

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ВНЗ або наукова установа, де виконана робота

Міністерство освіти і науки України

Орган, до сфери управління якого належить установа

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Назва установи, де проводився захист дисертації

Міністерство освіти і науки України

Орган, до сфери управління якого належить установа

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗІНЧЕНКО АНТОН ЄВГЕНОВИЧ

УДК 539.1

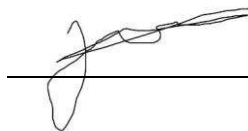
ДИСЕРТАЦІЯ

КІНЕТИКА УТВОРЕННЯ ТА ЗАГАРТУВАННЯ NO_x
У ВИСОКОЧАСТОТНІЙ ІНДУКЦІЙНІЙ ПЛАЗМІ

105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Зінченко А. Є.

Науковий керівник: Черняк В. Я., професор, доктор фізико-математичних наук

Науковий керівник: Матвеев І. Б., кандидат технічних наук



Київ – 2022

АНОТАЦІЯ

Зінченко А.Є. Кінетика утворення та загартування NO_x у високочастотній індукційній плазмі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика на наноматеріали». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2022.

Дисертація складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків та списку використаних джерел.

У вступі висвітлено актуальність вибраної теми дослідження та сформульовано *мету дисертаційної роботи* – експериментальне та теоретичне вивчення процесу генерації оксидів азоту великих обсягів та концентрацій в хімічно чистій повітряній плазмі високочастотної індукційної (ВЧІ) потужної плазмової системи. *Об'єкт дослідження* – хімічно чиста, повітряна плазма ВЧІ розряду потужністю більш ніж 50 кВт. *Предметом дослідження* є фізико-хімічні процеси генерації оксидів азоту як в плазмі ВЧІ розряду, так і в гартувальній зоні системи.

Вперше для отримання оксидів азоту високої концентрації та об'ємів в промисловому масштабі було застосовано хімічно чисту, рівноважну повітряну ВЧІ плазму високо потужного ВЧІ плазмотрону (понад 50 кВт) з тривалим ресурсом без застосування додаткових каталізаторів. На підставі специфікації промислового замовника була кардинально модернізована повномасштабна ВЧІ плазмова установка та проведено експериментальне дослідження залежності значень концентрації NO_x повітряної ВЧІ плазми від швидкості загартування при використанні різних методів загартування. Експериментально досягнута швидкість охолодження газу методом змішування з холодним газом в секції загартування становила $2,9 \cdot 10^5$ К/с, що на порядок вище швидкості охолодження реактора з газо-водяним охолодженням. Масова частка NO_x досягла майже 7% при тиску на виході системи близько 1 бар. Вперше було виявлено ефект доокиснення NO в NO_2 при охолодженні методом

змішування з холодним повітрям, що значно збільшує масовий вихід NO_x та підвищує технічну та економічну привабливість розробленої технології.

При модернізації експериментальної установки враховувались результати виконаних розрахунків теплових потоків на стінку секції загартування з використанням відомого коду Ansys Fluent.

У даній роботі вперше використане числове симулювання для дослідження кінетики утворення NO у плазмі ВЧІ плазмотрону, та в гартувальній зоні системи. Загартування досліджувалося за різних швидкостей спаду температури на ділянці зміни температури плазми від 3900 К, яка незначно вища за оптимальну (~ 3500 К) для генерації NO , до 2000 К, нижче якої процес дисоціації NO практично припиняється. Розрахунки кінетики утворення NO_x з використанням відомих кодів Bolsig+ та ZDPlascin проводились з врахуванням отриманих експериментальних даних.

Отримані дані можуть бути використані як для проектування і розробки ефективних промислових плазмових систем синтезу NO_x , так і при проектуванні різних технологічних процесів, де необхідна висока швидкість загартування.

Перший розділ присвячений огляду літератури з метою аналізу сучасного стану отримання NO_x для промислових застосувань. Розглядаються властивості оксидів азоту, механізми їх утворення. Розглядаються плазмові технології виробництва оксидів азоту. Наголошується, що приведений аналіз літературних даних показує перспективність методу отримання високих концентрацій оксидів азоту у плазмі ВЧІ розряду та необхідність подальшого детального вивчення та оптимізації процесу.

У *другому розділі* представлено вибір та обґрунтування перспективної технології з отримання максимальної концентрації оксидів азоту. Сформульовані та розкриті основні критерії, які були обрані у даній роботі та узгоджені з промисловим замовником. На основі обраних критеріїв показано, що сьогодні тільки плазмові установки з ВЧІ розрядом, порівняно з іншими установками одержання плазми, найкраще відповідають сукупності обраних критеріїв.

У *третьому розділі* описані технічні рішення з розробки та створення ВЧІ плазмової експериментальної установки, яка була спроектована для відпрацювання

технології виробництва оксидів азоту за допомогою ВЧ індуктивно зв'язаної плазми. ВЧІ плазмова експериментальна установка складається з ВЧІ плазмової системи, гартувального реактора та допоміжних систем водяного охолодження, подачі газу, відбору проб та вимірювання концентрації оксидів азоту у вихлопних газах та автоматичну систему управління. Для оцінки концентрації оксиду азоту у плазмі ВЧІ розряду використано порівняння експериментально вимірянних емісійних спектрів УФ-діапазону з симульованими за допомогою коду SpecAir.

У четвертому розділі представлені дослідження кінетики формування оксидів азоту у ВЧІ плазмотроні. Наголошується, що детальне вивчення еволюції компонентів усередині розрядної камери дозволить отримати додаткові дані, які можуть бути використані для підвищення ефективності утворення оксидів азоту. При моделюванні використовували програмне забезпечення ZDPlascin, BOLSIG+, яке розроблялось для кінетичних розрахунків квазірівноважної плазми. Вихідними параметрами є приведені електричне поле, тиск, температура та склад плазми утворюючого газу. За відсутності значення електричного поля, рівноважний характер плазми потужного ВЧІ плазмотрона дозволяє для розрахунку констант швидкостей процесів за участю електронів плазми застосувати розподіл Максвелла (при відповідній температурі і враховуючи відомі залежності перетинів процесів від енергії електронів). Для визначення концентрації електронів залежно від температури було використано рівняння Саха, у якому для спрощення розгляду було виключено кисень. У цій роботі використовувалася база даних Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка всіх відомих швидкостей плазмохімічних процесів за участю важких частинок. Враховуючи в розрахунку реакції коливально-збуджених молекул азоту і кисню дозволили збільшити утворення об'ємної частки NO в 2,15 рази, порівняно розрахунку без цих реакцій, що суттєво зменшило розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними.

У п'ятому розділі описана оптимізація виходу оксидів азоту у ВЧ індукційній плазмі. Під час вирішення цієї задачі проводилась оптична реєстрація емісійного спектру плазми в УФ та видимому діапазонах. Була створена ВЧІ плазмова експериментальна установка, де на першому етапі досліджувалося загартування за

рахунок водо охолоджувальних стінок секції загартування плазмового реактору, на другому етапі досліджувалося загартування за рахунок змішування продуктів плазмохімічної реакції з атмосферним повітрям, на третьому – досліджувалося загартування за рахунок змішування з охолодженими вихлопними газами (продуктами рециркуляції). Були здобуті масові частки оксидів азоту при використанні продуктів рециркуляції як охолоджувача (не більше 6,84%) порівняно з повітряним охолодженням (не більше 5,63%) і масова витрата оксидів азоту при цьому становила у 1,57 рази вище ніж при охолодженні продуктами рециркуляції. Для дослідження середньої швидкості загартування на ділянці від 3900 К до 2000 К проведене моделювання збереження NO при різних швидкостях загартування (з постійною і двоступінчастою). З метою знаходження оптимального діапазону температур в якому необхідно виконувати загартування при збільшенні тиску з 1 бар до 2 бар було проведене додаткове моделювання.

Ключові слова – Плазмові технології, високочастотна плазма, ВЧІ плазмотрон, рівноважна плазма, отримання NO_x, концентрація оксидів азоту, фіксація оксидів азоту, загартування, гартувальний реактор, швидкість загартування.

SUMMARY

Zinchenko A.E. Kinetics of NO_x formation and quenching in high frequency induction plasma. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 “Applied physics and nanomaterials”. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2022.

The dissertation consists of an introduction part, five chapters, conclusions, and list of references.

The introduction highlights the relevance of the chosen research topic and formulates *the purpose of the dissertation* – experimental and theoretical study of the process of generating large volumes and concentrations of nitrogen oxides in chemically clean air plasma of a high-power radio frequency induction (RFI) plasma system. *The object of research* – chemically-pure RFI discharge air plasma of with a power more than 50 kW. *The subject of the study* is physical-chemical processes of generation of nitrogen oxides both in the plasma of the RFI discharge and in the quenching zone of the system.

For the first time, chemically-pure, equilibrium air plasma from a high-power RFI plasma torch (over 50 kW) of long service life was used to produce high concentrations and volumes of nitrogen oxides on an industrial scale without additional catalysts. Based on the specification of the industrial customer, a full-scale RFI plasma setup was radically modernized and an experimental study of the dependence of the NO_x concentration of air RFI plasma on the quenching rate using different quenching methods was conducted. By mixing with cold gas in the quenching section, the experimentally-achieved cooling rate of the gas was $2.9 \cdot 10^5$ K/s, which is an order of magnitude higher than the cooling rate of the reactor with gas-water cooling. The NO_x mass fraction reached almost 7% at the system output pressure of about 1 bar. For the first time, the effect of NO oxidation to NO₂ during cooling by mixing with cold air was achieved, which significantly increases the mass yield of NO_x and the technical and economic attractiveness of the developed technology.

When modernizing the experimental setup, the results of heat flux calculations on the wall of the quenching section were taken into account using the well-known Ansys Fluent code.

In this work, for the first time, numerical simulation was used to study the kinetics of NO formation in the plasma of the RFI plasma torch and in the quenching zone of the system. Quenching was studied at different rates of cooling in the region of plasma temperature change from 3900 K, which is slightly higher than the optimum (~ 3500 K) for NO generation, to 2000 K, below which the NO dissociation process practically stops. Calculations of the kinetics of NO_x formation were carried out using the known codes Bolsig+ and ZDPlascin, taking into account the obtained experimental data.

The obtained data can be used both for the design and development of efficient industrial plasma systems for the synthesis of NO_x, and in the design of various technological processes where high quenching rate is required.

The *first section* is devoted to a literature review in order to analyze the current state of producing NO_x for industrial applications. Properties of nitrogen oxides along with mechanisms of their formation, are considered. Plasma technologies for the production of nitrogen oxides are considered. It is emphasized that the given analysis of literary data shows the promising nature of the method of obtaining high concentrations of nitrogen oxides in the plasma of the RFI discharge and the need for further, detailed study and optimization of the process.

The *second section* presents the selection and justification of the advanced technology for obtaining the maximum concentration of nitrogen oxides. The main criteria that were chosen in this work and agreed upon with the industrial customer are formulated and disclosed. It is shown that today, when compared with other plasma production setups, only plasma setups with RFI discharge best meet the set of selected criteria.

The *third section* describes the technical solutions for the development and creation of the RFI plasma experimental setup, which was designed to advance the technology for the production of nitrogen oxides using RFI inductively coupled plasma. RFI plasma experimental setup consists of an RFI plasma system, quenching reactor and auxiliary systems of water cooling, gas supply, sampling and measurement of the concentration of nitrogen oxides in exhaust gases, and an automatic control system. A comparison of experimentally-measured emission spectra of the UV range with simulated ones using the

SpecAir code was made to estimate the concentration of nitrogen oxide in the plasma of the RFI discharge.

The *fourth section* presents studies of the kinetics of the formation of nitrogen oxides in the RFI plasma torch. It is emphasized that more details in the study of the evolution of the components in the middle of the discharge chamber provide allows obtaining additional data that can be used to increase the efficiency of the formation of nitrogen oxides. The software ZDPlascin, BOLSIG+, which was developed for kinetic calculations of quasi-equilibrium plasma, was used in the simulation. The initial parameters are the reduced electric field, pressure, temperature, and composition of the plasma gas. In the absence of the value of the electric field, the equilibrium nature of the plasma of the powerful RFI plasma torch allows for the application of the Maxwell distribution, in order to calculate the rate constants of processes involving plasma electrons (at the appropriate temperature and given that the dependences of the process cross-section on the electrons' energy are known). To determine the concentration of electrons as a function of temperature, the Sach equation was used, in which oxygen was excluded to simplify the analysis. This work used the database of Taras Shevchenko National University of Kyiv of all known velocities of plasma-chemical processes involving heavy particles. By including the reactions of vibrationally-excited nitrogen and oxygen molecules in the calculation, it became possible to increase the volume fraction of NO formed by 2.15 times compared to the exclusion of these reactions in the calculation, which significantly reduced the discrepancies between experimental and calculated data. The calculation with the inclusion of reactions by vibrationally excited nitrogen and oxygen molecules made it possible to increase the formation of the volume fraction of NO by 2.15 times, compared to the calculation without including the reactions of vibrationally excited molecules of N₂ and O₂, which significantly reduced the discrepancies between experimental and calculated data.

The *fifth section* describes the optimization of the output of nitrogen oxides in RF induction plasma. During the solution of this problem, optical registration of the emission spectrum of plasma in the UV and visible ranges was carried out. The RFI plasma experimental setup was created, where at the first stage quenching was studied due to the water-cooling walls of the quenching section of the plasma reactor, at the second stage

quenching was studied due to the mixing of plasma chemical products reactions with atmospheric air, on the third, quenching was studied due to the mixing of cooled exhaust gases (recirculated products). Mass fractions of nitrogen oxides of no more than 6.84% were obtained when using recycled products as a coolant, compared to at most 5.63% for air cooling, but the mass flow rate of nitrogen oxides was 1.57 times higher when air cooling than when cooling with recirculated products. In order to study the average rate of quenching from 3900 K to 2000 K, simulation of the preservation of NO at different rates of quenching (with constant and two-stage) was carried out. To find the optimal range of temperature over which to perform quenching when the pressure increases from 1 bar to 2 bar, additional modeling was carried out.

Key words - Plasma technologies, radio frequency plasma, RFI plasma torch, equilibrium plasma, NO_x production, concentration of nitrogen oxides, fixation of nitrogen oxides, quenching, quenching reactor, rate of quenching.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. I. B. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A high-temperature quenching reactor. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 984-989, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3063906.
2. I. B. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A High-Concentration NO_x Production System. Part 1. Optimization of the Quenching Rate. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1630-1634, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3134689.
3. I. B. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A high-concentration NO_x production system. Part 2. Optimization of the nitrogen oxides yield. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1635-1639, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3134678.
4. A. E. Zinchenko, S. I. Serbin, V. Y. Chernyak. Investigation of the Quenching of Nitrogen Oxide Synthesis Products in Air Plasma. *Ukrainian Journal of Physics*, vol. 67, no. 1, pp. 44-53, 2022, doi: 10.15407/ujpe67.1.44.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. В. Черняк, О. Цимбалюк, О. Коломієць, О. Фентісова, О. Беленко, О. Сторожук, А. Зінченко: Кінетика плазмохімічних процесів у плазмі повітря. *Матеріали XXVII щорічної наукової конференції інституту ядерних досліджень НАН України, 21-25 вересня, Київ, 2020. С. 220-221.*
2. O. V. Kolomiiets, V. Ya. Chernyak, O. V. Prysiashna, O. M. Tsymbaliuk, A. Eu. Zinchenko: COMPARISON KINETICS OF AIR PLASMA OF MICRO DISCHARGE AND SLIDING DISCHARGE. *XVI International Scientific Conference "Electronic and Applied Physics", November 18-21, Kyiv, Ukraine, 2020. pp. 65-66 [http://aphys.univ.kiev.ua/].*
3. A. E. Zinchenko, S. I. Serbin, V. Ya. Chernyak, O. M. Tsymbaliuk: Investigation of the quenching process of nitrogen oxide synthesis products in air plasma. *Матеріали XXVIII щорічної наукової конференції інституту ядерних досліджень НАН України, 27 вересня - 1 жовтня, Київ, 2021. С. 152-153.*

4. A. E. Zinchenko, V. Y. Chernyak, O. M. Tsymbaliuk: Features of plasma kinetics of the RF induction discharge. *XXII International Young Scientists Conference on Applied Physics*, May 17-21, Kyiv, Ukraine, 2022. pp. 10-11.
5. В. Я. Черняк, А. Є. Зінченко, О. М. Цимбалюк, І. Б. Матвеев: Кінетика утворення та загартування NO_x у високочастотній індукційній плазмі. *Матеріали Міжн. Конф. «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки» до 100-річчя від дня народження професора Івана Прохоровича Запісочного*, 26-27 травня, Ужгород, 2022. С. 133-137.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОТРИМАННЯ NO _x ДЛЯ ПРОМИСЛОВИХ ЗАСТОСУВАНЬ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ Ч.І)	19
1.1. Властивості оксидів азоту	19
1.2. Механізми утворення NO _x	20
1.3. Плазмові технології виробництва NO _x	23
1.3.1. Нерівноважні або нетермічні плазмові системи	24
1.3.2. Рівноважні або термічні плазмові системи	27
1.4. Висновки до розділу 1	30
РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ NO _x З ВРАХУВАННЯМ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ ТА СУЧАСНИХ ВИМОГ ПРОМИСЛОВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ Ч.ІІ)	31
2.1. Доступність та мінімальна вартість вихідної сировини	33
2.2. Відсутність сторонніх домішок у цільовому продукті	34
2.3. Час безупинної роботи більше 1000 годин	37
2.4. Робочий тиск 0,1 МПа – 0,5 МПа	37
2.5. Об'ємна концентрація оксидів азоту в кінцевому продукті	39
2.6. Енергетичні витрати на утворення молекули NO _x	42
2.7. Висновки до розділу 2	43
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ В ВЧІ ПЛАЗМІ	45
3.1. ВЧІ плазмова система АРТ-100	47
3.2. Гартувальний пристрій	57
3.3. Методи дослідження інтенсифікації процесу загартування	58
3.4. Загартування методом змішування з охолодженими вихлопними газами	60
3.5. Визначення об'ємної концентрації оксидів азоту методом розведення проб	61
3.6. Вимірювання концентрації газів інфрачервоним Фур'є спектрометром	67

	13
3.7. Оптичний метод оцінки вмісту NO у плазмовому факелі ВЧІ розряду	68
3.8. Висновки до розділу 3	69
РОЗДІЛ 4. КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ NO _x У ВЧ ІНДУКТИВНОМУ ПЛАЗМОТРОНІ	70
4.1. Розрахункова модель ВЧІ плазмотрону	72
4.2. Результати моделювання кінетики утворення NO без врахування залежності констант швидкостей хімічних процесів від енергії коливального збудження молекул кисню та азоту	78
4.2.1. Об'ємні частки основних нейтральних компонентів плазми уздовж циліндричних шарів плазмового потоку	78
4.2.2. Реакції за участі коливально-збуджених молекул азоту та кисню	85
4.2.3. Реакції зародження ланцюга утворення оксиду азоту	90
4.2.4. Реакції утворення оксиду азоту	93
4.2.5. Реакції з NO у якості реагенту	96
4.3. Аналіз отриманих результатів другого варіанта розрахунку	99
4.4. Висновки до розділу 4	101
РОЗДІЛ 5. ОПТИМІЗАЦІЯ ВИХОДУ NO _x У СИСТЕМІ З ВЧ ІНДУКЦІЙНОЮ ПЛАЗМОЮ	103
5.1. Концентрація оксиду азоту у ВЧІ плазмовій системі	103
5.2. Загартування за допомогою газо-водяного теплообмінного апарату	104
5.3. Загартування методом змішування з холодним газом	110
5.4. Загартування методом змішування з холодними продуктами рециркуляції	117
5.5. Вплив швидкого охолодження на вміст NO в плазмовому потоці повітря	122
5.6. Висновки до розділу 5	127
ВИСНОВКИ	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	131
ДОДАТОК	136

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЧ	високочастотний
ВЧІ	високочастотний індукційний
ГДК	гранично допустима концентрація
eВ	електрон вольт
ІЧ	інфрачервоний
КВП	контрольно вимірювальні пристрої
ККД	коефіцієнт корисної дії
НВЧ	надвисокочастотний
С	об'ємна концентрація
H_{pl}	питома ентальпія повітря
N_{pl}	потужність енерговкладу у плазму
N_{rf}	потужність живлення ВЧІ розряду
N_{loss}	загальні теплові втрати
G_{pl}	витрата плазмоутворювального повітря
Р	тиск газу
R	радіус циліндричного шару потоку в плазмотроні
I_{ϕ}	кільцевий струм у плазмі
Ф	магнітний потік
T_{pl}	середньомасова температура плазми
T_{pl-in}	середньомасове значення температури на вході секції загартування
T_{pl-out}	середньомасове значення температури на виході секції загартування
U_a	вихідна напруга ВЧ блока живлення ВЧІ розряду
V_{ax-in}	осьова складова швидкості потоку на вході секції загартування
V_{ax-out}	осьова складова швидкості потоку на виході секції загартування
α_1	коефіцієнт тепловіддачі
z	відстань від вхідного перетину плазмотрону

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Оксид азоту NO та діоксид азоту NO₂, які мають загальний термін NO_x, в атмосфері утворюються як унаслідок природних явищ, таких як блискавки та лісові пожежі, так і внаслідок діяльності людини при спалюванні вуглеводнів, особливо за високих температур.

На сьогодні оксиди азоту широко використовуються як для промислових потреб, зокрема, для отримання сірчаної та азотної кислот, необхідних у виробництві добрив, очищення порошкових матеріалів так і для медичного застосування у вигляді лікарських препаратів або плазмових струменів для дезінфекції та загоєння ран [1-2].

Актуальність теми. Зазвичай NO_x отримують з аміаку у складному та багатостадійному процесі, де як вихідну сировину використовують викопні вуглеводні. Негативними рисами такого виробництва є залежність від витрат на одержання та переробку аміаку та залежність від викопних палив. Тому зниження залежності від викопних вуглеводнів, спрощення та здешевлення виробництва оксидів азоту, зниження їх вартості є актуальним завданням.

Одним із рішень є розробка плазмових технологій виробництва оксидів азоту з найбільш доступної та дешевої сировини – навколишнього повітря. Вартість споживаної електроенергії в цьому процесі може знижуватися залежно від завантаження генеруючих електростанцій, наприклад, у нічний час.

Мета роботи та завдання дослідження. Метою роботи є експериментальне та теоретичне вивчення процесу генерації оксидів азоту великих обсягів та концентрацій в хімічно чистій повітряній плазмі високочастотної індукційної (ВЧІ) потужної плазмової системи.

Для досягнення цієї мети в роботі розв'язувались такі основні наукові завдання:

1. Розробка та створення експериментальної установки (системи) для синтезу оксидів азоту в хімічно чистому повітрі на базі ВЧІ генератора рівноважної плазми АРТ-100 фірми Applied Plasma Technologies, Corp. с паспортною потужністю 100 кВт та гартувального реактора з системами емісійної оптичної діагностики плазми в факелі ВЧІ розряду, моніторингу складу газів, теплових потоків у всіх

водоохолоджуваних вузлах плазмового генератора та гартувального реактора, системи підтримки динамічної стабільності плазми, захисту від зміни критичних режимних параметрів.

2. Експериментальні дослідження повітряної плазми факелу потужного ВЧІ розряду сучасними методами оптичної емісійної спектрометрії по визначенню компонентного складу спектрів випромінювання плазми та температур заселення збуджених електронних рівнів атомів, коливальних та обертальних рівнів молекул.

3. Проектування гартувальних реакторів з врахуванням результатів числового моделювання газодинамічних параметрів газового потоку в реакторах кодом Ansys Fluent, експериментально визначених параметрах плазми на виході з ВЧІ розряду і особливостей хімічної кінетики процесів генерації оксидів азоту в повітрі.

4. Теоретичні дослідження особливостей кінетики генерування NO_x у плазмі ВЧІ плазмотрону та в гартувальному реакторі за різних швидкостей зміни температури методом числового симулювання кодами Bolsig+ та ZDPlascin.

5. Експериментальні дослідження складу продуктів на виході плазмової системи для синтезу оксидів азоту в хімічно чистому потоці повітрі активованому рівноважною плазмою ВЧІ розряду за різних умов та методів загартування продуктів синтезу.

6. Визначення умов ефективного синтезу NO та NO_2 .

Наукова новизна.

- Вперше проведено комплекс досліджень з одержання оксидів азоту у ВЧІ плазмовій системі високої потужності. Експериментальним шляхом отримані концентрації оксидів азоту ВЧІ плазмовою системою з використанням плазмотрона високого тиску.

- Вперше, на основі експериментально одержаних результатів методами оптичної спектрометрії, отримані дані концентрацій молярних часток оксидів азоту повітряної ВЧ індукційно пов'язаної плазми.

- Було проведено унікальне експериментальне дослідження залежності значень концентрації NO_x повітряної ВЧІ плазми від середньої швидкості загартування при використанні різних методів загартування.

- Вперше виявлено ефект доокиснення NO в NO₂ при загартуванні плазмового повітряного потоку методами змішування з холодним повітрям та охолодженими продуктами рециклінгу вихлопного газу, що значно збільшує масовий вихід NO_x та підвищує технічну і економічну привабливість майбутньої технології.

- Вперше використано числове симулювання для дослідження кінетики утворення NO як в ізотермічній повітряній плазмі потужного ВЧІ розряду, так і в гартувальній зоні реактора за різних швидкостей спаду температури.

Особистий внесок автора полягає у:

- кардинальній модернізації стандартної ВЧІ плазмової системи АРТ-100 для виконання експериментів по отриманню оксидів азоту високої концентрації та об'ємів на базі вимог промислового замовника;

- виявленні впливу високих витрат плазмоутворювального газу на енергетичні параметри системи та її надійність;

- створенні систем та відпрацюванні методики визначення об'ємної концентрації газів методом попереднього розведення проб та оптичної спектрометрії;

- створенні експериментальної ВЧІ плазмової установки для проведення комплексних досліджень, програм та методики їх виконання;

- безпосередній участі у проведенні експериментальних досліджень;

- розробці фізичних моделей кінетичних розрахунків утворення NO_x у ВЧІ плазмотроні та моделюванні кінетики плазмохімічних реакцій із різними швидкостями охолодження, обробці результатів досліджень та їх аналіз.

Апробація результатів дисертації. Основні положення роботи доповідались та обговорювались на засіданнях кафедри фізичної електроніки факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка, відкритих семінарах компанії Applied Plasma Technologies, а також на наступних наукових конференціях:

- XXVII щорічна наукова конференція інституту ядерних досліджень НАН України, 21-25 вересня, Київ, 2020.

- XVI International Scientific Conference “Electronic and Applied Physics”, 18-21 November, Kyiv, Ukraine, 2020.
- XXVIII щорічна наукова конференція інституту ядерних досліджень НАН України, 27 вересня - 1 жовтня, Київ, 2021.
- XXII International Young Scientists Conference on Applied Physics, 17-21 May, Kyiv, Ukraine, 2022.
- Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки» до 100-річчя від дня народження професора Івана Прохоровича Запісочного, 26-27 травня, Ужгород, 2022.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 4 наукові роботи, усі включені до міжнародної наукометричної бази Scopus. Три статті опубліковані в іноземному журналі «IEEE Transactions on Plasma Science», одна у вітчизняному журналі «Ukrainian Journal of Physics».

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел у кількості 57 найменувань, та додатку. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 138 сторінок та містить 73 рисунка і 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОТРИМАННЯ NO_x ДЛЯ ПРОМИСЛОВИХ ЗАСТОСУВАНЬ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ Ч.І)

1.1 Властивості оксидів азоту

Для узагальненого позначення бінарних сполук азоту з киснем, серед яких основними є оксид азоту NO та діоксид азоту NO₂, використовується формула NO_x, яка позначає також інші сполуки, такі як NO₃, N₂O, N₂O₅.

Оксид азоту NO є безбарвним та важко зріджуваним газом. Рідкий NO кипить при мінус 151,7 °C і твердне при мінус 163,7 °C. Сполука є малорозчинною у воді – у одному об'ємі води при 0 °C розчиняється лише 0,07 об'єму NO. За хімічними властивостями оксид азоту належить до несолетворних (байдужих) оксидів, оскільки не утворює жодної кислоти. За кімнатної температури NO не розкладається, і лише за температур вище 1000 °C розпочинається його розпад на азот і кисень з помітною швидкістю. Навіть за дуже високих температур розпад NO проходить не до кінця і в системі NO – N₂ – O₂ встановлюється рівновага. Завдяки цьому оксид азоту можна отримати із простих речовин при температурах електричної дуги (3000 – 4000 °C). У промисловості NO є проміжним продуктом при отриманні азотної кислоти. Для оксиду азоту характерна окиснювально-відновна двоїстість. Під впливом сильних окиснювачів він окислюється, а сильних відновників – відновлюється. Так, він легко окислюється киснем повітря до діоксиду азоту [1].

Діоксид азоту NO₂ за температури вище 21,2 °C (294,3 K є отруйним газом червонувато-бурого кольору з різким їдким запахом, за нижчих температур стає жовтувато-коричневою рідиною, а за температури нижче мінус 11,2 °C (261,9 K) перетворюється на безбарвний тетроксид діоксиду азоту N₂O₄ [2].

Червоно-коричневий колір газу є наслідком переважного поглинання світла синього кольору (400 – 500 нм), хоча NO₂ поглинає світло усього видимого (на більш коротких довжинах хвиль) та інфрачервоного (на великих довжинах хвиль)

діапазонів. Поглинання світла на довжинах хвиль менше 400 нм призводить до фотолізу з утворенням NO та атомарного кисню O. Взаємодія утвореного таким чином атома O з O₂ призводить до утворення озону у атмосфері.

