. Tai galima paaiškinti ir srauto turbulencijos laipsnio didėjimu dėl vis didėjančio dujų srauto kiekio (tiek vandens garo, tiek oro atvejais). Zhukov (Жуков) ir kt. [32] teigia, kad didėjant srauto turbulencijai, didėja elektrinio lauko stipris.

Kintant atstumui x/d = 5-9 (vandens garo atveju) ir x/d = 5-7 (oro atveju), stebimas staigus lokalus elektrinio lauko stiprio padidėjimas. Šis reiškinys susijęs su dujų įpūtimu per izoliacinį žiedą į išlydžio kamerą šiame atstume. Tangentiškai įvedamas šaltesnių dujų srautas sukuria didesnio tankio šaltesnį hidrodinaminį pasienio sluoksnį, kuris sąveikauja su lanko centre įkaitintomis dujomis. Taip lankas yra apspaudžiamas dujų dinaminiu sūkuriu, o jo skersmuo mažėja, dėl to stipriai išauga elektrinio lauko stipris. Didėjant atstumui x/d šaltesnis dujų pasienio sluoksnis yra suardomas ir susimaišo su lanko šilumio pasienio sluoksnyje esančiomis įkaitusiomis dujomis. Todėl, degančio elektros lanko šiluminis pasienio sluoksnis didėja (didėja ir jo skersmuo), o *E* sumažėja. Gerokai didesnis vidutinis elektrinio lauko stipris atstume x/d = 5-9 buvo nustatytas naudojant vandens garą kaip plazmą formuojančias dujas. Vidutinė *E* vertė vandens gare siekė 55–70 V/cm, o naudojant orą tik 20–25 V/cm. Vadinasi, elektrinio lauko stipris priklauso ir nuo kanalo skersmens, ir nuo kaitinamų dujų fizinių savybių.

Elektrinio lauko stiprio kitimą lanko stulpe galima išskirti į tris charakteringas sritis, kuriose pasireiškia skirtinga degančio elektros lanko ir kaitinamų dujų srauto sąveika, o tai lemia ir skirtingas E vertes. Išsamiau šios sritys yra aprašytos 1.3.1. skyrelyje ir pavaizduotos (1.8 pav., b). Jeigu atmestume lokalų E padidėjimą dėl į PG lanko išlydžio kamerą įpučiamo dujų srauto, galima pastebėti, kad iš gautų eksperimentinių rezultatų apskaičiuotos ir pavaizduotos E kreivės charakteris paklaidų ribose atitinka pateiktą (1.8 pav., b) [23]. 3.20 ir 3.21 pav. matyti, kad atstume $x/d \leq 10 E$ išlieka beveik pastovus (~18 V/cm) naudojant orą kaip plazmą formuojančias dujas. Tai galėtų būti pradinė tekėjimo sritis, kur srauto tekėjimui būdingas laminariškumas. Šilumos srautas (Q) šioje dalyje išlieka pastovus, jį lemia lanko ir įkaitusių dujų spinduliavimas [23, 26]. Naudojant vandens garą kaip plazmą formuojančias dujas, pradinės tekėjimo zonos ilgis nėra aiškiai apibrėžtas, nes E nuolat didėja.

Kintant atstumui x/d = 10-17 elektrinis lauko stipris didėja tiesiškai išilgai oro srauto tekėjimo krypties. *E* didėjimas susijęs su suintensyvėjusiu šilumos srauto perdavimu tarp lanko ir kaitinamų dujų srauto bei lanko pailgėjimo dėl jo kreivaeigiškumo, susidariusio šuntavimo metu. Šioje zonoje šilumos atidavimą plazmotrono kanalo sienelėms lemia ne tik spinduliavimas, bet ir vis intensyvėjanti konvekcija [18]. Atstume $5 < x/d \le 13 E$ vandens gare taip pat didėja, kaip didėja ir šilumos srautas į PG lanko išlydžio kameros sieneles (3.9 pav.). Todėl galima teigti, kad šioje lanko išlydžio kameros dalyje vyrauja pereinamasis srauto tekėjimas. Atstume $x/d \le 13$ elektrinis lauko stipris pasiekia savo didžiausią vertę E = 60 V/cm.

Atstume x/d = 13-17 elektrinio lauko stipris tampa pastovus išilgai dujų srauto tekėjimo, tačiau yra apie tris kartus didesnis nei pradinėje tekėjimo dalyje. Šiai sričiai būdingas turbulentinis tekėjimas, kur šiluma perduodama daugiausia

konvekcija. Šiluma gali būti perduota ir laidumu, kuomet elektros lanko dėmė sąveikauja su anodo sienelės paviršiumi. Tačiau šilumos atidavimas laidumu neturi didelės įtakos vertinant suminį šilumos srautą tenkantį anodo sienelėms, kadangi lanko dėmės paviršiaus plotas yra apie 10³ karto mažesnis, palyginti su visu anodo paviršiumi, gaunančiu šilumą konvekcija ir spinduliavimu. Matyti, kad tokiu pačiu PG kaitinant oro srautą, turbulentinio tekėjimo sritis dar nespėjusi nusistovėti dėl vienodo anodo kameros skersmens. Be to, įtakos gali turėti ir oro fizinės savybės, nes, esant tam pačiam PG išlydžio kameros kanalo ilgiui, vandens garą turbulizuoti buvo lengviau.

Didžiausios įtakos elektrinio lauko potencialo ir stiprio didėjimui turėjo didėjantis dujų srautas esant pastoviam srovės stipriui lanke, nei kintamas srovės stipris esant pastoviam dujų srautui. Vadinasi, srauto tekėjimo pobūdis turi lemiamos įtakos U_p ir E didėjimui. Be to, įtakos turi ir dujų fizinės savybės, nes vidutinė E vertė vandens gare siekė 55–70 V/cm, o naudojant orą tik 20–25 V/cm.

3.4. Vandens garo plazmos charakteristikos

Eksploatuojant vandens garo plazmos generatorių kaip šiluminės energijos šaltinį būtina ne tik žinoti jo pagrindines energines charakteristikas, bet ir nustatyti juo generuojamos plazmos charakteristikas. Vienos svarbiausių vandens garo plazmos charakteristikų yra jos temperatūra ir greitis, kurios itin reikšmingos naudojant šią plazminę technologiją pavojingoms ir labai pavojingoms atliekoms nukenksminti ir perdirbti. Taip pat reikia atlikti kokybinį-kiekybinį vandens garo plazmos sudėties tyrimą, kuris padėtų nustatyti vyraujančias daleles joje bei pačios plazmos būseną, t. y. ar ji yra terminėje pusiausvyroje, ar nėra. Svarbu taip pat žinoti plazmoje esančių dalelių koncentracijas ir temperatūras, kurių dėka galima išsamiau apibūdinti ir aprašyti plazmoje vykstančius procesus (sužadinimas, disociacija, jonizacija, rekombinacija ir t. t.).

3.4.1. Vandens garo plazmos tekėjimo dėsningumai

Ištekančio į atmosferą aukštatemperatūrio plazmos srauto temperatūrai ir greičių profiliams matuoti naudotas entalpijos zondas. Išsamiau metodika aprašyta 2.4.1. skyrelyje. Kadangi vidinis zondo vamzdelio kanalo skersmuo buvo $5 \cdot 10^4$ m, plazmos temperatūra ir greitis buvo matuojami lokaliai tam tikruose erdvės taškuose: išilgai ir skersai plazmos srauto tekėjimo ašies.

3.22 ir 3.23 pav. pavaizduoti ištekėjusių įkaitintų dujų temperatūrų profiliai išilgai ir skersai srauto tekėjimo ašies, esant 57,4 kW PG galiai, 200 A srovės stipriui, 287 V įtampai ir 3,71·10⁻³ kg/s vandens garo srautui. Temperatūros ir greičių profiliai palyginti su profiliais tokios pačios konstrukcijos PG, stabilizuotu dinamine oro srove, esant panašiam srovės stipriui (I = 190 A). Kadangi naudojamos skirtingos dujos, įtampos kritimas ir PG galia nėra panašūs, palyginti su vandens garo atveju. Net ir esant didesniam oro kiekiui ($G_{oro} = 5 \cdot 10^{-3}$ kg/s), PG galia ir įtampos kritimas buvo mažesni, atitinkamai 46 kW ir 240 V.



3.22 pav. Ištekėjusių iš PG įkaitintų dujų srauto temperatūros kitimas išilgai srauto centrinės tekėjimo ašies



3.23 pav. Ištekėjusių iš PG įkaitintų dujų srauto temperatūros profiliai skersai srauto tekėjimo ašies

Galima pastebėti, kad esant ašiniam atstumui x/d = 0 (3.22 ir 3.23 pav.), ištekėjusios iš PG vandens garo plazmos temperatūra buvo kur kas mažesnė nei naudojant orą kaip plazmą formuojančias dujas. Didžiausios išmatuotos vietinės temperatūros srauto ašyje esant atstumui x/d = 0 nuo PG ištekėjimo angos siekė 3300 ± 100 K, naudojant vandens garą, ir 4000 ± 150 K, naudojant orą. Skirtumas tarp išmatuotų temperatūrų galėtų būti paaiškintas skirtingomis vandens ir oro fizinėmis savybėmis, ypač entalpija. Esant aukštai temperatūrai tiek vandens garas, tiek oras pradeda disocijuoti. Vandens garų disociacija pradeda vykti esant 2000 K [68]. Ištekėjusiame įkaitintame iki 3300 K vandens garo sraute dar yra apie 40 % nedisocijuoto vandens garo, kuris patekęs į atmosferą, staigiai vėsta ir kondensuojasi. Taigi, ištekėjusiame sraute esantis vandens garas atvėsina patį srautą. Tačiau atstume x/d = 0 nuo centrinės PG ištekėjimo angos (3.24 pav.) vietinė masinė vandens garo srauto entalpija esant šioms temperatūroms buvo apie tris kartus didesnė, palyginus su oro srauto masine entalpija. Tai gali būti paaiškinta disocijuotame vandens gare esančiu vandeniliu (atominiu ir molekuliniu), pasižyminčiu ypač didele entalpija. Gerokai aukštesnė ištekėjusio oro srauto temperatūra susidaro dėl aukštatemperatūrės azoto (N₂) molekulės oksidacijos į azoto oksidus (NO_x), vykstančios esant 1870 K [119].



3.24 pav. Ištekėjusio įkaitinto dujų srauto masinės entalpijos kitimas išilgai srauto centrinės tekėjimo ašies

Esant atstumui x/d = 4 nuo PG ištekėjimo angos vandens garo ir oro srauto temperatūros susilygino sumažėdamos iki ~2300 K. Toliau, didėjant atstumui x/d iki 8,3, vandens garo srauto temperatūra mažėjo tolygiai, o įkaitinto oro srauto temperatūros sumažėjimas buvo staigesnis, dėl iš aplinkos pasiurbiamo šaltesnio oro, kuris, maišydamasis su įkaitintu, atvėsino plazmos srautą. Be to, esant žemesnei nei 1870 K temperatūrai, žymiai silpniau pasireiškė azoto molekulės oksidacija. Galima pastebėti, kad visais atvejais kaitinamo vandens garo srauto entalpija buvo apie 3 kartus didesnė, palyginti su kaitinamo oro srauto masine entalpija. Kaip matysime vėliau, didelės entalpijos ypač reikia neutralizuojant organinės kilmės pavojingas atliekas. Vadinasi, šiuo atveju, naudojant vandens garą kaip plazmą formuojančias dujas, neutralizuojama medžiaga gautų 3 kartus didesnį energijos kiekį ir būtų greičiau neutralizuota. Taip būtų pasiektas didesnis proceso efektyvumas, taip pat išvengta NO_x bei N₂ susidarymo.

Išmatuoti greičių profiliai į atmosferą ištekėjusiuose vandens garo ir oro srautuose buvo panašaus pobūdžio kaip ir temperatūrų atveju, esant toms pačioms eksperimento sąlygoms (3.25 ir 3.26 pav.). Didžiausias įkaitusių dujų vietinis srauto greitis buvo išmatuotas atstume x/d = 0 nuo centrinės PG ištekėjimo angos, kuris buvo lygus 560 ± 30 m/s, naudojant vandens garą, ir 430 ± 25 m/s, kaitinant orą. Matyti, kad vietinis garo srauto greitį. Didesnis vandens garo srauto greitis gali būti paaiškintas dėl jo fizinių savybių, t. y. šiluminio laidumo, klampumo, savitosios

šilumos ir t. t. Be to, nors oro masinis srautas bei temperatūra buvo didesni už vandens garo masinį srautą ir temperatūrą, o tai turėjo lemti ir didesnį srauto greitį, tačiau šiuo atveju, priešingai, srauto greitį labiausiai lėmė dujų fizinės savybės. Srauto greitis svarbus tuo, kad nuo jo priklauso į reakcinę kamerą įvestų organinių medžiagų išbuvimo laikas aukštatemperatūrėje reaktoriaus zonoje, kur jos yra skaidomos vykstant intensyviems masės mainams ir cheminėms reakcijoms. Didesnis srauto greitis lemia trumpesnę medžiagų išbuvimo trukmę aukštatemperatūrėje reaktoriaus zonoje ir gali lemti nevisišką jų konversiją [80].



3.25 pav. Ištekėjusių iš PG įkaitintų dujų srauto greičio kitimas išilgai srauto centrinės tekėjimo ašies



3.26 pav. Ištekėjusių iš PG įkaitintų dujų srauto greičio profiliai skersai srauto tekėjimo ašies

3.26 pav. matyti, kad greičio profiliai, esant atstumui x/d = 0 nuo PG kanalo ištekėjimo angos, yra panašūs naudojant skirtingas plazmą formuojančias dujas. Atskirai kaitinant vandens garą ir orą greičio profiliai per visą kanalo skersmenį buvo gana lygūs. Vandens garo atveju apskaičiuotas vidutinis Reinoldso kriterijus siekė $\text{Re}_d = 4900$, o oro atveju – $\text{Re}_d = 5000$.

Didesnės galios (57,4 kW) plazmos generatoriumi gauta vandens garo plazmos temperatūra ir greitis, esant panašiai srovei, bet skirtingam dujų kiekiui, buvo atitinkamai 0,8 karto mažesnė ir 1,3 karto didesnis už oro plazmos temperatūrą ir greitį, naudojant tokį patį mažesnės galios PG (46 kW). Vandens garo plazmos masinė srauto entalpija visais atvejais apie 3 kartus didesnė už oro plazmos entalpiją. Didžiausia išmatuota vietinė temperatūra, entalpija ir greitis srauto ašyje esant atstumui x/d = 0 nuo PG ištekėjimo angos siekė 3300 ± 100 K, 22 MJ/kg ir 560 ± 30 m/s, naudojant vandens garą, ir 4000 ± 150 K, 8 MJ/kg ir 430 ± 25 m/s, naudojant orą.

3.4.2. Kokybinis-kiekybinis vandens garo plazmos tyrimas OES metodu

3.4.2.1. Kokybinis vandens garo plazmos elementinės sudėties tyrimas

Ištekėjusios vandens garo plazmos elementinei sudėčiai tirti buvo taikytas optinės emisijos spektroskopijos metodas (OES), 2.4.2. skyrelis. Atmosferos slėgyje išmatuoti emisijos spektrai argono–vandens garo mišinyje, esant 20 mm ašiniam atstumui nuo PG anodo ištekėjimo angos, yra pavaizduoti 3.27 ir 3.28 pav.

Kokybinė vandens garo plazmos elementinės sudėties analizė OES metodu parodė, kad išmatuotuose spektruose vyrauja šios pagrindinės emisinės smailės: OH, Ar (I), O (I), Cu (I) ir Balmerio serijai [120] priklausančios vandenilio intensyvumo smailes H_{α} (656,3 nm), H_{β} (486,1 nm). Visi šie cheminiai elementai ir ju smailiu intensyvumai, kartu su ju spektroskopiniais parametrais, buvo nustatyti naudojantis NIST atomų duomenų baze [121]. Emisijos spektrai parodo, kad vandens molekulė aukštatemperatūriame sraute, įkaitintame nuolatinės srovės elektros lanku, disocijavo i H, H₂, O, O₂ ir OH atomus, molekules ir radikalus. Panašūs tyrimu rezultatai gauti ir kitu autoriu, kurie naudojo vandenį arba vandens garą plazmai formuoti [122, 123]. Iš emisiniame spektre nustatytų H_{α} ir H_{β} smailių galima teigti, kad mūsų plazmoje vyravo "lėti" vandenilio atomai su mažomis vidutinėmis energijomis, kintančiomis 0,4-1 eV [62]. Be to, išmatuotuose emisijos spektruose nebuvo nustatytas H_{γ} (434,1 nm) smailės intensyvumas. H_{γ} smailės buvimas leistų daryti prielaida, kad plazmoje galėtų egzistuoti ir greiti vandenilio atomai, kurie pasižymi žymiai didesnėmis energijomis, siekiančiomis 10 ar net 100 eV eilės. Mūsų atveju šildymo mechanizmas plazmoje paremtas sunkių jonų ir lengvų elektronų saveika tampraus susidūrimo metu. Iš gautų emisijos spektrų galima daryti prielaidą, kad ištekėjusios į atmosferą plazmos jonizacijos laipsnis nėra didelis, nes nebuvo nustatyti Ar (II), O (II) ir Cu (II) juostų intensyvumai. Ar (II), O (II) ir Cu (II) jonizacijos energijos atitinkamai siekia 27,6 eV, 35,1 eV ir 20,3 eV [121]. Vadinasi, dalelės, esančios ištekėjusiame į aplinką dujų sraute, yra tik sužadintos būsenos. Plazma, gaunama nuolatinės srovės elektrolankinio išlydžio dėka, esant dideliam slėgiui, pasižymi dideliu jonizacijos laipsniu tik elektros lanko stulpo vietoje arba arti jo, kur temperatūra siekia dešimtis tūkstančių Kelvinų. Todėl išmatuoti emisijos spektrą PG elektros lanko išlydžio kameros viduje yra techniškai sudėtingas uždavinys. Ištekanti į aplinką plazmos srovė staigiai vėsta, vyksta intensyvi dalelių rekombinacija, todėl mažėjant plazmos temperatūrai, mažėja ir dalelių energija.

Padidinus elektros lanko srovės stiprumą nuo 170 iki 250 A (kartu padidėja ir plazmos generatoriaus galia nuo 47,6 iki 62 kW), o vandens garo ir argono srautą laikant pastovų (3,71·10⁻³ ir 0,52·10⁻³ kg/s), visų plazmą sudarančių cheminių elementų smailių intensyvumai padidėja. Vadinasi, vyksta intensyvesnė vandens garo disociacija. Taip gaunama didesnė aktyvių radikalų koncentracija plazmos sraute.



3.27 pav. Optinis emisijos spektras argono–vandens garo plazmos mišinyje, esant 47,6 kW PG galiai (I = 170 A, U = 280 V, $G_{H2O} = 3,71 \cdot 10^{-3}$ kg/s)



3.28 pav. Optinis emisijos spektras argono–vandens garo plazmos mišinyje, esant 62 kW PG galiai (I = 250 A, U = 248 V, $G_{H2O} = 3,71 \cdot 10^{-3}$ kg/s)

Didelės srovės yra svarbus veiksnys, lemiantis plazmoje esančių radikalų, atomų, molekulių ir kitų dalelių susidarymą, kurie yra itin svarbūs inicijuojant chemines reakcijas perdirbant įvairias organines atliekas. Kita vertus, didelė srovė sukelia intensyvesnę PG elektrodų eroziją. Tai aiškiai matyti 3.27 ir 3.28 pav., kai padidinus srovės stiprumą nuo 170 iki 250 A, stebima didesnio intensyvumo vario (Cu (I)) emisijos smailė gautuose spektruose. Tačiau, jeigu nėra reikalinga "švari" plazma, vario priemaišos turi mažai įtakos procesui, tik trumpėja paties PG elektrodo gyvavimo trukmė.

3.4.2.2. Kiekybinė vandens garo plazmos analizė

Pagal išmatuotus optinės emisijos spektrus galima atlikti kiekybinę vandens garo plazmos analizę apytiksliai apskaičiuojant jos vidutinę temperatūrą. Tuo tikslu naudojama OH (A-X) juosta, esanti tarp 300–310 nm bangos ilgio. Šios smailės dėka galima nustatyti OH radikalo rotacinio sužadinimo temperatūrą, kuri yra apytiksliai lygi dujų temperatūrai, t. y. $T_{rot} \approx T_d$ [124, 125]. Eksperimentų metu išmatuotas OH (A-X) juostos intensyvumas yra sulyginamas su modeliuotu OH (A-X) spektru, naudojant specialius programinius paketus. Šiame darbe OH spektro modeliavimas atliktas LIFBASE programiniu paketu [126]. Atlikus modeliavimą ir sulyginus OH juostas su eksperimentiškai išmatuotomis spektrometro pagalba, nustatyta, kad hidroksido molekulės rotacinio sužadinimo temperatūra buvo $T_{rot} = ~1700$ K, esant 47,6 kW PG galiai, ir $T_{rot} = ~4600$ K, esant 62 kW PG galiai.

Pagal išmatuotus spektrus OES metodu galima taip pat apytiksliai nustatyti, ar mūsų plazmai būdinga termodinaminė pusiausvyra, t. y. ar jonų ir elektronų koncentracijos ir temperatūros yra panašios. Tuo tikslu iš emisinių spektrų reikia apskaičiuoti atomų sužadinimo temperatūra (T_{exc}). Atomų sužadinimo temperatūrai skaičiuoti priimta, kad mūsų atmosferos slėgyje generuojamai plazmai galioja termodinaminė pusiausvyra (kvazineutralumas). Todėl skirtingu lokalinė sužadinimo būsenu atomu energijos pasiskirstymui aprašyti gali būti taikoma Bolcmano pasiskirstymo funkcija. Tuomet, atomų sužadinimo temperatūra gali būti apytiksliai apskaičiuota dviejų spektro linijų metodu [127]. Mūsų atveju buvo imti Cu (I) spektro linijų intensyvumai esant dviems gretimiems skirtingiems bangos ilgiams, atitinkamai 510.554 ir 515.324 nm, ir tarp 515.324 ir 521.820 nm, vario atomui esant skirtingų sužadinimo būsenosų (3.2 lentelė). Dviejų Cu (I) spektro linijų santykinis intensyvumas, atitinkantis vario molekulės sužadintos būsenos perėjimą iš į ir k lygmenų į žemesnį i sužadinimo lygmenį, gali būti išreikštas formule [128, 129]:

$$\frac{I_{ji}}{I_{ki}} = \left(\frac{A_{ji}g_{j}\lambda_{ki}}{A_{ki}g_{k}\lambda_{ji}}\right) \exp\left\{-\frac{E_{ji}-E_{ki}}{k_{B}T_{exc}}\right\};$$
(3.15)

čia I_{ji} ir I_{ki} yra spektro linijų intensyvumas pereinant iš j-i ir k-i lygmenis, λ_j ir λ_k – bangos ilgiai, A_{ji} ir A_{ki} – perėjimo iš vieno lygmens į kitą tikimybės, E_{ji} ir E_{ki} – energijos skirtumas tarp sužadintų j, k lygmenų ir i lygmens, g_j ir $g_k - j$ ir k lygmenų degeneracija, T_{exc} – sužadinimo temperatūra, k_B – Bolcmano konstanta.

Spektro linija	λ, nm	E_i , eV	E_j , eV	g_i	<i>g</i> j	$A_{ij}, 10^8 \mathrm{s}^{-1}$
Cu I	510,554	3,817	1,389	4	6	0,02
Cu I	515,324	6,191	3,786	4	2	0,6
Cu I	521,820	6,192	3,187	6	4	0,75

3.2 lentelė. Cu (I) spektrinių linijų parametrai, esant skirtingam bangos ilgiui [127]

Atlikus (3.15) formulėje pertvarkymus ir įrašius atitinkamas reikšmes, buvo apytiksliai apskaičiuota vario atomo sužadinimo temperatūra, $T_{exc} = \sim 4000$ K, esant 47,6 kW PG galiai, ir $T_{exc} = \sim 4800$ K, esant 62 kW PG galiai. Apytiksliai apskaičiuotos sužadinimo temperatūros pakankamai neblogai koreliuoja su kitų autorių apskaičiuotomis, taip pat naudojant elektros lanko išlydį atmosferos slėgyje [130].

Pagal apskaičiuotas T_{rot} ir T_{exc} temperatūras galima daryti išvada, kad, pirmuoju atveju, esant 47,6 kW PG galingumui, 170 A srovės stipriui, 280 V itampai ir 3,71 10⁻³ kg/s vandens garo srautui, lokalios termodinaminės pusiausvyros salvgos ištekėjusios plazmos srovėje nėra išpildomos, $T_{rot} \neq T_{exc}$. O antruoju atveju, esant 62 kW PG galiai, 250 A srovės stipriui, 248 V įtampai ir 3,71·10⁻³ kg/s vandens garo srautui, rotacinė ir sužadinimo temperatūros buvo panašios, atitinkamai 4600 K ir 4800 K. Vadinasi, šiuo atveju, lokalios termodinaminės pusiausvyros salygos vandens garo plazmoje buvo išlaikytos. Pagal [24] literatūros šaltinį, atmosferos slėgio nuolatinės srovės elektrolankinio išlydžio plazma turėtų pasižymėti lokalia termodinamine pusiausvyra. Pirmuoju atveju, skirtumas tarp $T_{rot} = 1700$ K ir $T_{exc} = 4000$ K temperatūrų galėjo atsirasti dėl nedisocijuoto vandens garo, kuris turėjo įtakos matuojamo spektro kokybei. Z. Machala ir kt. [131] teigia, kad labai drėgnoje aplinkoje dalis plazmoje sukauptos energijos yra išeikvojama vandeniui garinti ir disociacijai vykdyti. Šių mokslininkų atlikti tyrimai parodė, kad visiškai nenaudojant vandens garų išlydyje, iš spektro apskaičiuota rotacinė temperatūra buvo didesnė, esant toms pačioms eksperimento salvgoms.

3.4.2.3. Vandens garo plazmos temperatūros palyginimas

Aukštos temperatūros vandens garo plazmos temperatūrų palyginimas buvo atliktas esant toms pačioms eksperimento sąlygoms: PG galiai, srovei, įtampai ir dujų srauto kiekiui. OES metodu apskaičiuota rotacinė temperatūra, kurios vertė apytiksliai lygi vidutinei dujų temperatūrai, $T_{rot} \approx T_d$, buvo palyginta su vidutine ištekėjusia iš PG plazmos temperatūra, apskaičiuota iš šiluminio balanso. 3.3 lentelėje yra pateiktas šių temperatūrų palyginimas, esant toms pačioms eksperimento sąlygoms.

Galima pastebėti, kad esant 47,6 kW ir 62 kW PG galiai, skirtumas tarp temperatūrų, apskaičiuotų pagal OES metodą ir iš šiluminio balanso, yra pakankamai didelis. Žema T_{rot} temperatūra, apskaičiuota iš išmatuoto spektro, išsamiau paaiškinta 3.4.2.2. skyrelyje. Aukšta T_{rot} temperatūra, siekianti 4600 K, buvo gerokai didesnė nei apskaičiuota iš šiluminio balanso pagal (2.22) formulę,

kuriai galioja priklausomumas $T_f = f(H_f)$. Skirtumas tarp temperatūrų gali būti paaiškintas tuo, kad rotacinė temperatūra, apskaičiuota iš išmatuoto OH spektro juostos intensyvumo, galėjo būti gerokai aukštesnė, nes OH radikalai susidaro dėl cheminių reakcijų vyksmo. Todėl perteklinė cheminė energija gali padidinti srauto temperatūrą [132]. Vis dėlto, skaičiuojant vidutinę ištekėjusio plazmos srauto temperatūrą, patogiau ir tikslingiau yra naudotis šilumos balanso lygtimis.

3.3 lentelė. Vandens garo plazmos temperatūrų palyginimas, apskaičiuotas pagal OES metodą ir iš šiluminio balanso

P, kW	I, A	<i>U</i> , V	$G_{\rm H2O}$, 10 ⁻³ kg/s	OES, K	Balansas, K
47,6	170	280	3,71	~1700	2500
62	250	248	3,71	~4600	3100

Vandens garo disociacija priklauso nuo PG galingumo, t. y. dažniausiai nuo srovės stiprio. Didinant srovės stiprį nuo 170 iki 250 A, vandens garo plazmą sudarančių dalelių išmatuoti emisijos spektro smailių intensyvumai padidėja. Lokalinės termodinaminės pusiausvyros sąlygos vandens garo plazmoje yra išpildomos esant 62 kW PG galiai, 250 A srovės stipriui, 248 V įtampai ir 3,71·10⁻³ kg/s vandens garo srautui. Šiuo atveju plazmą sudarančių dalelių rotacinė ir sužadinimo temperatūros panašios, atitinkamai 4600 K ir 4800 K.