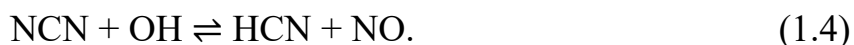
Оскільки атом азоту в NO₂ має один неспарений електрон, основним електронним станом діоксиду азоту є дублетний і сполука є вільним радикалом.

1.2 Механізми утворення NO_x

Добре вивчені наступні промислові механізми утворення NO_x[3]:

- швидкий, хімічний механізм або механізм Фенімора [4];
- механізм, пов'язаний з утворенням NO_x з азотовмісних компонентів палива [5];
- тепловий механізм, або високотемпературний механізм Зельдовича [6];
- в результаті реакції дисоціації N₂O₄ ⇌ 2NO₂.

Швидкий механізм або механізм Фенімора пов'язаний з утворенням оксидів азоту на ранній стадії згоряння. Цей механізм пояснює швидке перехідне утворення оксиду азоту в первинній зоні реакції атмосферного азоту N₂ такими утворюваними при згорянні палива радикалами, як C, CH, CH₂ [4].

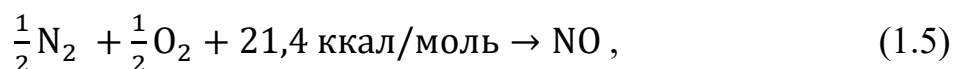


Окислення азоту при згорянні палива є домінуючим джерелом оксидів азоту. Під час згоряння азот, що міститься у паливі, виділяється у вигляді вільного радикала і зрештою утворює вільний N₂ або NO. Оксиди азоту, отримані зазначеним механізмом, можуть становити до 50% від загальних викидів при спалюванні нафти та до 80% при спалюванні вугілля.

Хімічний механізм [4] та механізм зв'язаний із утворенням оксидів азоту із компонентів палива [5] описують процеси за відносно невеликих температур. Експериментально вимірювані концентрації NO_x при цьому суттєво відрізняються від розрахунків, виконаних за високотемпературним механізмом Зельдовича [6].

Тепловий або високотемпературний механізм Зельдовича пояснює утворення NO_x високотемпературним окисненням N_2 . Швидкість утворення сполуки залежить від температури та тривалості перебування за такої температури. У експерименті ці реакції були вивчені з використанням вибухових бомб, де спалювали суміш водню та кисню.

При нагріванні повітря до температури кілька тисяч градусів у ньому протікає хімічна реакція [7]:



внаслідок якої утворюється досить значна кількість окису азоту. Рівноважна концентрація оксиду азоту при температурах від 3000 К до 10000 К та нормальній щільності повітря досягає кількох відсотків. Деяка кількість оксиду окислюється до діоксиду NO_2 , рівноважна концентрація якого в зазначених умовах має порядок від $10^{-4}\%$ до $10^{-2}\%$. Значним є внесок оксидів азоту у випромінювання і поглинання світла нагрітим повітрям. Так, у діапазоні температур від 2000 К до 4000 К оптичні властивості повітря у видимій частині спектру практично цілком зумовлені присутністю молекул NO_2 .

Реакція окислення азоту має велику енергію активації, тому практично вона протікає тільки при досить високих температурах (близько 2000 К і вище). Експериментально реакції утворення та розкладання окису азоту вивчалися за допомогою вибухових бомб, у яких спалювали суміш водню та кисню. Процес з'єднання кисню з воднем служив засобом отримання високої температури порядку 2000 К. До суміші H_2 та O_2 додавали оксид азоту у різних концентраціях. При малих добавках NO він переважно утворювався в результаті з'єднання кисню та азоту, при великих добавках введений NO спочатку розкладався. Після вибуху визначали

залишкові кількості NO та зіставляли теоретично розраховані та експериментально отримані швидкості реакцій утворення та розкладання NO [6].

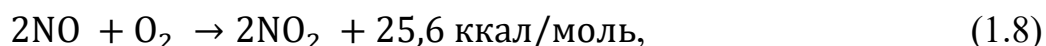
Реакція окислення азоту йде ланцюговим механізмом, у якому активну роль грають вільні атоми O і N [7]:



Швидкість всього процесу загалом визначається ендотермічною реакцією, яка потребує енергії активації не менше 75,5 ккал/моль. Вивільнений у реакції з атомом N одразу реагує із киснем O₂, відновлюючи атом O. Концентрація атомів O у ході реакції залишається стаціонарною, а рівновага з молекулами O₂ встановлюється швидше, ніж протікає реакція окиснення азоту.

Енергія активації реакції розкладання окису азоту є дуже великою (92 ккал/моль), тому за низьких температур окис розкладається дуже повільно. Завдяки цьому при швидкому охолодженні (процес гартування) спочатку нагрітого повітря оксид азоту, що утворився в ньому при високих температурах, зберігається після охолодження протягом тривалого часу, так що його концентрація значно перевищує рівноважні значення, які дуже малі при низьких температурах.

Реакція утворення двоокису азоту із окису [7]:



є екзотермічною, тому що нижча температура, тим більше рівновага зсунута у бік окислення окису. Реакція широко використовується у промисловості та добре вивчена експериментально при температурах нижче 1000 °C. Завдяки дуже малій енергії активації реакція протікає при нормальних умовах.

У разі високих температур переважає інший механізм утворення двоокису [7]:



Незважаючи на те, що ця реакція ендотермічна, вона має ту перевагу, що здійснюється шляхом не потрійних, а парних зіткнень молекул. Ця перевага проявляється саме за високих температур, коли умови активації сприятливі [7].

Діоксид азоту перетворюється на безбарвні кристали чотириоксиду азоту N_2O_4 при температурах нижче мінус $11,2\text{ }^\circ\text{C}$. При нагріванні N_2O_4 розпадається з утворенням темно-коричневих молекул NO_2 , повна дисоціація відбувається при температурі $140\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином при температурі від мінус $11,2\text{ }^\circ\text{C}$ до $140\text{ }^\circ\text{C}$ формується рівноважна суміш N_2O_4 з NO_2 .

З 1930 року N_2O_4 широко застосовується в ракетній техніці як висококиплячий (некриогенний) окислювач ракетного пального. За ступенем використання займає друге місце після рідкого кисню. У ракетних двигунах використовують у парі з паливами на основі похідних гідразину (метилгідрaziном, несиметричним диметилгідрaziном) [8].

З усіх можливих способів хімічного зв'язування азоту, мабуть, найпривабливішим є безпосереднє окиснення азоту киснем повітря з утворенням оксидів азоту. Завдяки широкому поширенню та низькій вартості вихідного продукту (повітря) до перспективних систем отримання NO_x належать плазмові системи з генерацією нерівноважної та рівноважної плазми [9, 10].

1.3 Плазмові технології виробництва NO_x

Розробка процесів синтезу NO_x у плазмі тісно пов'язана із вирішенням проблеми фіксації (зв'язування) атмосферного азоту. Цю проблему можна вирішити використовуючи нерівноважну (нетермічну) або рівноважну (термічну) плазму, тому плазмові процеси вважають одним з головних пріоритетів в інтенсифікації технології виробництва NO_x та економії енергії [9].

При цьому для збереження високих концентрацій оксидів азоту рекомендовані високі (навколо $10^7 - 10^8$ град/с) швидкості загартування [9]. Необхідно не тільки забезпечити середню швидкість загартування у певному діапазоні температур, а також дотримуватись вимог до залежності $\frac{dT}{dt} = f(T)$. Порушення цієї залежності в певному діапазоні температур не можна компенсувати збільшенням швидкості загартування в іншому діапазоні [9].

1.3.1 Нерівноважні або нетермічні плазмові системи

В роботі [11] описана установка для генерації молекули оксиду азоту з використанням нестационарного коаксіального плазмотрона низького струму. Внутрішній діаметр сопла плазмотрона складає 0,5 см, а витрата плазмоутворювального повітря варіює у діапазоні від 0,2 г/с до 1,5 г/с. Розряд у вихорі повітряного потоку характеризується спонтанними переходами від тліючого розряду до дугового. Структура розрядного простору складається з плазмового стовпа з анодною плямою та плазмового струменя. Сила середнього струму розряду в плазмотроні знаходиться в діапазоні від 0,05 А до 0,2 А, що відповідає середній потужності, що розсіюється в розряді від 65 Вт до 160 Вт. Специфічний показник енергії на одиницю маси повітряного потоку, що пройшов крізь сопла плазмотрону, становить від 100 Дж/г до 500 Дж/г. За таких умов вміст оксиду азоту у вихідному газі становив кілька грамів на кубічний метр, а витрати енергії для формування однієї молекули оксиду азоту виявилася на рівні від 50 еВ до 35 еВ (рис. 1.1).

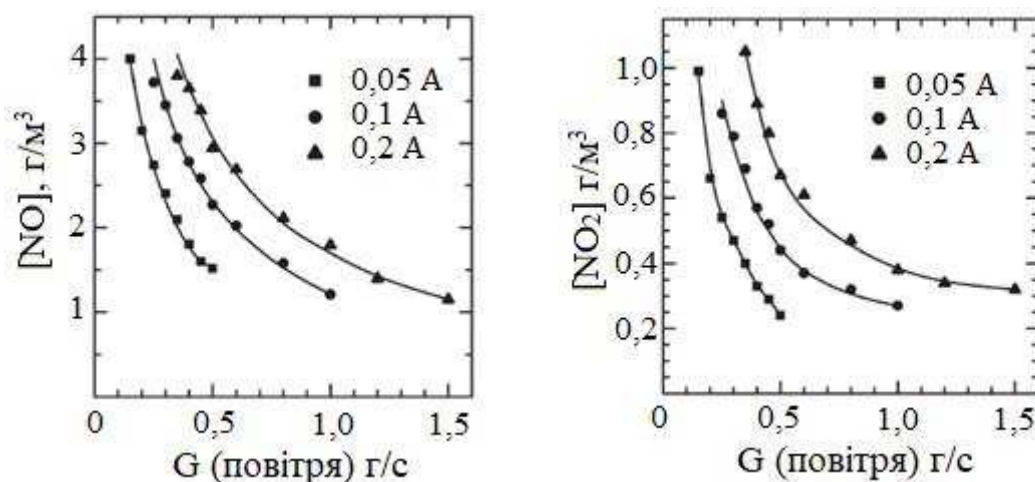


Рис. 1.1 – Вміст NO_x у вихідному газі в залежності від потоку повітря через коаксіальний плазмотрон низького струму [11]

У роботі [12] було розроблено прототип локального генератора NO , заснованого на імпульсному дуговому розряді, та представлено характеристики генератора оксиду азота для медичних застосувань. Як показано на рис. 1.2, де

представлено залежність концентрації утворюваного NO від тривалості нагрівання такого генератору, час досягнення необхідної концентрації NO становить від 20 с до 30 с. На рис. 1.2 показано також результати перевірки відтворюваності генерації NO у пристрої, що становила менше ніж 2,0% при концентрації NO близько 1061 ppm. У роботі [12] наведено результати випробувань за терміном експлуатації генератора та продемонстровано можливість його 75-годинної роботи без обслуговування. Через 75 годин розряд поступово ставав нестабільним, концентрація NO з часом роботи зменшувалася. Для досягнення подальшої стабільності роботи устаткування потребує повторного налаштування параметрів розряду. Це означає, що для тривалої роботи генератор NO потребує введення зворотного зв'язку між концентрацією NO та параметрами розряду [12].

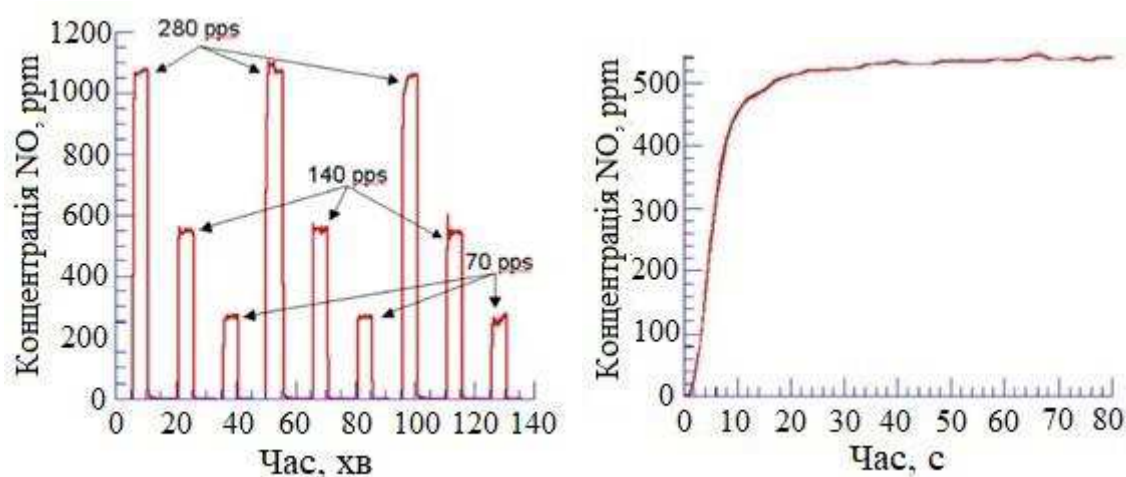


Рис. 1.2 – Концентрація NO та час отримання NO у необхідній концентрації у генераторі із імпульсним дуговим розрядом [12]

Виробництво оксиду азоту мікрохвильовим плазмовим факелом запропоновано для його біологічного застосування, зокрема, для диференціювання клітин [13]. Встановлено, що рівень утворюваного оксиду азоту залежить від швидкості потоку газоподібного азоту, мольної частки газоподібного кисню та потужності мікрохвильового випромінювання.

Діагностика плазмових процесів є скрутною через високі значення температури у плазмі і плазмових струменях. Одним із способів їх вимірювання є оптична

спектроскопія. Перевагою такого методу є можливість безконтактного вимірювання температури всередині гарячої зони, оскільки вміщення у потік будь-якого датчика, наприклад, термопари призводить до його виходу з ладу і істотно спотворює характеристики потоку. Цей метод дозволяє визначати температуру з високою часовою роздільною здатністю, але не забезпечує локальність вимірювань.

Спектри мікророзрядної плазми у вихровому потоці повітря проаналізовано у роботі [14]. Температури заселення збуджених коливальних та обертальних рівнів молекул визначалися з використанням програмного забезпечення Spesair. Було встановлено, що спектр емісії мікроплазми багатокomпонентний і містить молекулярні смуги азотної систем ($N_2(C - B)$), $OH(A - X)$), N_2^+ . А основним компонентом мікророзрядної плазми є друга позитивна система $N_2(C - B)$.

Для синтезу оксидів азоту вивчали роботу реактора з ковзною дугою, що працює при атмосферному тиску [15]. Було оцінено електричні та технологічні параметри реактора з ковзною дугою, як частота, тривалість імпульсу, амплітуда та витрата газу. Виявлено, що найвища концентрація NO_x складає приблизно 1% при споживанні енергії 10 кВтг/кг NO_x .

Результати прямого синтезу NO_x из N_2 и O_2 у низькотемпературній плазмі при атмосферному тиску представлено у роботі [16]. Прямий синтез NO_x був вивчений шляхом вміщення різних матеріалів носія каталізатора у реактор з діелектричним бар'єрним розрядом. Показано, що між виникненням мікророзрядів та утворенням NO_x , існує пряма кореляція і що підвищення частоти мікророзрядів, може бути засобом збільшення фіксації (зв'язування) азоту у плазмі (рис. 1.3). Було встановлено, що при тривалості генерації NO_x 0,4 с, його концентрація становила 5700 ч/млн., а співвідношення величин N_2/O_2 при подачі рівне одиниці було оптимальним для утворення NO_x .

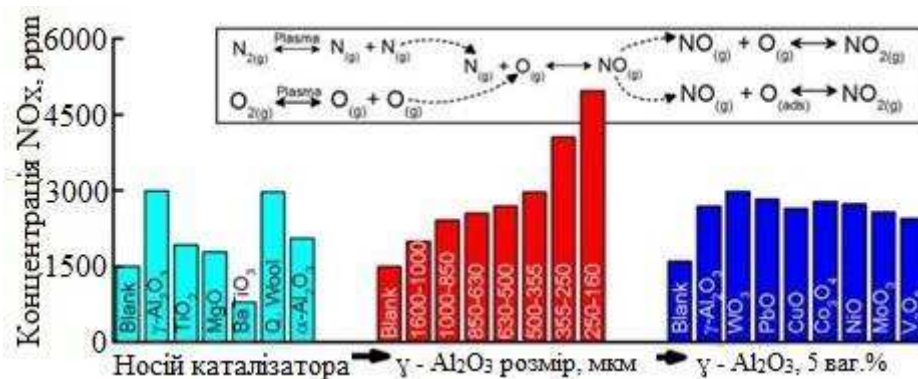
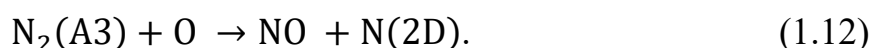


Рис. 1.3 – Синтез NO_x из N₂ и O₂ у низькотемпературної плазми [16]

У роботі [17] досліджено генерацію числовим моделюванням при температурі газу у плазмовому каналі 1000 К та напруженості електричного поля 1000 В/см. Сухе повітря і суміш повітря та водяної пари (1% абсолютна концентрація) були використані в якості плазмоутворювального газу. Виявлено, що концентрація оксидів азоту у плазмі сухого повітря значно нижча, ніж у плазмі вологого повітря, отже присутність води значно змінює кінетику генерації NO_x.

Наведено основні реакції з утворенням NO у плазмі сухого повітря:



та у плазмі вологого повітря:



Отримані у роботах із застосуванням низькотемпературної плазми дані щодо кінетичних механізмів утворення або розкладання оксидів азоту можуть бути використані для прогнозування утворення NO_x у різних плазмових пристроях.

1.3.2 Рівноважні або термічні плазмові системи

Згідно результатів дослідження Ла Роша [9] у плазмі високочастотних розрядів можна досягти вищого виходу NO. При відборі проби з малою швидкістю

загартування максимальна концентрація NO перевищувала 2%. Використання пристроїв, що забезпечують велику швидкість загартування, дозволяє отримати NO у концентрації більше 4%.

Моделювання процесу прямого окислення азоту в ВЧІ плазмотроні з використанням повітря як плазмоутворювального газу було описано Матвеевим і Сербіним у статті [18]. Як показано на рис.1.4. оптимальна концентрація NO при тиску 1 бар спостерігалась за температури приблизно 3600 К.

Пізніше компанія Applied Plasma Technologies, Corp. розробила плазмову систему АРТ-100-3, засновану на плазмовому пальнику з індуктивно зв'язаною плазмою або ВЧІ плазмотрон високого тиску [19]. Розроблено ВЧІ плазмову систему 2-го покоління з регульованою потужністю до 50 кВт у плазмовому факелі для безперервної роботи на різних газах, включаючи аргон, повітря, N_2 , або суміші перерахованих газів. Діапазон тиску на виході плазмотрону складав від кількох Торр до 7 бар. Концептуальні випробування системи АРТ-100-3, модифікованої для роботи з максимально можливою ефективністю, були проведені 17 грудня 2018 року.

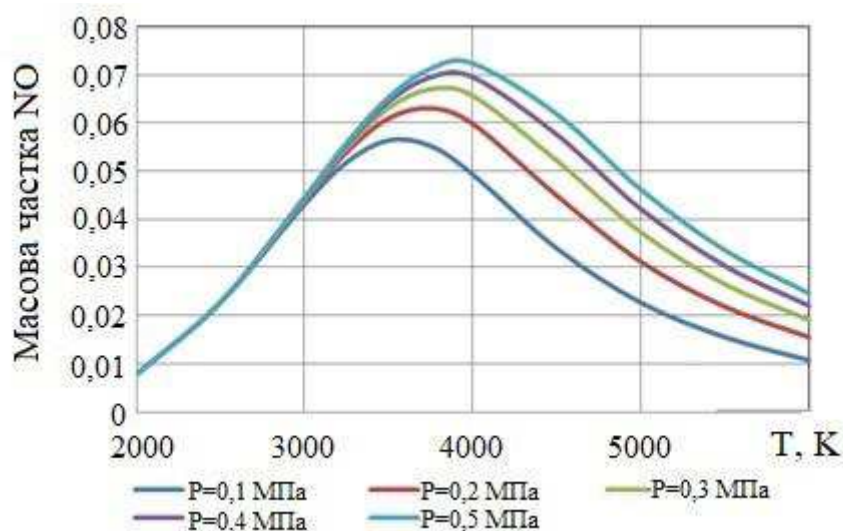


Рис. 1.4 – Розрахункова залежність масової частки NO від температури у ВЧІ плазмовій системі [18]

29 травня 2019 року було проведено випробування ВЧІ плазмової системи АРТ-100-5, створеної для отримання оксидів азоту у промислових масштабах. Експериментальна установка містила реактор газового охолодження та

газоаналізатор FTIR, відкалібрований для аналізу з високим вмістом NO_x [19]. Середньомасову температуру плазми знаходили з врахуванням питомої ентальпії повітря H_{pl} та даних таблиць теплофізичних властивостей повітря при високих температурах [20]. Оцінка питомої ентальпії повітря H_{pl} на виході ВЧІ плазмотрону проводилась за такими даними експерименту, як потужність енерговкладу у плазму N_{pl} та витрата плазмоутворювального повітря G_{pl} :

$$H_{pl} = N_{pl} / G_{pl}, \quad (1.15)$$

Потужність енерговкладу у плазму N_{pl} оцінювали таким чином:

$$N_{pl} = N_{rf} - N_{loss}, \quad (1.16)$$

де N_{rf} – потужність живлення ВЧІ розряду, N_{loss} – загальні теплові втрати.

Загальні теплові втрати N_{loss} , які склались із втрат на нагрівання індуктора плазмотрону та втрат у стінках ВЧІ плазмотрону, вимірювали калориметричним методом.

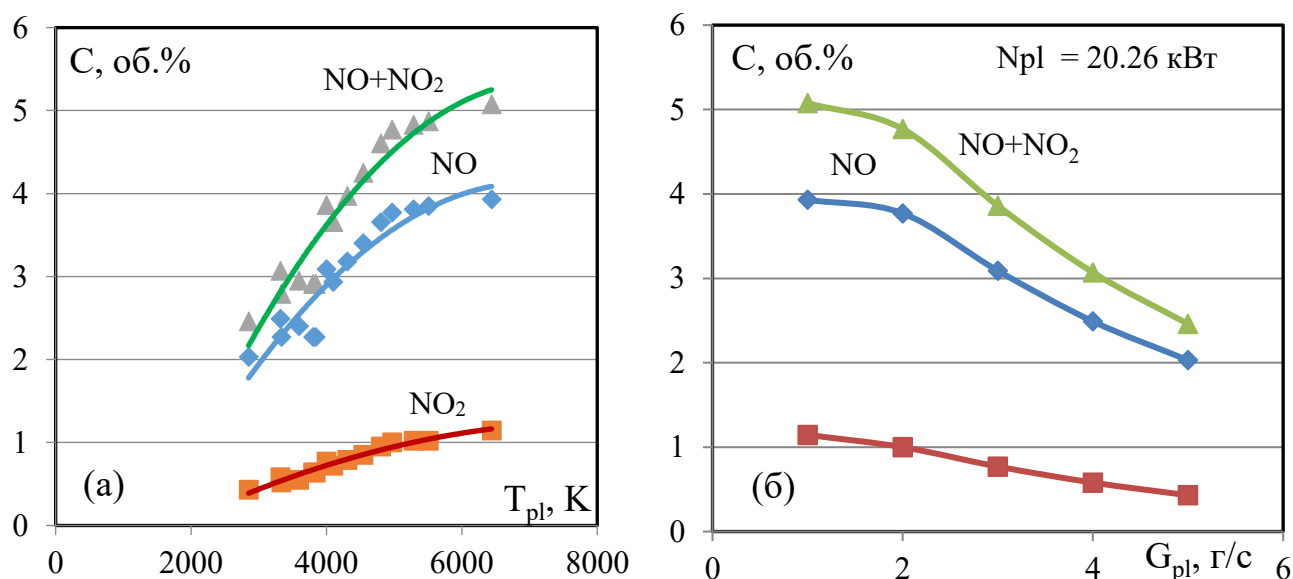


Рис. 1.5 – Залежність концентрації NO_x від середньомасової температури плазми на вихідному зрізі сопла ВЧІ плазмової системи АРТ-100-5 (а) та від витрат повітря (б).

Отримані залежності концентрації NO_x від середньомасової температури на вихідному зрізі сопла ВЧІ плазмової системи АРТ-100-5 (а) та від витрат повітря (б)

наведені на рис. 1.5. Залежності на рис. 1.5 (а) гарно корелюють з відомими даними термодинамічних розрахунків компонентного складу рівноважної плазми повітря [21] та вказують на перспективність використання ВЧІ плазмових систем для синтезу оксидів азоту.

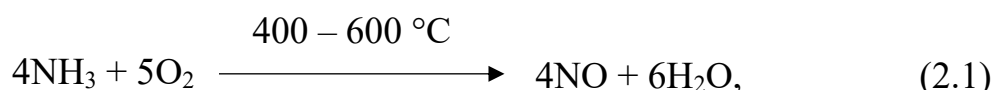
1.4 Висновки до розділу 1

Приведений аналіз літературних даних показує перспективність використання газорозрядної плазми для синтезу оксидів азоту в повітряному потоці. Особливої уваги заслуговує метод отримання оксидів азоту у плазмі ВЧІ розряду, принциповою особливістю якого є відсутність контакту плазми з матеріалом електроду. Але реалізація потужного ВЧІ розряду потужністю в десятки кВт за тисків ≥ 1 атм є достатньо складною технічною задачею, в зв'язку з чим сьогодні за подібних умов його реалізації він практично не досліджений.

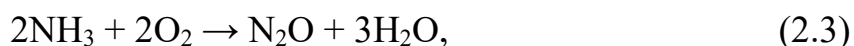
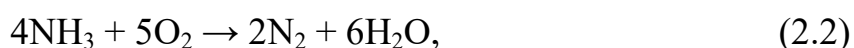
РОЗДІЛ 2

ОТРИМАННЯ NO_x З ВРАХУВАННЯМ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ ТА СУЧАСНИХ ВИМОГ ПРОМИСЛОВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ Ч.II)

У промислових масштабах синтез оксиду азоту NO добувають окисненням аміаку киснем повітря в присутності каталізаторів [22]:



Кількість перетвореного в NO аміаку становить ~ 93% – 98%. Іншими побічними реакціями є утворення азоту та оксиду азоту N₂O:



У техніці головним способом добування аміаку є прямий синтез його з азоту і водню за реакцією [23]:



Ця реакція відбувається лише при дуже високих тисках (кілька сотень атмосфер), високій температурі і наявності каталізатора. Типовими умовами є температура близько 400 – 450°C. Нижче 400°C реакція відбувається дуже повільно, а вище 450 – 500 °C аміак помітно розкладається на азот і водень.

Світовий випуск аміаку становить близько 200 млн т/рік, його виробництво здійснюють понад 80 країн. Крім того, у хімічній промисловості використовують зв'язаний азот у вигляді таких сполук, як азотна та синильна кислоти.

На даний час виробництво аміаку було багато в чому вдосконалено, зокрема, створено автоматизовані безвідходні установки з мінімально можливим споживанням електроенергії. Однак, незважаючи на це, синтез аміаку має низку недоліків [24]:

- складність виробництва, що включає стадії одержання суміші азоту і водню, аміаку та його спалювання для одержання оксиду азоту;

- необхідність застосування апаратів, які працюють під тиском;
- значна металомісткість установок;
- громіздкість виробництва з густою мережею комунікацій;
- значні інвестиції;
- економічна залежність від вартості вихідної сировини – природного газу, нафти чи твердого палива.

Велике промислове значення хімічно зв'язаного азоту – це одна з причин, через яку вчені ще наприкінці 19 і на початку 20 ст. звернули увагу на дослідження процесів безпосередньої фіксації азоту плазмохімічними методами.

Плазмохімічний метод фіксації азоту проходить у дві стадії. На першій стадії проходить нагрівання вихідних компонентів. Термічний або високотемпературний механізм Зельдовича пояснює утворення NO_x за рахунок високотемпературного окислення N_2 [9]. Оксиди азоту при кімнатній температурі термодинамічно нестабільні, а повільне охолодження азотистих газів викликає їх розкладання. Щоб уникнути цього, використовується швидке охолодження, так зване загартування. Тому на другій стадії виконують загартування продуктів плазмохімічної реакції.

Основні вимоги до процесу синтезу NO_x , що були враховані як критерії у даній роботі та узгоджені з промисловим замовником були такими:

- Доступність та мінімальна вартість вихідної сировини.
- Відсутність сторонніх домішок у цільовому продукті.
- Час безперервної роботи понад 1000 годин.
- Робочий тиск 0,1 МПа – 0,5 МПа.
- Об'ємна концентрація оксидів азоту в кінцевому продукті не менше 4%.
- Енергетичні витрати на утворення однієї молекули NO_x не більше 50 еВ, або 150 кВт/г.
- Можливість загартування продуктів плазмохімічної реакції.
- Керованість плазмохімічного процесу.
- Технічна реалізація перспективної технології.
- Масштабованість плазмової системи за продуктивністю та потужністю.

2.1 Доступність та мінімальна вартість вихідної сировини

З усіх можливих способів хімічної фіксації азоту один із важливих і привабливих полягає у безпосередньому окисненні азоту киснем повітря з утворенням окису азоту [9]. Широке розповсюдження вихідного продукту, навколишнього повітря, і низька його вартість має зрештою вплинути і на зниження вартості отриманих за новою технологією оксидів азоту. Слід зазначити, що є роботи, наприклад, [15] де як вихідну сировину застосовували азот – кисневу суміш. Максимальна концентрація NO_x становила $\sim 1\%$.

Розглянемо як впливає вміст кисню у вихідній сировині на значення концентрації оксиду азоту. Аналіз рівноважного складу повітря виявляє таку особливість – при 3500 К у повітрі міститься 15,1% атомарного кисню. В результаті охолодження протікає вторинна реакція, за якої атомарний кисень рекомбінує в молекулярний, що призводить до перерозподілу об'ємних концентрацій речовин у нітрозних газах. Таким чином, з урахуванням вторинних реакцій, максимально можлива об'ємна частка NO в охолодженій суміші становить 5,9%. На рис. 2.1 наведено залежність максимальної об'ємної частки оксиду азоту від вмісту кисню у вихідній суміші та тиску [24].

Результати моделювання синтезу оксидів азоту в ВЧ плазмотроні [18] вказують, що додавання кисню до значень масової частки кисню у суміші із повітрям 0,375 – 0,4 збільшують вихід NO. Максимальна масова частка оксиду азоту для суміші повітря з киснем при масовій частці кисню 0,375 становить 7,7% за нормальної температури 3750 К та атмосферних умов, а у разі підвищеного тиску (0,5 МПа) – 9,9% за нормальної температури 4000 К.

Таким чином використання суміші газів N_2 і O_2 дає можливість збільшити концентрацію оксиду азоту за рахунок збільшення частки кисню. Однак, вказані гази хоч і широко поширені, та все ж таки потребують додаткових витрат на їх виробництво та транспортування.

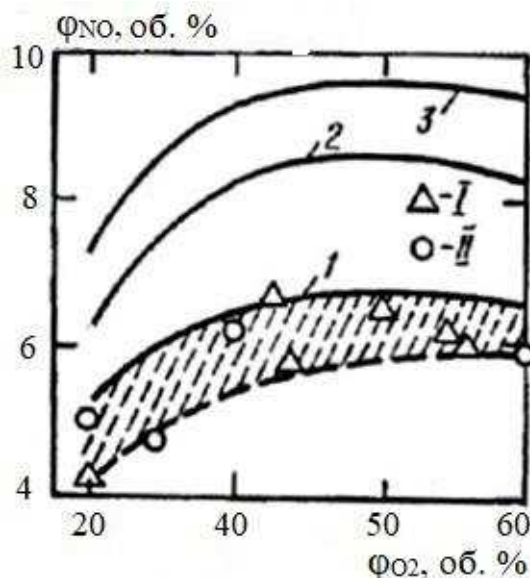


Рис. 2.1 – Залежність максимальної об'ємної частки NO від вмісту кисню в вихідній суміші та тиску: 1 – $P = 0,0981$ МПа, $T = 3500$ К; 2 – $P = 0,49$ МПа, $T = 3800$ К; 3 – $P = 0,981$ МПа, $T = 4000$ К; I – експериментальні дані Л.С. Полака і В.С. Щипачева, II – В.Д. Пархоменко и А.И. Руденко [24]

Зазначений критерій накладає обмеження на використання вихідної сировини, але великого значення на вибір типу плазмової системи не має, оскільки успішні роботи з газовими розрядами в повітрі з метою отримання оксидів азоту проводилися як з нерівноважними, так і з рівноважними плазмовими системами, розділ 1.

2.2 Відсутність сторонніх домішок у цільовому продукті

За типом електричного розряду, частотою струму та типом джерела живлення плазмотрони поділяються на три великі групи: дугові плазмотрони, високочастотні ВЧ і надвисокочастотні НВЧ (мікрохвильові) [25].

Дугові плазмотрони для хіміко-металургійних технологій та їх джерела живлення отримали найбільший розвиток в останні десятиліття минулого сторіччя. Однак електроди зношуються, матеріал електродів потрапляє до складу сполуки, що синтезується або обробляється, що породжує проблему якості. Електроди – основний елемент, що витрачається у дугових плазмотронах, їх виконують з міді та мідних

сплавів, вольфраму, цирконію, графіту та інших матеріалів, залежно від конструкції плазмотрону, його призначення та ін. [26]. Однак повністю усунути забруднення плазмового факела матеріалом електродів у дугових плазмотронах не вдається, що ускладнює їх використання при обробці та одержанні «чистих» матеріалів та продуктів.

НВЧ розряди та плазмотрони створюють безелектродну плазму, що не має електричного та теплового контактів з елементами конструкції розрядної камери. У НВЧ-плазмотронах електромагнітна енергія, що генерується магнетроном, транспортується за допомогою хвильоводів і, проникаючи в плазму, створює самопідтримуючий стаціонарний НВЧ-розряд, який може бути отриманий всередині системи хвильоводу або на її виході. Стабілізація НВЧ-розряду в просторі здійснюється аксіальним або вихровим струменем плазмоутворюючого газу [25].

Можливі різні способи підведення енергії НВЧ поля до плазми. Один із типових схем зображено на рис. 2.2. Хвильовід прямокутного перерізу пронизується діелектричною трубкою, прозорою для НВЧ випромінювання. У трубці в області перетину з хвильоводом горить розряд. Плазма підтримується за рахунок дисипації в ній енергії електромагнітної хвилі, що біжить по хвильоводу. Тепло, що виділяється, або відводиться шляхом теплопереносу в охолоджувані стінки трубки, або продуванням газу через трубку. В останньому варіанті система являє собою НВЧ плазмотрон [27].

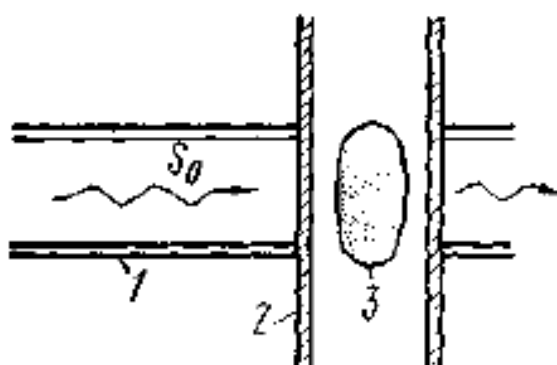


Рис. 2.2 – Схема НВЧ розряду у хвильоводу:

1 – хвильовід, 2 – діелектрична трубка, 3 – розрядна плазма [27]

В залежності від типу плазмотрона, у ВЧ плазмотроні реалізується високочастотний індукційний, або ємнісний розряд, який є ефективним джерелом низькотемпературної плазми [28].

Принцип роботи ВЧ індукційного плазмотрона представлено на рис. 2.3. Нагрів плазми здійснюється в безелектродному високочастотному плазмотроні індукційного типу і заснований на відомому законі електромагнітної індукції - індукційному нагріванні провідного середовища в електромагнітному полі ВЧ. Провідним середовищем є іонізований газ – плазма. Високочастотне змінне магнітне поле котушки $d\Phi/dt$ індукує у плазмі кільцевий струм I_{ϕ} (рис. 2.3). Безелектродна кільцева форма струму та відсутність електродів визначають чистоту плазми у такому плазмотроні. Щоб утворити провідне середовище всередині плазмотрона при атмосферному тиску, необхідно спочатку іонізувати газ від зовнішнього джерела, тобто – запалити плазмотрон [28].

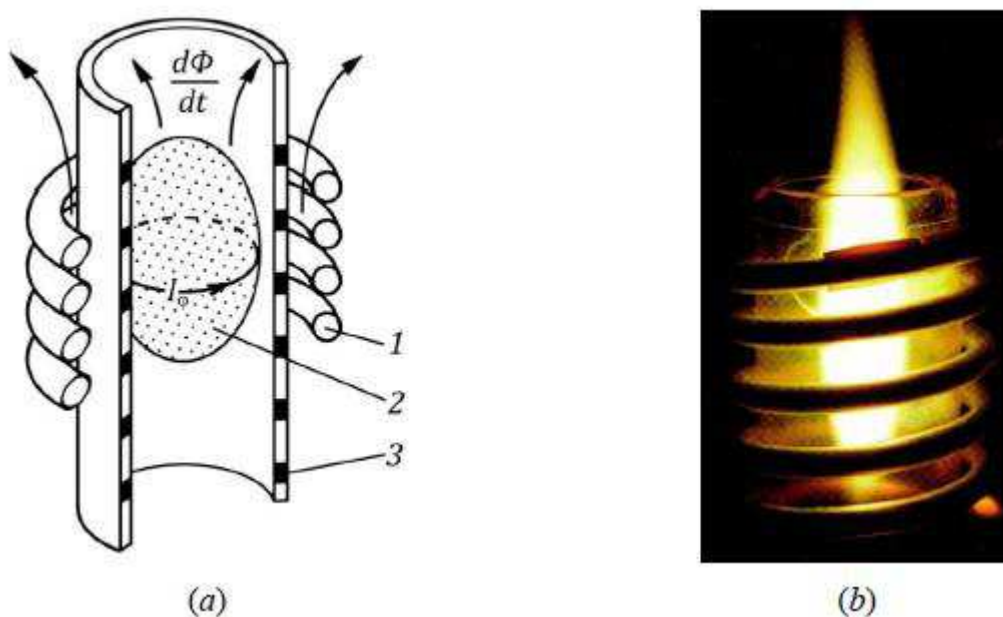


Рис. 2.3 – Схема індукційного нагріву плазми (a) і фото ВЧ плазмотрона (b):

1 – котушка індуктивності, 2 – плазма, 3 – кварцова труба [28]

Таким чином, даному критерію задовольняють як ВЧ, так і НВЧ плазмотрони, які дозволяють отримати чисту безелектродну плазму, що не має електричного контакту з елементами конструкції.

2.3 Час безупинної роботи більше 1000 годин

Електроди електродугових плазмотронів порівняно швидко зношуються. Розроблено ряд способів захисту електродів дугових плазмотронів від зношування під дією електродних плям дуги: це відповідний режим охолодження, тангенціальне введення газу в камеру плазмотрону, магнітні поля відповідної конфігурації тощо. Існують плазмотрони, у яких катод можна замінити, не перериваючи роботи плазмотрону, а довжину стержневого електрода можна автоматично відновлювати у міру його витрати. Нині створені плазмотрони, у яких час безперервної роботи електродів досягає майже 1000 год, але для промислових технологій цього недостатньо [28].

Як було зазначено раніше, відмінна ознака, що поєднує ВЧ та НВЧ плазмотрони – це можливість отримання за їх допомогою чистої безелектродної плазми, яка не має теплового та електричного контактів з елементами конструкції. У зв'язку з цим, для ВЧ та НВЧ-плазмотронів ресурс часу їх роботи визначається лише ресурсом роботи джерела живлення, що становить, як правило, тисячі годин [9, 29].

Таким чином, тільки ВЧ та НВЧ плазмотрони мають можливість забезпечити безперервну роботу більш ніж 1000 годин.

2.4 Робочий тиск 0,1 МПа – 0,5 МПа

Вплив тиску та температури на рівноважну об'ємну частку оксиду азоту представлено на рис. 2.4. При атмосферному тиску максимальну об'ємну частку NO у газі отримують в інтервалі температур від 3300 К до 3600 К. Підвищення тиску сприяє збільшенню об'ємної частки оксиду азоту. З поданої на рис. 2.4 залежності можна визначити, що збільшення тиску від атмосферного до 0,49 МПа та незначне збільшенні температури до оптимального рівня від 3600 К до 3900 К, при якому

утворюється максимальна частка оксиду азоту, дозволяє збільшити об'ємну частку NO на 25%.

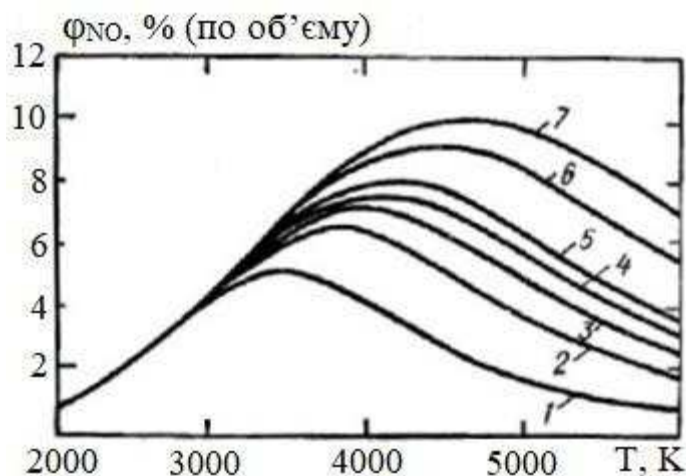


Рис. 2.4 – Залежність рівноважної об'ємної частки NO від температури при тиску: 1 – 0,0981 МПа; 2 – 0,49; 3 – 0,981; 4 – 1,471; 5 – 1,961; 6 – 4,903; 7 – 9,807 МПа [24]

Результати моделювання синтезу оксидів азоту у ВЧІ плазмотроні [18] вказують на підвищення масової долі NO з 5,6% до 7,2%, при підвищенні тиску з атмосферного до 0,5 МПа, при незначному підвищенні температури з 3500 К до 4000 К. Підвищення же тиску до 4,0 МПа призводить до значного підвищення масової концентрації NO до 9,8% при температурі 4500 К.

Однак вибір тиску вище атмосферного обумовлений не тільки збільшенням концентрації оксидів азоту на виході, а й вимогами технологічного процесу, а саме, необхідністю забезпечити роботу плазмової системи в широкому діапазоні значень тиску.

Очевидно, що збільшення об'ємної частки оксидів азоту за рахунок підвищення тиску або тиску та температури обмежено можливостями плазмової техніки.

НВЧ розряди в залежності від тиску поділяють на три групи: розряди низького тиску (до 10 Торр), розряди помірно високого тиску (до 200 Торр), розряди високого тиску (до 1 атм.) [26]. У статті [27] вказується діапазон робочих тисків НВЧ розряду від 10^{-5} Торр до атмосферного.

ВЧ індукційна розрядна камера С. В. Дресвина та ін. [25] здатна працювати як при зниженому, так і високому тиску (5 – 10 атм.). А в [28] вказується про можливість отримувати ВЧ індуктивну плазму як за 10^{-3} Торр, так і при тисках 5 – 6 атм.

Максимальний робочий тиск ВЧІ плазмотрона компанії Applied Plasma Technologies, Corp складає 7 бар [19].

Зазначені дані свідчать про те, що з ВЧ та НВЧ плазмотронів тільки ВЧІ плазмотрон задовольняє необхідним критеріям, та має потенціал для подальшого збільшення концентрації оксиду азоту шляхом підвищення тиску.

2.5 Об'ємна концентрація оксидів азоту в кінцевому продукті

Для визначення оптимальних умов утворення максимальної концентрації оксидів азоту розглянемо систему азот – кисень за умов хімічної рівноваги. На рис. 2.5 представлено залежність термодинамічно рівноважного складу суміші з 79% азоту та 21% кисню від температури. З представлених даних видно, що нижче 2000 К утворюється менше ніж 1% NO, потім зі зростанням температури відбувається швидке збільшення концентрації NO, і максимальна концентрація оксиду азоту в 5,2% досягається при 3500 К [9].

Таким чином, для проведення процесу в оптимальних умовах при атмосферному тиску в рівноважній системі азот-кисень температура повинна бути в діапазоні від 3300 К до 3600 К. Вище цих температур йде термічне розкладання продукту, нижче – продукт утворюється в меншій кількості. Очевидно, що досить повільне охолодження газової суміші від 3500 К до 2000 К повинно призводити до розкладання оксиду азоту, тому неодмінною складовою плазмохімічної технології має бути стадія загартування (швидкого зменшення температур). Тривалість процесу загартування повинна бути суттєво меншою часу встановлення рівноважного стану.

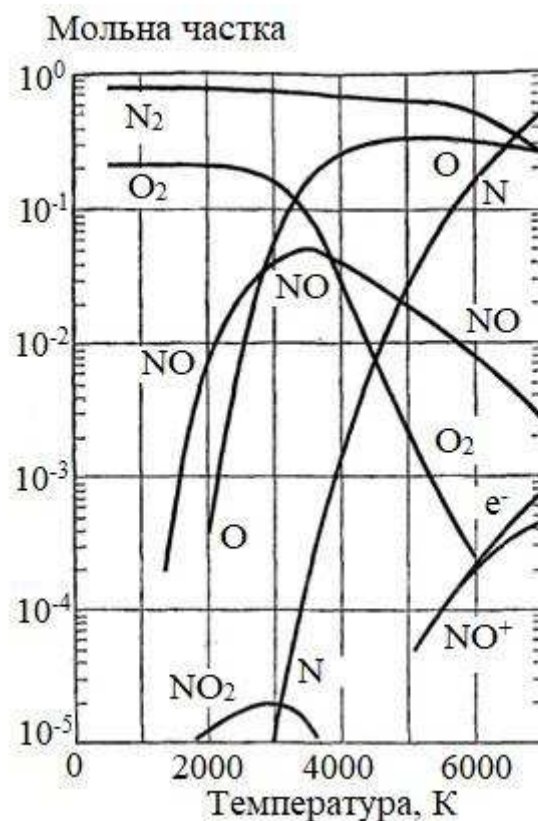


Рис. 2.5 – Температурна залежність рівноважного складу повітря при 1 атм. [9]

Вміст NO в газі значно залежить як від швидкості загартування, так і від температури загартування. Тому починати загартування при температурах понад 3600 К, коли рівноважна концентрація оксиду азоту невелика, не має сенсу. Необхідно повільно знизити температуру до ~ 3500 К, щоб за час охолодження утворився оксид у максимально досяжній концентрації, після чого виконувати загартування.

В експериментах з нерівноважними або нетермічними плазмовими системами, розглянутими в розділі 1, температури нейтральної компоненти плазми не перевищували 1200 К [30].

Використання пристроїв, заснованих на застосуванні тліючого, коронного та інших видів електричного розряду, дозволяє проводити хімічні реакції в нерівноважній плазмі, коли температура важких частинок становить 300 К, а електрони мають середню енергію порядку декількох електрон-вольт [9, 30].

Таким чином, лише рівноважна або термічна плазма може забезпечити потрібний температурний діапазон. Згідно класифікації розрядів до рівноважної плазми [27] відносять: позитивний стовп дуги високого тиску, індукційний розряд у ВЧІ та НВЧ плазмотронах високого тиску. Однак електродугові плазмотрони не відповідають вище розглянутим критеріям і тому не можуть бути відібраними.

Розглянемо НВЧ плазмотрони. Частота струму живлення знаходиться в діапазоні від 900 МГц до 2500 МГц. Мікрохвильові плазмотрони, представлені схематично на рис 2.1, за ступенем технологічності можна розділити на три групи: лабораторні плазмотрони потужністю 1 – 5 кВт, плазмотрони потужністю 20 – 50 кВт для стендових плазмових установок, плазмотрони потужністю 100 – 500 кВт для дослідно – промислових процесів.

Температура важких частинок (атомів, іонів, молекул) складає 1500 К – 5000 К і залежить від газодинаміки розряду [25, 29].

У статі [18] показано, що оптимальна концентрація оксиду азоту в результаті прямого окислення азоту киснем повітря в ВЧІ плазмотроні може бути досягнута при температурі близько 3600 К і тиску 1 бар.

Моделювання процесів в ВЧІ плазмотроні з потужністю плазми 30 кВт і швидкістю потоку плазмоутворювального повітря 60 л/хв [31] вказує на діапазон зміни температури вздовж радіусу вихідного зрізу плазмотрона від 3000 К до 7000 К.

Плазмова ВЧІ система АРТ-100 компанії Applied Plasma Technologies Corp дозволяє регулювати потужність у плазмі до 40 кВт і середню температуру на вихідному зрізі плазмотрона до 6000 °С [19].

Таким чином, плазмові ВЧІ та НВЧ системи дозволяють досягти необхідного температурного діапазону для оптимального утворення оксиду азоту.

Проведення плазмохімічного процесу високотемпературного окиснення азоту в оптимальних умовах та забезпечення необхідного загартування – це головні умови досягнення максимального утворення оксидів азоту. Що ж до практичних значень, то у таблиці 2.1 наведено основні плазмові системи, витрата плазмоутворювального газу та концентрації оксидів азоту на підставі аналізу сучасного стану методів отримання NO_x , глава 1.

З наведених даних таблиці 2.1 можна побачити перевагу ВЧІ над іншими видами плазмових систем. Необхідно відзначити, що вихід оксидів азоту збільшується у стільки ж разів, у скільки збільшується витрата плазмоутворювального газу в порівнянні з іншими джерелами плазми, за умови рівності концентрації оксидів азоту. Це має велике значення для промислових застосувань, де одним з основних критеріїв при прийнятті рішення щодо застосування нової технології є вихід цільового продукту.

Таблиця 2.1

Плазмові системи та їх концентрації NO_x

Система	NO _x , об. %	G повітря, л/мін
Коаксіальний плазмотрон низького струму [11]	0,1 – 0,4	10 – 75
Реактор зі ковзною дугою [15]	1	1
ВЧ розряди Ла Роша [9]	2	-
НВЧ плазмова система [32]	0,45	6
ВЧІ плазмова система АРТ-100	3,8 – 5	250 – 100

2.6 Енергетичні витрати на утворення молекули NO_x

Енергетичні витрати на утворення однієї молекули оксидів азоту можуть бути визначені як [11]:

$$\eta = \frac{Q \times M_{\text{NO}_x} \times \rho_{\text{air}}}{\rho_{\text{air}} \times \omega_{\text{NO}_x} \times G_{\text{air}}} \times N_A \quad (2.5)$$

де Q – питома енергія через плазмотрон еВ, M_{NO_x} – молярна маса NO_x кг/моль, ρ_{air} – щільність повітря кг/м³, ω_{NO_x} – масова доля оксидів азоту, G_{air} – витрата повітря через плазмотрон кг/с, N_A – число Авогадро моль⁻¹.

Один із основних параметрів, що визначає енергетичну вартість молекули – це питома енергія, яка вводиться в одиницю маси газу, що пройшла через сопло

плазмотрона. Питомі енерговитрати утворення молекули NO склали від 50 до 30 еВ, утворення молекули NO_x потребувало близько 40 еВ. Завдяки таким значенням отримано надзвичайно низьку вартість виробництва молекули NO [11]. Зазначений висновок підтверджує стаття [33], де наведено огляд плазмових технологій фіксації азоту.

У зв'язку з вищезказаним, у якості зазначеного критерію було обрано значення 50 еВ/молекулу NO_x.

За результатами випробувань 29 травня 2019 року ВЧІ системи АРТ-100-5 було проведено відповідні розрахунки [19]. При масовій частці NO_x 5,86 % та витраті плазмового повітря 3 г/с, потужності в плазмі 25 кВт енергетичні витрати на виробництво молекули NO_x склали 50 еВ, або 142 кВт/г оксидів азоту. Це задовольняє умовам даного критерія.

2.7 Висновки до розділу 2

Таким чином на сьогоднішній час завдяки:

- можливості використання навколишнього повітря у якості плазмоутворювального газу, що не потребує додаткових витрат на виробництво та транспортування вихідної сировини,
- відсутності теплового та електричного контактів з елементами конструкції розрядної камери (плазмотрону), а тому і чистої безелектродної плазми та часу безперервної роботи понад 1000 годин,
- діапазону робочого тиску від 0,1 МПа до 0,5 МПа, а тому і наявному потенціалу для подальшого збільшення концентрації оксиду азоту та можливості узгодження плазмотрону з технологічним процесом,
- рівноважній або термічній плазмі ВЧІ розряду, забезпеченню проведення плазмохімічного процесу високотемпературного окиснення азоту в оптимальних умовах, а тому і можливості досягнення об'ємної концентрації оксидів азоту більш ніж 4%,

- невеликих енергетичних витрат на утворення однієї молекули NO_x , (не більше 50 еВ, або 150 кВт/г),

- можливості загартування продуктів плазмохімічної реакції,
- керованості та технічній реалізації перспективної технології,
- масштабованості плазмової системи за продуктивністю та потужністю

тільки ВЧІ плазмові установки, порівняно з іншими установками одержання плазми, найкраще відповідають сукупності обраних критеріїв оцінювання перспективності технології синтезу NO_x .

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ В ВЧІ ПЛАЗМІ

Для відпрацювання технології виробництва оксидів азоту, за допомогою ВЧ індуктивно зв'язаної плазми, було розроблено експериментальну установку, яка складалась з ВЧІ плазмової системи, гартувального реактора та допоміжних систем водяного охолодження, подачі газу, відбору проб та вимірювання концентрації NO_x вихлопних газів, автоматичну систему управління.

У зв'язку з тим, що вихід NO_x залежить від швидкості загартування, було прийнято рішення проводити вимірювання концентрації оксидів азоту різними шляхами:

- Вимірювання інтенсивності світлового свічення факела у вихідному соплі плазмотрона оптичним спектрометром.
- Вимірювання концентрації NO_x газовим аналізатором за умови відбору проби з вихідного сопла плазмотрона з подальшим загартуванням у гартувальному пристрої.
- Вимірювання концентрації NO_x газовим аналізатором в системі розведення за умови відбору проби на виході із гартувального реактора.
- Вимірювання концентрації NO_x інфрачервоним Фур'є спектрометром за умови відбору проби на виході із гартувального реактора.

Для реалізації зазначеного рішення були спеціально розроблені гартувальний реактор та гартувальний пристрій. У першому варіанті загартування проводилося тільки за рахунок водоохолоджуваних стінок гартувального реактора. У другому загартування здійснювали шляхом змішування продуктів плазмохімічної реакції з повітрям, у третьому – змішуванням з охолодженими вихлопними газами, тобто за рахунок рециркуляції охолоджених продуктів плазмохімічної реакції.

На рис. 3.1 представлено блок-схему, а на рис. 3.2 - зовнішній вигляд експериментальної установки для отримання NO_x за допомогою ВЧ індукційної плазмової системи, фіксації оксидів азоту в гартувальному реакторі та вимірювання об'ємної концентрації газів.



Рис. 3.1 – Блок-схема експериментальної установки для отримання NO_x :

1 – Модуль живлення ВЧІ плазмової системи, 2 – узгоджувальний модуль з плазмотроном, 3 – гартувальний пристрій, 4 – гартувальний реактор, 5- оптичний спектрометр Avantes BV, 6 – система розведення та вимірювання з аналізатором Testo 350-XL, 7 – інфрачервоний Фур'є спектрометр iS50 Nicolet

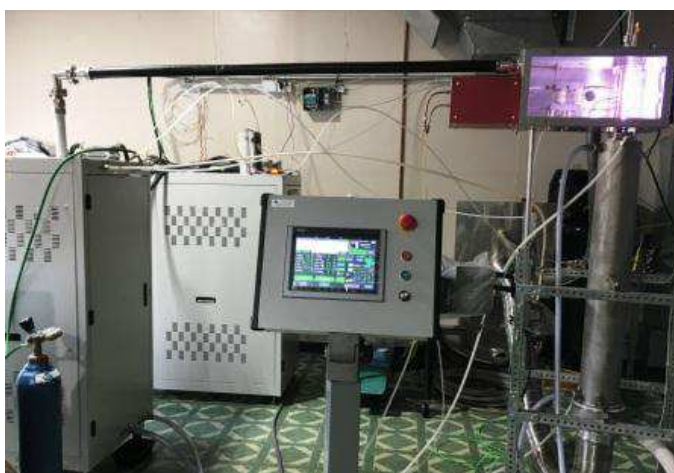


Рис. 3.2 – Зовнішній вигляд експериментальної установки для отримання NO_x :
ліворуч – модуль постійного струму та ВЧ модуль, у центрі пульт дистанційного керування, праворуч – узгоджувальний модуль з плазмотроном та водоохолоджуваним гартувальним реактором

3.1 ВЧ плазмова система АРТ-100

У якості системи генерації плазми застосовано плазмову систему АРТ-100 з плазмотроном великої витрати та високого тиску газу, модифіковану для використання навколишнього повітря як плазмоутворювального газу для отримання оксидів азоту.

АРТ-100 є ВЧ плазмовою системою 2-го покоління і призначена для генерації ВЧ індуктивної плазми, із регульованою потужністю до 50 кВт у плазмовому струмені. Плазмова система розроблена як для дослідницьких цілей, так і дослідно-промислової експлуатації з можливістю тривалої (тисячі годин) безперервної роботи на різних плазмоутворювальних газах, зокрема Ar, повітрі, N₂, збагаченому киснем повітрі, суміші Ar + O₂, Ar + N₂ та інших із тиском на виході з плазмотрону від декількох Торр до 7 бар [19].

Склад АРТ-100 системи:

- модуль постійного струму;
- ВЧ модуль;
- коаксіальний кабель передачі ВЧ напруги;
- узгоджувачий модуль з плазмотроном.

З використанням ВЧ плазмової системи для експериментальної установки було здійснено:

- Розробку та впровадження сучасної системи автоматичного керування на базі програмованого логічного контролера та системи візуалізації людино-машинного інтерфейсу фірми Siemens.
- Розробку, впровадження та налагодження програмно-алгоритмічного забезпечення, технологічних алгоритмів управління та регулювання.
- Для зручності та безпеки проведення експериментальних робіт реалізовано можливість віддаленого керування установкою, за допомогою мобільного дистанційного пульта керування (див. рис. 3.2).

- Розробку та впровадження комплексу аварійних захистів та попереджувальних сигналізацій про досягнення критичних рівнів параметрів експериментальної установки та ВЧ плазмової системи.

- Розробку та впровадження програмно-апаратного забезпечення для регулювання напругою термоелектронного катода, як одного з ключових параметрів, що впливають на експлуатаційні характеристики та ресурс роботи електронної лампи.

- Розробку та впровадження програмно-апаратного комплексу для автоматичного управління та регулювання витратою плазмоутворювального газу.

Ці розробки дозволили забезпечити вибір режиму роботи та режиму управління плазмовою системою, автоматичний запуск, автоматичну підтримку анодної напруги та напруги в ланцюзі накалу катода електронної лампи. Автоматичне регулювання плазмоутворювальним газом дозволило здійснити ініціювання плазми, безперервний перехід з пускового газу аргону на повітря, плазмову стабілізацію (підтримку витрати плазмоутворювального газу як функції від анодної напруги). Система автоматичного управління забезпечувала візуалізацію процесу та архівування всіх робочих параметрів і режимів роботи плазмової системи, розрахунок теплових втрат у контурах охолодження та розрахунок реальної потужності в плазмовому факелі, аварійно-попереджувальну сигналізацію та автоматичний запуск алгоритмів безпечного відключення установки при виході контрольованих параметрів за межі допустимих значень.