3.5. Aktyviųjų dalelių susidarymo modeliavimas vandens garo plazmoje

Kaip minėta 2.5 skyrelyje, darbe buvo naudotas Chemical Workbench 4.0 [106] programinis paketas, kuriuo buvo sumodeliuoti vandens garo plazmoje vyraujančių cheminių elementų (radikalų) formavimosi procesai, nustatytos susidariusių komponenčių koncentracijos. Cheminių reakcijų metu susidarę radikalai yra labai svarbūs inicijuojant naujas chemines reakcijas, nagrinėjant jų kinetiką, nes jie patys tiesiogiai dalyvauja masės mainuose, susidarant naujiems cheminiams junginiams. Taip pat buvo atliktas modeliavimas vandens garo plazmoje, įvertinant jos temperatūros priklausomumą nuo entalpijos pokyčio. Modeliavimo rezultatai palyginti su literatūroje pateiktais kitų autorių rezultatais. Be to, darbe buvo sumodeliuota įvairios organinės kilmės medžiagų konversija aukštos temperatūros vandens garo sraute naudojant termodinaminės pusiausvyros reaktoriaus modelį (aprašyta 3.6.1., 3.6.2. ir 3.6.3. skyreliuose). Gauti rezultatai taip pat palyginti su gautais eksperimentiniais duomenimis, atskirai vykdant propano, glicerolio ir medienos konversiją vandens garo plazmos aplinkoje.

Kadangi vandens garas tiesiogiai dalyvauja plazmocheminių reakcijų vyksme, t. y. tuo pačiu metu yra ir šilumos nešėjas, ir reagentas, todėl būtina ne tik kokybiškai, bet ir kiekybiškai nustatyti vyraujančių elementų sudėtį bei jų koncentracijas plazmos sraute. Kokybinei vandens garo srauto analizei pakankamai neblogai tiko OES metodas. Tačiau jo nepakanka įvertinti vyraujančių elementų koncentracijai, kuri leistų spręsti apie pagrindinių cheminių reakcijų kinetiką ir parinkti srauto temperatūrą tokią, kad šių radikalų koncentracija būtų didžiausia. Todėl, esant 3,51·10⁻³ kg/s vandens garo srautui, 373 K pradinei jo temperatūrai ir 10⁵ Pa slėgiui reaktoriuje, buvo apskaičiuota daugiakomponentės heterogeninės sistemos cheminė sudėtis, naudojant PH-tipo termodinaminės pusiausvyros reaktoriaus modelį. PH-tipo TPR modelis nurodo, kad procesas vyksta esant pastoviam žinomam slėgiui ir pastoviai srauto entalpijai. Argono dujų įtakos galima nepaisyti, kadangi tai yra inertinės dujos, kurių jonizacijos temperatūra aukšta. Apskaičiuotų dalelių koncentracijos kitimo priklausomumas nuo temperatūros ir entalpijos yra pavaizduoti 3.29 ir 3.30 pav.



3.29 pav. Modeliuotų cheminių elementų koncentracijos kitimo priklausomumas nuo H₂O garo temperatūros, esant termodinaminei pusiausvyrai



3.30 pav. Modeliuotų cheminių elementų koncentracijos kitimo priklausomumas nuo H₂O garo entalpijos, esant termodinaminei pusiausvyrai

Atlikus modeliavimą nustatyta, kad reaktoriuje didėjant temperatūrai nuo 400 iki 4100 K, vandens garo koncentracija palaipsniui mažėja, atominio H ir O nuolat didėja, o didžiausios molekulinio H₂, O₂ ir OH radikalo koncentracijos gaunamos esant 3400 K. Vadinasi, didėjant temperatūrai, vyksta intensyvi vandens molekulės disociacija. Ypač svarbūs yra H, O atomai ir OH radikalai, kurie susidaro vykstant sudėtingoms termocheminės pirolizės reakcijoms ar tarp dideles energijas turinčių elektronų, jų sąveikos metu su kitomis molekulėmis. Šie procesai inicijuojami elektrolankinio išlydžio [133, 134]. Naudojant TPR modelį, apskaičiuotų cheminių elementų molinės koncentracijos kitimas taip pat yra pateiktas kaip entalpijos funkcija (3.30 pav.). Matyti, kad, didėjant srauto entalpijai, vandens garo koncentracija palaipsniui mažėja, o jį sudarančių dalelių – didėja. Vadinasi, jei norima gauti didžiausias H₂, O₂ ir OH koncentracijas, vandens garo plazmos srauto temperatūra (entalpija) atitinkamai turi siekti ~3400 K arba (~24 MJ/kg).

Siekiant nustatyti, ar naudota programa tinkamai įvertino susidariusių elementų koncentracijas kintant srauto temperatūrai, gauti modelio rezultatai buvo palyginti su [68] pateiktu vandens garo sudėties kitimo priklausomumu nuo temperatūros, esant 10⁵ Pa slėgiui. Modelio ir eksperimento rezultatai pavaizduoti (3.31 pav.).

Matyti, kad modelio rezultatai labai gerai koreliuoja su [68] autoriaus pateiktomis vertėmis. Be to, eksperimentinių tyrimų metu buvo išmatuota vandenilio dujų koncentracija taikant dujų chromatografijos metodą. Nustatyta, kad ataušintame 2700 K ir 3000 K temperatūros vandens garo sraute H₂ koncentracija buvo atitinkamai 9 % \pm 1 % ir 12,5 % \pm 1 %, kai pagal modelį H₂ koncentracija, esant panašioms temperatūroms, siekė 8 % ir 13 %. Vadinasi, galima teigti, kad darbe naudojamas vandens garo kiekybinis cheminės sudėties tyrimo modelis yra tinkamas ir gali būti taikomas dujinės, skystos ir kietos būsenos organinių medžiagų termodinaminės pusiausvyros analizei atlikti.



3.31 pav. Vandens garo sudėties kitimo priklausomumas nuo temperatūros, esant 10⁵ Pa slėgiui pagal modeliavimo ir [68] rezultatus



3.32 pav. Vidutinės ištekėjusios vandens garo plazmos temperatūros priklausomumas nuo entalpijos

Norint įsitikinti, kad vidutinė srauto temperatūra, apskaičiuojama iš šiluminio balanso lygčių pagal priklausomumą $T_f = f(H_f)$, yra teisinga, buvo atliktas proceso modeliavimas taikant PH-tipo termodinaminės pusiausvyros reaktoriaus modelį. Gauti rezultatai buvo palyginti su pateiktais [68, 135] ir yra pavaizduoti (3.32 pav.).

Matyti, kad modelio rezultatai paklaidų ribose atitinka pateiktus literatūroje. Galima daryti išvadą, kad darbe taikomas termodinaminės pusiausvyros modelis gali būti sėkmingai naudojamas nustatyti vidutinei ištekančiai vandens garo plazmos temperatūrai, apskaičiuotai iš entalpijos. Verta paminėti, kad plazminiai procesai negali būti pilnai aprašyti termodinaminės pusiausvyros modeliais. Tačiau darbe naudojamo PH-tipo TPR modelio dėka gauti rezultatai paklaidų ribose atitiko eksperimentinių tyrimų rezultatus.

3.6. Organinių medžiagų konversija vandens garo plazmos aplinkoje

3.6.1. Propano konversija vandens garo plazmoje

Propano dujų konversija vandens garo plazmoje buvo atlikta dvejopai:

- Laikant pastovų 1,48·10⁻³ kg/s C₃H₈ dujų kiekį, o keičiant tiekiamo į PG vandens garo srautą (2,63–4,48)·10⁻³ kg/s. H₂O/C₃H₈ santykis kito nuo 1,8 iki 3, o PG galia 56–63 kW, atsižvelgiant į plazmą formuojančių dujų srautą;
- Laikant pastovų 3,51·10⁻³ kg/s H₂O garo srautą, o keičiant C₃H₈ dujų srautą (0,66–1,48)·10⁻³ kg/s. C₃H₈/H₂O santykis 0,18–0,42, o PG galia 56 kW.

Eksperimentų metu vidutinė įtekanti į plazmocheminį reaktorių plazmos temperatūra siekė apie 2800 K. Ji nežymiai kito, keičiant vandens garo srautą, kai srovės stipris buvo pastovus (200 A). Todėl visais atvejais eksperimentiniai duomenys su TPR modeliu apskaičiuotais lyginti, esant 2800 K vidutinei plazmos temperatūrai.

3.6.1.1. Vandens garo srauto įtaka konversijos procesui

Pirmuoju atveju, kai eksperimento metu propano dujų srautas buvo laikomas pastoviu, o vandens garo srautas ir PG galia kito $(H_2O/C_3H_8 \text{ santykis } 1,8-3)$, po reakcijos susidariusių reakcijos produktų koncentracijos yra pavaizduotos 3.33 ir 3.34 pav. Punktyrinės linijos vaizduoja apskaičiuotų pagal TPR modelį reakcijos produktų koncentracijas, esant 2800 K.



3.33 pav. Reakcijos produktų koncentracija kintant H₂O/C₃H₈ santykiui. Ištisinė linija – eksperimentiniai rezultatai, punktyrinė – apskaičiuoti pagal TPR modelį



3.34 pav. Tarpinių reakcijos produktų koncentracija kintant H₂O/C₃H₈ santykiui. Ištisinė linija – eksperimentiniai rezultatai, punktyrinė – modelio rezultatai

Po reakcijos susidarė šie dujiniai produktai: H_2 , CO, CO₂, C₂ H_2 , CH₄. Vandenilis ir anglies monoksidas yra pagrindiniai cheminiai junginiai, sudarantys sintetines dujas ($H_2 + CO$). Kintant H_2O/C_3H_8 santykiui nuo 1,8 iki 3, H_2 ir CO₂ koncentracijos padidėjo atitinkamai nuo 55 % ir 2 % iki 69 % ir 5 %, o tarpinių

reakcijos produktų CH₄ ir C₂H₂ koncentracijos sumažėjo nuo 2,6 % ir 9,4 % iki 0,6 % ir 0,9 %. CO koncentracija paklaidos ribose išliko pastovi ~21 %. Anglies monoksido konversija vandens garais (water-gas shift reaction (WGS): CO + H₂O \leftrightarrow CO₂ + H₂) turėjo įtakos CO₂ ir H₂ koncentracijų didėjimui [107, 136]. Be to, didėjantis masinis vandens garo srautas lėmė vandens konversijos reakcijos (steam reforming reaction: C₃H₈ + H₂O \rightarrow 3CO + H₂) vyravimą [137, 138]. Eksperimentiškai išmatuotos ir pagal modelį apskaičiuotos koncentracijos pakankamai gerai sutapo tik lyginant su H₂ dujomis. Santykinė termodinaminės pusiausvyros paklaida vandeniliui siekė 3 %, o anglies monoksidui – 24 %.



3.35 pav. Propano konversijos laipsnio ir H_2/CO santykio kitimo priklausomumas nuo H_2O/C_3H_8 santykio

Propano dujų konversijos ir H₂/CO santykio kitimo priklausomumas nuo H₂O/C₃H₈ santykio (3.35 pav.) rodo, kad, esant skirtingam H₂O/C₃H₈ santykiui, propano konversijos laipsnis, apskaičiuotas pagal (2.34) formulę, siekė 100 %. Galime daryti išvadą, kad reakcijos produktų išbuvimo laikas (nuo 6 iki 8 ms) ir temperatūra reakcinėje kameroje buvo pakankami, kad būtų pasiekta visiška propano konversija. H₂/CO santykis, parodantis susidariusių sintetinių dujų kokybę, nežymiai padidėjo nuo 2,6 iki 3,3. Jam didėti įtakos galėjo turėti vis didėjantis vandens garo srautas bei didėjanti PG galia ir tuo pat metu vykstanti CO konversijos vandens garais reakcija. Mūsų atveju gautos aukštos kokybės sintetinės dujos gali būti tiesiogiai naudojamos energijai ir šilumai gaminti, kitiems cheminiams junginiams gauti arba, pritaikius Fišerio–Tropšo (Fisher-Tropsch) sintezę [139], suskystintiems angliavandeniliams (biodyzelinui) gaminti. Idealiu atveju H₂/CO santykis siekia ~2, jį galima kontroliuoti naudojant CO konversijos vandens garais reakciją [140].

 H_2 ir CO išeiga bei H_2 ir CO selektyvumas, apskaičiuoti pagal (2.35), (2.36) ir (2.37) formules, pavaizduoti 3.36 pav. Matyti, kad didėjant H_2O/C_3H_8 santykiui, didėjo H_2 ir CO išeiga bei H_2 ir CO selektyvumas atitinkamai nuo 57 %, 60 %, 33 %, 20 % iki 67 %, 75 %, 48 %, 25 %. H_2 išeigos ir selektyvumo didėjimas gali būti paaiškintas dėl padidėjusios vidutinės srauto temperatūros plazmocheminiame reaktoriuje, nes didėjo tiekiamo į PG vandens garo srautas, kartu ir entalpija. Be to, padidėjus srauto entalpijai, cheminės reakcijos vyko daug intensyviau. Didėjančią CO išeigą ir augantį selektyvumą galėjo lemti deguonies atomo (O) buvimas vandens garo plazmoje, vykstant C + O \rightarrow CO reakcijai, vietoj CO + O \rightarrow CO₂ reakcijos [123]. Anglies monoksido išeigos ir selektyvumo didėjimui įtakos turėjo ir anglies monoksido konversija vandens garo aplinkoje.



3.36 pav. H₂ ir CO išeiga ir selektyvumas kintant H₂O/C₃H₈ santykiui



3.37 pav. Energijos konversijos efektyvumas ir savitosios energijos sąnaudos kintant H₂O/C₃H₈ santykiui

Norint įvertinti propano konversijos energijos sąnaudas, buvo apskaičiuotas energijos konversijos efektyvumas ir savitosios energijos sąnaudos, pagal (2.38) ir (2.39) formules. Gauti rezultatai pavaizduoti 3.37 pav. Matyti, kad, didėjant H_2O/C_3H_8 santykiui, kartu ir PG galiai, savitosios energijos sąnaudos (SES) sumažėjo nuo 45 iki 32 kJ/mol (arba nuo 0,42 iki 0,31 kWh/kg). Energijos

konversijos efektyvumas (η_{ef}) padidėjo nuo 45 iki 65 %. Savitųjų energijos sąnaudų sumažėjimas gali būti paaiškintas srauto entalpijos padidėjimu plazmocheminio reaktoriaus viduje, o tai leido gauti didesnes H₂ ir CO dujų koncentracijas. Didėjant vandenilio ir anglies monoksido koncentracijai, didėjo ir energijos konversijos efektyvumas, nes susidarė didesnis sintetinių dujų kiekis. Didžiausias energijos konversijos efektyvumas esant mažiausioms savitosios energijos sąnaudoms, atitinkamai 65 % ir 32 kJ/mol (arba 0,31 kWh/kg), buvo pasiektas, esant 4,48·10⁻³ kg/s vandens garo kiekiui, 1,47·10⁻³ kg/s propano dujų kiekiui ir 63 kW PG galiai.

3.6.1.2. Propano dujų srauto įtaka konversijos procesui

Antruoju atveju, kai C_3H_8/H_2O santykis kito nuo 0,18 iki 0,42, t. y. kai eksperimento metu vandens garo srautas ir PG galia buvo pastovūs, bet keitėsi propano dujų srautas, po reakcijos susidariusių reakcijos produktų koncentracijos yra pavaizduotos 3.38 ir 3.39 pav.

Matyti, kad po reakcijos susidarė šie pagrindiniai dujiniai produktai: H₂, CO, CO₂, CH₄ ir C₂H₂. Didėjant C₃H₈/H₂O santykiui nuo 0,18 iki 0,42, H₂, CO ir CO₂ koncentracijos nežymiai mažėjo arba išliko pastovios, atitinkamai nuo 68 %, 22 %, 4,2 % iki 64 %, 20 %, 3,1 %. Tarpinių reakcijos produktų, CH₄ ir C₂H₂, koncentracijos atitinkamai padidėjo nuo 0,18 % ir 0,03 % iki 2,4 % ir 3,6 %. Pagal TPR modelio skaičiavimus, H₂ ir CO koncentracijos turėtų didėti, tačiau eksperimentų metu jų nežymų mažėjimą galėjo lemti vykstančios CO ir CO₂ metanacijos/hidrogenacijos reakcijos. Tarpinių reakcijos produktų koncentracijai didėti įtakos turėjo intensyvesnis plazminio krekingo reakcijos vyksmas, vietoje vandens garų konversijos reakcijos [137, 138, 141]. Šiuo atveju, buvo gauta prastesnė koreliacija tarp eksperimentinių ir modelio rezultatų. Dujų chromatografu išmatuotos H₂ ir CO koncentracijos nuo TPR modelio apskaičiuotų atitinkamai skyrėsi 10 % ir 21 %.



3.38 pav. Reakcijos produktų koncentracija kintant C₃H₈/H₂O santykiui. Ištisinė linija – eksperimentiniai rezultatai, punktyrinė – apskaičiuoti pagal TPR modelį, esant 2800 K



3.39 pav. Tarpinių reakcijos produktų koncentracija kintant C₃H₈/H₂O santykiui. Ištisinė linija – eksperimentiniai rezultatai

3.40 pav. matyti, kad C_3H_8 konversija siekė 100 %, bet H_2/CO santykis išliko pastovus 3,1–3,3. H_2/CO santykio stabilumas paaiškinamas dėl anglies susidarymo vykstant CO metanacijai. Atlikus eksperimentus pastebėta, kad ant reaktoriaus sienelių susidarė anglies nuosėdos.



3.40 pav. Propano konversijos laipsnio ir H_2 /CO santykio kitimo priklausomumas nuo C_3H_8/H_2O santykio

Analizuojant H₂ ir CO išeigą bei H₂ ir CO selektyvumą (3.41 pav.), pastebėta, kad didėjant C₃H₈/H₂O santykiui, H₂ ir CO išeiga, H₂ ir CO selektyvumas atitinkamai mažėjo nuo 61 %, 80 %, 60 % ir 40 % iki 55 %, 56 %, 39 % ir 19 %. Šių parametrų sumažėjimą lemė vykstanti reversinė anglies monoksido konversija vandens garais ir metanacijos/hidrogenacijos reakcijos [107]. Be to, anglies nuosėdų

ir tarpinių dujinių reakcijos produktų susidarymas lėmė mažiau selektyvų konversijos procesą, susidarant didesnėms H₂ ir CO koncentracijoms.



3.41 pav. Propano konversijos laipsnio ir H_2 /CO santykio kitimo priklausomumas nuo C_3H_8/H_2O santykio



3.42 pav. Energijos konversijos efektyvumas ir savitosios energijos sąnaudos kintant C_3H_8/H_2O santykiui

Pagal 3.42 pav. pavaizduoto energijos konversijos efektyvumo ir savitųjų energijos sąnaudų priklausomumą nuo C_3H_8/H_2O santykio, galima teigti, kad, pastarajam didėjant nuo 0,18 iki 0,42, savitosios energijos sąnaudos mažėja nuo 62 iki 40 kJ/mol (arba nuo 0,58 iki 0,37 kWh/kg). O energijos konversijos efektyvumas padidėja nuo 47 iki 61 %. Didžiausias energijos konversijos efektyvumas su mažiausiomis savitosiomis energijos sąnaudomis, atitinkamai 61 % ir 40 kJ/mol (arba 0,37 kWh/kg), buvo pasiektas, esant 1,48·10⁻³ kg/s propano srautui, 3,51·10⁻³ kg/s vandens garo kiekiui ir 56 kW PG galiai.

3.6.1.3. Rezultatų palyginimas su kitais plazminio skaidymo metodais

Norint įvertinti ir palyginti skirtingų plazminės konversijos metodų efektyvumą sintetinių dujų gamybos procesuose, savitąsias energijos sąnaudas, energijos konversijos efektyvumą ir kt., darbe gauti rezultatai, naudojant vandens garo plazminę technologiją propanui skaidyti, buvo palyginti su kitomis plazminėmis technologijomis, naudojančiomis skirtingą išlydžio tipą, pasiektais rodikliais (3.4 lentelė).

Išlydžio tipas	Kat al.	$\Sigma G_d,$ (l/min)	C ₃ H ₈ , (l/min)	P, kW	KL (%)	Išeiga, (%)	S, (%)	H ₂ /CO	η _{ef} , (%)	SES, (kJ/mol)	Lit.
					C_3H_8	$H_2 CO$	$H_2 CO$				
Slystantis (Gliding)	Ni- Al ₂ O ₃	3	3	0,3	100	53 68		1,2	54	-	[141]
Slystantis (Gliding)	Nėra	14	1,5	2,4	90	42 -	15 -	3,9	37	334	[138]
Elektro- lankinis	Nėra	407	47	63	100	67 75	48 25	3,3	65	32	Šis darba s

3.4 lentelė. Propano konversija naudojant skirtingas plazmines technologijas

Galima pastebėti, kad šiame darbe, naudojant elektrolankinio išlydžio plazmą, energijos konversijos efektyvumas yra didesnis, o savitosios energijos sąnaudos mažesnės, nei naudojant slystančio išlydžio tipą. Vadinasi, darbe naudojama vandens garo plazminė technologija gali sėkmingai konkuruoti su kitomis plazminėmis technologijomis, skaidant propaną į H₂ ar sintetines dujas. Reikia pabrėžti, kad darbe buvo naudoti kur kas didesni skaidomo propano kiekiai ir PG galia buvo žymiai didesnė, o konversijos procesas buvo vykdomas be jokių papildomų katalizatorių. Verta paminėti, kad pasaulinėje mokslinėje literatūroje duomenų apie propano konversiją plazminiais metodais labai mažai. Gerokai daugiau duomenų paskelbta apie metano dujų konversiją plazmos aplinkoje, nes jo skaidymo mechanizmas paprastesnis dėl cheminės metano sudėties.

Atlikus propano dujų konversiją vandens garo plazmoje nustatyta, kad didžiausią poveikį susidariusių reakcijos produktų koncentracijai, išeigai, selektyvumui, energijos konversijos efektyvumui ir savitosioms energijos sąnaudoms turėjo didėjantis vandens garo srauto kiekis bendrame H_2O/C_3H_8 sraute bei PG galia. Didžiausia H_2 ir CO dujų išeiga, H_2/CO santykis, energijos konversijos efektyvumas esant mažiausioms savitosios energijos sąnaudoms, atitinkamai 67 %, 75 %, 3,3, 65 % ir 32 kJ/mol (arba 0,31 kWh/kg), buvo pasiektas, esant 4,48·10⁻³ kg/s vandens garo kiekiui, 1,47·10⁻³ kg/s propano dujų kiekiui ir 63 kW PG galiai.

3.6.2. Glicerolio konversija vandens garo plazmoje

Glicerolio konversija vandens garo plazmos aplinkoje atlikta, esant šioms eksperimento sąlygoms: pastoviam $2 \cdot 10^{-3}$ kg/s $C_3H_8O_3$ srautui bei kintamiems vandens garo srautui, PG galiai ir $H_2O/C_3H_8O_3$ santykiui atitinkamai $(2,63-4,48) \cdot 10^{-3}$ kg/s, 48–56 kW ir 1,3–2,2.



3.43 pav. Reakcijos produktų koncentracijos kitimo priklausomumas nuo H₂O/C₃H₈O₃ santykio. Ištisinė linija – eksperimentiniai rezultatai, punktyrinė – apskaičiuoti TPR modeliu, esant 2800 K temperatūrai



3.44 pav. Tarpinių reakcijos produktų koncentracijos kitimo priklausomumas nuo H₂O/C₃H₈O₃ santykio

Pagrindiniai po reakcijos susidarę produktai yra H₂, CO, CO₂, CH₄ ir C₂H₂, kurių koncentracija, kintant H₂O/C₃H₈O₃ santykiui nuo 1,3 iki 2,2, kito skirtingai: H₂ ir CO dujų koncentracija išliko pastovi, atitinkamai ~45,8 % ir ~25,6 %, o CO₂ nežymiai didėjo nuo 10 iki 12,5 % (3.43 pav.). Tarpinių reakcijos produktų, CH₄ ir C₂H₂, koncentracija didėjo atitinkamai nuo 4,5 % ir 1 % iki 5,4 % ir 1,7 % (3.44 pav.). Gauti eksperimentiniai rezultatai palyginti su apskaičiuotais termodinaminės pusiausvyros reaktoriaus modeliu (pavaizduoti punktyrinėmis linijomis 3.43 pav.). Eksperimentiniai rezultatai nuo apskaičiuotų, esant termodinaminei pusiausvyrai 2800 K temperatūroje, skiriasi 6 % H₂ atveju ir 17 % CO atveju. Pagal TPR modelį, CO_2 koncentracija siekė apie 2 %, o eksperimentų metu buvo išmatuota gerokai didesnė, 10–12 %.

Glicerolio konversijos vandens garo plazmos aplinkoje į dujinius produktus mechanizmas gali būti aprašomas šiomis pagrindinėmis cheminių reakcijų lygtimis [110]:

Glicerolio skaidymas vandens garu (steam reforming)

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \to 3CO_2 + 7H_2,$$
 (3.16)

Glicerolio krekingas (cracking)

$$C_3 H_8 O_3 \to 3CO + 4H_2, \tag{3.17}$$

Anglies monoksido konversija vandens garais (water-gas-shift reaction)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2,$$
 (3.18)

Metanacija (methanation)

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O, \tag{3.19}$$

Glicerolio hidrogenolizė (hydrogenolysis)

$$2C_{3}H_{8}O_{3} + H_{2} \rightarrow 3CH_{4} + 3CO_{2} + 3H_{2}O.$$
(3.20)

Glicerolio konversijos laipsnis kartu su reakcijos produktų išeiga (3.45 pav.) apskaičiuotas iš gautų dujų chromatografinės analizės rezultatų ir masės balanso lygties. Nustatyta, kad, didėjant H₂O/C₃H₈O₃ santykiui nuo 1,3 iki 2,2, glicerolis visais atvejais buvo visiškai suskaidytas iki dujinės ir kietos būsenos reakcijos produktų. Vadinasi, glicerolio ekspozicijos laikas reakcinėje kameroje buvo pakankamas visiškai jo konversijai įvykti. Reakcijos trukmė priklausė nuo kintančio vandens garo ir glicerolio masinio srauto bei kito nuo 0,5 iki 1 s.



3.45 pav. Glicerolio konversijos laipsnis ir susidariusių reakcijos produktų išeiga, kintant H₂O/C₃H₈O₃ santykiui

Atsižvelgiant i $H_2O/C_3H_8O_3$ santykio kitima, dujinės būsenos reakcijos produktu išeiga bendrame susidariusiu reakcijos produktu balanse nežvmiai didėjo nuo 54 iki 59 %, o kietos fazės (anglis, šlakai) labai mažėjo nuo 16 iki 3 %. Tik dalis reakcijoje dalyvaujančio vandens garo visiškai sureagavo su gliceroliu, o perteklinė jo dalis susikondensavo ir virto vandeniu. Todėl, didėjant vandens garo srautui nuo $2,63 \cdot 10^{-3}$ iki $4,48 \cdot 10^{-3}$ kg/s, susikondensavusio vandens dalis galutiniame susidariusiu reakcijos produktu masės balanse padidėjo nuo 29 iki 39 %. Vandens kiekio didėjimą, kaip ir CH₄ dujų koncentracijos didėjimą (3.44 pav.) galėjo lemti vykstanti metanacijos tarp CO ir H_2 (3.19) reakcija bei glicerolio hidrogenolizės (3.20) reakcija. Be to, tiekiamas i plazmocheminio reaktoriaus vidų glicerolis ataušino srauta, nes dalis energijos buvo papildomai eikvojama gliceroliui sušildyti ir išgarinti. Dujinių produktų išeigos didėjima lėmė (3.16), (3.17) ir (3.18) reakcijų vyksmas. Mažejanti šlakų ar anglies junginių išeiga yra teigiamas reiškinys, nes daugiau žaliavos konversijos proceso metu yra paverčiama vertingais dujų produktais. Nagrinėjant anglies junginių susidarymo priklausomuma nuo PG galios, pagal (3.21) formule [142], pastebima, kad, didejant PG galiai, glicerolio pavertimas dujinės būsenos junginiais didėja (3.46 pav.). Didėjant PG galiai nuo 48 iki 56 kW, glicerolio konversija į dujinės būsenos junginius padidėjo nuo 59 iki 89 %, o kietos būsenos junginiu sumažėjo nuo 40 iki 11 %. Vadinasi, šiuo atveju, siekiant gauti didesne dujinės būsenos junginių, t. y. sintetinių dujų, išeigą, reikia, kad vandens garo srautas ir PG galia atitinkamai siektu 4.48 10⁻³ kg/s ir 56 kW.

$$X_{C}(\%) = \frac{\left[X_{CO} + X_{CO_{2}} + X_{CH_{4}} + X_{C_{2}H_{2}}\right]_{OUT}}{X_{C_{3}H_{8}O_{3},IN}} \times 100\%; \quad (3.21)$$

čia X_C – anglies konversija į dujinius produktus (%), $X_{(CO+CO2+CH4+C2H2,OUT)}$ – anglies kiekis po reakcijos susidariusiuose dujiniuose produktuose (kg), $X_{C3H8O3,IN}$ – anglies kiekis žaliavoje (kg).