Зовнішній вигляд модуля постійного струму та ВЧ модуля представлений на рис. 3.3. Модуль постійного струму підключається до 3-х фазної мережевої напруги 380 В, 50 Гц або 480 В, 60 Гц. ВЧ модуль за допомогою кабельних ліній отримує від модуля постійного струму випрямлену високовольтну напругу, команди керування виконавчими механізмами, відправляє до модуля постійного струму інформаційні сигнали із датчиків та за допомогою коаксіального кабелю передачі ВЧ напруги підключається до узгоджувального модуля з плазмотроном.



Рис. 3.3 – Зовнішній вигляд модуля постійного струму (праворуч) та ВЧ модуля (ліворуч)

Модуль постійного струму

Модуль постійного струму є електротехнічною шафою розмірами 762 мм х 1067 мм х 1524 мм і масою 910 кг. Усередині шафи на панелях розміщено прилади КВП, імпульсні блоки живлення, силові електротехнічні прилади, систему автоматичного управління на базі сучасного програмованого логічного контролера. На дверцях розміщено пристрої управління та влаштування людино-машинного інтерфейсу.

Функції модуля постійного струму:

- Перетворення 3-х фазної мережевої напруги 380 В, 50 Гц або 480 В, 60 Гц на постійну, регульовану в діапазоні від 0,5 кВ до 12 кВ напругу, необхідну для електроживлення анодного контуру електронної лампи ВЧ модуля.
- Забезпечення 2-х фазним електроживленням 380 В, 50 Гц або 480 В, 60 Гц трансформатора ланцюга розжарення електронної лампи ВЧ модуля.
- Забезпечення однофазним електроживленням 120 В, 50 Гц або 60 Гц силових електротехнічних пристроїв та допоміжних пристроїв, таких як вентилятори охолодження, пневматичний клапан системи запалення, імпульсних блоків живлення 24 В, постійного струму.

- Забезпечення електроживленням 24 В КВП модуля постійного струму та ВЧ модуля, запірно-регулюючої арматури ВЧ модуля.
- Збір та архівування даних КВП, контролю та візуалізації технологічних параметрів плазмової установки.

На рис. 3.4 наведено однолінійну електричну схему модуля постійного струму, де S1, S2, S3 – це автоматичні вимикачі; FL – мережевий фільтр; CS1, CS2 – контакти електромагнітних контакторів; SCR1 – трифазний тиристорний регулятор, SCR2 – однофазний тиристорний регулятор, TR1.1 – трансформатор 380 (480)/2780 В; TR1.2 – трансформатор 380 (480)/4811 В; BD1.1, BD1.2 – випрямний міст; DR1 – дросель та C1 – конденсатор для заглушення змінної складової струму та зниження пульсацій випрямленої напруги; TR2 - трансформатор власних потреб 380 (480)/120 В; DU1 – датчик виміру анодної напруги; DU2 – датчик виміру анодного струму; F – запобіжники; М – допоміжні споживачі 120 В; А – силові електротехнічні пристрої; PS – перетворювачі напруги 120 В змінного струму/24 В постійного струму; М1 – споживачі 24 В постійного струму.

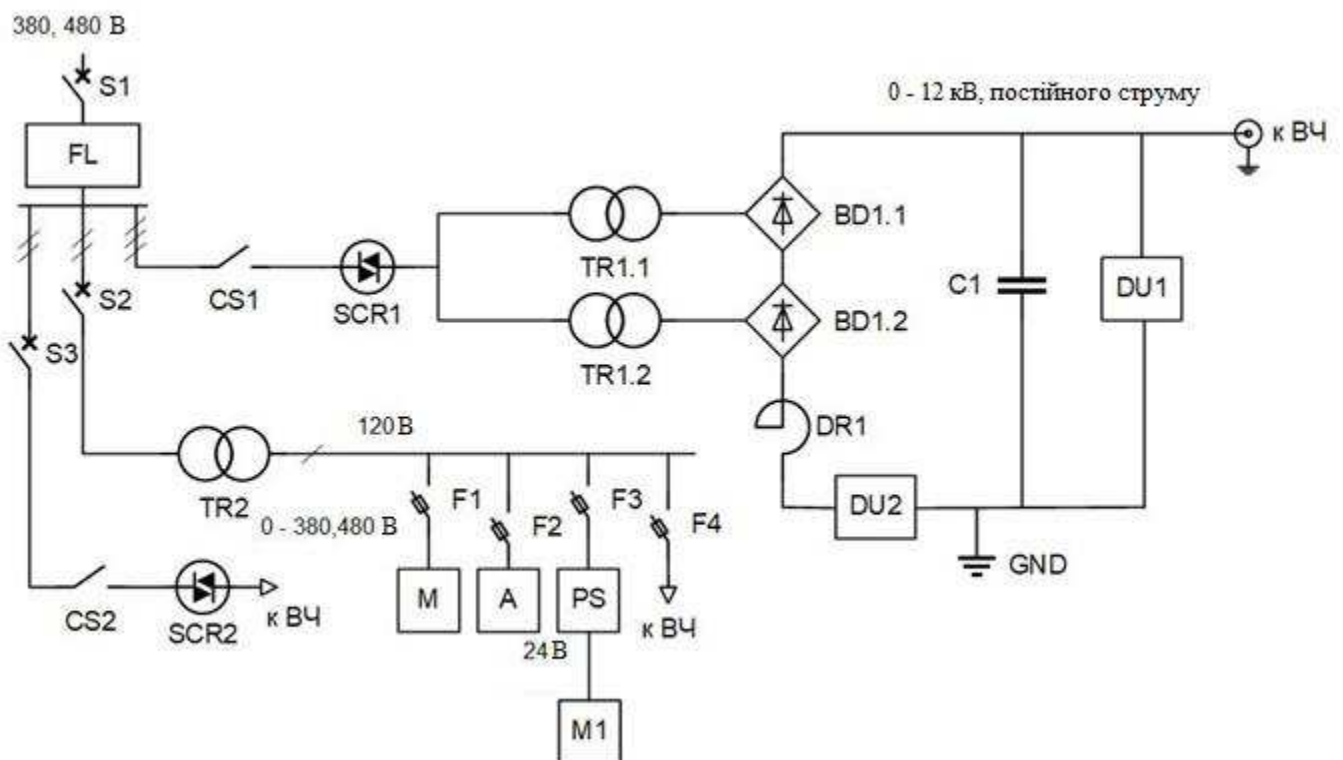


Рис. 3.4 – Однолінійна електрична схема модуля постійного струму

Основною функцією модуля постійного струму є забезпечення напругою постійного струму анодного контуру електронної лампи ВЧ модуля. Реалізація даної функції здійснюється такими пристроями як: електромагнітний контактор CS1 для управління подачею напруги, підвищуючі трансформатори з первинними обмотками з'єднані в трикутник, вторинними в зірку TR1.1 і трикутник TR1.2, високовольтні випрямлячі BD1.1 і BD1.2, трифазний регулятор SCR1 для регулювання напруги постійного струму від 0 до 12 кВ за рахунок зміни кута зсуву імпульсів, що відкривають тиристори.

Трансформатори TR1.1 та TR1.2, випрямлячі BD1.1 та BD1.2 утворюють 12-ти пульсовий трифазний випрямляч з послідовним підключенням мостів. Вибір 12-ти пульсової системи випрямлення обумовлений високою техніко-економічною ефективністю. Такі позитивні властивості такої системи випрямлення, як: високий ККД, зменшення втрат, зниження споживання реактивної енергії, підвищення якості електричної енергії, зниження витрати матеріалів на виготовлення трансформаторів [34] дуже важливі, оскільки ефективність та економічність отримання оксидів азоту впливатимуть на прийняття рішення про застосування даної технології.

Під час роботи тиристорного пристрою регульована напруга відрізняється від синусоїдальної форми. Під час проведення випробувань було визначено, що при 12 пульсовій схемі випрямлення з тиристорним регулятором силові трансформатори, що підвищують напругу, навантажуються нерівномірно. Максимальна різниця струмів в первинних ланцюгах трансформаторів при цьому становила близько $\pm 7\%$ від їхнього середнього значення. Було проведено моделювання у програмному середовищі MATLAB [35], яке показало схожі результати. Такий характер розподілу навантаження призводить до перевантаження одного з трансформаторів та неавантажені іншого, що у свою чергу, знижує коефіцієнт потужності та ефективність використання трансформаторів. Для усунення цих недоліків було розроблено, перевірено у середовищі MATLAB та впроваджено систему розподілу повних потужностей трансформаторів. Апаратною частиною даної системи є індивідуальні тиристорні регулятори SCR1.1 і SCR1.2 з контролем лінійних струмів

$I_{1,1}$, $I_{1,2}$ у первинних ланцюгах трансформаторів TR1.1 і TR1.2, а також вимірювальні та керуючі канали системи управління ACS (див . рис. 3.5).

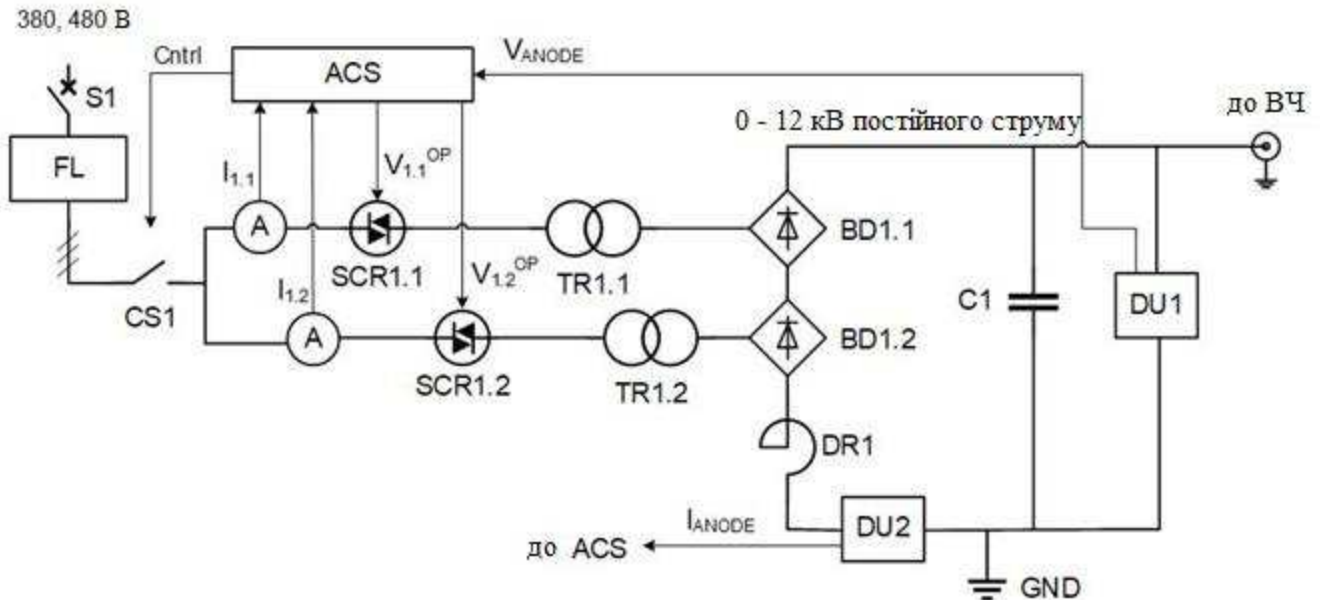


Рис. 3.5 – Однолінійна 12-ти пульсова електрична схема випрямлення з регулюванням випрямленої напруги та розподілом повних потужностей трансформаторів

На рис. 3.6 представлено структуру алгоритму регулювання випрямленої напруги з розподілом повних потужностей трансформаторів. Дані вимірювань лінійних струмів в первинних ланцюгах трансформаторів $I_{1,1}$ та $I_{1,2}$, значення випрямленої анодної напруги V_{Anode} та завдання $V_{AnodeSP}$ регулятора анодної напруги PI regulator надходили до системи автоматичного управління ACS. За значенням лінійних струмів визначали середнє значення I_{AVE} , співвідношення Ratio струмів $I_{1,1}$, $I_{1,2}$ та коефіцієнт корекції $V_{AnodeCV}^{Corr}$ для вирівнювання повних потужностей трансформаторів. Відкориговане значення пропорційно-інтегрального регулятора випрямленої напруги $V_{Anode}^{CV} \times V_{AnodeCV}^{Corr}$ надходило в блок формування керуючих сигналів $V_{1,1}^{OP}$, $V_{1,2}^{OP}$ з подальшою передачею керуючих команд на тиристорні регулятори SCR1.1, SCR1.2. Завдяки такому рішення було забезпечено рівномірний

розподіл навантаження на трансформатори та збільшено коефіцієнт потужності на 7% – 10%.

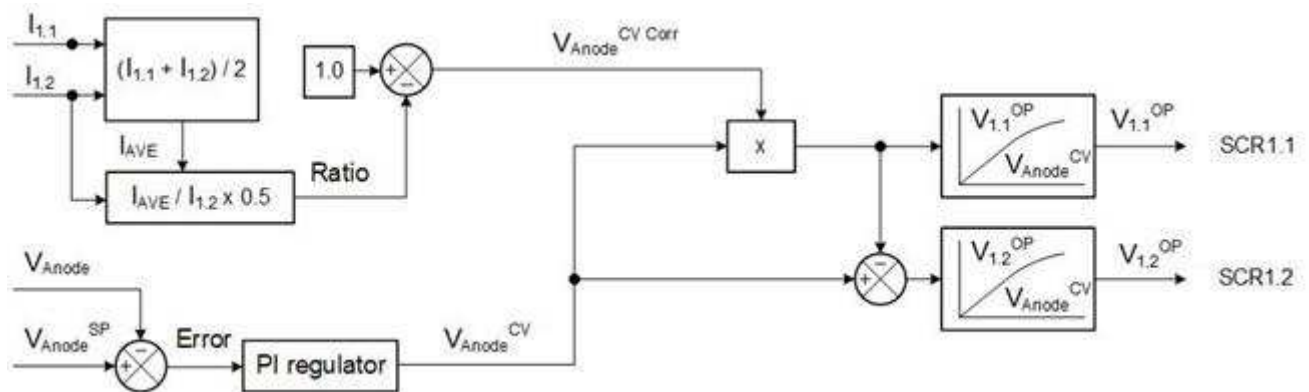


Рис. 3.6 – Структура алгоритму регулювання випрямленої напруги з розподілом повних потужностей трансформаторів

ВЧ модуль

ВЧ модуль є електротехнічною шафою, розмірами 813 мм x 1016 мм x 1626 мм і масою 300 кг. Усередині шафи розміщено блок ВЧ генератора з електронною лампою, пристрій та принцип дії якого досить повно описаний [28], система водяного охолодження електронної лампи та узгоджувального модуля з плазмотроном; система регулювання плазмоутворювальними газами.

Основні характеристики:

- Частота – 5,28 МГц +/- 10 %.
- Мінімальна витрата охолоджувальної води 25 л/мін.
- Витрата плазмоутворювального пускового газу – аргону от 0,5 г/с до 2 г/с.
- Робоча витрата плазмоутворювального основного газу – повітря від 1,5 г/с до 5 г/с.

При налаштуванні робочої частоти за базову була прийнята частота 5 МГц [25] при атмосферному тиску, витраті повітря 150 л/хв, діаметрі плазмотрона 60 мм. Експериментальним шляхом для робочих діапазонів витрат повітря та випрямленої

напруги була остаточно налаштована робоча частота. Критеріями оцінки стали стабільність ініціювання плазми та стійкість роботи плазмового факела.

Спеціально розроблена система регулювання плазмоутворювальними газами дозволила здійснювати:

- регулювання витрати плазмоутворювального пускового газу;
- регулювання витрати плазмоутворювального основного газу;
- ручне або автоматичне контролювання витрат у пусковому, робочому та аварійному режимах;
- автоматичний перехід з пускового на основний плазмоутворювальний газ;
- забезпечення роботи режиму плазмової стабілізації.

Зовнішній вигляд системи представлено на рис. 3.7, на рис. 3.8 її структурна схема. Датчики тиску P1, P2, P3, P4 та температури T1, T2 надають дані системі автоматичного керування ACS. Як виконавчі органи були обрані електрокеровані газові пропорційні клапани CV1 і CV2.



Рис. 3.7 – Зовнішній вигляд системи регулювання плазмоутворювальними газами

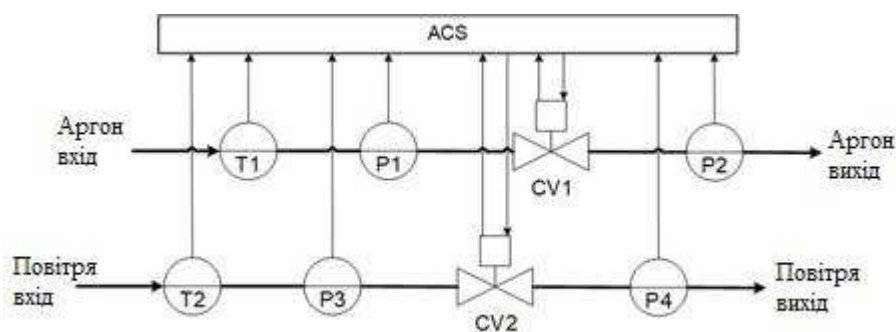


Рис. 3.8 – Структура системи регулювання плазмоутворювальними газами

Процес дроселювання газу через прохідний переріз газових кранів CV1, CV2 є адіабатний з розширенням, при якому кінетична енергія потоку зростає, а щільність, тиск і температура зменшуються. Якщо не враховувати втрати на тертя та виконання механічної роботи, то згідно [36, 37] масова витрата G (кг/с) стиснутого газу через прохідний переріз S визначається щільністю γ та швидкістю перебігу газу ω на вході та виході газового крана:

$$G = \gamma_2 \cdot \omega_2 \cdot S = \gamma_1 \cdot \omega_1 \cdot S = S \cdot \gamma_1 \cdot \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1/k} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot R \cdot T_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k}\right]}, \quad (3.1)$$

де γ_2, γ_1 – щільність газу на виході та вході CV відповідно, кг/м³;
 ω_2, ω_1 – швидкість перебігу газу на виході та вході CV відповідно, м/с;
 P_2, P_1 – абсолютний тиск газу на виході та вході CV відповідно, Па;
 T_1 – значення абсолютної температури газу на вході CV, К;
 k – значення показника адіабати газу;
 R – газова постійна робочого тела, Дж/(моль · К).

Враховуючи рівняння стану ідеального газу $\gamma_1 = \frac{P_1}{R \cdot T_1}$, отримуємо значення витрати, кг/Г:

$$G = S \cdot P_1 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k}{(k-1) \cdot R \cdot T_1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k+1)/k} \right]}. \quad (3.2)$$

Для критичного (відношення тисків $P_2/P_1 \sim 0.5$) та надкритичного (відношення тисків $P_2/P_1 < 0.5$) перебігу газу при незмінних початкових термодинамічних параметрах (P_1 и T_1) масова витрата має максимально можливе значення:

$$G_k = S \cdot P_1 \cdot \sqrt{\frac{k}{R \cdot T_1} \left(\frac{2}{k+1}\right)^{(k+1)/(k-1)}}, \quad (3.3)$$

Узгоджувачий модуль із плазмотроном

Узгоджувачий модуль із плазмотроном (рис 3.9) представляє собою алюмінієвий ящик розмірами 305 мм х 305 мм х 610 мм, загальною масою 30 кг. У ньому встановлено ВЧІ плазмотрон та батарею конденсаторів. Індуктор плазмотрона та батарея конденсаторів утворюють навантажувальний контур ВЧІ генератора, налаштований для роботи плазмотрона на повітрі атмосферного тиску та великої витрати. На захисних панелях встановлені вентилятори системи вентиляції, що нагнітає і відкачує повітря.

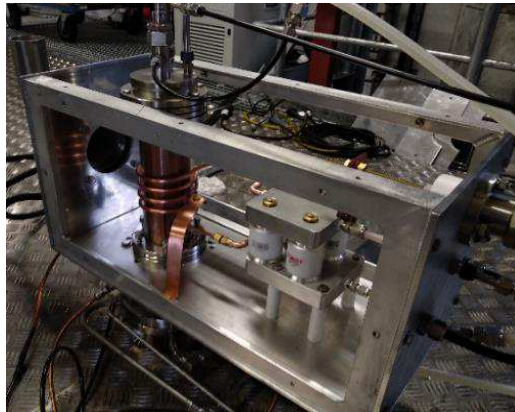


Рис. 3.9 – Зовнішній вигляд узгоджувального модуля із плазмотроном без захисних панелей

При дії на кисень повітря ультрафіолетового випромінювання (УФ) утворюється озон концентрацій 10^{-3} – 10^{-6} об'ємних %. Такий процес відбувається і у верхніх шарах атмосфери, де під дією сонячного випромінювання утворюється та підтримується озоновий шар [38]. При отриманні O_3 в УФ-генераторах відзначають, що область опромінення вище 190 нм практично не придатна для утворення озону через низький коефіцієнт поглинання кисню. Ефективнішим є опромінення у діапазоні смуги Шумана-Рунге від 175 нм до 200 нм та континуум Шумана-Рунге від 130 нм до 175 нм [34]. Згідно [40] гранично допустима концентрація (ГДК) озону в повітрі робочої зони – $0,1 \text{ мг/м}^3$, максимальна разова ГДК озону в атмосферному повітрі – $0,16 \text{ мг/м}^3$, середня добова ГДК озону в атмосферному повітрі – $0,03 \text{ мг/м}^3$.

Під дією ультрафіолетового випромінювання повітряної ВЧІ плазми всередині узгоджувального модуля утворюється озон концентрацій, що загрожують як здоров'ю персоналу, та спричиняють ризик виникнення електричного пробую між витками індуктора плазмотрона. Тому для видалення озону з узгоджувального модуля була впроваджена система вентиляції.

3.2 Гартувальний пристрій

З метою дослідження складу та концентрації газів у пробі, відібраній з вихідного сопла ВЧІ плазмотрона, було спроектовано гартувальний пристрій. Гартувальний пристрій є водоохолоджувальною секцією для відбору та загартування проби для подальшого вимірювання складу та концентрацій газів. Водоохолоджувальний пристрій підключається до вихідного сопла плазмотрона, його зовнішній вигляд подано на рис. 3.10.

Основні параметри:

- Витрата проби газу – від 1,5 л/хв до 2,0 л/хв.
- Витрата охолоджувальної води – від 1 л/хв до 3 л/хв.
- Температура вхідної води – від 15 °С до 30 °С.
- Температура вихідної води менше ніж 50 °С.

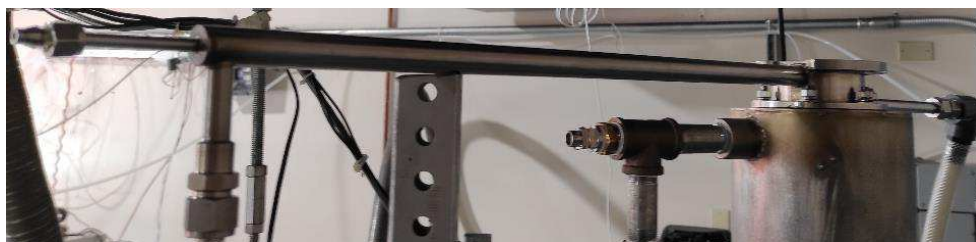


Рис. 3.10 – Зовнішній вигляд гартувального пристрою

3.3 Методи дослідження інтенсифікації процесу загартування

Для дослідження інтенсифікації процесу загартування, відбору проб для вимірювання складу та концентрацій вихідних газів, відведення продуктів плазмохімічної реакції для подальшого використання в майбутньому виробничому циклі був спеціально спроектований гартувальний реактор.

Основні вимоги, до проектування реактора:

- узгодження геометричних розмірів із вихідним соплом плазмотрона плазмової системи АРТ-100;
- вхідна середньомасова температура від 3000 К до 6000 К;
- поверхні реактора не повинні піддаватися локальному перегріву;
- висока швидкість охолодження, більш ніж 10^4 К/с, у діапазоні температур від 3600 К до 2000 К;
- витрата продуктів плазмохімічної реакції – від 0,5 до 10 г/с;
- витрата охолоджувальної води – від 12 л/хв до 30 л/хв;
- температура води – від 15 °С до 30 °С;
- максимальна вихідна температура охолоджувальної води 50 °С.

Зовнішній вигляд гартувального реактора представлений на рис. 3.11. Гартувальний реактор розміщено вертикально на опорній конструкції з встановленим ВЧІ плазмотроном 4 зверху. Реактор складається з чотирьох послідовних частин: секція загартування 1, основний теплообмінний апарат 2, вихідна та вимірювальна секції 3.

Секція загартування – це газодинамічний пристрій, що перетворює сильно турбулентний і неоднорідний плазмовий факел у холодніший і максимально однорідний потік. Секція загартування дуже важлива, оскільки визначає максимальну швидкість загартування всього гартувального реактора. У роботі використано два методи загартування. На першому етапі досліджувалося загартування тільки за рахунок водоохолоджуваних стінок секції загартування. На другому етапі проводилися дослідження загартування за рахунок змішування продуктів плазмохімічної реакції з атмосферним повітрям та попередньо охолодженими

продуктами плазмохімічних реакцій, тобто за рахунок рециркуляції у системі. Для проведення випробувань загартування шляхом змішування з холодними газами було розроблено новий пристрій з водоохолоджувальними стінами, принципова схема якого представлена на рис. 3.12. Вихідне сопло плазмотрона підключається до експериментальної секції через циліндричний перехідник 1. Завихрювач 3 виконує подачу повітря або кисню у плазмовий факел. Охолоджуючий газ 2 вводиться через вставку «швидкого» загартування 4, за нею розташовано циліндричну вставку 5 з конічною звужувальною частиною 6. Після секції загартування охолоджена плазма 7 надходить у вхідну секцію основного водяного теплообмінного апарату для подальшого охолодження до прийнятних температур.

Основний теплообмінний апарат виконує функцію охолодження продуктів плазмохімічної реакції з таких значень температур, за якої швидкість охолодження вже не має значення для фіксації оксидів азоту.

Вихідну секцію, яка виконує функцію колектору вже загартованого і охолодженого газу, виконано у вигляді звуженого конуса.

Вимірювальна секція являє собою ділянку труби діаметром 2 дюйми, оснащену зондом для відбору проби газу, терморезистором та датчиком тиску.

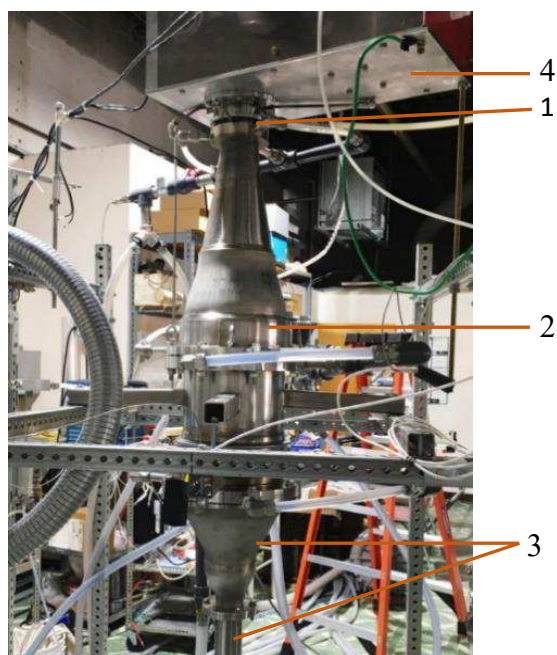


Рис. 3.11 – Зовнішній вигляд гартувального реактора

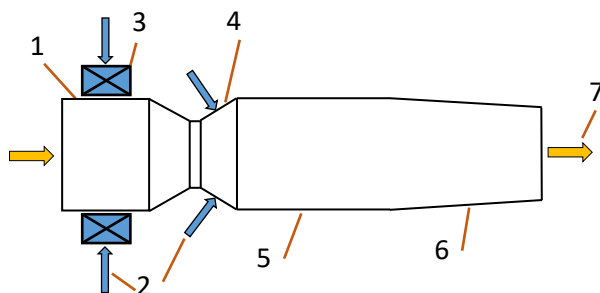


Рис. 3.12 – Принципова схема секції загартування шляхом змішування з
холодними газами

3.4 Загартування методом змішування з охолодженими вихлопними газами

Для дослідження методу загартування охолодженими вихлопними газами, була розроблена система рециркуляції продуктів плазмохімічної реакції. Зовнішній вигляд та принципова схема системи рециркуляції представлені на рис. 3.13 та рис. 3.14 відповідно. Система рециркуляції призначена для відбору охолоджених продуктів плазмохімічної реакції, їх підготовки та дозованої подачі до секції загартування з метою швидкого охолодження «гарячих» вихідних газів із плазмотрона методом змішування. Система забезпечувала автоматичну підтримку тиску від 3 бар до 5 бар у ресивері, витрата до 5 г/с.



Рис. 3.13 – Система рециркуляції продуктів плазмохімічної реакції
з системою управління

Склад системи рециркуляції (див. рис. 3.14): компресор М1 потужністю 3,5 кВт, охолоджувач газу Е1, ресивер на 240 літрів, запірні арматури V1-V4, датчики тиску РТ1-РТ2, ручний регулятор витрати FT1 та CV1, система управління на базі промислового програмованого логічного контролера виконує функції регулятора тиску.

При використанні компресора М1 довелося замінити електропневматичну систему управління компресора на електричну, з використанням логічного контролера через те, що агресивне середовище оксидів азоту швидко виводило з ладу штатну систему управління.