3.46 pav. C₃H₈O₃ konversijos į dujinius ir kietus junginius priklausomumas nuo PG galios

Eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti dvigubai padidinus tiekiamo glicerolio masinį srautą iki 4·10⁻³ kg/s, esant (3,71–4,48)·10⁻³ kg/s vandens garo srautui ir 53–56 kW PG galiai. Nustatyta, kad šiuo atveju dujinės būsenos junginių išeiga bendrame masės balanse sumažėjo nuo 64 iki 61,8 %, kietos fazės junginių taip pat nežymiai sumažėjo nuo 18,5 iki 17 %, o nesureagavusio vandens kiekis bendrame reakcijos produktų balanse padidėjo nuo 17 iki 21 %. Eksperimentinių rezultatų palyginimas, esant skirtingoms pradinėms eksperimento sąlygoms, pateiktas 3.5 lentelėje.

Gh20, (10 ⁻³ kg/s)	Gc3H8O3, (10 ⁻³ kg/s)	H ₂ O/C ₃ H ₈ O ₃	P, (kW)	Dujos, (%)	Dujos, iš kurių tik (H ₂ +CO), (%)	Kietos medžagos, (%)	Vanduo, (%)
2,63	2	1,3	48	54	38,9	16	29
3,51	2	1,75	51	58	40,6	8	33
3,71	2	1,85	53	59	42,4	6	35
4,48	2	2,2	56	57	40,3	3	39
3,71	4	0,9	53	64,8	45,8	18,5	17
4,48	4	1,1	56	61,8	43,3	17	21

3.5 lentelė. Eksperimentinių rezultatų palyginimas

Galima pastebėti, kad dvigubai padidinus glicerolio srautą iki $4 \cdot 10^{-3}$ kg/s, padidėjo dujinės ir kietos būsenos reakcijos produktų išeiga, o nesureagavusio vandens garo kiekis sumažėjo beveik dvigubai, palyginus su pirmuoju atveju, kai $C_3H_8O_3$ srautas siekė $2 \cdot 10^{-3}$ kg/s. Nors didesnis anglies ar šlakų kiekis mažina proceso efektyvumą, bet kita vertus, atsiranda galimybė perdirbti didesnius kiekius žaliavos tomis pačiomis arba net mažesnėmis energijos sąnaudomis, o nesureagavusio vandens kiekis bendrame reakcijos produktų balanse yra perpus mažesnis. Be to, sintetinių dujų išeiga padidėjo apie 3 %. Pagal gautus eksperimentinius rezultatus, galima teigti, kad yra galimybė didinti skaidomo glicerolio kiekį. Tačiau šio darbo tikslas nėra glicerolio konversijos proceso optimalių sąlygų tyrimas.

3.47 pav. pavaizduota H₂ ir CO dujų išeigos ir H₂/CO santykio kitimo priklausomumas nuo H₂O/C₃H₈O₃ santykio. Rezultatai rodo, kad, didėjant H₂O/C₃H₈O₃ santykiui nuo 1,3 iki 2,2, H₂ išeiga nežymiai didėja nuo 27 iki 30 %, o CO – atitinkamai nuo 36 iki 50,6 %. Tuo tarpu H₂/CO santykis praktiškai nesikeitė, 1,75–1,85. Mažą H₂ išeigą ir nežymų jos didėjimą galėjo lemti nesureagavęs vandens garas bei į kitus cheminius junginius skilęs glicerolis. Be to, esant vidutinei ištekančios vandens garo plazmos temperatūrai 2800 K, tik apie 30 % vandens garo disocijavo į cheminius elementus. Vadinasi, norint padidinti H₂ išeigą, reikėtų pirmiausiai padidinti plazmos srauto temperatūrą, kad būtų pasiektas didesnis vandens garo disociacijos laipsnis. Vadovaujantis termodinaminės pusiausvyros skaičiavimais (3.29 pav.) ir [68], jeigu vidutinė plazmos srauto temperatūra siektų apie 3400 K, net 80 % vandens garo disocijuotų į cheminius elementus. Tokiu atveju turėtų padidėti vandenilio konversijos iš vandens garo išeiga. Be to, disocijuotame H₂O gare padidėtų ir kitų radikalų, tokių kaip OH ir O, koncentracija, o tai užtikrintų efektyvesnę glicerolio konversiją į dujinius produktus. Gerokai didesnę CO išeigą galėjo lemti didelis glicerolio konversijos laipsnis, daugiausiai į dujinės būsenos junginius. Be to, dėl procese naudojamo vandens garo konversija vyko riboto deguonies kiekio aplinkoje. Plazmocheminiame reaktoriuje vyravo glicerolio skaidymas vandens garu, (3.16) reakcija, krekingas, (3.17) reakcija, bei reversinė anglies monoksido konversija vandens garais, (3.18) reakcija. Deguonies trūkumas nuslopino glicerolio oksidaciją į CO₂, o tai leido gauti didesnį CO kiekį. H₂/CO santykis, artimas optimaliam 2, parodo, kad gautos sintetinės dujos yra aukštos kokybės ir gali būti tiesiogiai naudojamos energijai ir šilumai gaminti, kitiems cheminiams junginiams gauti ar skystam biodyzelinui gaminti, panaudojus Fišerio–Tropšo (Fisher-Tropsch) sintezę [139, 140].



3.47 pav. H_2 ir CO išeigos ir H_2 /CO santykio kitimo priklausomumas nuo $H_2O/C_3H_8O_3$ santykio

Iš energijos konversijos efektyvumo ir savitujų energijos sanaudų kitimo priklausomumo nuo H₂O/C₃H₈O₃ santykio kreivių, pavaizduotų 3.48 pav., galima spręsti, kad, didėjant H₂O/C₃H₈O₃ santykiui nuo 1,3 iki 2,2 (tuo pačiu ir PG galiai), energijos konversijos efektyvumas padidėjo nuo 40 iki 51 %, o savitosios energijos sanaudos sumažėjo nuo 72 iki 59 kJ/mol (arba nuo 0,67 iki 0,54 kWh/kg). Papildomai šie dydžiai buvo apskaičiuoti, kai glicerolio masinis srautas buvo padidintas iki 4·10⁻³ kg/s, o vandens garo srautas ir PG galia atitinkamai kito (3,71-4,48) 10⁻³ kg/s ir 53–56 kW. Šiuo atveju energijos konversijos efektyvumas didejo nuo 50,8 iki 51,7 %, o savitosios energijos sanaudos sumažėjo nuo 46 iki 44 kJ/mol. Atsižvelgiant į lyginamasias energijos sanaudas, skaidyti didesnį kiekį glicerolio esant panašioms eksperimento salygoms. Gautas sanaudas apsimoka labiau, palyginus su sanaudomis propano konversijos atveju (3.37 ir 3.42 pav.), matyti, kad dujinės būsenos medžiagų konversijai reikia mažesnių energijos sąnaudų. Be to, jų ekspozicija reakcinėje kameroje buvo kur kas trumpesnė, nes energija nebuvo eikvojama papildomam medžiagos garinimui. Skaidant glicerolį, didžiausias energijos konversijos efektyvumas, esant mažiausioms savitosioms energijos sąnaudoms, atitinkamai 51,7 % ir 44 kJ/mol (arba 0,41 kWh/kg), buvo gautas, esant $4 \cdot 10^{-3}$ kg/s glicerolio kiekiui, $4,48 \cdot 10^{-3}$ kg/s vandens garo srautui ir 56 kW PG galiai.



3.48 pav. Energijos konversijos efektyvumas ir savitosios energijos sąnaudos kintant $H_2O/C_3H_8O_3$ santykiui

Kadangi glicerolio atliekų skaidymas plazmos aplinkoje yra nauja ir dar labai mažai ištirta technologija, todėl nepavyko palyginti darbe naudojamos plazminės glicerolio skaidymo technologijos su kitais plazminiais metodais. S. J. Yoon ir kt. [142] darbe naudojo mikrobangų plazmos išlydį glicerolio konversijai, tačiau apie lyginamąsias energijos sąnaudas neužsimena. Be to, autoriai naudojo azotą kaip pagrindines plazmą formuojančias dujas.

Didžiausią įtaką efektyviai glicerolio konversijai vandens garo plazmoje turėjo didėjantis vandens garo srauto kiekis, bendrame H₂O/C₃H₈O₃ sraute, ir PG galia. Glicerolio kiekio didėjimas, esant toms pačioms eksperimento sąlygoms, lėmė savitųjų energijos sąnaudų sumažėjimą 15 kJ/mol, tačiau šlakų susidarymas padidėjo 15 %, o vandens kiekis po reakcijos sumažėjo beveik 50 %. H₂ ir CO dujų išeigos ir energijos konversijos efektyvumo didėjimui lemiamos įtakos neturėjo.

3.6.3. Medienos konversija vandens garo plazmoje

Medienos konversija vandens garo plazmos aplinkoje buvo atlikta esant šioms eksperimento sąlygoms: $1,2 \cdot 10^{-3}$ kg/s medienos srautui, vandens garo srautui (2,63–4,48) $\cdot 10^{-3}$ kg/s, PG galiai 49–56 kW ir H₂O/medienos santykiui 2–3,4.

Po reakcijos susidariusių produktų koncentracijos kitimas atsižvelgiant į H_2O /medienos santykį pavaizduotas 3.49 pav. Galima pastebėti, kad pagrindiniai po reakcijos susidarę produktai yra H_2 , CO, CO₂ ir CH₄ dujos. Didėjant H_2O /medienos santykiui, H_2 ir CO koncentracija nežymiai mažėjo, atitinkamai nuo 47,7 ir 22,6 % iki 45,2 ir 20,3 %, o CO₂ pradžioje mažėjo, nuo 12 iki 6,5 %, o vėliau, H_2O /medienos santykiui didėjant nuo 2,7 iki 3,4, didėjo nuo 6,5 iki 12,4 %. CH₄ koncentracija didėjo nuo 1,8 iki 3,9 %. Gauti eksperimentiniai rezultatai buvo palyginti su termodinaminės pusiausvyros reaktoriaus modeliu apskaičiuotais, kurie

yra pavaizduoti punktyrinėmis linijomis 3.49 pav. Eksperimentiniai rezultatai nuo modelyje apskaičiuotų, esant termodinaminei pusiausvyrai 2800 K temperatūroje, skiriasi 40–50 % H₂ atveju ir 25–50 % CO atveju. Pagal TPR modelį, CO₂ koncentracija išliko pastovi ~5 %, o CH₄ visai nesusidarė. Remiantis modelio ir eksperimentų rezultatais galima teigti, kad darbe naudotas programinis paketas nėra tinkamas kietų organinių medžiagų konversijos modeliavimui atlikti, tad darbe vadovaujamasi eksperimentų metu gautais rezultatais.



3.49 pav. Reakcijos produktų kitimo priklausomumas nuo H₂O/medienos santykio. Ištisinė linija – eksperimentiniai rezultatai, punktyrinė – apskaičiuoti TPR modeliu, esant 2800 K temperatūrai

Medienos konversijos į sintetines dujas metu vyksta sudėtingos cheminės reakcijos. Heterogeninės reakcijos vyksta tarp dujinės ir kietos būsenos junginių, o homogeninės – tarp dujinės būsenos junginių. Pagrindinės cheminės reakcijos, vykstančios medienos pirolizės/dujinimo metu, yra šios [143, 144]:

Endoterminis medienos skaidymas vandens garu (water-gas reaction)

$$C + H_2 O \leftrightarrow CO + H_2, \tag{3.22}$$

Boudouard reakcija

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO,$$
 (3.23)

Hidrodujofikacija (hydrogasification)

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4,$$
 (3.24)

Anglies monoksido konversija vandens garais (water-gas shift reaction)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2,$$
 (3.25)

Metanacija (metanation)

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O.$$
 (3.26)

Eksperimentu metu mediena visiškai suskaidyta i ivairius cheminius junginius, kaip parodyta 3.50 pav. Didėjant PG galiai nuo 49 iki 56 kW. $(G_{H2O} = (2,63-4,48) \cdot 10^{-3} \text{ kg/s})$, medienos konversija į dujinius produktus padidėjo nuo 56 % iki 97,5 %, o kietos būsenos medžiagų dalis sumažėjo nuo 44 iki 2,5 %. Vadinasi, norint gauti didesnę dujinės būsenos junginių, t. y. sintetinių dujų, išeiga, reikia, kad vandens garo srautas ir PG galia atitinkamai siektu 4,48.10-3 kg/s ir 56 kW.



3.50 pav. Medienos konversijos į dujinius ir kietus junginius priklausomumas nuo PG galios



3.51 pav. Bendra susidariusių reakcijos produktų išeiga, kintant H₂O/medienos santykiui

Bendra reakcijos produktų (dujų, skysčių, kietų medžiagų) išeiga, apskaičiuota iš masės balanso, atsižvelgiant į kintantį H₂O/medienos santykį, parodyta 3.51 pav.

Galima pastebėti, kad, H₂O/medienos santykiui didėjant nuo 2 iki 3,4, dujinių produktų išeiga didėjo nuo 45 iki 55 %, nesureagavusio vandens kito nežymiai 42–46 %, o kietų medžiagų išeiga sumažėjo nuo 13 iki 0,5 %. Šių reakcijos produktų susidarymo mechanizmas gali būti aiškinamas (3.22)–(3.26) cheminės reakcijos lygtimis. Kadangi vandens garas eksperimentuose naudojamas ir kaip reagentas, ir kaip šilumnešis, ir kaip pagrindinės plazmą formuojančios dujos, tinkamai parinkti jo kiekį, kad būtų pasiekta kuo mažesnė jo išeiga galutiniame masės balanse, yra sudėtinga. Be to, medienoje esanti drėgmė didina nesureagavusio vandens kiekį. Kita vertus, vandens garų perteklius yra teigiamas dalykas, kadangi galima padidinti vandenilio koncentraciją, vykstant (3.25) reakcijai. Perteklinis susikondensavęs vanduo galėtų būti pakartotinai panaudotas vandens garo gamyboje, tinkamai jį išvalius nuo priemaišų.

3.52 pav. pavaizduotas H₂ ir CO dujų išeigos ir H₂/CO santykio kitimo priklausomumas nuo H₂O/medienos santykio. Matyti, kad, H₂O/medienos santykiui kintant 2–3,4, H₂ išeiga nežymiai padidėjo nuo 24 iki 27 %, o CO nuo 35 iki 54 %. H₂/CO santykis praktiškai nesikeitė, 2–2,2. Žemą H₂ išeigą galėjo lemti nevisiška vandens garo disociacija į cheminius elementus. Be to, tik ~6 % vandenilio yra medienos sudėtyje. Vadinasi, pagrindinis H₂ susidarymo šaltinis yra vandens garas. Taigi, įvykus pilnai medienos konversijai, (4.22) reakcija, joje esantis vandenilis prisidėjo prie bendros jo išeigos padidėjimo. Kur kas didesnę CO išeigą taip pat galėjo lemti visiškas medienos suskaidymas į dujinės būsenos junginius (3.50 pav.). Kadangi medienos sudėtyje yra anglies (~50 %) ir deguonies (~43,3 %), tai cheminė reakcijos kinetika, vykstant (3.22) ir (3.23) reakcijoms, lėmė CO išeigos didėjimą. H₂/CO santykis parodo, kad ir šiuo atveju gautos sintetinės dujos yra aukštos kokybės ir gali būti tiesiogiai naudojamos energijai ir šilumai gaminti, kitiems cheminiams junginiams (metanoliui, vandeniliui ir kt.) gauti ar skystam biodyzelinui gaminti, panaudojus Fišerio–Tropšo (Fisher-Tropsch) sintezę [139, 140].



3.52 pav. H₂ ir CO išeigos ir H₂/CO santykio kitimo priklausomumas nuo H₂O/medienos santykio

Energijos konversijos efektyvumo ir savitųjų energijos sąnaudų kitimo priklausomumas nuo H₂O/medienos santykio pavaizduotas 3.53 pav. Matyti, kad, didėjant H₂O/medienos santykiui nuo 2 iki 3,4, energijos konversijos efektyvumas padidėjo nuo 31 iki 45,6 %, o savitosios energijos sąnaudos sumažėjo nuo 98 iki 69 kJ/mol (arba nuo 0,91 iki 0,64 kWh/kg). Vykdant medienos pirolizę/dujinimą, didžiausias energijos konversijos efektyvumas esant mažiausioms savitosioms energijos sąnaudoms, atitinkamai 45,6 % ir 69 kJ/mol (arba 0,64 kWh/kg), buvo gautas, esant 4,48 $\cdot 10^{-3}$ kg/s vandens garo srautui ir 56 kW PG galiai. Šiame darbe apskaičiuotos energijos sąnaudos atliekant medienos konversiją vandens garo plazmoje buvo panašios, kaip ir gautos Juškevičiaus ir Valatkevičiaus [93] eksperimentinio tyrimo metu (~1 kWh/kg).



3.53 pav. Energijos konversijos efektyvumas ir savitosios energijos sąnaudos kintant H₂O/C₃H₈O₃ santykiui

3.6 lentelé.	Kietų organinių	atliekų konversij	a naudojant s	kirtingus išlydžius

Išlydžio tipas	Skaidoma medžiaga	Reagentas	P, kW	H2, %	CO, %	H ₂ /CO	η _{ef} , (%)	SES, (kJ/mol)	Lit.
DC lankinis	Padangos	H ₂ O	35,2	24	14	1,7	-	-	[99]
DC lankinis	Polipropilenas	H ₂ O	35,2	27	13	2	-	-	[145]
DC lankinis	Pavojingos atliekos	H ₂ O+oras	-	28	19	1,5	-	-	[146]
DC lankinis	Medienos atliekos	H ₂ O	160	53	34	1,55	-	-	[11]
Mikrobangų	Rudoji anglis	H ₂ O+oras	4	48	23	2	43	-	[147]
AC lankinis	Padangos	H ₂ O	-	30	24	1,25	75	-	[148]
AC lankinis	Medienos atliekos	oras	-	28	23,6	1,2	84	-	[114]
DC lankinis	Mediena	H ₂ O	56	48	22,6	2,2	45,6	69	Šis darbas

Norint įvertinti ir palyginti skirtingų plazminės konversijos metodų efektyvumą sintetinių dujų gamyboje, savitąsias energijos sąnaudas, energijos
konversijos efektyvumą ir kt., darbe gauti rezultatai, naudojant vandens garo plazminę technologiją medienai skaidyti, buvo palyginti su kitais plazminiais metodais, naudojamais įvairioms kietoms organinėms medžiagoms perdirbti (3.6 lentelė).

Iš pateiktu 3.6 lentelėje duomenų matyti, kad daugeliu atveju, naudojant vandens gara kaip pagrindini reagenta, tačiau skirtingus išlydžio tipus plazmai formuoti ir skirtingas medžiagas skaidvmui, gaunamos ivairios koncentracijos sintetinės dujos. Skiriasi ir metodų efektyvumas, įvertinant energijos konversijos efektyvuma, taip pat savitasias energijos sanaudas, nes dauguma ju tera tik eksperimentinio tyrimo stadijose. Tačiau Rutberg ir kt. [114] atliktas tyrimas, iš visu pateiktu, išsiskiria kur kas didesniu efektyvumu, nes jau yra pilotinio bandymo stadijos, siekiant optimizuoti proceso sanaudas. Mūsu atveju, taikomo plazminio metodo efektyvumas nuteikia optimistiškai, nes gali būti konkurencingas, kadangi gaunamos aukštos kokybės sintetinės dujos bei didelė ju išeiga. Tačiau šio darbo tikslas nebuvo optimalių konversijos proceso parametrų tyrimas. Atlikus metodo optimizacija, būtu pasiektas didesnis energijos konversijos efektyvumas su mažesnėmis savitosiomis energijos sanaudomis, jeigu būtų parinktas optimalus PG darbo režimas (vandens garo kiekis, srovės stipris, naudingumo koeficientas), idiegta rekuperacijos sistema, nuvedant dali šiluminės energijos iš susidariusiu sintetiniu duju, ir tiesiogiai panaudojus gautas sintetines dujas elektros energijai gaminti.

Lemiamą įtaką efektyviai medienos konversijai vandens garo plazmoje turėjo didėjantis vandens garo kiekis, bendrame H₂O/medienos sraute, bei PG galia. Esant $4,48\cdot10^{-3}$ kg/s vandens garo kiekiui ir 56 kW PG galiai, didžiausia H₂ ir CO dujų išeiga, H₂/CO santykis, energijos konversijos efektyvumas esant mažiausioms savitosios energijos sąnaudoms buvo atitinkamai 27 %, 54 %, 2,2, 45,6 % ir 69 kJ/mol (arba 0,64 kWh/kg).

3.6.4. Darbo rezultatų palyginimas skaidant įvairias organines medžiagas

Informacija apie įvairių darbe naudotų organinių medžiagų skaidymo efektyvumo palyginimą susisteminta ir pateikta 3.7 lentelėje. Pagrindiniai procesų rodikliai nurodyti, esant didžiausiam konversijos proceso efektyvumui.

Skaidoma	Santykis	P, kW	Išeiga, %			m - 0/	SES,
medžiaga	su H ₂ O		H ₂	CO	H2/CO	Tef, %	kJ/mol
C ₃ H ₈	3	63	67	75	3,3	65	32
$C_3H_8O_3$	2,2	56	30	50	1,85	51	59
Mediena	3,4	56	27	54	2,2	45,6	69

3.7 lentelė. Įvairių organinių medžiagų konversijos efektyvumo palyginimas

Matome, kad didžiausias efektyvumas buvo gautas skaidymui naudojant propano dujas. Tačiau propanas yra dujinės kilmės medžiaga, todėl jo konversijai atlikti reikėjo mažesnių energijos sąnaudų, nes papildoma energija nebuvo eikvojama paversti jį iš skystos ar kietos būsenos į dujinę. Taip pat galima teigti, kad darbe naudotas plazminis metodas gali būti sėkmingai taikomas pavojingiems dujų junginiams neutralizuoti, papildomai, kaip šalutinį proceso produktą, gaunant

vertingas sintetines dujas su padidintu vandenilio kiekiu. Tai galioja ir skaidant skystos ar kietos būsenos organines medžiagas, tik, šiuo atveju, energijos sanaudos didesnės, o efektyvumas mažesnis, palyginti su skaidomo propano atveju, nes reikia papildomos energijos medžiagai pašildyti, užvirti, išgarinti ir konversijai. Kiekvienu atveju konversijos proceso efektyvumas priklauso nuo skaidomos medžiagos savybių, t. y. cheminės sudėties, šiluminės vertės, agregatinės būsenos, jos paruošimo ir t. t. Todėl, siekiant didesnio ekonominio efektyvumo, labiau tinka didesne žemutine degimo šiluma pasižyminčios atliekos. Tačiau, atsižvelgiant į aplinkosaugos poreikius, darbe naudota vandens garo plazminė technologija yra efektyvi priemonė ne tik ivairioms organinėms, bet ir neorganinėms medžiagoms perdirbti i naudingas medžiagas ju tiesiogiai nedeginant. Taigi, apdorojant pavojingas atliekas vandens garo plazmos aplinkoje, jų nukenksminimo efektyvumas siekia 99.99 %. Todėl šis metodas kol kas efektyviausias aplinkosaugos požiūriu. Be to, palyginti su tradiciniais metodais, technologija pasižymi dideliu našumu ir mažesniais sistemos gabaritais, greitu paleidimu ir sustabdymu, mobilumu, o proceso metu pasiekiamos labai aukštos temperatūros, atsiranda galimybė kontroliuoti proceso aplinką, sumažėja išmetamųjų dujų emisija. Vykdant kuro ir biomasės konversiją vandens garu ir lyginant su iškastinio kuro deginimu, atliekų tūris sumažėja iki 3-5 % jų pirminio tūrio. Aprašytu metodu dujofikuojant kieta kura, galima gauti sintetines dujas su didesniu vandenilio kiekiu, arba išskirti grvna vandenili. Vandens garo plazmine technologija apdorojant ivairiu rūšių organines ir neorganines medžiagas bei atliekas, sintetinės dujos gaunamos kaip šalutinis proceso produktas, kurį tiesiogiai galima naudoti kaip kurą katiluose, o suskystinus ir vidaus degimo varikliuose, kuro elementuose ir t. t.

IŠVADOS

Šiame darbe atlikti eksperimentiniai termohidrodinaminių procesų tyrimai naujai suprojektuotame ir pagamintame nuolatinės srovės linijiniame atmosferos slėgio vandens garo plazmos generatoriuje ir juo generuojamame plazmos sraute. Taip pat realizuota organinių medžiagų konversija panaudojant šį PG ir nustatyti pagrindinių produktų sintezės dėsningumai.

- Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad didžiausia į aplinką ištekančios vandens garo plazmos srauto vidutinė temperatūra ir greitis atitinkamai siekė 3300 K ir 600 m/s, esant PG darbo režimui 120–250 A srovės, 230–400 V įtampos ir (2,63–4,48)·10⁻³ kg/s vandens garo srauto ribose.
- 2. Ištyrus šilumos srautus į atskiras vandens garo PG elektros lanko išlydžio kameros dalis nustatyta, kad didžiausias šilumos srautas, perduodamas konvekcija, spinduliavimu bei laidumu, susidaro plačiojoje anodo dalyje ir siekia 50–60 % visų šilumos nuostolių. Srautas, tekėdamas elektros lanko išlydžio kamera, yra turbulizuojamas atstume 11 < x/d < 15.
- 3. Skaitiniais metodais išanalizavus aktyviųjų radikalų susidarymą vandens garo plazmoje nustatyta, kad, didėjant temperatūrai iki 4100 K, vandens garo koncentracija sumažėja iki 1 %, o jį sudarančių atominio H ir O elementų koncentracija nuolat didėja. Nustatyta, kad maksimalios H₂, O₂ molekulių ir OH radikalo koncentracijos pasiekiamos, esant vidutinei plazmos srauto temperatūrai, artimai 3400 K. Eksperimentiniu metodu gauta, kad 2700 K ir 3000 K temperatūros vandens gare H₂ koncentracija siekė atitinkamai 9 % ir 12,5 % ± 1 %, o apskaičiuota pagal modelį 8 % ir 13 %.
- 4. Realizavus organinių medžiagų konversijos procesą vandens garo plazmoje ir ištyrus pagrindinių produktų sintezės dėsningumus nustatyta, kad pagrindiniai reakcijos produktai yra H₂ ir CO dujos. Jų koncentracija bendrame reakcijos produktų masės balanse sudarė daugiau kaip 55 %.
- Nustatyta, kad didėjant vandens garo kiekiui nuo 2,63·10⁻³ kg/s iki 4,48·10⁻³ kg/s (tuo pačiu ir PG galiai), bendrame H₂O/skaidomos medžiagos sraute, sintetinių dujų (H₂ + CO) išeiga ir energijos konversijos efektyvumas didėja, o savitosios energijos sąnaudos mažėja.

LITERATŪRA

- 1. Pfender, E. Electric arcs and arc gas heaters, Electrical Discharges (Gaseous Electronics 1). Editors Hirish, M. N.; Oskam, H. J. New York: Academic, 1978. 291–398 p. ISBN 978-0-12-349701-7.
- 2. Жуков, М. Ф.; Смоляков, В. Я.; Урюков. Б. А. Элекродуговые нагреватели газа (плазмотроны). Москва: Наука, 1973. 219 с.
- 3. Крапивина, С. А. *Плазмохимические технологические процессы*. Лениннград: Химия, 1981. 248 р.
- 4. Bonizzoni, G.; Vassallo, E. Plasma physics and technology: industrial applications. *Vacuum*, 2002, vol. 64, p. 327–336.
- 5. Valinčiūtė, V. *et. al.* Heat transfer in a plasma jet reactor for melting and melt fibrillation of hard ceramics. *Heat transfer research*, 2008. vol. 39, no. 7, p. 609–618.
- Snapkauskienė, V.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P. Experimental study of catalytic CO oxidation over CuO/Al₂O₃ deposited on metal sheets. *Catal Today*, 2011, vol. 176, no. 1, p. 77–80.
- 7. Chang, J. Sh. Recent development of plasma pollution control technology: a critical review. *Sci Tech Adv Mater*, 2001, vol. 2, p. 571–576.
- 8. Gomez, E. *et. al.* Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *J Hazard Mater*, 2009, vol. 161, no. 2–3, p. 614–626.
- 9. Moreau, M.; Orange, N.; Feuilloley, M. G. J. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. *Biotechnol Adv*, 2008, vol. 26, no. 6, p. 610–617.
- 10. Ferreira, C. M. et. al. Air-water microwave plasma torch as a NO source for biomedical applications. Chem Phys, 2012, vol. 398, p. 248-254.
- 11. Van Oost, G. et. al. Pyrolysis of waste using a hybrid argon-water stabilized torch. *Vacuum*, 2006, vol. 80, p. 1132–1137.
- 12. Van Oost, G. *et. al.* Pyrolysis/gasification of biomass for synthetic fuel production using a hybrid gas-water stabilized plasma torch. *Vacuum*, 2008, vol. 83, no. 1, p. 209–212.
- 13. Byun, Y. *et. al.* Hydrogen recovery from the thermal plasma gasification of solid waste. *J Hazard Mater*, 2011, vol. 190, no. 1–3, p. 317–323.
- 14. Pfender, E. Thermal plasma processing in the nineties. *Pure Appl Chem*, 1988, vol. 60, p. 591–606.
- 15. Valiulis, A. V. *Plazminis suvirinimas, pjovimas, purškimas ir aplydymas.* Vilnius: Mokslas, 1988. 123 p.
- 16. Boulos, M. I. Thermal plasma processing. *IEEE T Plasma Sci*, 1991, vol. 19, p. 1078–1089.
- 17. Valinčius, V. et. al. The synthesis of fine particles during plasma spray pyrolysis process. *Probl Atom Sci Tech Ser Plasma Physics (14)*, 2008, no. 6, p. 189–191.