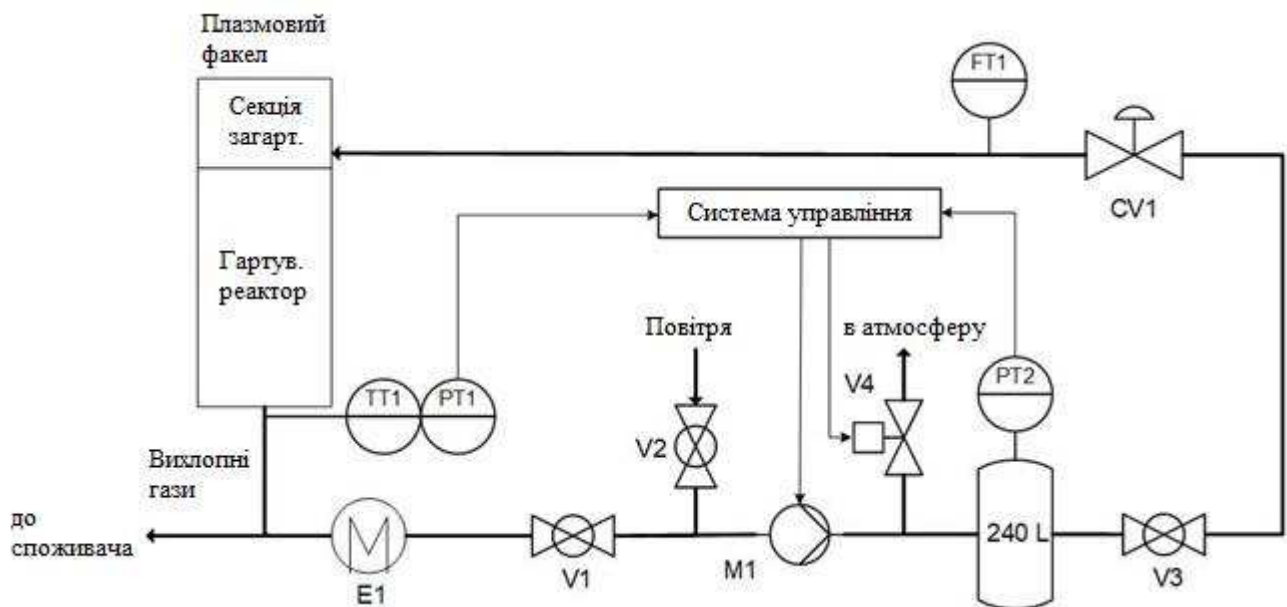


Рис. 3.14 – Принципова схема системи рециркуляції

3.5 Визначення об'ємної концентрації оксидів азоту методом розведення проб

Для визначення об'ємної концентрації найбільш значущих оксидів азоту – оксиду азоту NO та діоксиду азоту NO₂, а також кисню O₂ методом розведення проби було розроблено систему розведення та вимірювання концентрації газів.

Згідно даних, наведених у Розділі 1 рівень об'ємної концентрації NO_x для досліджуваного діапазону температур знаходиться вище 4% або 40000 ppm, що, в свою чергу, накладає обмеження на використання газових аналізаторів через недостатній діапазон вимірювань. Для подолання цього обмеження пробу газу можна розбавляти іншим газом (згідно закону парціальних тисків Дальтона) у системі точного змішування. Вимірювання об'ємного вмісту NO , NO_2 та O_2 у вже розведеної пробі з точними виміряними витратами газу-розріджувача та первинної пробі виконували у в газовому аналізаторі.

Основні елементи системи розведення та вимірювання концентрації газів:

- система розведення газів Environics Series 4000 [41], зовнішній вигляд представлений на рис.3.15;
- газовий аналізатор Testo 350-XL [42], зовнішній вигляд представлений на рис. 3.15.



Рис. 3.15 – Зовнішній вигляд системи змішування газів Environics Series 4000 (ліворуч) та вид газового аналізатору Testo 350-XL (праворуч)

Блок-схема системи розведення та вимірювання концентрації газів наведена на рис. 3.16. Відбір пробі газу з реактора у систему змішування газів 5 забезпечується насосом 1 через колектор 2. Контроль і підтримання тиску газу в прийнятних для системи змішування 5 діапазонах від 0,67 бар до 5,04 бар здійснюється за допомогою манометра 3 і запірно-регулюючого крана 8. У якості газу-розріджувача використовується повітря, що подається в систему змішування 5 від лабораторної системи стисненого повітря через регулятор тиску 4, завданням якого є підтримка

тиску, завданням якого є підтримка тиску у діапазоні від 0.67 бар до 5.04 бар. Розбавлена повітрям проба з системи змішування 5 надходить через колектор 2 у газовий аналізатор 6. Необхідний рівень тиску від мінус 200 гПа до 200 гПа контролюється манометром 7 і забезпечується запірно-регулюючим краном 9.

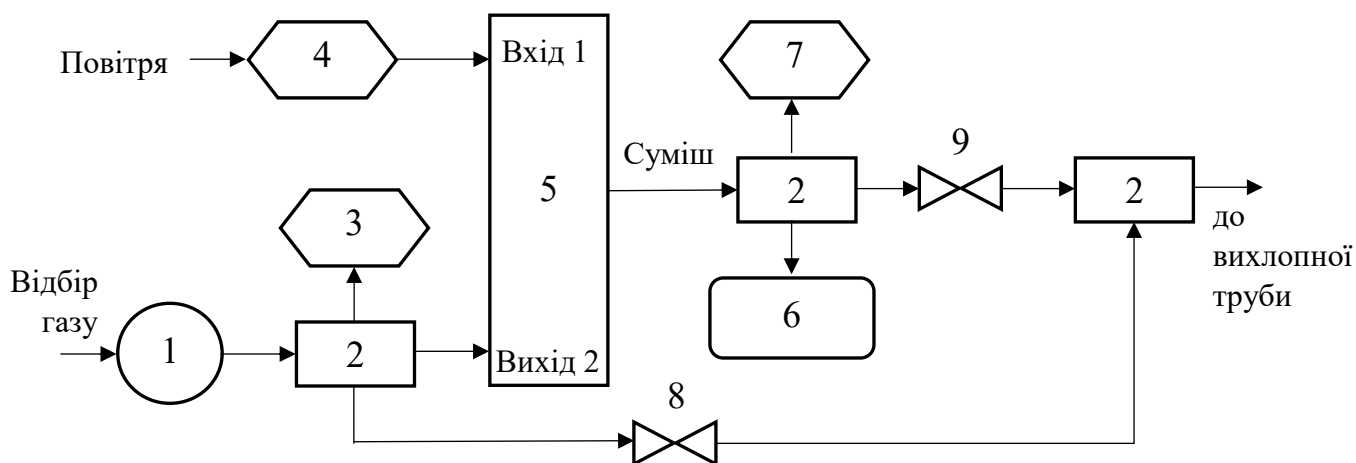


Рис. 3.16 – Блок-схема системи розведення та вимірювання концентрації газів:
 1 – насос відбору проби газу, 2 – колектор, 3 – манометр, 4 – регулятор тиску,
 5 – система змішування газів, 6 – газовий аналізатор, 7 – манометр,
 8,9 -клапан запірно-регулюючий.

Методика визначення об'ємної концентрації газів розведенням проб

Утворення оксидів азоту відноситься до високотемпературних реакцій, де кінцевим продуктом є речовина досить стійка при кімнатних температурах. Для фіксації кінцевих продуктів необхідне загартування. Завдання загартування – охолодити продукти реакції настільки швидко, щоб вони не встигли розкластися у проміжному діапазоні температур. Режим загартування значною мірою впливає на вихід продуктів, тому складно передбачити у яких саме концентраціях буде отримано NO , NO_2 , NO_x після загартування.

Зважаючи на суперечливість практичних даних щодо об'ємної концентрації отримуваних оксидів азоту, було вирішено прийняти як базову 4% або 40000 ppm об'ємну концентрацію NO_x згідно даних, наведених у Главі 1.

Межі вимірювання об'ємних концентрацій газового аналізатора TESTO 350 XM складають:

- Для NO_2 – 500 ppm або 0,05%.
- Для NO – 300 ppm або 0,03%.
- Для O_2 – 21%.

Слід зазначити, що вибір системи розведення був обумовлений максимально можливим співвідношенням витрат газів, що змішуються. Так, існує опція у газовому аналізаторі, яка дозволяє виконувати розведення 1 до 40 частин. Однак, у разі 4% очікуваній концентрації NO_x , концентрація оксидів азоту у розведеній повітрям пробі буде близько 0,1% або 1000 ppm, що перевищує межу вимірювання концентрацій NO_2 і NO у наявному газоаналізаторі. Тому, у зв'язку зі значним перевищенням вимірюваного приладом граничного рівня очікуваної концентрації NO_x було вирішено використовувати метод попереднього розведення проб.

Вибрана система точного розведення дозволяє змішувати гази з витратами від 0,005 л/хв до 5 л/хв, тобто, у широкому діапазоні витрат.

Експеримент з визначення об'ємної концентрації газів розведенням проб складався із наступних етапів:

- Етап 1 – перевірка методики визначення об'ємної концентрації газів та комплексне випробування системи розведення та вимірювання.
- Етап 2 – аналіз отриманих результатів етапу 1, коригування методики, внесення змін до системи розведення та вимірювання, а також повторне проведення етапу 1.
- Етап 3 – вимірювання об'ємної концентрації NO , NO_2 , NO_x , O_2 .

Таблиця 3.1

Розрахункові значення об'ємної концентрації O₂ етапу 1

Витрата, л/мін		Повітря		Суміш	
		O ₂			O ₂
Повітря	N ₂	об. %	V, л	V, л	об. %
4,9	4,9	21	1,03	9,80	10,5
4,9	0,98	21	1,03	5,88	17,5
4,9	0,49	21	1,03	5,39	19,09
4,9	0,05	21	1,03	4,95	20,79
0,4	4,00	21	0,08	4,4	1,9
0,06	4,40	21	0,01	4,46	0,26

Етап 1 включав розрахунок об'ємних витрат проби досліджуваного газу і газу-розріджувача. Для перевірки системи розведення та вимірювання використано безпечні гази: азот N₂ – як проба, і сухе повітря – як газ-розріджувач. Вимірюваною величиною була об'ємна концентрація O₂. Результати вимірювання наведені у таблиці 3.2. Об'ємна частка речовини визначалась як $V_{O_2}/V_{\text{СУМІШ}}$.

Таблиця 3.2

Розрахункові та виміряні значення об'ємної концентрації O₂

Витрата, л/мін		Розрахунок	Вимір
		O ₂	O ₂
Повітря	N ₂	об. %	об. %
4,9	4,9	10,5	11,90
4,9	0,98	17,5	17,8
4,9	0,49	19,09	19,27
4,9	0,05	20,79	20,83
0,4	4,00	1,9	4,6
0,06	4,40	0,26	3,1

Визначено, що оптимальний тиск повітря та азоту на вході в систему розведення та вимірювання становить від 0,9 бар до 1,6 бар. Регулятор тиску повітря 4 був налаштований на підтримку тиску 1 бар. Оптимальний вхідний тиск N_2 контролювався манометром 3 і регулювався запірно-регулюючим клапаном 8 (див. рис. 3.16).

Для контролю та забезпечення надлишкового тиску розведеного газу перед газовим аналізатором 6 було встановлено манометр 7, колектор 2 та запірно-регулюючий клапан 9 (зазначена арматура не була передбачена під час першого проведення етапу 1). Оптимальний тиск розведеного газу контролювався манометром 7, та становив від 1,3 psi (0,09 бар) до 2,3 psi (0,16 бар).

Було також визначено, що 30 хвилине продування вимірюваною сумішшю через газовий аналізатор 6 є оптимальним для отримання найточніших результатів.

У табл. 3.3 наведено значення об'ємної концентрації кисню після зазначених корегувань. Абсолютна похибка вбирається 4%. Отримана відповідність вимірянних значень концентрації O_2 результатам розрахунків дозволяє зробити висновок про коректність методики, системи розведення та вимірювання.

Таблиця 3.3

Виміряні значення об'ємної концентрації O_2 після етапу 2

		Розрахунок	Вимір	Похибка	
Витрата, л/мін		O_2		Відносна	Абсолют.
Повітря	N_2	об.%		об.%	%
4,9	4,9	10,5	10,41	0,09	0,86
4,9	0,98	17,5	17,65	-0,1	-0,57
4,9	0,49	19,09	19,17	-0,08	-0,42
4,9	0,05	20,79	20,73	0,05	0,24
0,4	4,00	1,9	1,89	0,01	0,53
0,06	4,40	0,26	0,25	0,01	4

Відбір проби газу здійснювався з вихідної секції плазмотрона, а загартування виконувалася в гартувальному пристрої (див. рис. 3.10). Результати вимірювання об'ємної концентрації NO_x етапу 3 будуть наведені в розділі 5.

3.6 Вимірювання концентрації газів інфрачервоним Фур'є спектрометром

Для визначення об'ємної концентрації газів за допомогою інфрачервоного Фур'є спектрометра була зроблена система вимірювання, зовнішній вигляд системи представлено на рис. 3.17.

Система складається з:

- Інфрачервоного Фур'є спектрометра Nicolet iS50 1 із 2 метровим газовим осередком 2, підігрівачем і регулятором температури 3 [43].
- Вакуумного насоса.
- Генератора азоту.
- Датчика тиску.
- Системи змішування EnviroNics Series 4000.
- Балону із суміші 10 % об'ємної концентрації NO та N_2 .
- Балону із суміші 10 % об'ємної концентрації NO_2 и N_2 .

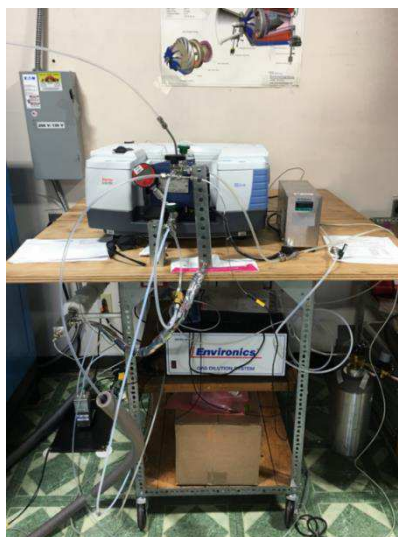


Рис. 3.17 – Зовнішній вигляд системи вимірювання концентрації на базі інфрачервоного Фур'є спектрометра iS50 Nicolet

За використанням точної системи розведення газів, балонів з 10% об'ємним вмістом NO та NO₂ та генератора азоту виконувалось змішування одного з оксидів азоту з азотом для отримання калібрувальних сумішей від 0,1% до 6%. Суміш надходила до газового осередку інфрачервоного Фур'є спектрометра для отримання спектрів характерних спектрів NO та NO₂ у необхідному діапазоні концентрацій. Отримані калібрувальні залежності використовувалися для вимірювання об'ємних концентрацій оксиду та діоксиду азоту в продуктах плазмохімічної реакції на виході із гартувального реактора.

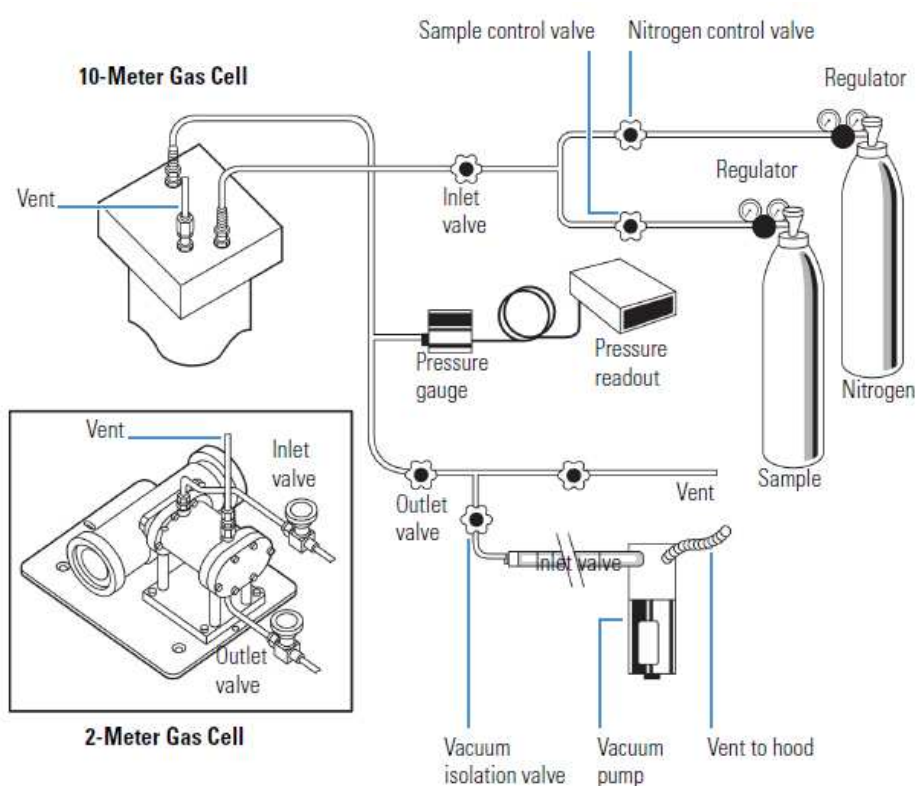


Рис. 3.18 – Структурна схема підключення газового осередку Фур'є спектрометра iS50 Nicolet

3.7 Оптичний метод оцінки вмісту NO у плазмовому факелі ВЧІ розряду

Один із методів вимірювання концентрації оксиду азоту в даній роботі – це вимірювання інтенсивності світлового випромінення факелу у вихідному соплі плазмотрона оптичним спектрометром. Концентрація молярних часток оксидів азоту визначали у такий засіб. Спочатку за допомогою оптичного спектрометра фірми

“Avantes BV” [44] знаходили залежність інтенсивності від довжини хвилі у діапазоні від 200 нм до 450 нм. Потім для визначення концентрації NO за даними спектрометра використовувалася програмне забезпечення Specair фірми SpectralFit S.A.S.

3.8 Висновки до розділу 3

З метою вивчення процесу генерації оксидів азоту в плазмі ВЧІ плазмової системи була кардинально модернізована ВЧІ плазмова система АРТ-100 с паспортною потужністю 100 кВт, розроблені алгоритми та системи моніторингу газів, теплових потоків у всіх водоохолоджуваних вузлах плазмового генератора та реактора, система підтримки динамічної стабільності плазми, захисту від зміни критичних режимних параметрів.

З метою дослідження складу та концентрацій газів, з вихідного сопла ВЧІ плазмотрона, було спроектовано водоохолоджувальний гартувальний пристрій, що підключається до вихідного сопла плазмотрона.

Для дослідження інтенсифікації процесу загартування був спроектований реактор для загартування у кількох варіантах. У першому варіанті загартування проводилося тільки за рахунок водоохолоджуваних стінок гартувального реактора. У другому загартування здійснювали шляхом змішування продуктів плазмохімічної реакції з повітрям, у третьому – змішуванням з охолодженими вихлопними газами (рециркуляція охолоджених продуктів плазмохімічної реакції).

Вимірювання концентрації оксидів азоту виконували:

- Оптичним методом, вимірювання інтенсивності світлового випромінення факелу у вихідному соплі плазмотрона оптичним спектрометром.
- Методом розведення проб у системі розведення та вимірювання концентрації газовим аналізатором.
- Методом вимірювання інфрачервоним Фур'є спектрометром.

РОЗДІЛ 4

КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ NO_x

У ВЧ ІНДУКТИВНОМУ ПЛАЗМОТРОНІ

В рамках досліджень процесу синтезу оксидів азоту було розроблено розрахункову модель утворення NO_x у ВЧ індуктивному плазмотроні. Детальне вивчення еволюції компонентів усередині розрядної камери дозволить отримати додаткові дані, які можуть бути використані для підвищення ефективності утворення необхідних компонентів.

При вивченні кінетики формування оксидів азоту у ВЧІ плазмотроні та гартувальній зоні системи використовували програмне забезпечення Zero-Dimensional Plasma Kinetics solver (ZDPlasKin) [45]. Даний код розроблявся для кінетичних розрахунків квазірівноважної плазми: до якої функція розподілу електронів за енергією (ФРЕЕ) не Максвеллівська, кінетика хімічних процесів квазірівноважна – константи швидкості процесу є функціями тільки кінетичної температури важких частинок. Для обчислення швидкостей електронно-молекулярних процесів та ФРЕЕ програмний пакет ZDPlasKin використовує зовнішній модуль Electron Boltzmann equation (BOLSIG+) [46]. Цей модуль використовується для вирішення рівняння Больцмана у слабоіонізованих газах у однорідних полях. Такі умови характерні для більшості типів електричних розрядів, що використовуються при конверсії вуглеводнів, плазмомедицині і т.д. [17]. За таких умов ФРЕЕ не Максвеллівська і визначається енергетичним балансом між енергією, отриманою електронами від електричного поля E та втратами енергії при зіткненні з нейтральними частинками газу. Саме тому обов'язковим вхідним параметром є приведене електричне поле E/N , де N – концентрація нейтральних частинок плазми.

Вхідними параметрами модуля BOLSIG+ є залежності перерізів взаємодії електронів з іншими компонентами плазми. Для моделювання електронно-молекулярних процесів було використано перелік 123 електронно-молекулярних процесів, розроблений у Київському Національному Університеті імені Тараса

Шевченка на базі запропонованого у [47] механізму. Перерізи взаємодії електронів з молекулярним азотом взято з Phelps database [48], перерізи взаємодії з молекулярним киснем з Biagi (Magboltz versions 8.9 and higher) [49]. Для перерізів взаємодії електронів з N, O, NO, NO₂, O₃ та киснем, використано Morgan database (Kinema Research Software) [50].

Використання модуля BOLSIG+ дозволяє:

- розрахувати ФРЕЕ на основі даних про приведені електричне поле та температуру газу,
- розрахувати коефіцієнти переносу та частоти зіткнення,
- розрахувати швидкість електронно-молекулярного процесу.

Вимірювання або розрахунок електричного поля в плазмі потужного ВЧІ розряду є окремими складними задачами, які на сьогодні ще не мають розв'язку. Тому при моделюванні кінетики утворення оксидів азоту у плазмі ВЧІ плазмотрону і гартувальній зоні системи було вперше використано інший підхід застосування коду ZDPlasKin для обрахунку кінетики електронно молекулярних процесів, фізичною основою якого є припущення про рівноважність плазми потужного ВЧІ розряду атмосферного тиску [18, 25]. Виходячи з цього в якості ФРЕЕ був взятий розподіл Максвелла $f(E)$. Відповідно для кожного електронно молекулярного процесу з 123 процесів була використана наступна апроксимація по визначенню константи швидкості процесу k :

$$k = \int \sigma(E)v_e(E)f(E)dE, \quad (4.1)$$

де ФРЕЕ є Максвеллівською:

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} e^{\frac{-E}{kT}}. \quad (4.2)$$

Відповідно швидкість кожного електронно молекулярного процесу:



можна розрахувати з балансного рівняння:

$$d[B]/dt = k[e][A]. \quad (4.4)$$

За отриманими залежностями констант швидкостей реакцій від температури визначалися значення констант швидкостей за низки фіксованих температур (близьких до використовуваного експерименту). Для досягнення необхідного рівня точності отриманий набір точок апроксимувався за допомогою полінома 4-го ступеня, який використовувався для обчислення швидкостей електронно-молекулярних реакцій. Оскільки виклик функцій модуля BOLSIG+ досить ресурсномісткий, з'явилася можливість використовувати обчислювальну сітку з більш дрібним кроком для досягнення результату за прийнятний час.

Наступним етапом було створення моделі системи з градієнтами температури як за часом, так і за координатами, оскільки ZDPlasKin такої можливості не має.

Для відстеження еволюції концентрації компонентів у часі використовувалися такі припущення:

- відсутність турбулентних завихрень, що призводять до руху газу у зворотний бік (до вхідної секції плазмотрона);
- швидкість газу вздовж осі плазмотрону перевищує швидкість газу у радіальному напрямку.

Такі припущення дозволяють застосовувати закон неперервності потоку газу. За відомими геометричними розмірами реакційної камери, початкової швидкості потоку газу та просторового розподілу температури можна визначити поздовжню швидкість потоку на кожному з радіусів усередині реакційної камери – плазмотрону. А за швидкістю потоку в кожній точці, можна побудувати залежність температури від часу для відповідної циліндричної поверхні.

4.1 Розрахункова модель ВЧІ плазмотрону

Необхідний для симуляції просторовий профіль розподілу температури в реакційній камері було взято з моделі плазмотрона, описаної в роботі Дресвіна та

Іванова [31]. Розрахунок плазмових процесів, у роботі [31], проводився для ВЧІ плазмотрона з внутрішнім діаметром 58 мм, робочою частотою 5,28 МГц, потужністю плазми 30 кВт, витратою плазмоутворюючого повітря 60 л/хв. На рис. 4.1 представлено результат моделювання – розподіл температури та функції витрати газу у ВЧІ плазмотроні.

Вихідний хімічний склад плазмоутворюючого повітря за об'ємними частками: був такий: N_2 – 79%, O_2 – 21%, H_2O – 0%, CO_2 – 0%. Початкова температура – 300 К при атмосферному тиску повітря.

Для побудови обчислювальної сітки використали наступний підхід. З моделі температурного профілю Дресвіна та Іванова [31] було обрано поздовжні циліндричні шари потоку з кроком 5 мм по радіусу плазмотрона (див. червоні лінії на рис. 4.2). Температури в точках перетину циліндричного шару з відповідною ізотермою було визначено як вузол інтерполяції. Значення температури у циліндричному шарі потоку між вузлами інтерполяції обчислювалися на основі лінійної інтерполяції між вузлами.

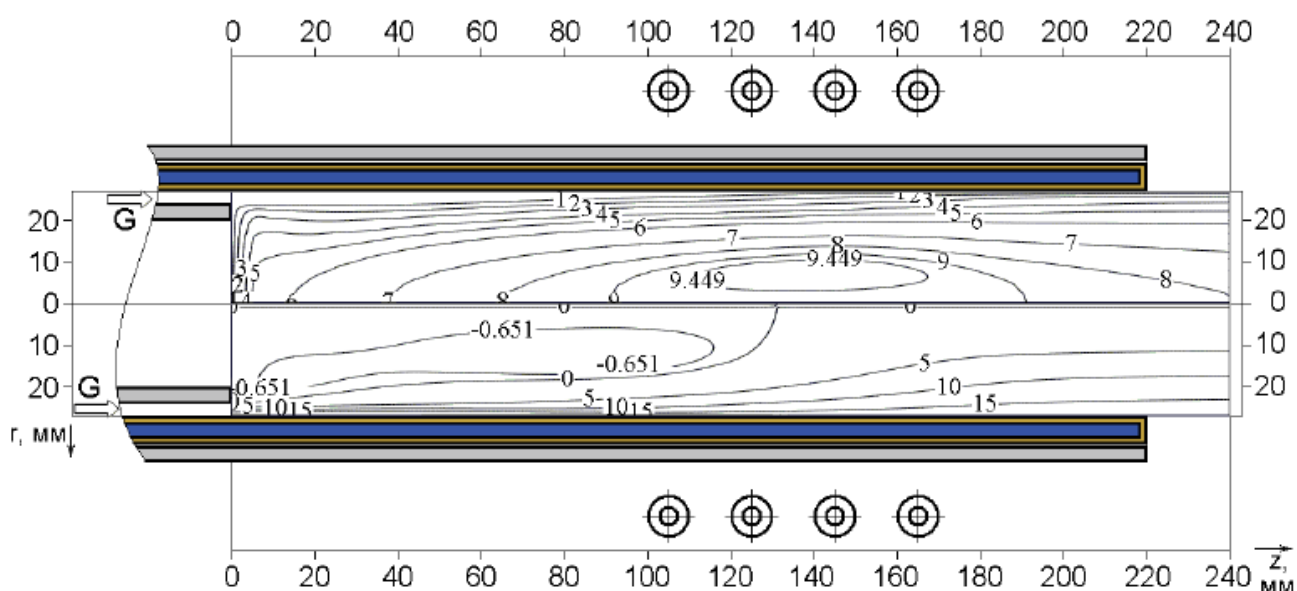


Рис. 4.1 – Розподіл температури (10^3 К, у верхній частині плазмотрона) та функції витрати газу (10^{-5} кг/с, у нижній частині) у ВЧІ плазмотроні [31]

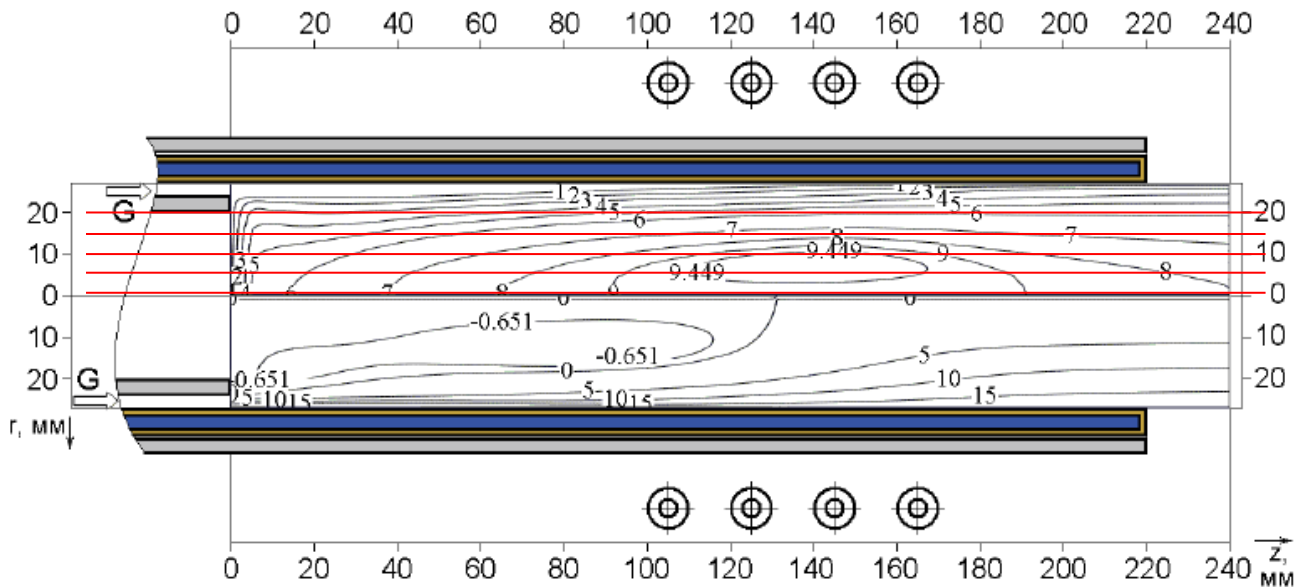


Рис. 4.2 – Розподіл температури (10^3 К, у верхній частині плазмотрона) та функції витрати газу (10^{-5} кг/с, у нижній частині) у ВЧІ плазмотроні із вибраними поздовжніми циліндричними шарами потоку (червоні лінії) для побудови розрахункової сітки

Початкову швидкість потоку повітря на вході реакційної камери плазмотрону при температурі 300 К обчисляли з рівняння:

$$v_{300\text{K}} = \frac{V}{\pi \cdot r^2 \cdot t} = 0,5 \text{ м/с}, \quad (4.5)$$

де V – витрата повітря 60 л/хв, r – радіус плазмотрона 25 мм.

Для визначення залежності швидкості газу в циліндричному шарі потоку від температури всередині плазмотрона скористались законом безперервності потоку, згідно якого при нагріванні газу збільшується його об'єм (щільність знижується), а значить, повинна збільшуватися і швидкість. У зв'язку з тим, що швидкість пропорційна об'єму, а об'єм пропорційний температурі (при постійному тиску), залежність швидкості від температури можна визначити таким чином:

$$v = v_{300\text{K}} \cdot \frac{T}{300}. \quad (4.6)$$

Вузли розрахункової сітки визначалися як точки перетину ізотерм з поверхнями циліндричних шарів потоку (червоні лінії на рис. 4.2). Якщо між точками-вузлами розрахункової сітки вздовж допоміжних ліній виконується лінійний закон зміни швидкості потоку повітря, то отримуємо систему рівнянь для рівноприскореного руху:

$$\begin{cases} a_i \cong \frac{v_{i+1}^2 - v_i^2}{2 \cdot (x_{i+1} - x_i)} \\ x_{i+1} = x_i + v_i \cdot t + \frac{a_i \cdot t^2}{2} \end{cases} \quad (4.7)$$

Вирішуючи систему рівняння 4.7 щодо t визначали час переходу між вузлами розрахункової сітки. Температури між вузлами сітки також визначаються лінійним законом. По осі вздовж плазмотрону (відстань від вхідного перетину плазмотрону z) розрахункова сітка була обрана з кроком 1 мм, що відповідало 240 розрахунковим вузлам. Приклад такої збудованої залежності для циліндричного шару потоку радіуса $R = 20$ мм представлений на рис. 4.3.

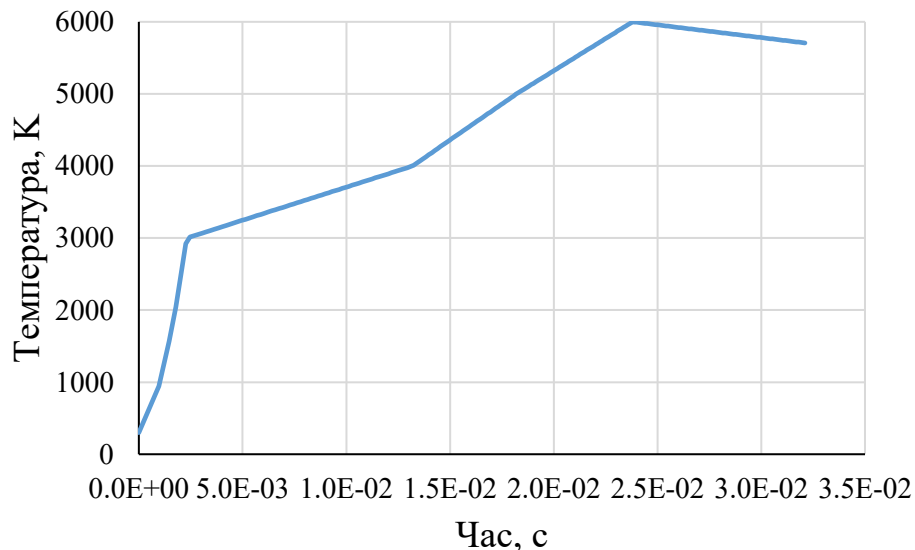


Рис. 4.3 – Залежність температури від часу при русі в циліндричному шарі радіуса $R = 20$ мм газового потоку у ВЧІ плазмотроні

При зміні радіуса R змінюється і температурний профіль, що також призводить до зміни розподілу швидкостей. Тому для зручності порівняння результатів

модельовання будували графіки залежності переміщення плазми в циліндричних шарах потоку у плазмотроні від часу при різних радіусах шарів (рис. 4.4).

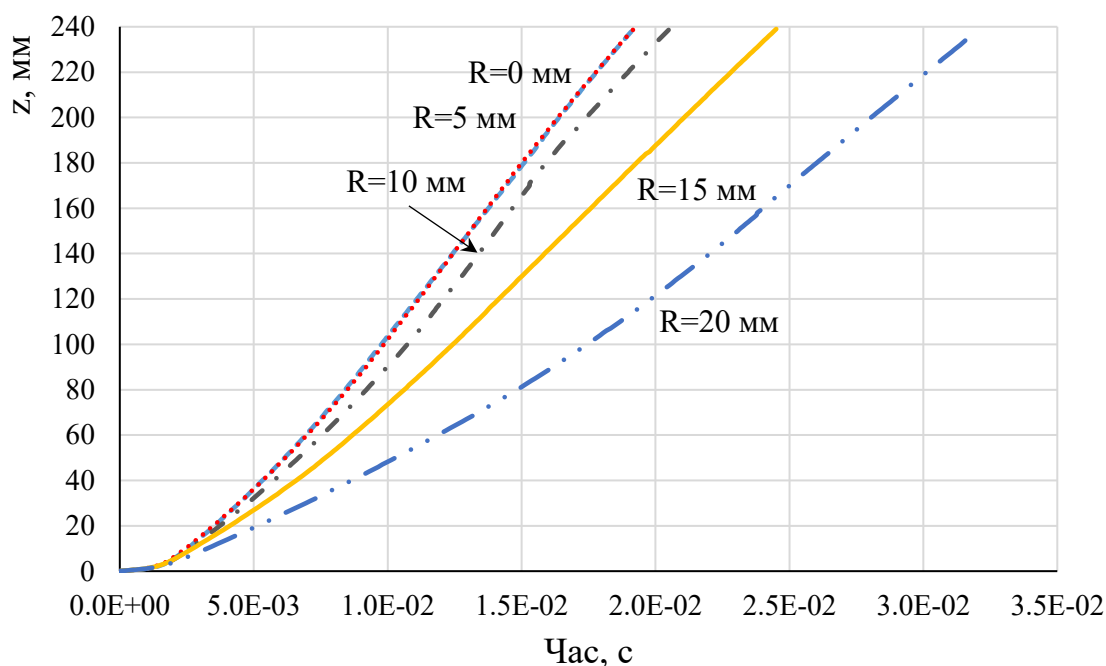


Рис. 4.4 – Залежності переміщення плазми в циліндричних шарах потоку у ВЧІ плазмотроні від часу при радіусах шарів $R = 0, 5, 10, 15$ та 20 мм.

Для оцінки кроку моделювання за часом слід враховувати характерний час протікання різних процесів у системі. Температура і швидкість при такій розрахунковій сітці змінюється відносно повільно (упродовж мілісекунд), характерний час хімічних та електронно-молекулярних реакцій, що призводять до помітної зміни концентрації – порядку мікросекунд, тому крок обраний 10^{-8} с є оптимальним.

Для визначення концентрації електронів залежно від температури було використано рівняння Саха, у якому для спрощення розгляду було виключено кисень.

$$\frac{n_e^2}{n - n_i} = \frac{2}{\Lambda^3} \cdot \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}, \quad (4.8)$$

із умов $g_1 = g_0$ маємо

$$n_e^2 = (n - n_i) \cdot \frac{2}{\Lambda^3} \cdot e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}, \quad (4.9)$$

де Λ – довжина хвилі Де Бройля

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot m_e k}} \cdot \sqrt{\frac{1}{T}} = 7.45 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{\frac{1}{T}}. \quad (4.10)$$

Енергія іонізації азоту дорівнює $15,6 \text{ eV} \approx 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$.

У результаті отримуємо

$$n_e^2 = (n - n_i) \cdot 4.82 \cdot 10^{21} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-180869}{T}} \rightarrow n_e = \sqrt{(n - n_i) \cdot 4.82 \cdot 10^{21} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-180869}{T}}}. \quad (4.11)$$

З урахуванням наведених припущень було створено базу констант швидкостей електронно-молекулярних реакцій при Максвеллівській ФРЕЕ в плазмі суміші N_2/O_2 . Ця база констант швидкостей електронно-молекулярних реакцій разом з базою даних КНУ [45] щодо всіх відомих констант швидкостей плазмохімічних процесів за участі важких частинок в плазмі суміші N_2/O_2 (670 процесів) в подальшому і використовувалась кодом ZDPlasKin при вивченні кінетики утворення оксидів азоту у ВЧІ плазмотроні та гартувальній зоні експериментальної системи.

Перший варіант розрахунку не враховував залежність констант швидкостей хімічних процесів за участю коливально-збуджених молекул від їх енергії збудження. Другий варіант розрахунку проводили з урахуванням констант швидкостей 144 процесів за участю коливально-збуджених N_2 та O_2 [51, 52]:

$$k_R(E_v) = k_0 \exp \left[\left(-\frac{E_a - \alpha E_v}{T_0} \right) \theta(E_a - \alpha E_v) \right], \quad (4.12)$$

де E_v – енергія збудження коливального рівня з квантовим числом v , k_0 – передекспоненціальний множник константи швидкості процесу за участі коливально не збудженої молекули, E_a – енергія активації процесу за участі коливально не збудженої молекули, α – коефіцієнт, який залежить від характеру хімічного процесу (табл. 4.1), T_0 – кінетична температура плазми, $\theta(E_a - \alpha E_v)$ - функція Хевісайда.

Таблиця 4.1

Значення коефіцієнта α

Тип хімічного процесу	Можливі значення	Значення при моделюванні
Ендотермічний	0,9 – 1,0	0,8
Екзотермічний	0,2 – 0,4	0,2
Термонейтральний	0,3 – 0,6	0,3

4.2 Результати моделювання кінетики утворення NO без врахування залежності констант швидкостей хімічних процесів від енергії коливального збудження молекул кисню та азоту

4.2.1 Об'ємні частки основних нейтральних компонентів плазми уздовж циліндричних шарів плазмового потоку

Для аналізу отриманих результатів моделювання з врахування 57 компонент були відібрані компоненти з максимальною об'ємною часткою, що перевищує 1% об'ємної дольової концентрації.

Об'ємні частки основних нейтральних компонентів плазми на осі потоку і вздовж циліндричних шарів потоку у ВЧІ плазмотроні наведено на рис. 4.6 – 4.10. Для зручності аналізу на цих рисунках коливально-збуджені молекули кисню та азоту представлені лише молекулами збудженими на 1-ий рівень. Дані для молекул N_2 і O_2 , що збуджені на більш високі коливальні рівні буде представлено на рисунках нижче.

На рисунках 4.5 – 4.10 можна спостерігати процес появи оксиду азоту. Слід зазначити, що з усіх оксидів азоту, тільки оксид азоту NO присутній у високій (більше 1%) концентрації інші, такі як: NO_2 , NO_3 , N_2O хоча і є, але їх концентрація не досягає і сотих часток відсотка, і тому в подальшому розгляді не беруть участі.

Поява NO у плазмовому потоці характеризується стрімким зростанням його концентрації на ділянці від $z = 0$ мм до $z = 7$ мм. Для осьового шару $R = 0$ мм і циліндричних шарів потоку, $R = 5$ мм, 10 мм та 15 мм таке зростання спостерігається до максимально зафіксованих значень близько 1,5%. Потім слідує зниження концентрації оксиду азоту до нульових значень для осьового і циліндричних шарів потоку $R = 0$ мм, 5 мм та 10 мм. На ділянці приблизно від 80 до 190 мм зберігається мінімальна концентрація NO, потім до 240 мм спостерігається повільне зростання. Концентрація уздовж шару потоку $R = 15$ мм знижується до 0,4% і на ділянці від $z = 119$ мм до $z = 190$ мм зберігає своє значення незмінним. Для шару потоку $R = 20$ мм характерна інша поведінка, де після стрімкого зростання на ділянці $z = 9$ мм до 0,94% спостерігається спочатку підйом до максимальної величини 1,5 % на $z = 81$ мм, а потім спад до 0,86 % на $z = 162$ мм і наступне плавне зростання до 1% вже до вихідного фланця плазмотрону.

З порівняння абсолютних значень концентрацій NO в циліндричних шарах різних радіусів плазмового потоку в реакційній зоні ВЧІ розряду впливає, що найбільш сприятливі умови їх синтезу реалізуються в пристінковій частині плазмового потоку, де на початку швидкість підвищення температури є відносно високою з подальшим повільним зниженням.

Максимальна температура у шарі потоку радіусом 20 мм не перевищує 6000 К (рис. 4.3). На ділянці з температурою ~ 6000 К спостерігається відносний мінімум концентрації NO для цього циліндричного шару потоку. Концентрація оксиду азоту в інших циліндричних шарах потоку також знижується зі збільшенням температури до максимального значення температури в шарі, і поступово зростає з моменту зниження температури при наближенні до вихідного перерізу плазмотрону (рис. 4.5).

З врахуванням залежності, представлені на рис. 4.4, отримаємо, що з моменту появи NO до досягнення мінімальної концентрації NO на осі потоку та у циліндричних шарах потоку радіусом 5 мм, 10 мм, 15 мм та 20 мм минає $0,59 \cdot 10^{-2}$ с, $0,73 \cdot 10^{-2}$ с, $1,17 \cdot 10^{-2}$ с та $2,15 \cdot 10^{-2}$ с відповідно. Таким чином, залишкова об'ємна концентрація NO вища при наближенні до стінок плазмотрону (рис. 4.5), а з урахуванням залежностей на рис. 4.3 і рис. 4.4 можна зробити висновок, що

збільшення часу перебування плазми у температурному діапазоні від 3000 К до 5000 К має позитивний ефект для утворення оксиду азоту.

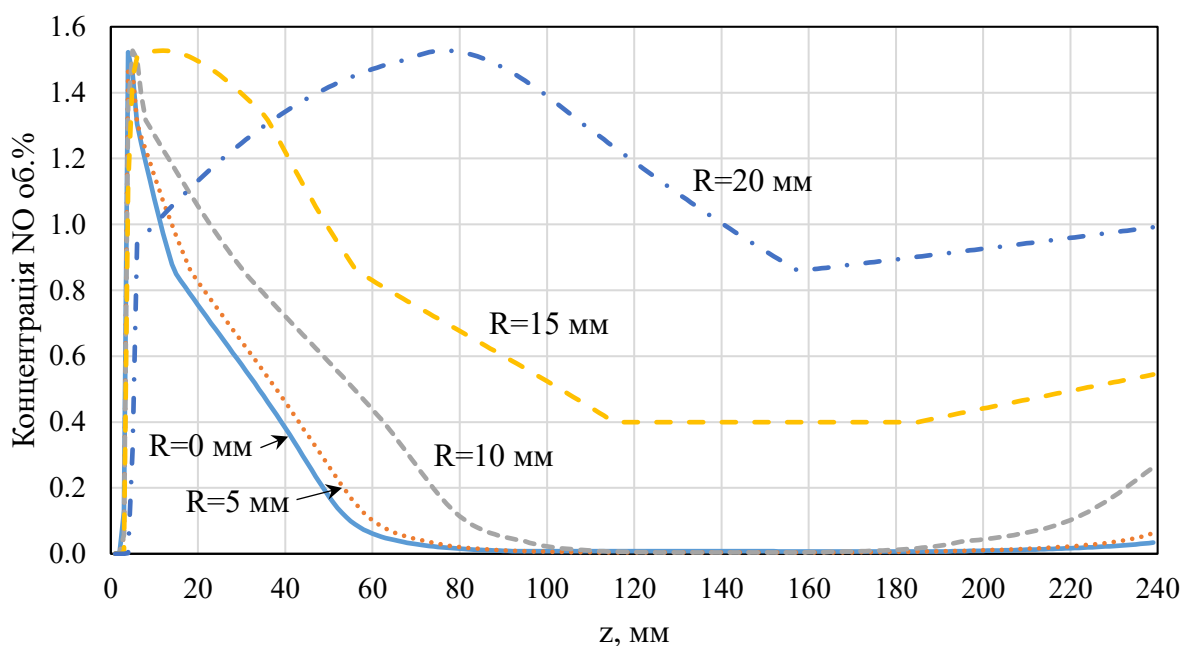


Рис. 4.5 – Об'ємна частка NO в плазмі ВЧІ розряду на осі плазмового потоку та у циліндричних шарах потоку різних радіусів 5, 10, 15, 20 мм

Згідно представлених на рис. 4.5 – 4.9 даних, характер просторового розподілу об'ємних часток нейтральних компонентів плазми на осі і вздовж циліндричних шарів потоку у ВЧІ плазмотроні є складним та немонотонним.

Від моменту перетину газівим потоком вхідного перетину плазмотрона до моменту появи оксиду азоту відбувається перехід молекулярного азоту N_2 та кисню O_2 у коливально-збуджений стан $N_2(V1)$ та $O_2(V1)$ відповідно (рис. 4.7). Для просторових залежностей об'ємних часток $N_2(V1)$, $O_2(V1)$ та NO, характерним є досягнення максимальних значень на малих відстанях від вхідного перетину плазмотрону z . Дистанції z максимуму $O_2(V1)$ відповідає початок розподілу NO, а дистанції z для максимумів $N_2(V1)$ та NO рівні. Процес появи оксиду азоту NO супроводжується його швидким зростанням на короткому проміжку дистанції вздовж плазмотрону та початковим швидким зростанням концентрації атомарного кисню з подальшим збереженням досягнутого рівня концентрації. Процес утворення NO,

супроводжується також зростанням вмісту атомарного азоту, проте у помітно нижчій концентрації, ніж O. Концентрація N досягає максимального рівня у момент зниження концентрації оксиду азоту майже до мінімального значення.

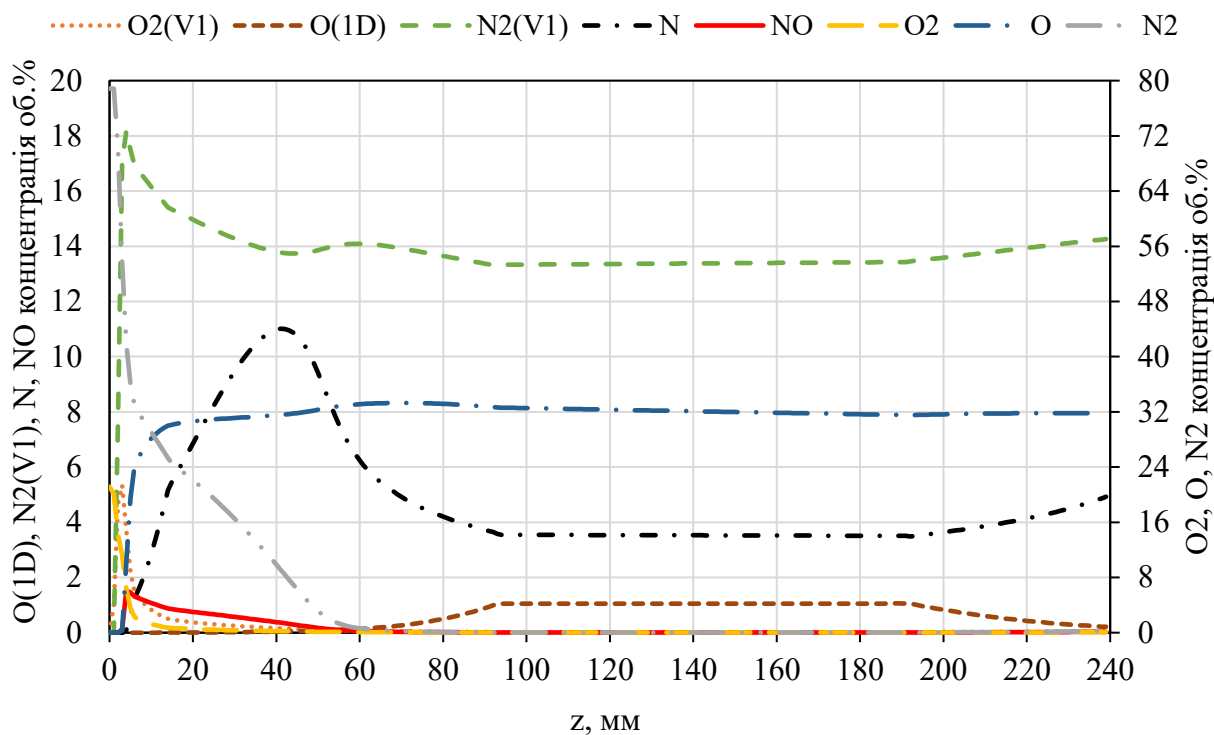


Рис. 4.6 - Об'ємна частка основних компонентів на осі потоку плазми (R = 0 мм)

Згідно представлених на рис. 4.6 даних, на ділянці до 95мм вздовж плазмотрону концентрація O(1D) збільшується до 1,05% при зниженні концентрації NO, і навпаки, знижується при збільшенні концентрації оксиду азоту. На вказаній ділянці знижується також (до 3,5%) концентрація атомарного азоту, хоча на ділянці 197 мм цей показник залишається постійним, а на ділянці до 240 мм спостерігається його незначне підвищення (до 4,93%).

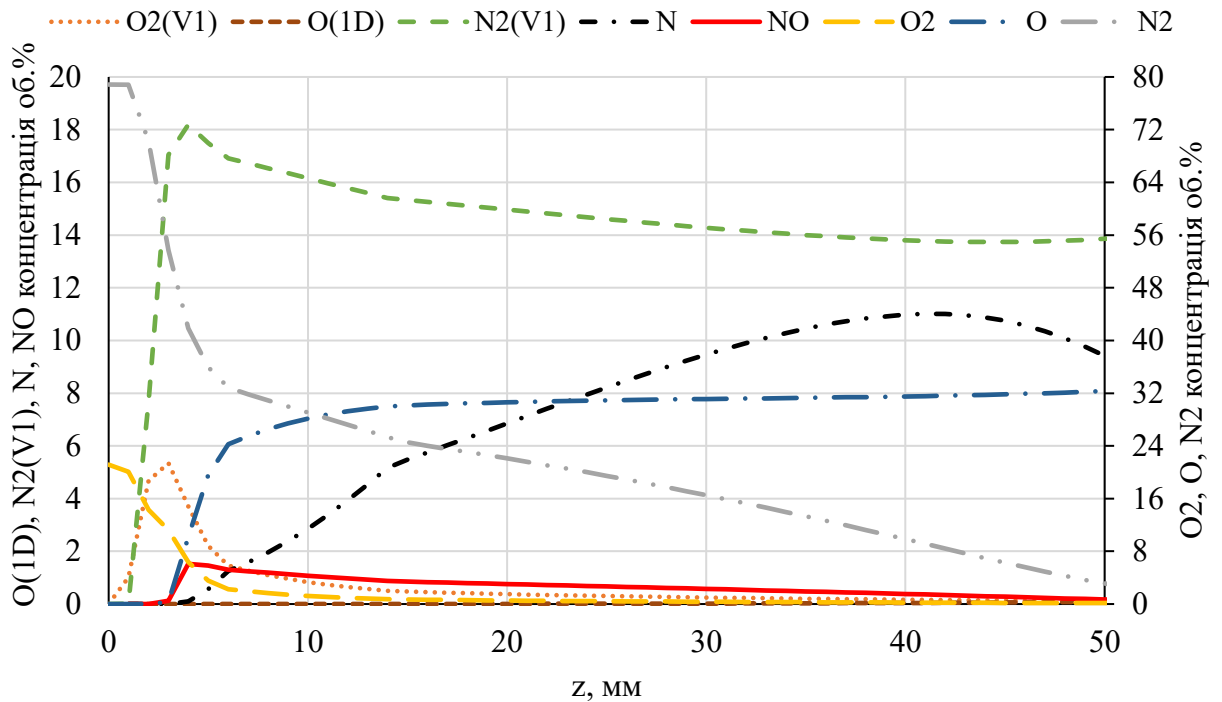


Рис. 4.7 – Об'ємна частка основних компонентів плазми уздовж осі плазмового потоку ($R = 0$ мм), на ділянці від $z = 0$ мм до $z = 50$ мм

Об'ємна частка атомарного кисню осі потоку на ділянці 67 мм уздовж осі плазмотрону досягає максимального значення (33,3%) і зберігається на цьому рівні на ділянці до вихідного зрізу плазмотрона (рис. 4.6, 4,7). У тому ж осьовому шарі потоку об'ємна частка атомарного азоту на ділянці 42 мм досягає максимального значення 11%, далі знижується до 3,6%, залишається постійною на ділянці від 95 мм до 200 мм, а починаючи з 200 мм до кінцевого края плазмотрону підвищується майже до 5%.

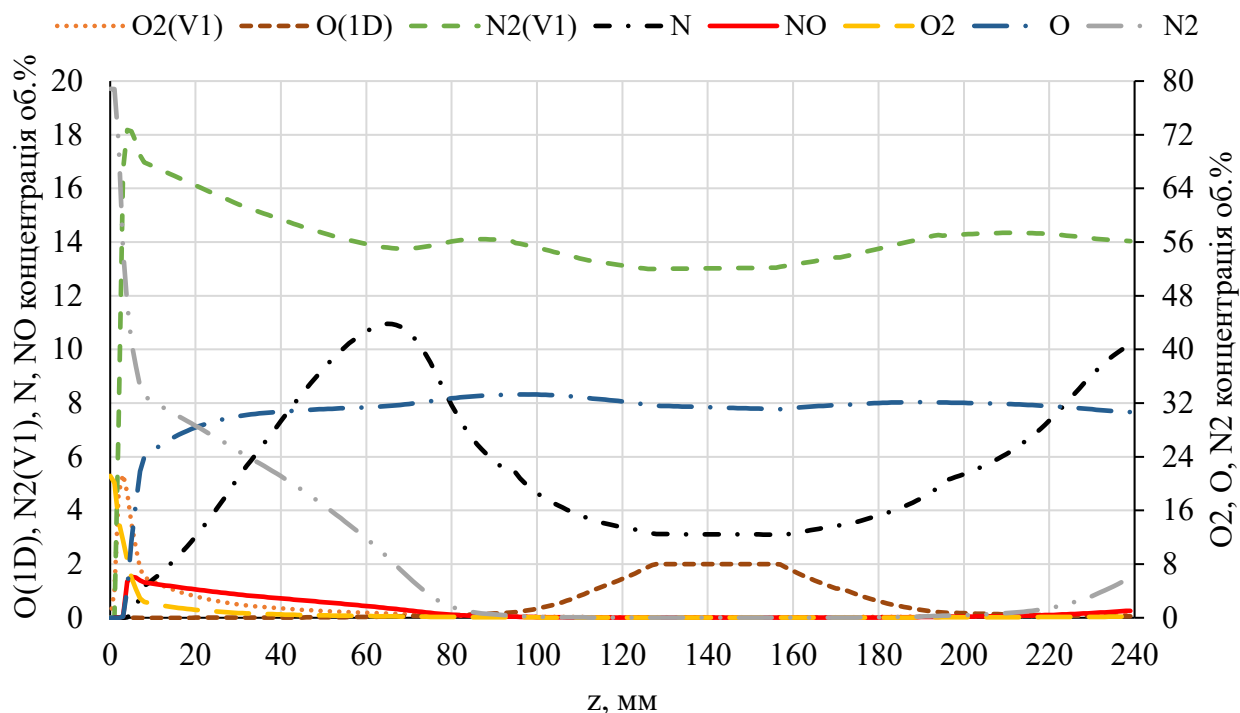


Рис. 4.8 – Об'ємна частка основних компонентів уздовж циліндричного шару потоку радіусу $R = 10$ мм

Характерним для приосьових шарів плазмового потоку (рис. 4.6, рис 4.8) в центральній області плазмотрону суттєва кореляція між $O(1D)(z)$, $NO(z)$ та $N(z)$. Так спостерігається поява і збільшення об'ємної частки першого збудженого стану кисню $O(1D)$ майже до 2,0% на ділянці до 130 мм при зниженні концентрації NO до нульових значень, і навпаки, зниження концентрації $O(1D)$ до нульових значень при збільшенні концентрації оксиду азоту. На ділянці до 130 мм вздовж плазмотрону можна спостерігати також і зниження концентрації атомарного азоту до 3,1%, на ділянці до 160 мм об'ємна частка N залишається постійною і з 160 мм до 240 мм спостерігається значне підвищення показника до 10,2%.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що характер зміни об'ємних часток азоту та першого збудженого стану кисню $O(1D)$ уздовж приосьової області плазмового потоку зумовлений розпадом молекул NO .