- Zhukov, M. F.; Zasypkin, I. M. *Thermal Plasma Torches: Design, Characteristics, Applications.* Cambridge International Science Publishing Ltd., 2007. 600 p. ISBN 13: 978-1-904602-02-6.
- 19. Luo, Q. Z.; D'Angelo, N.; Merlino, R. L. Shock formation in a negative ion plasma. *Phys Plasmas*, 1998, vol. 5, no. 8, p. 2868–2870.
- 20. Sturrock, P. A. Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas. Cambridge University Press, 1994. 348 p. ISBN 978-0-521-44810-9.
- 21. Nehra, V.; Kumar, A.; Dwivedi, H. K. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. *International Journal of Engineering*, 2008, vol. 2, no. 1, p. 53–68.
- 22. Huang, H.; Tang, L. Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology. *Energ Convers Manage*, 2007, vol. 48, p. 1331–1337.
- 23. Чередниченко, В. С.; Анышков, А. С.; Кузьмин, М. Г. Плазменные электротехнологические установки. Новосибирск: НГТУ. 2005. 508 с.
- 24. Schutze, A. *et. al.* The atmospheric pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources. *IEEE T Plasma Sci.* 1998, vol. 26, p. 1685–1692.
- 25. Юревич, Ф. Б.; Куликов, В. С.. Электродуговой нагрев газа. Минск: Наука и Техника. 1973. 192 с.
- 26. Жуков, М. Ф.; Коротеев, А. С.; Урюнов, Б. А. *Прикладная динамика термической плазмы*. Новосибирск: Наука. 1975. 296 с.
- Middleton, W.; Van Valkenburg, M. E. *Reference Data for Engineers: Radio, Electronics, Computers and Communications*, Ninth Edition. Boston: NN, 2002, 1672 p. ISBN-13: 978-0750672917.
- 28. Жигарев, А. А. Электроника. Москва, Ленинград: Госэнергоиздат, 1951. 795 с.
- 29. Conrads, H.; Schmidt, M.: Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci T*, 2000, vol. 9, p. 441–454.
- 30. Ясько, О. И. Электрическая дуга в плазмотроне. Минск: Наука и Техника. 1977. 156 с.
- 31. Коротеев, А. С.; *et. al. Генераторы низкотемпературной плазмы*. Москва: Наука. 1969. 126 с.
- 32. Жуков, М. Ф. еt. al. Электродуговые генераторы термической плазмы. Новосибирск: Наука. Сиб. Предпр. РАН. 1999. 712 с.
- 33. Zueva, N. M.; Solov'ev, L. S.; Morozov, A. I. Nonlinear instability of plasma pinches. *JETPL*, 1976, vol. 23, p. 256–260.
- 34. Lee, S. Energy balance and the radius of electromagnetically pinched plasma columns. *J Plasma Phys*, 1983, vol. 25, no. 5, p. 571–576.
- 35. Сурис, А. Л. Плазмохимические процессы и аппараты. Химия, 1989. 304 с. ISBN 5-7245-0584-3.
- 36. Пархоменко, В. Д. *et. al. Технология плазмохимических производств*. Киев, 1991. 255 с.

- 37. Ambrazevičius, A.; Valatkevičius, P. Heat transfer by a high-temperature gas flow in the cooled units of heat exchangers. *Heat Transfer Research*, 2009, vol. 40, no. 5, p. 415–430.
- 38. Snapkauskienė, V.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P. Heat transfer in the arc discharge channel. *Heat Transfer Research*, 2009, vol. 40, no. 5, p. 1–15.
- 39. Solonenko, O. P. *Thermal plasma torches and technologies*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2000. 410 p. ISBN-13: 978-1898326595.
- 40. Krušinskaitė, V.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P. Šilumos mainai degant elektros lankui kanale. *Energetika*, 2002, vol. 4, p. 12–19.
- 41. Дубровин, В. М. *et. al.* Электрическая дуга в затопленной газовой струе. *Журнал* прикладной механики и технической физики, 1971, no, 5, с. 17–23.
- Аньшаков, А. С.; Малевинский, К. В.; Янковский, А. И. Формилирование теплового слоя дуги при газовихревой стабилизации. Х Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы. Тезисы докладов, часть I, Минск, 1986, с. 3–5.
- 43. Даутов, Г. Ю.; Жуков, М. Ф. Некоторые обобщения исследований электрических дуг. *Журнал прикладной механики и технической физики*, 1965, no. 2, с. 97–105.
- 44. Даутов, Г. Ю.; Дзюба, В. Л.; Капр, И. Н. Плазмотроны со стабилизированными электрическими дугами. Киев, 1984, 168 с.
- Жуков, М. Ф.; Аньшаков, А. С.; Засыпкин, И. М. Электродуговые генераторы с межэлектродными вставками. Новосибирск: Наука, 1981. 217 р.
- 46. Смоляков, В. Я. О некоторых особенностях горения электрической дуги в плазмотроне постоянного тока. *Журнал прикладной механики и технической физики*, 1963, по. 6, с. 148–153.
- Даутов, Г. Ю. *et. al.* Особенности работы генераторов низкотемпературной плазмы с вихревой стабилизацией дуги и обобщение результатов исследований. *Низкотемпературная плазма.* Москва: Мир, 1967, с. 385–394.
- 48. Харвей, Я. К.; Симпкинс, П. Г.; Эдкок, В. Д. Неустойчивость дуговых столбов. *Ракетная техника и космонавтика*, 1963, т. 1, по. 3, с. 213–215.
- 49. Трохан, А. М. Фотографическое исследование пульсаций в плазмотронах с воздушной стабилизацией. *Журнал прикладной механики и технической физики*, 1964, no. 2, с. 160–163.
- 50. Shames, I. H. *Mechanics of Fluids, 3rd edition*. New York: McGraw-Hil, 1992. 858 p. ISBN 007056387X.
- 51. Эббот, Клайн. Экспериментальное исследование дозвукого турбулентного течения при обтекании одинарных и двойных уступов. *Техническая механика*, 1962, по. 3, с. 20–28.
- 52. Калинин, Э. К.:; Дрейцер, Г. А.; Ярхо, С. А. Интенсификация теплообмена в каналах. Машиностроение, 1990. 208 с.
- 53. Tendero, C. *et. al.* Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim Acta B*, 2006, vol. 61, p. 2–30.

- 54. Туманов, Ю. Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. Москва: Энергоатомиздат, 1989. 280 с.
- 55. Жуков, М. Ф. Электродуговые плазмотроны. Рекламный проспект. Новосибирск, 1980. 82 с.
- 56. Жуков, М. Ф. *et. al. Плазмо-химическая переработка угля*. Москва: Наука. 1990. 200 с. ISBN 5-02-001357-9.
- 57. Anshakov, A. et. al. Electric-arc steam heater with copper tubular electrodes. VII International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology: Contributed papers, September 17-21, 2012, Minsk, Belarus, vol. 2, c. 727–729.
- 58. Михайлов, Б. И.; Ефремов, В. П. Исследование линейных электродуговых генераторов водяной плазмы. Материалы к VII Всесоюзной конференции по генераторам низкотемпературной плазмы. Том I, Алма-Ата, 1977, с. 15–18.
- 59. Михайлов, Б. И. Анализ работы паровихревых плазмотронов. *VIII Всесоюзная конференция по низкотемпературной плазми. Тезисы докладов, часть 3.* Новосибирск, 1980. с. 68–71.
- 60. Аньшаков, А. С. *et. al.* Исследование массообмена дуги, стабилизированной вихрем, с окружающим газом. *Материалы к VII Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы. Том I*, Алма-Ата, 1977, с. 179–182.
- 61. Suzuki, T. *et. al.* Dominant species for oxidation of stainless steel surface in water vapor plasma. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 506–507, p. 342–345.
- 62. Mills, R. L.; Dhandapani, B.; Akhtar, K. Excessive Balmer-α line broadening in capatively coupled rf water-vapor plasmas. *Int J Hydrogen Energ*, 2008, vol. 33, p. 802–815.
- 63. Moom, S. Y.; Choe, W. A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O_2 and N_2^+ molecular spectra emitted from atmospheric pressure plasma. *Spectrochim Acta B*, 2003, vol. 58, p. 249–257.
- 64. Milenskis, N. Bendroji šiluminė technika. Vilnius: Mintis, 1974. 569 p.
- 65. Gimbutis, G. Šiluminė technika. Vilnius: Mokslas, 1993. 333 p.
- 66. Иохимович, Я. Б.; Михайлов, Б. И. Эрозия электродов в водяной плазме. *Х* Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы. Тезисы докладов, часть I, Минск, 1986. с. 111–112.
- 67. Кутателадзе, С. С. Основы Теории Теплообмена. Наука: Сибирское отделение, Новосибирск, 1970. 658 с.
- 68. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Москва, 1972. 720 с.
- 69. Murtala, A. M.; Aliyu, B. A.; Babagana, G. Biomass resource as a source of sustainable energy production in developing countries. *JAPES*, 2012, vol. 1, p. 103–112.
- 70. Saxena, R. C.; Adhikari, D. K.; Goyal, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renew Sust Energ Rev*, 2009, vol. 13, p. 167–178.

- 71. Xuan, J. et. al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renew Sust Energ Rev*, 2009, vol. 13, p. 1301–1313.
- 72. Jackman, A. P.; Powell, R. L. *Hazardous Waste Treatment Technologies*. New Jersey, USA, 1991. 276 p.
- 73. Bogaerts, A. *et. al.* Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim Acta B*, 2002, vol. 57, p. 609–658.
- 74. Oda, T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air. *J Electrostat*, 2003, vol. 57, p. 293–311.
- 75. Kim, D. Y.; Park, D. W. Decomposition of PFCs by steam plasma at atmospheric pressure. *Surf Coat Tech*, 2008, vol. 202, p. 5280–5283.
- 76. Watanabe, T.; Tsuru, T. Water plasma generation under atmospheric pressure for HFC destruction. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 4391–4396.
- 77. Petitpas, G. et. al. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. Int J Hydrogen Energ, 2007, vol. 32, p. 2848–2867.
- 78. Chen, H. L. *et. al.* Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production Interaction, integration, and prospects. *Appl Catal B-Environ*, 2008, vol. 85, p. 1–9.
- 79. Van Oost, G. *et. al.* Destruction of toxic organic compounds in a plasmachemical reactor. *Vacuum*, 2013, vol. 88, p. 165–168.
- 80. Valinčius, V.; Valatkevičius, P.; Kėželis, R. Plazminis įvairių pavojingų atliekų nukenksminimas. *Energetika*, 2006, vol. 3, p. 51–60.
- 81. Heberlein, J.; Murphy, A. B. Thermal plasma waste treatment. J Phys D-Applied Physics, 2008, vol. 41, p. 1–20.
- 82. Mosse, A. L.; Gorbunov, A. V.; Hvedchin, I. V. Thermal plasma systems for the treatment of wastes and matierial regeneration. *Proceedings of International Conference in Physics of Low Temperature Plasma PLTP-03*. Kyiv, 2003, p. 442–446.
- 83. Fiedler, J. *et. al.* Experimental and numerical investigations of a plasma reactor for the thermal destruction of medical waste using a model substance. *J Phys D-Applied Phys*, 2004, vol. 37, p. 1031–1040.
- Young, G. C. Municipal Solid Waste to Energy Conversion Processes: Economic, Technical, and Renewable Comparisons. New Jersey: John Wiley & Sons, New Jersey, 2010. 400 p. ISBN 978-0-470-53967-5.
- 85. Rutberg, Ph. G. Plasma pyrolysis of toxic waste. *Plasma Phys Contr F*, 2003, vol. 45, p. 957–969.
- 86. Hlina, M. *et. al.* Plasma gasification of wood and production of gas with low content of tar. *Czech J Phys*, 2006, vol. 56, no. 2, Supplement, p. B1179–B1184.
- 87. Wald, S. *et. al.* Treating hazardous wastes with pulsed-plasma technology. *JOM*, 2001, vol. 53, p. 28–31.
- 88. Bosmans, A. *et. al.* The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review. *J Clean Prod*, 2013, vol. 55, p. 10–23.

- Nishioka, H.; Saito, H.; Watanabe, T. Decomposition mechanism of organic compounds by DC water plasimas at atmospheric pressure. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 518, p. 924–928.
- 90. Nishikawa, H. et. al. Effect of DC steam plasma on gasifying carbonized waste. *Vacuum*, 2006, vol. 80, p. 1311–1315.
- 91. Sekiguchi, H.; Orimo, T. Gasification of polyethylene using steam plasma generated by microwave discharge. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 457, p. 44–47.
- 92. Shie, J. L.; Tsou, F. J.; Lin, K. L. Steam plasmatron gasification of distillers grains residue from ethanol production. *Bioresource Technol*, 2010, vol. 101, p. 5571–5577.
- 93. Juškevičius, R.; Valatkevičius, P. Medienos pirolizė vandens garo plazmotronu. *Energetika*, 1998, vol. 2, p. 88–92.
- 94. Zhang, Q. *et. al.* Performance analysis of municipal solid waste gasification with steam in a Plasma Gasification Melting reactor. *Appl Energ*, 2012, vol. 98, p. 219–229.
- 95. Zhang, Q. *et. al.* Gasification of municipal solid waste in the Plasma Gasification Melting process. *Appl Energ*, 2012, vol. 90, p. 106–112.
- 96. Kalinci, Y.; Hepbasli, A.; Dincer, I. Exergoeconomic analysis of hydrogen production from plasma gasification of sewage sludge using specific exergy method. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, vol. 36, p. 11408–11417.
- 97. Hrabovsky, M. Plasma aided gasification of biomass, organic waste and plastics. *Proceedings of 30th ICPIG conference*, August 28 – September 2, 2011, Belfast, Nothern Ireland, UK, p. 1–4 [žiūrėta 2014 01-24]. Prieiga per internetą: <u>http://mpserver.pst.qub.ac.uk/sites/icpig2011/406 GEN Hrabovsky.pdf.</u>
- 98. Qiu, J. *et. al.* Coal gasification in steam and air medium under plasma conditions. *Fuel Process Technol*, 2004, vol. 85, p. 969–982.
- 99. Huang, H.; Tang, L.; Wu, C. Z. Characterisation of gaseous and solid product from thermal plasma pyrolysis of waste rubber. *Environ Sci Technol*, 2003, vol. 37, p. 4463–4467.
- 100. Nema, S. K.; Ganeshprasad, K. S. Plasma pyrolysis of medical waste. *Curr Science India*, 2002, vol. 83, p. 271–278.
- 101. Valinčius, V. *et. al.* Electric and Thermal Characteristics of the Linear, Sectional DC Plasma Generator. *Plasma Source Sci T*, 2004, vol. 13, no. 2, p. 199–206.
- 102. Li, G.; Pan, W.; Meng, X.; Wu, C. Application of similarity theory to the characterization of non-transfered laminar plasma jet generation. *Plasma Sources Sci T*, 2005, vol. 14, p. 219–225.
- 103. Жуков, М. Ф. Основы расчета плазмотронов линейной схемы. Новосибирск, 1979. 143 с.
- Ovsyannikov, A. A.; Zhukov, M. F. *Plasma Diagnostics*. Cambridge International Science Publishing. 2001, 520 p. ISBN-13: 978-1898326236.
- 105. Ochkin, V. N. Spectroscopy of Low Temperature Plasma. Wiley-VCH, 2009. 651 p. ISBN 978-3-527-40778-1.