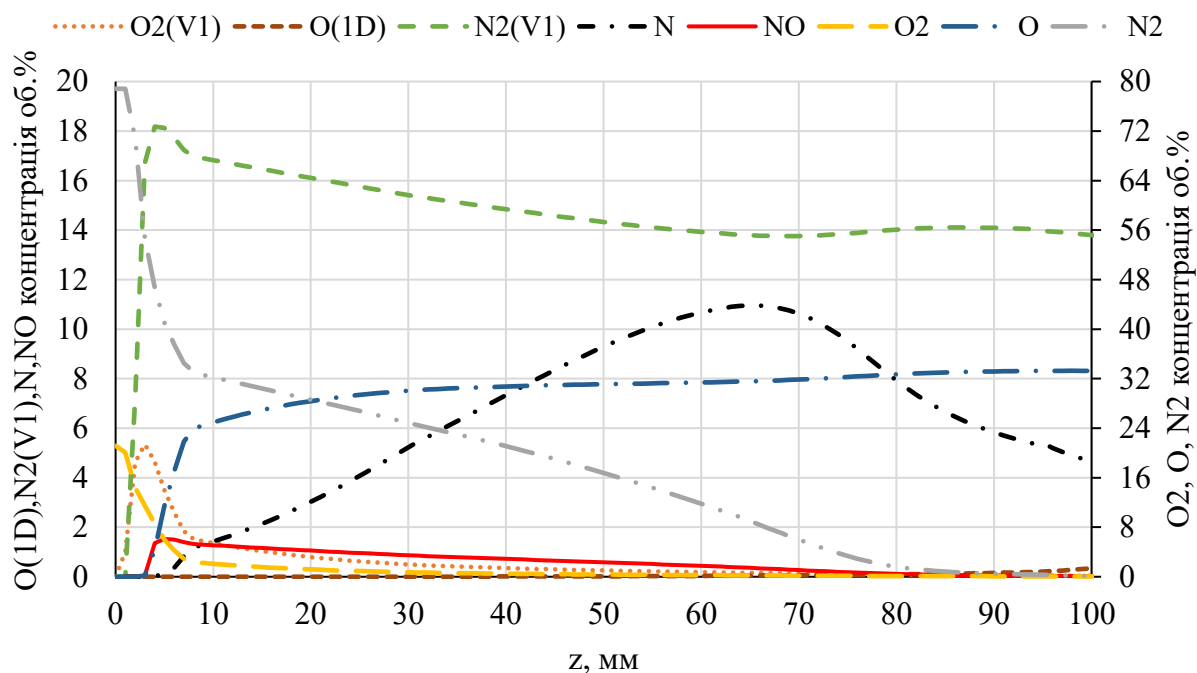


Рис. 4.9 – Об'ємна частка основних компонентів уздовж циліндричного шару потоку $R = 10$ мм, на ділянці від 0 мм до 100 мм плазмотрону

Результати дослідження вмісту основних нейтральних компонент плазми в пристінкових шарах плазмового потоку у ВЧІ розряді (рис. 4.10) показують, що до моменту появи оксиду азоту на початковій ділянці (≤ 7 мм) вздовж осі плазмотрону об'ємна частка молекулярного азоту знижується до 52%, кисню – до 10,5% та утворюються коливально-збуджені молекули азоту та кисню. Об'ємна частка коливально-збуджених молекул кисню досягає 5,1% на ділянці 7 мм уздовж циліндричного шару потоку радіусом 20 мм. На цій же ділянці спостерігається утворення коливально-збуджених молекул азоту, об'ємна частка становить 17,2% і досягає максимального рівня 18,2%, на дистанції 58 мм. Процес появи NO супроводжується швидким зростанням його концентрації на короткій ділянці вздовж плазмотрону та невеликим за швидкістю зростанням об'ємної частки атомарного кисню на ділянці до 160 мм з подальшим збереженням досягнутого рівня концентрації. Зростання об'ємної частки атомарного азоту у циліндричному шарі

радіусу $R = 20$ мм, на відміну від інших розглянутих циліндричних шарів потоку, починається на ділянці 60 мм і досягає максимального рівня 5,2% на ділянці 158 мм. Починаючи з 160 мм до 240 мм об'ємна доля N зменшується до 3,64%.

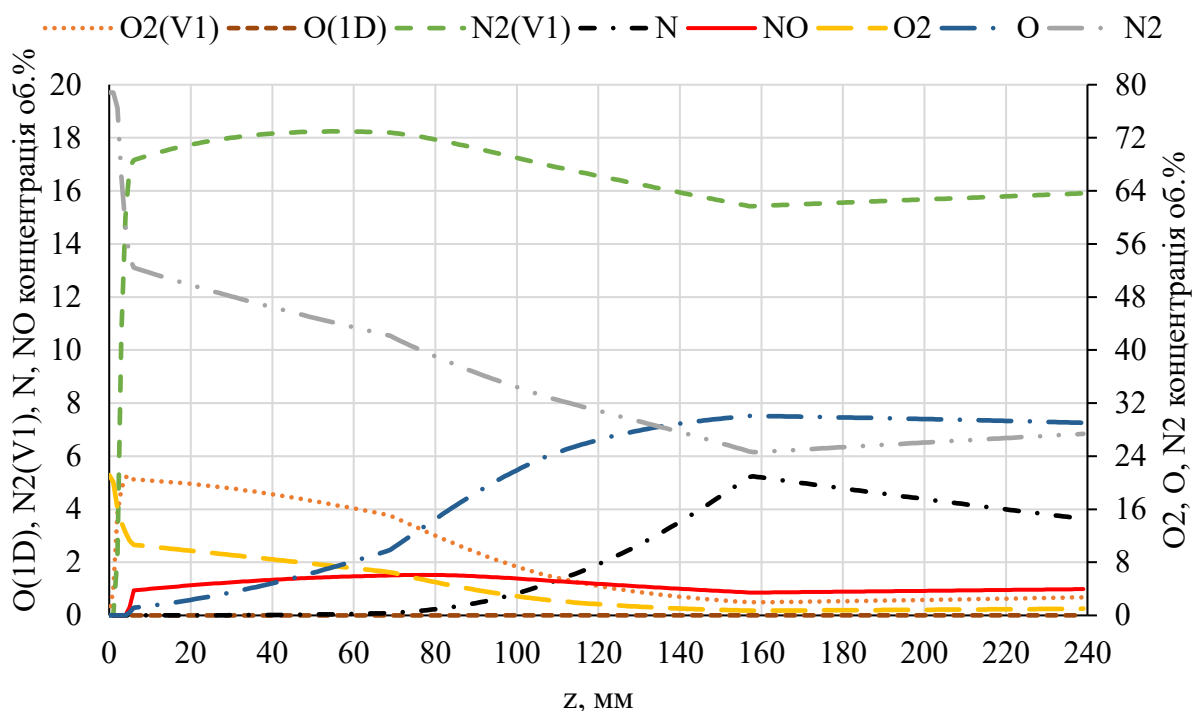
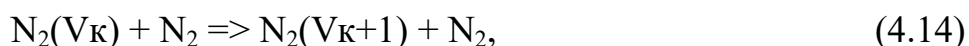


Рис. 4.10 – Об'ємна частка основних компонентів уздовж циліндричного шару потоку $R = 20$ мм

4.2.2 Реакції за участі коливально-збуджених молекул азоту та кисню

На рис. 4.11 – 4.13 та рис. 4.14 – 4.16 наведено залежності об'ємних часток коливально-збуджених молекул азоту та кисню відповідно від місця розташування у ВЧІ плазмотроні.

Моделювання показало, що найбільш швидкі реакції утворення коливально-збуджених рівнів молекули азоту мають швидкість $10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули азоту від 1 до 7.

Наступні реакції мають швидкість $10^{23} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1} - 10^{24} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули азоту від 1 до 8.

Найбільші об'ємні частки у складі нейтральної компоненти плазми припадають на молекули азоту в основному коливальному стані N_2 та молекули азоту у першому коливально-збудженому стані $N_2(V1)$ на початку реакційної зони ВЧІ розряду. Як можна побачити з рис. 4.11 об'ємна частка молекул азоту в основному коливальному стані N_2 уздовж осевого шару потоку плазми ($R = 0$ мм) у плазмотроні швидко знижується з 78,8% до 31% на ділянці від 0 мм до 8 мм та з меншою швидкістю від 31% до 2% на ділянці від 8 мм до 70 мм. У той же час, на зазначений ділянці плазмотрону утворюються молекули азоту у коливально-збудженому стані $N_2(V_k)$, з яких $N_2(V1)$ становить 16,9% на дистанції 6 мм (рис. 4.11), та 17,7% на дистанції 6 мм (рис. 4.12). Інші коливально-збуджені стани $N_2(V_k)$, (рис. 4.11 – 4.13) набувають менші значення об'ємної частки, їх рівень і розподіл уздовж плазмотрону залежить від радіусу циліндричного шару потоку. Суттєвою особливістю приосевої області плазмового потоку ($R \leq 10$ мм) є мала об'ємна частка молекул азоту в основному коливальному стані – як в центральній, так і вихідній області реакційної зони ВЧІ розряду.

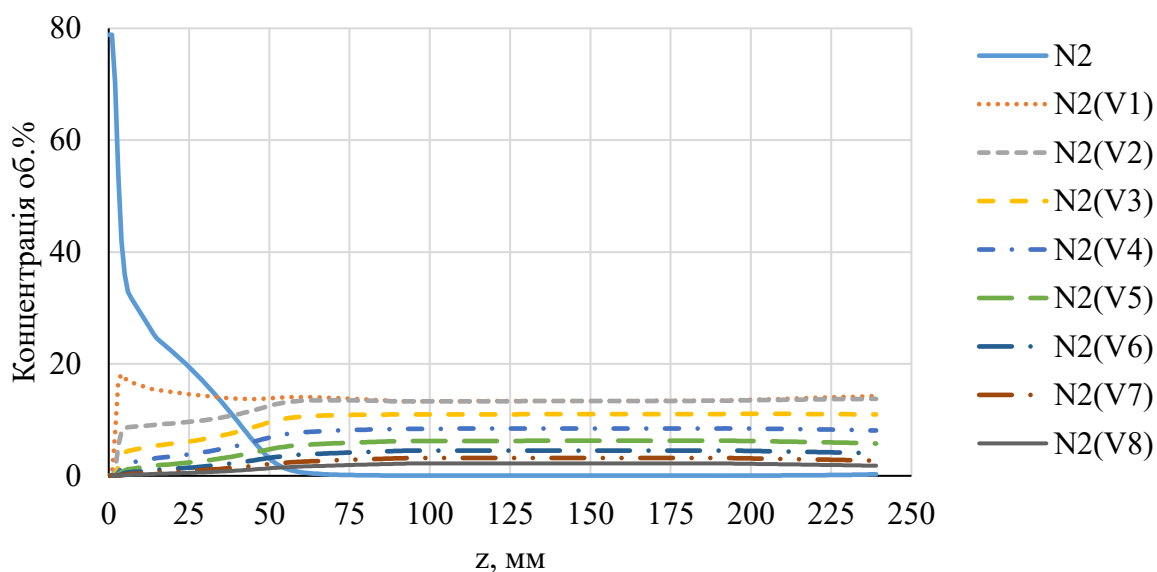


Рис. 4.11 – Об'ємна частка коливально-збуджених рівнів N_2 уздовж $R = 0$ мм

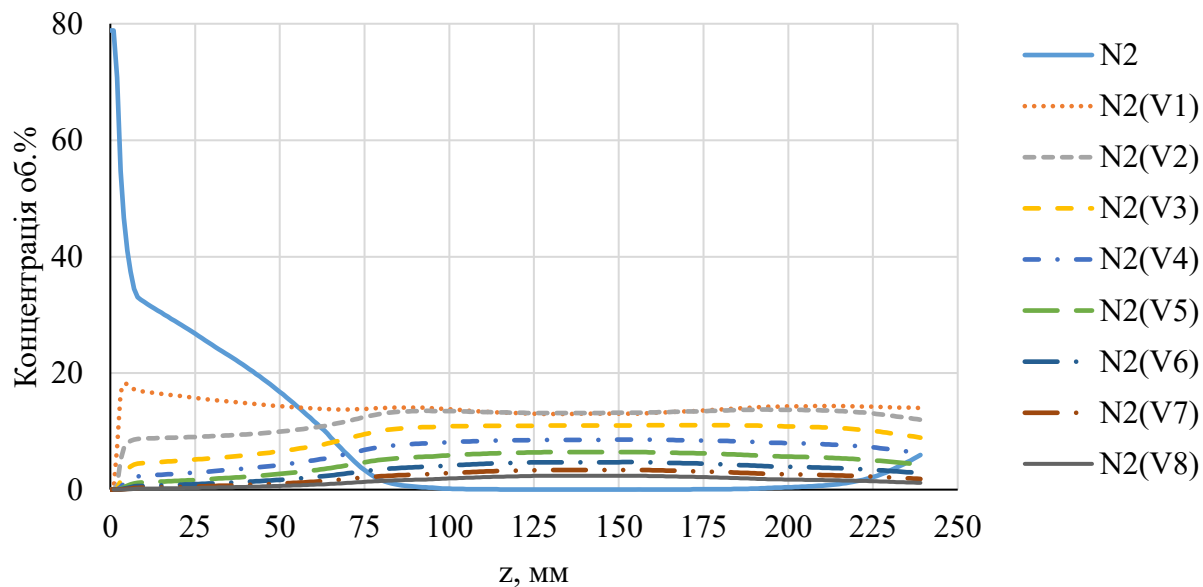


Рис. 4.12 – Об'ємна частка коливально-збуджених рівнів N_2 уздовж $R = 10$ мм

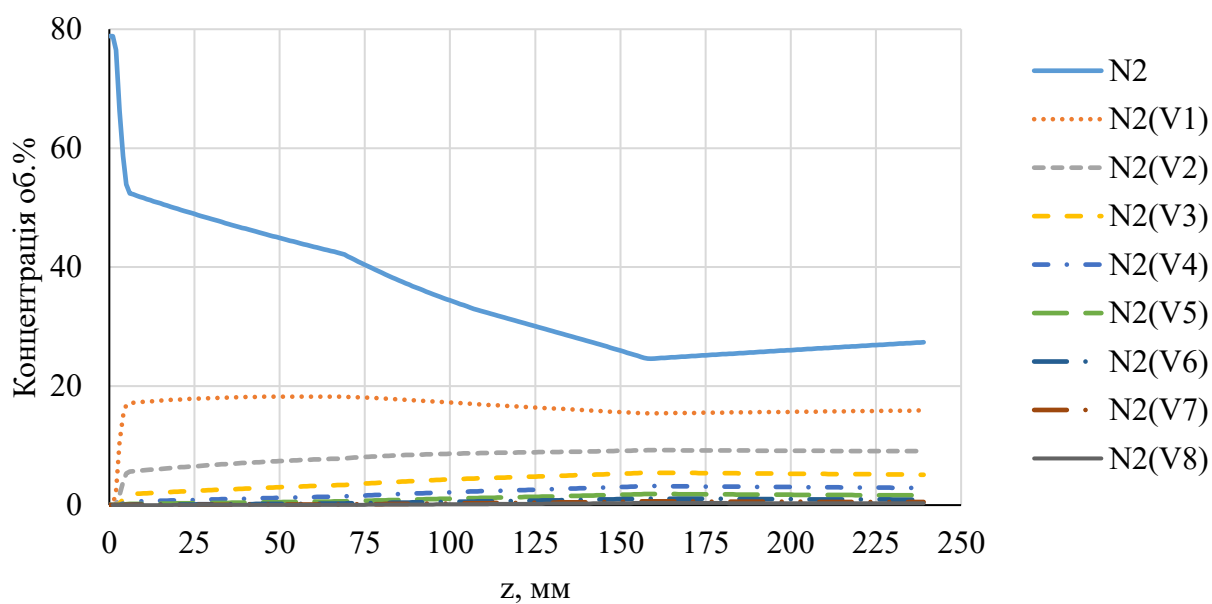
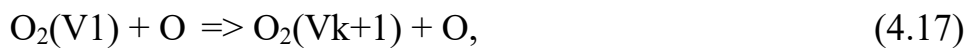


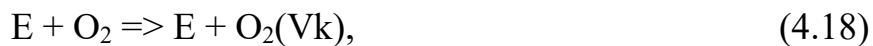
Рис. 4.13 – Об'ємна частка коливально-збуджених рівнів N_2 уздовж $R = 20$ мм

Найбільш швидкі реакції утворення коливально-збуджених рівнів молекули кисню мають швидкість $10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули кисню від 1 до 3.

Наступні реакції мають швидкість $10^{20} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1} - 10^{22} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули кисню від 1 до 4.

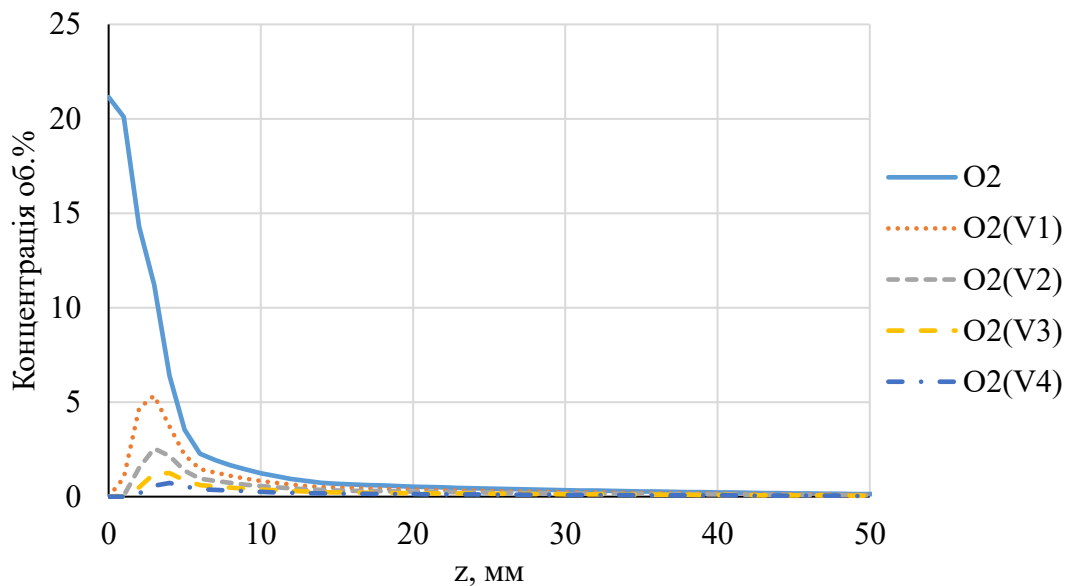


Рис. 4.14 – Об'ємна частка коливально-збуджених рівнів O_2 уздовж $R = 0$ мм

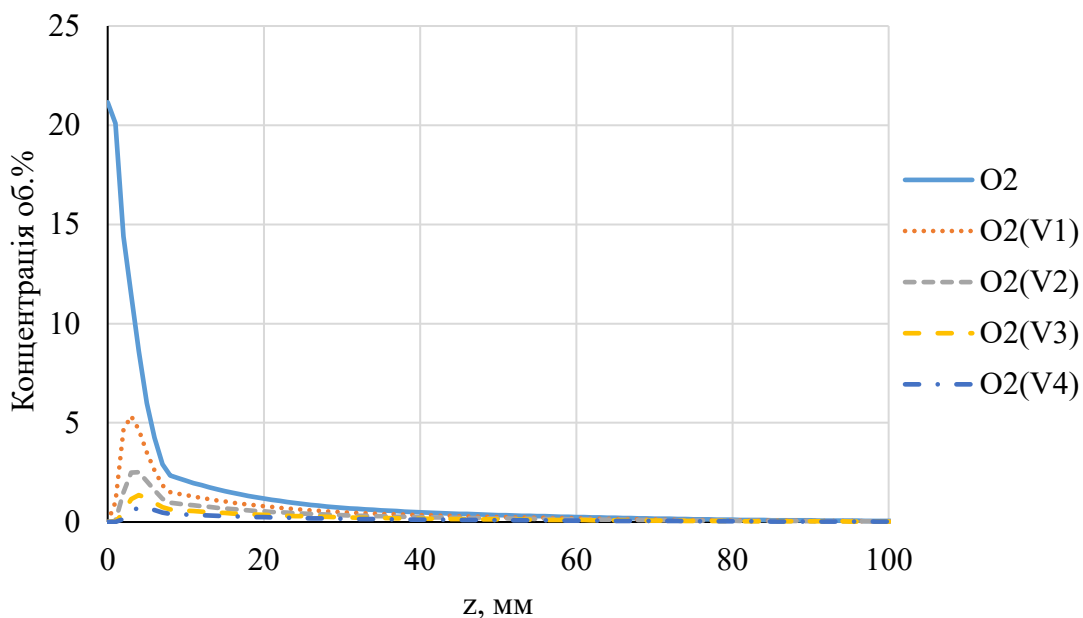


Рис. 4.15 – Об'ємна частка коливально-збуджених рівнів O_2 уздовж $R = 10$ мм

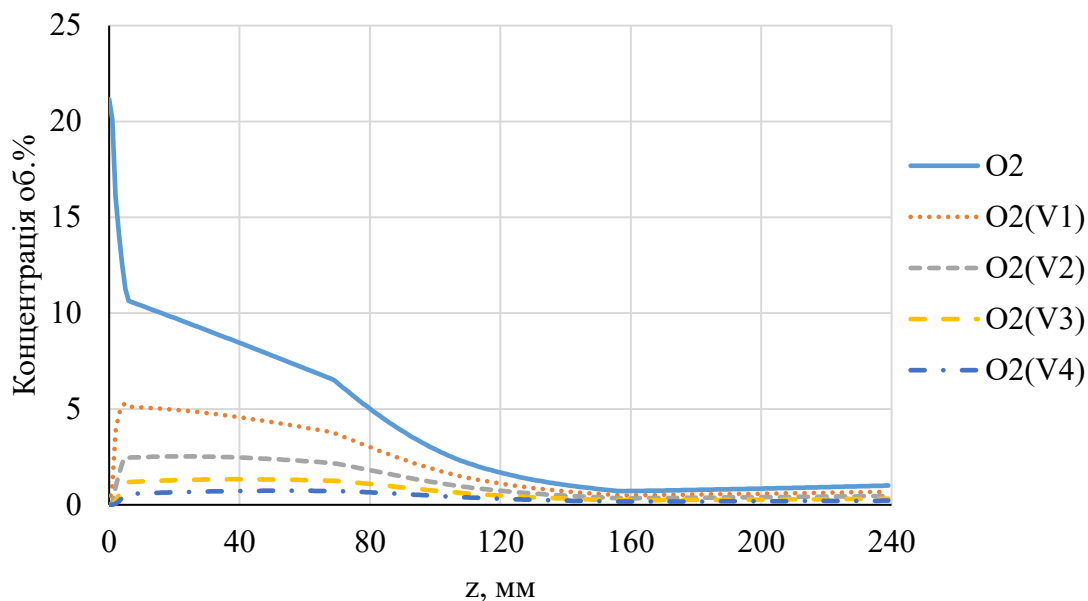
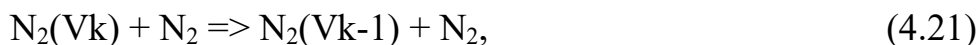
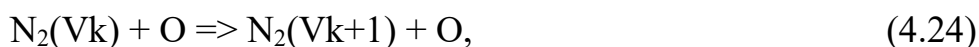
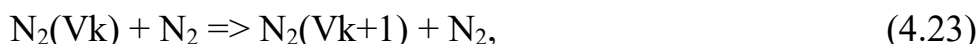


Рис. 4.16 – Об'ємна частка коливально-збуджених рівнів O₂ уздовж R = 20 мм

Типові реакції за участю коливально-збуджених молекул азоту:

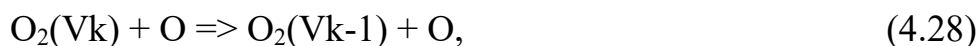
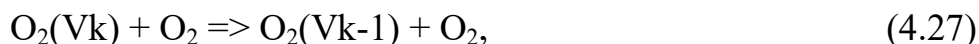


де k – номер коливально-збудженого рівня молекули азоту від 2 до 8.

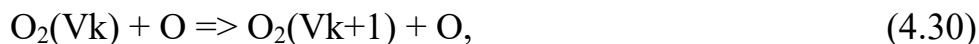
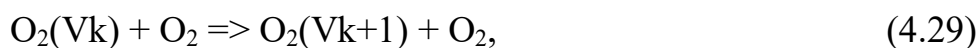


де k – номер коливально-збудженого рівня молекули азоту від 1 до 7.

Типові реакції за участю коливально-збуджених молекул кисню:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули кисню від 2 до 4.



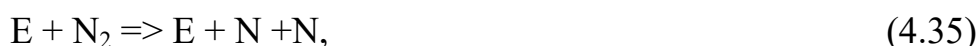
де k – номер коливально-збудженого рівня молекули кисню від 1 до 3.

Реакції 4.19, 4.21, 4.23, 4.25, 4.27, 4.29 протікають зі швидкістю $10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$, у реакцій 4.20, 4.22, 4.24, 4.26, 4.28, 4.30 швидкість складає $10^{24} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$. Зазначені рівні швидкостей реакцій є максимальними у результаті даного моделювання.

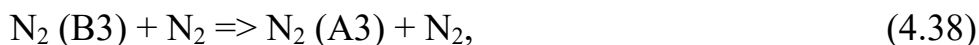
4.2.3 Реакції зародження ланцюга утворення оксиду азоту

Для визначення основних реакцій зародження ланцюга було відібрано реакції, які починалися з максимальними швидкостями уздовж шару потоку $R = 0$ мм. Умовно їх можна поділити на три групи:

Група 1 – реакції зі швидкостями від 10^{17} до $10^{23} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



Група 2 – реакції зі швидкостями $10^{24} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



Група 3 – реакції зі швидкістю $10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



На рис. 4.17 – 4.20 наведено залежності швидкостей реакцій зародження і продовження ланцюга утворення оксиду азоту від місця розташування у ВЧІ плазмотроні уздовж циліндричного шару потоку $R = 0$ мм.