- 106. Chemical Workbench 4, Kintech Lab Ltd, [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-24]. Prieiga per internetą: <u>http://www.kintech.com</u>
- 107. Laosiripojana, N.; Assabumrunggrat, S. Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria. *J Power Sources*, 2006, vol. 158, p.1348–1357.
- 108. Silberova, B. et. al. Small-scale hydrogen production from propane. Catal Today, 2005, vol. 100, p. 457–462.
- 109. Pino, L. *et. al.* Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming. *Appl Catal A-Gen*, 2006, vol. 306, p. 68–77.
- 110. Gallo, A. *et. al.* Influence of reaction parameters on the activity of ruthenium based catalysts for glycerol steam reforming. *Appl Catal B-Environ*, 2012, vol. 121–122, p. 40–49.
- 111. Stelmachowski, M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. *Ecol Chem Eng*, 2011, vol. 18, p. 9–30.
- 112. Gong, C. S. et. al. Coproduction of ethanol and glycerol. Appl Biochem Biotechnol, 2000, vol. 84, p. 543–559.
- 113. Adhikari, S.; Fernando, S. D.; Haryanto, A. Hydrogen production from glycerol. *Energy Convers Manage*, 2009, vol. 50, p. 2600–2604.
- 114. Rutberg, Ph. G. et. al. On efficiency of plasma gasification of wood residues. *Biomass Bioenerg*, 2011, vol. 35, p. 495–504.
- 115. Measurement Uncertainty. A Practical Guide for Secondary Standarts Dosimetry Laboratories. IAEA, 2008, 53 p.
- 116. Glocker, B.; Nentwig, G.; Messershmid, E. 1-40 kW steam respectively multi gas thermal plasma torch system. *Vacuum*, 2000, vol. 59, p. 35–46.
- 117. Kim, S. W.; Park, H. S.; Kim, H. J. 100 kW steam plasma process for treatment of PCBs (polychlorinated biphenyls) waste. *Vacuum*, 2003, vol. 70, p. 59–66.
- 118. Алымов, Б. Д.; Холявченко, Л. Т.; Осенний, В. Я. Исследование параметров теплообмена в плазмотроне с вихревой стабилизацией дуги водяным паром. *VIII Всесоюзная конференция по низкотемпературной плазми. Тезисы докладов, часть 3.* Новосибирск, 1980, с. 72–75.
- 119. Stark, M. S.; Harrison, J. T.; Anastasi, C. Formation of nitrogen oxides by electrical discharges and implications for atmospheric lightning. *J Geophys Res*, 1996, vol. 10, p. 6963–6969.
- 120. Nave, C. R. HyperPhysics: *Hydrogen Spectrum*. Georgia State University, 2006. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-24]. Prieiga per internetą: <u>http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/hyde.html#c4</u>
- 121. NIST Atomic Spectra Database, [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-24]. Prieiga per internetą: <u>http://physics.nist.gov</u>
- 122. Hua, N. G. et. al. Characteristics of a Novel Water Plasma Torch. Chinese Phys Lett, 2010, vol. 27, 055203.

- 123. Ni, G. *et. al.* Reforming of methane and carbone dioxide by DC water plasma at atmospheric pressure. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, vol. 36, p. 12869–12876.
- 124. Prysiazhnevych, I. V. *et. al.* Determination of excitatio temperatures for vibrational and rotational molecular levels in an atmospheric pressure gas-discharge plasma. *Ukr J Phys*, 2010, vol. 55, no. 10, p. 1094–1102.
- 125. Happold, J.; Linder, P.; Roth, B. Spacially resolved temperature measurements in an atmospheric plasma torch using ${}^{2}\sum_{}^{+}, \nu = 0 \rightarrow X^{2}\Pi, \nu' = 0$ OH band. *J Phys D Appl Phys.* 2006, vol. 39, p. 3615–3620.
- 126. Luque, J.; Crosley, D. R. *LIFBASE: Database and Spectral Simulation (version 1.5)*. SRI International Report MP 99–009, 1999.
- 127. Sismanoglu, B. N. *et. al.* Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric direct current microplasma jet. *Spectrochim Acta B*, 2009, vol. 64, p. 1287–1293.
- Larijani, M. M.; Le Normand, F.; Cregut, O. An optical emission spectroscopy study of the plasma generated DC HFCVD nucleation of diamond. *Appl Surf Sci*, 2007, vol. 253, p. 4051–4059.
- 129. Liu, D. *et. al.* Diagnostics of dielectric barrier discharge CH₄ plasmas fro diamond-like carbon film deposition. *Diam Relat Mater*, 2002, vol. 11, p. 1491–495.
- 130. Li, T. *et. al.* Discharge and optical characteristics of long arc plasma of direct current discharge. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 523, p. 72–75.
- 131. Machala, Z. *et. al.* Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasimas for biomedical and environmental applications. *J Mol Spectrosc*, 2007, vol. 243, p. 194–201.
- 132. Staack, D. et. al. Characteriszation of a dc atmospheric pressure normal glow discharge. *Plasma Sources Sci Technol*, 2005, vol. 14, p. 700–711.
- 133. Kim, Y. et. al. Effect of plasma chemistry on activated propane/air flames. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2006, vol. 34, p. 2532–2536.
- 134. Yu, Q. *et. al.* Non-thermal plasma asisted CO₂ reforming of propane over Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. *Catal Commun*, 2011, vol. 12, p. 1318–1322.
- 135. Compressed water and superheated steam [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-24]. Prieiga per internetą: <u>http://www.nist.gov/srd/upload/NISTIR5078-Tab3.pdf</u>
- 136. Rampe, T.; Heinzel, A.; Vogel, B. Hydrogen generation from biogenic and fossil fuels by autothermal reforming. *J Power Sources*, 2000, vol. 86, p. 536–541.
- 137. Wang, X. *et. al.* Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, vol. 35, p. 12800–12807.
- 138. Yang, Y. Ch.; Chun, Y. N. Propane reforming in gliding arc plasma reformer for syngas generation. *T Korean Soc Mech Eng B*, 2009, vol. 33, p. 869–875.
- Anderson, R. B. *The Fisher-Tropsch Synthesis*. Academic press, 1984. 301 p. ISBN-13 978-0120584604.

- 140. Kent, J. A. Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, vol. 2, 12th Edition. New York: Springer Science+Business Media, 2012. 1562 p. ISBN 978-1-4614-4258-5.
- 141. Rafiq, M. H.; Hustad, J. E. Biosyngas production by autothermal reforming of waste cooking oil with propane using a plasma-assisted gliding arc reactor. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, vol. 36, p. 8221–8233.
- 142. Yoon, S. J. et. al. Hydrogen and syngas production from glycerol through microwave plasma gasification. Int J Hydrogen Energ, 2013, vol. 38, p. 14559–14567.
- 143. Zhang, L.; Xu, C.: Champagne, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers Manag*, 2010, vol. 51, p. 969–982.
- 144. Arena, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. *Rev Waste Manage*, 2012, vol. 32, p. 625–639.
- 145. Tang, L. *et. al.* Waste tires disposal by thermal plasma for power generation and carbon black recovery. *Power and Energy Engineering Conference APPEEC 2009*, March 27–31, 2009, Asia-Pacific, p. 1–4.
- 146. Carabin, P.; Holcroft, G. Plasma resource recovery technology converting waste to energy and valuable products. *13th North American Waste to Energy Conference NAWTEC 13-3155*, May 23-25, 2005, Orlando, Florida, USA, p. 71–79.
- 147. Hong, Y. C. *et. al.* Syngas production from gasification of brown coal in a microwave plasma. *Energy*, 2012, vol. 47, p. 36–40.
- 148. Tendler, M.; Rutberg, P.; Van Oost, G. Plasma based waste treatment and energy production. *Plasma Phys Control Fusion*, 2005, vol. 47, p. A219–A230.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

- Grigaitienė, Viktorija; Snapkauskienė, Vilma; Valatkevičius, Pranas; Tamošiūnas, Andrius; Valinčius, Vitas. Water vapor plasma technology for biomass conversion to synthetic gas // Catalysis Today. ISSN 0920-5861. 2011. Vol. 167, Iss. 1, p. 135–140.
- Valinčius, Vitas; Kėželis, Romualdas; Snapkauskienė, Vilma; Grigaitienė, Viktorija; Valatkevičius, Pranas; Tamošiūnas, Andrius. The influence of plasma spraying regime and initial substance injection location on the structure of deposited coatings // Surface & Coatings Technology. ISSN 0257-8972. 2011. Vol. 205, Suppl. 2, p. 359–363.
- Tamošiūnas, Andrius; Grigaitienė, Viktorija; Valatkevičius, Pranas. Creation of linear DC plasma generator for pyrolysis / gasification of organic materials // Nukleonika. ISSN 0029-5922. 2011. Vol. 56, No. 2, p. 131–135.
- Tamošiūnas, Andrius; Grigaitienė, Viktorija; Valatkevičius, Pranas; Valinčius, Vitas. Syngas production from hydrocarbon-containing gas in ambient of water vapor plasma // Catalysis Today. ISSN 0920-5861. 2012. Vol. 196. Iss. 1, p. 81–85.
- Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija; Valatkevičius, Pranas; Tamošiūnas, Andrius. The simultaneous synthesis of hydrogen-rich gas and oxidation of fine metal particles in water vapour plasma // Problems of Atomic Science and Technology. ISSN 1562-6016. 2013. Vol. 83, No. 1, p. 160–163.
- Grigaitienė, Viktorija; Tamošiūnas, Andrius; Valinčius, Vitas. Water vapour plasma generation for environmental purposes // Fresenius Environmental Bulletin. ISSN 1018-4619. 2013. Vol. 22, No. 7a, p. 2069–2073.
- Tamošiūnas, Andrius; Valatkevičius, Pranas; Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija. Production of synthesis gas from propane using thermal water vapor plasma // International Journal of Hydrogen Energy. ISSN 0360-3199. 2014. Vol. 39, p. 2078– 2086.
- Tamošiūnas, Andrius; Valatkevičius, Pranas; Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija; Kavaliauskas, Žydrūnas. Diagnostic methods used for atmospheric pressure thermal arc plasma // Physica Scripta. 2014. T161, 014059 (5pp).

Straipsniai kituose moksliniuose periodiniuose leidiniuose

1. Tamošiūnas, Andrius; Valatkevičius, Pranas; Grigaitienė, Viktorija; Valinčius, Vitas. Formation of water vapor plasma using a linear DC plasma torch // Acta Technica. Supplement to topical issue. ISSN 0001-7043. 2011. Vol. 56, p. 258-265.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose

1. Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija; Valatkevičius, Pranas; Tamošiūnas, Andrius. Atmospheric pressure water vapour plasma source and its application to produce hydroge-rich gas // 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 20), Philadelphia, USA, July 24-29, 2011. Philadelphia, 2011, p. 1–4.

- Tamošiūnas, Andrius; Valatkevičius, Pranas; Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija. Heat transfer in the arc discharge channel stabilized by water vapor vortex // XIV Minsk International Heat and Mass Transfer Forum MIF-XIV, Minsk, September 10-13, 2012. Minsk, 2012. ISBN 978-985-6456-78-0, p. 1–8.
- 3. Grigaitienė, Viktorija; Valinčius, Vitas; Valatkevičius, Pranas; Tamošiūnas, Andrius. Plasma technologies and plasma processing in Lithuanian energy institute // VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-7), Minsk, Belarus, September 17-21, 2012. Minsk : Kovcheg, 2012. Vol. II. ISBN 978-985-7055-03-6, p. 565–568.
- 4. Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija; Tamošiūnas, Andrius. Study on distribution of dynamic and thermal characteristics in a non-equilibrium plasma jet // Turbulence, heat and mass transfer 7: Proceedings of the Seventh International Symposium on Turbulence, Heat and Mass transfer, Palermo, Italy, 24-27 September, 2012 / Ed. K. Hanjalic, Y. Nagano, D. Borello, S. Jakirlic. New York, Wallingford(UK): Begell House Inc., 2012. ISBN 978-1-56700-301-7, p. 1043–1046.
- Tamošiūnas, Andrius; Valatkevičius, Pranas; Grigaitienė, Viktorija; Valinčius, Vitas. Water vapor plasma torch: design, characteristics and applications // World Academy of Science, Engineering and Technology, Venice, November 2012. WASET, 2012. Iss. 71. ISSN 2010-3778, p. 1055–1058.
- Tamošiūnas, Andrius; Valatkevičius, Pranas; Grigaitienė, Viktorija; Valinčius, Vitas. Electrical and thermal characteristics of water vapor plasma torch used for thermal plasma reforming // 10th Annual International Conference of Young Scientists on Energy Issues (10 CYSENI anniversary) : Kaunas, Lithuania, May 29-31, 2013. Kaunas : LEI, 2013. ISSN 1822-7554, p. 568–572.
- Valinčius, Vitas; Grigaitienė, Viktorija; Zhovtianski, Viktorovich; Valatkevičius, Pranas; Tamošiūnas, Andrius. Modification of micro dispersed powder particles in water vapour arc plasma // 4th International Conference on Dusty Plasmas in Applications, Odessa, Ukraine, August 25-29, 2013. Odessa, 2013, p. 128–132.