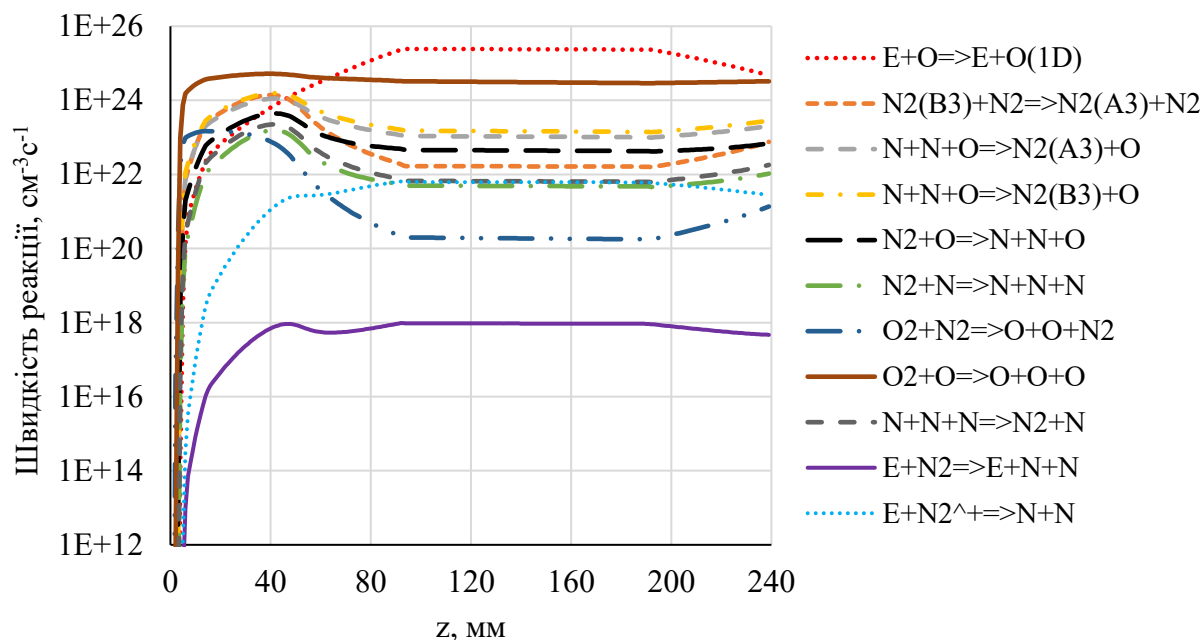


Рис. 4.17 – Швидкість реакцій зародження і продовження ланцюга утворення NO у приосьовому шару потоку $R = 0$ мм

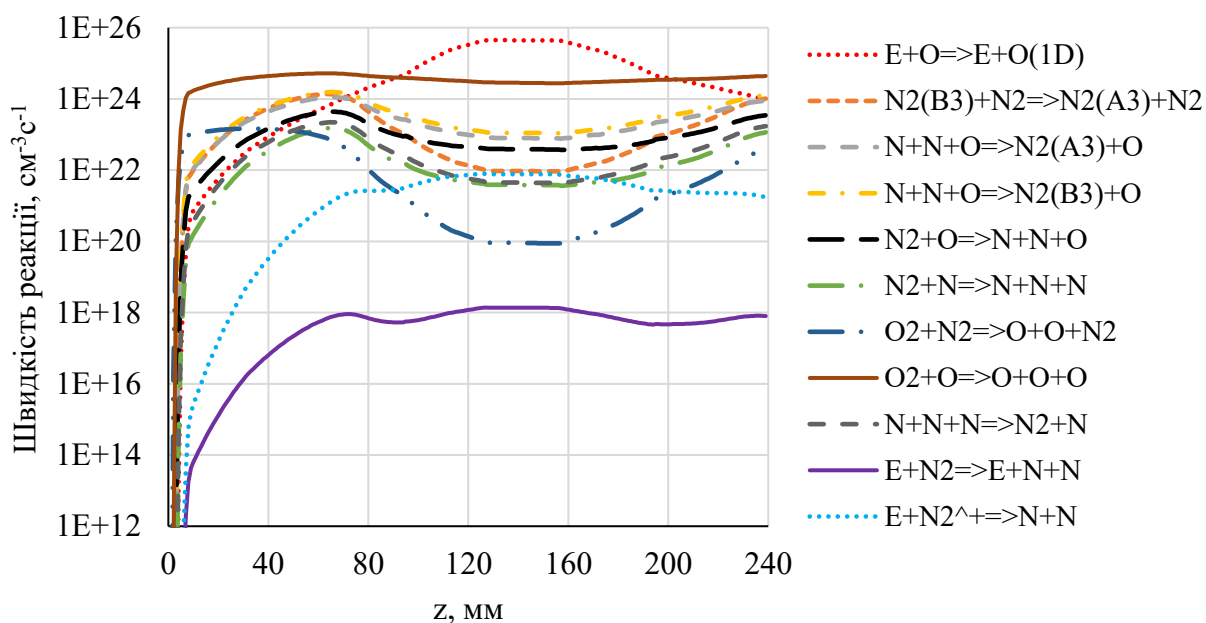


Рис. 4.18 – Швидкість реакцій зародження і продовження ланцюга утворення NO уздовж циліндричного шару потоку $R = 10$ мм

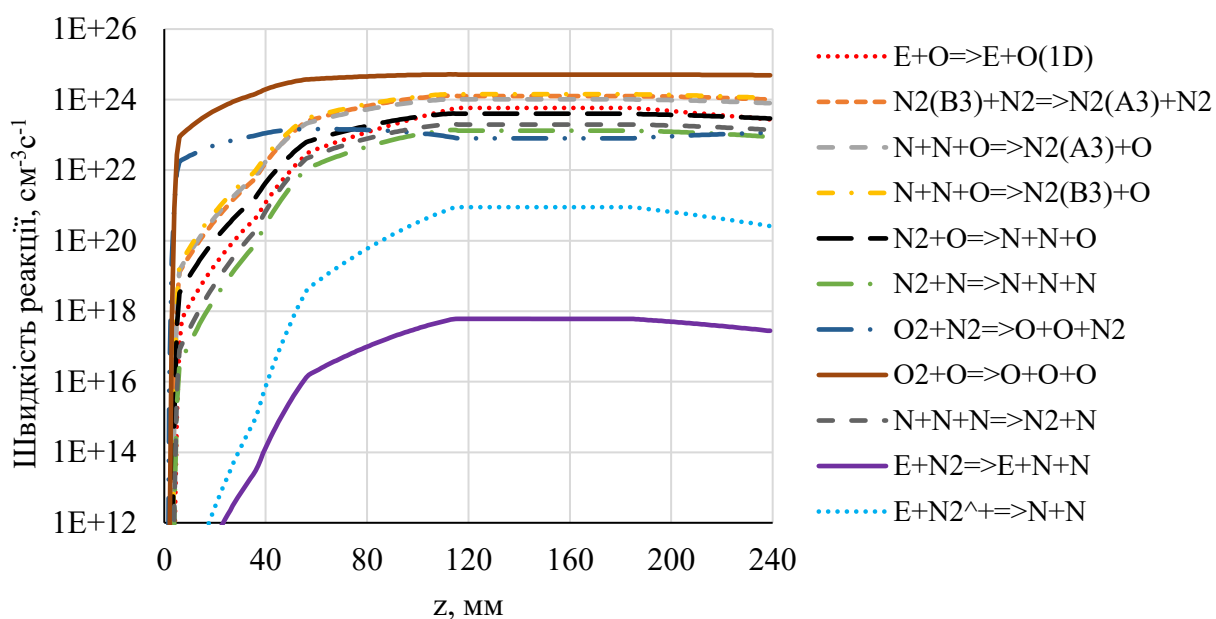


Рис. 4.19 – Швидкість реакцій зародження і продовження ланцюга утворення NO уздовж циліндричного шару потоку $R = 15$ мм

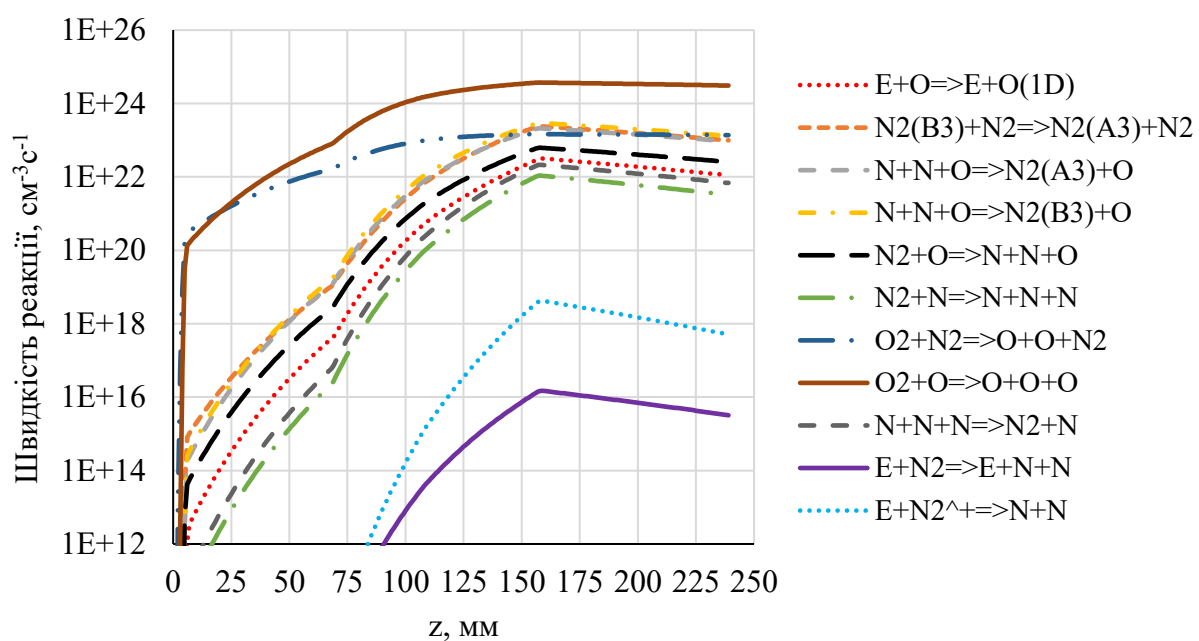


Рис. 4.20 – Швидкість реакцій зародження і продовження ланцюга утворення NO уздовж циліндричного шару потоку $R = 20$ мм

Синтез оксидів азоту $N_2 + O_2 \Rightarrow 2NO$ визначається у плазмі великим набором елементарних процесів, із котрих обмежуючими є такі, де виконується розрив міцного зв'язку молекули N_2 , біля 10 еВ, [51]. До таких реакцій можна віднести реакції дисоціації молекули азоту 4.32 - 4.34 і реакції дисоціації через електронне збудження молекули азоту 4.35, дисоціативна рекомбінація 4.36, а також іон-молекулярні реакції, такі як $O^+ + N_2 \Rightarrow NO^+ + N$.

4.2.4 Реакції утворення оксиду азоту

Для визначення основних реакцій утворення NO було відібрано реакції з максимальними швидкостями, які можна розділити на три групи:

Реакції із швидкостями $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



Реакції із швидкостями $10^{24} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



Реакції із швидкостями $10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



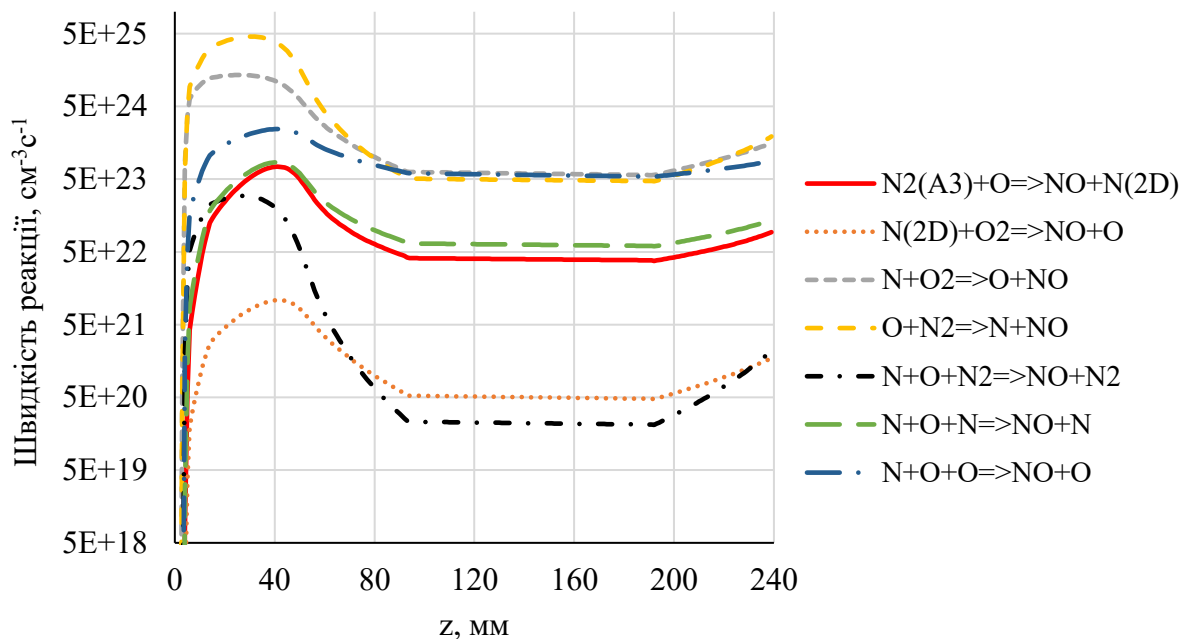


Рис. 4.21 – Швидкість реакцій утворення NO у приосьовому шарі потоку
 $R = 0$ мм

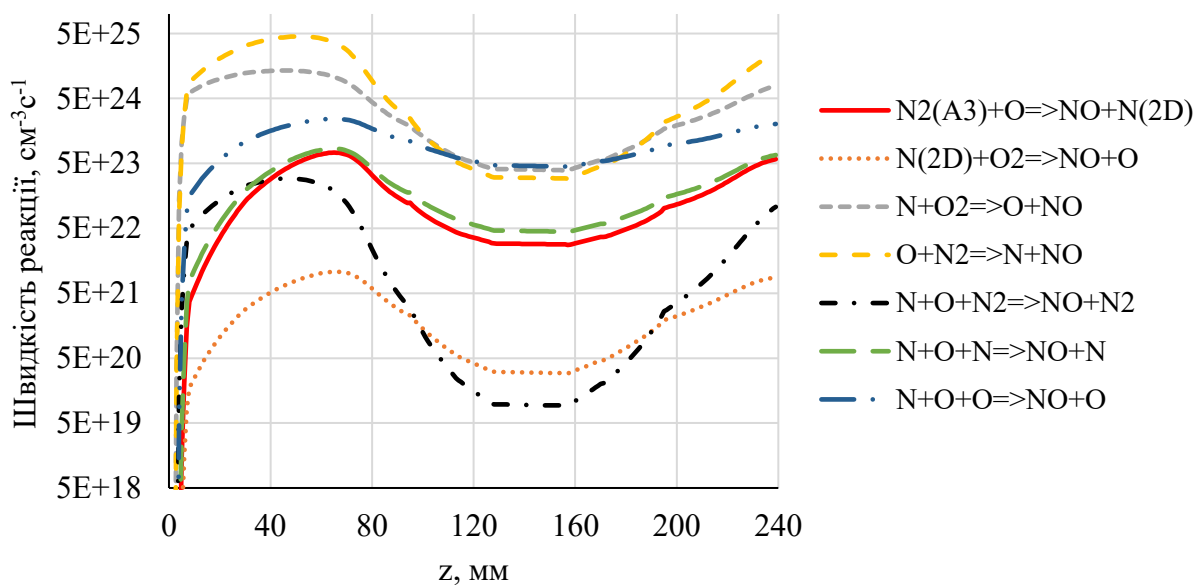


Рис. 4.22 – Швидкість реакцій утворення NO уздовж циліндричного шару
потoku $R = 10$ мм

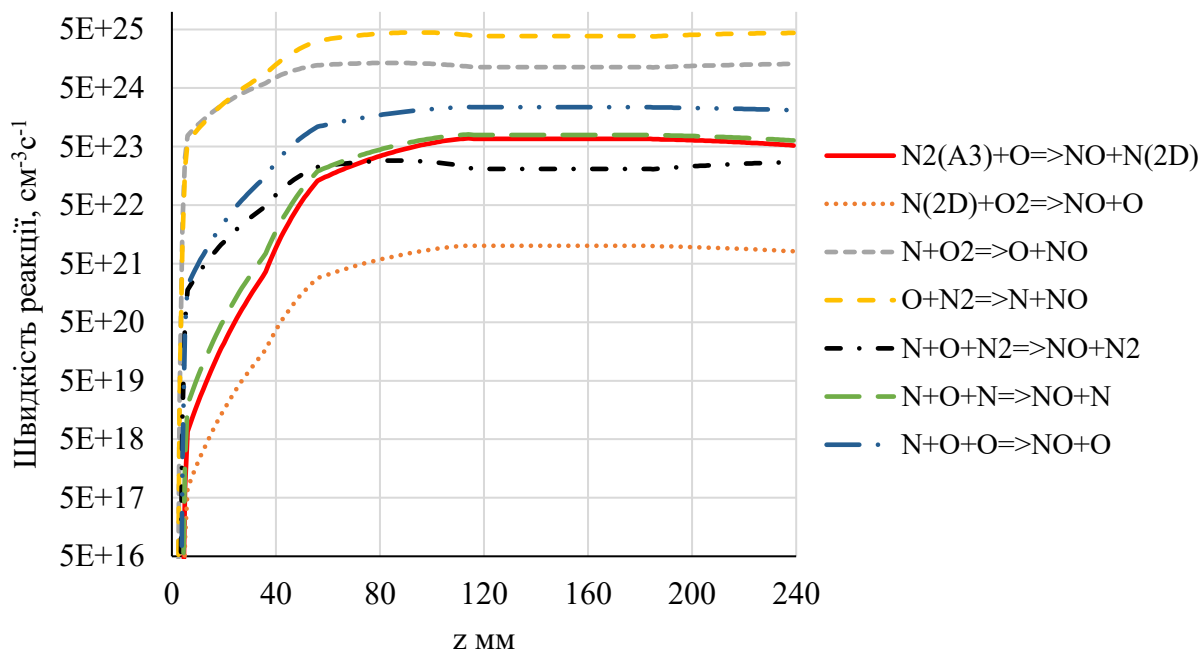


Рис. 4.23 – Швидкість реакцій утворення NO уздовж циліндричного шару потоку $R = 15 \text{ мм}$

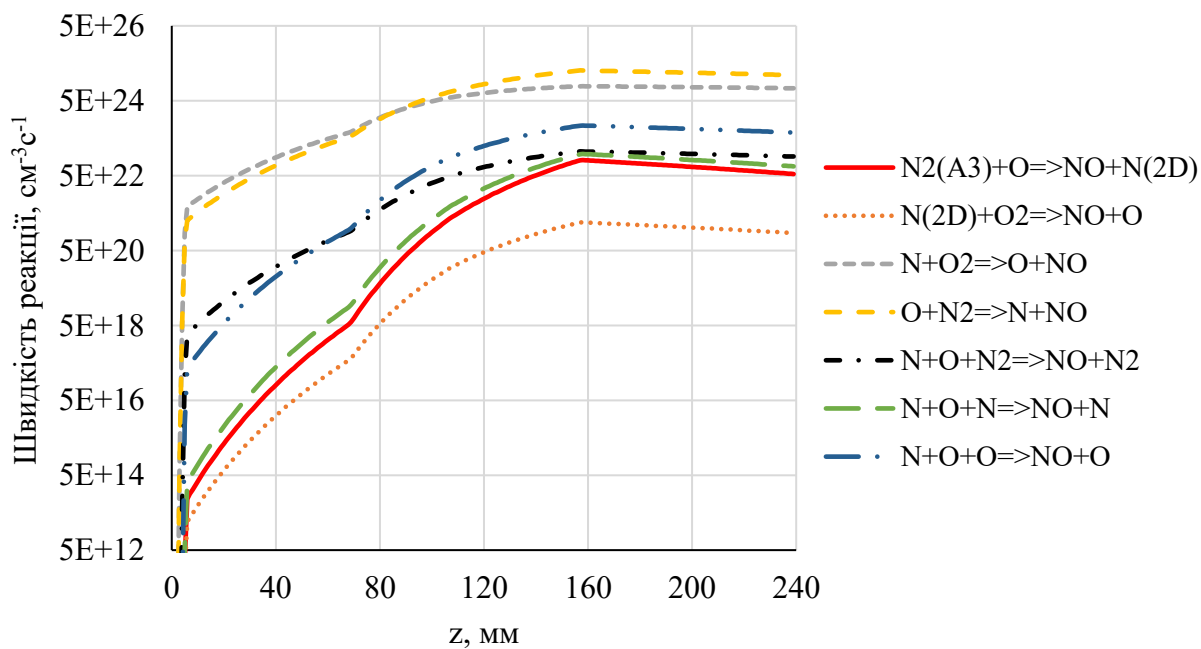


Рис. 4.24 – Швидкість реакцій утворення NO уздовж циліндричного шару потоку $R = 20 \text{ мм}$

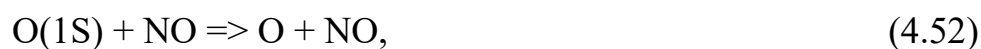
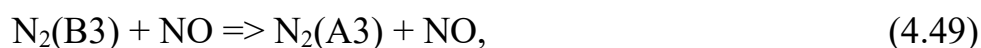
Як видно із рис. 4.21 – 4.24 найшвидшими реакціями є реакції 4.47, 4.48 і мабуть мають істотний вплив на утворення оксиду азоту як продовження реакцій:

- дисоціації молекул азоту 4.32 – 4.35, а безпосередній синтез NO виконується за 4.47;
- дисоціативної рекомбінації 4.36, що також призводить до утворення оксиду азоту у вторинних реакціях 4.47.

4.2.5 Реакції з NO у якості реагенту

Для визначення основних реакцій, де як реагент виступає NO були відібрані реакції з максимальними швидкостями, які можна розділити на три групи:

Реакції зі швидкостями $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



Реакції зі швидкостями $10^{24} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



Реакції зі швидкостями $10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$:



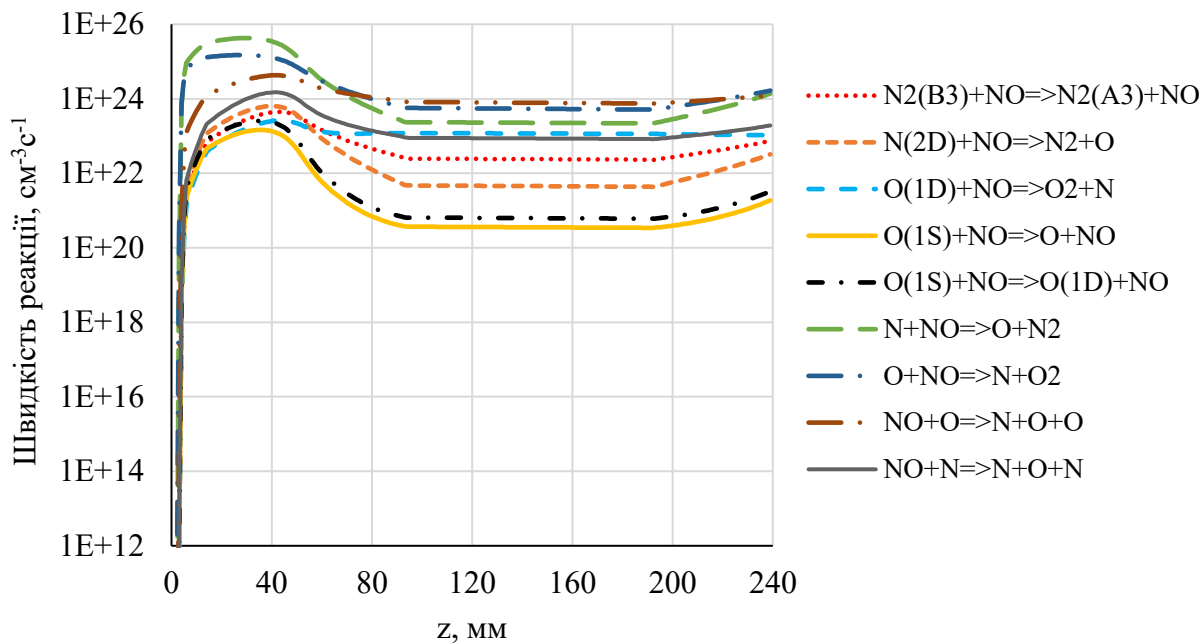


Рис. 4.25 – Швидкість реакції з NO у якості реагенту у приосьовому шарі потоку $R = 0$ мм

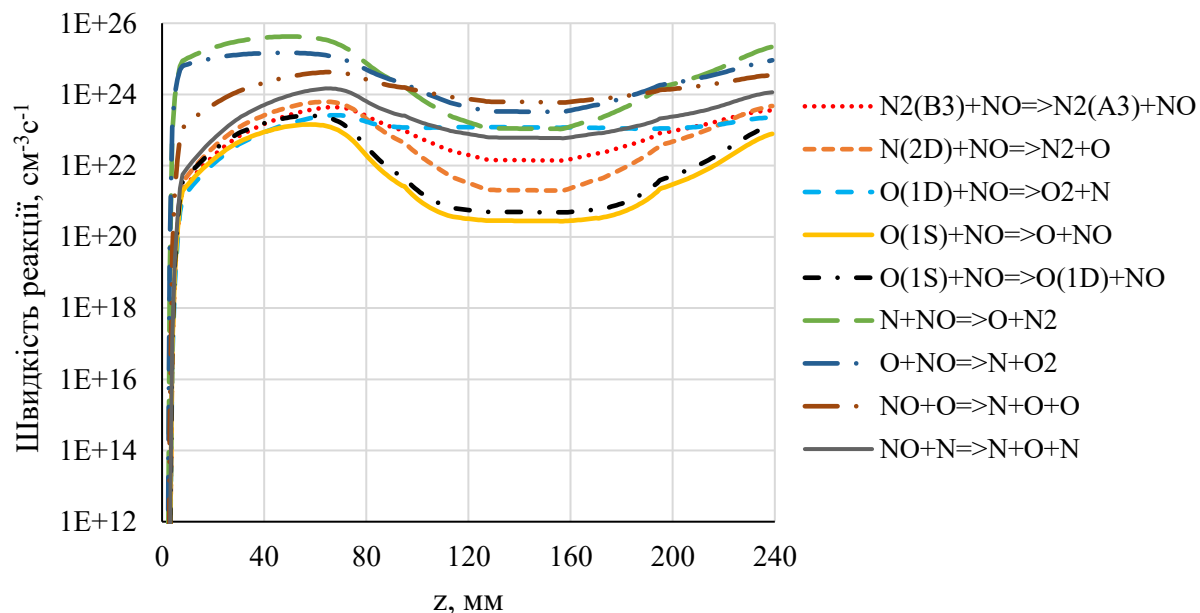


Рис. 4.26 – Швидкість реакції з NO у якості реагенту уздовж циліндричного шару потоку $R = 10$ мм

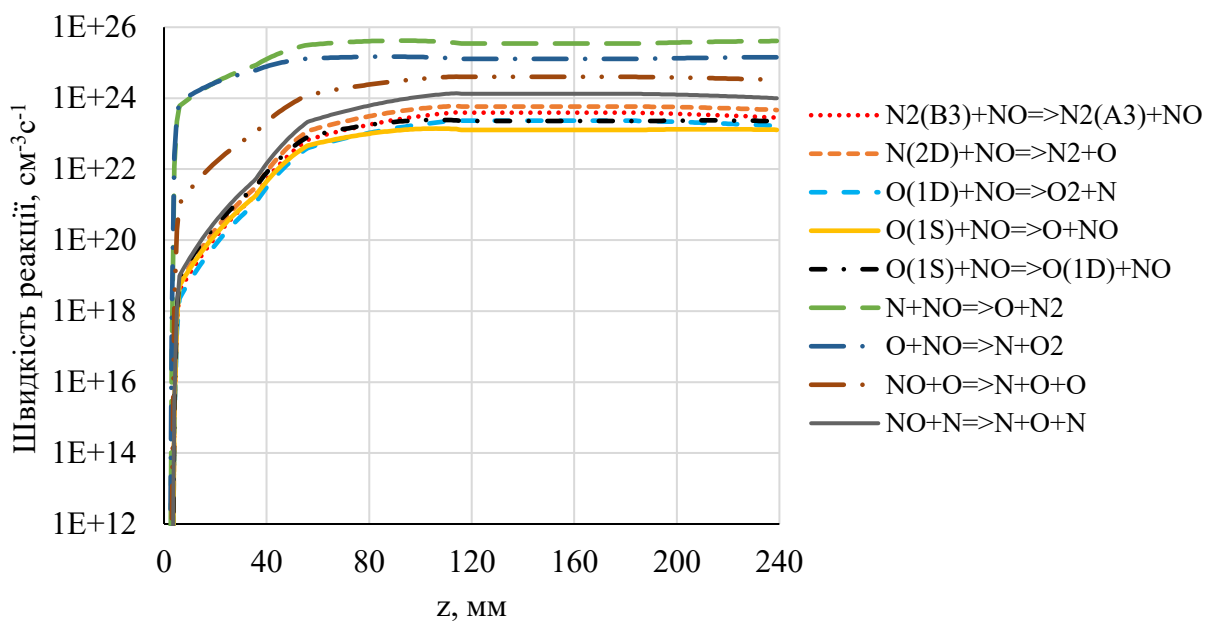


Рис. 4.27– Швидкість реакції з NO у якості реагенту уздовж циліндричного шару потоку $R = 15$ мм

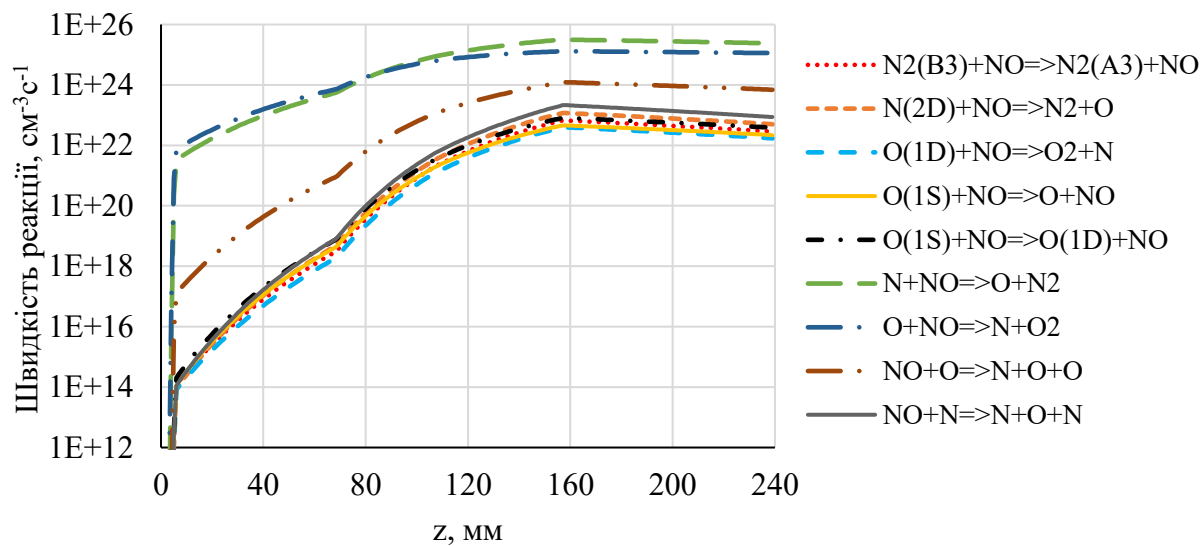
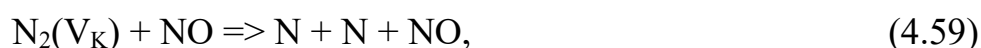


Рис. 4.28– Швидкість реакції з NO у якості реагенту уздовж циліндричного шару потоку $R = 20$ мм

4.3 Аналіз отриманих результатів другого варіанта розрахунку

Другий варіант розрахунків враховував залежність констант швидкостей хімічних процесів за участю коливально-збуджених молекул від їх внутрішньої енергії – енергії збудження. Саме для хімічних процесів за участі коливально-збуджених молекул кисню та азоту було використано модифіковані згідно [51, 52] константи швидкостей процесів.

Основні реакції за участю NO та коливально-збуджених молекул азоту:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули азоту від 1 до 8.

Основні реакції за участю NO та коливально-збуджених молекул кисню:



де k – номер коливально-збудженого рівня молекули кисню від 1 до 4.

Об'ємні частки NO плазми на осі потоку і вздовж циліндричних шарів потоку у ВЧІ плазмотроні наведено на рис. 4.29. З представлених графіків видно, що оптимальними умовами для утворення оксиду азоту є такі ж області плазмотрона, як і у першому варіанті розрахунку (рис. 4.5) - найбільш сприятливі умови синтезу NO реалізуються в пристінковій частині плазмового потоку. Але більше ніж в два рази збільшились значення об'ємної частки NO в плазмі потоку при проведенні розрахунків за участі коливально збуджених молекул кисню та азоту з врахуванням залежності констант швидкостей хімічних процесів як від температури, так і від їх внутрішньої енергії – енергії коливального збудження, що зменшало розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними.

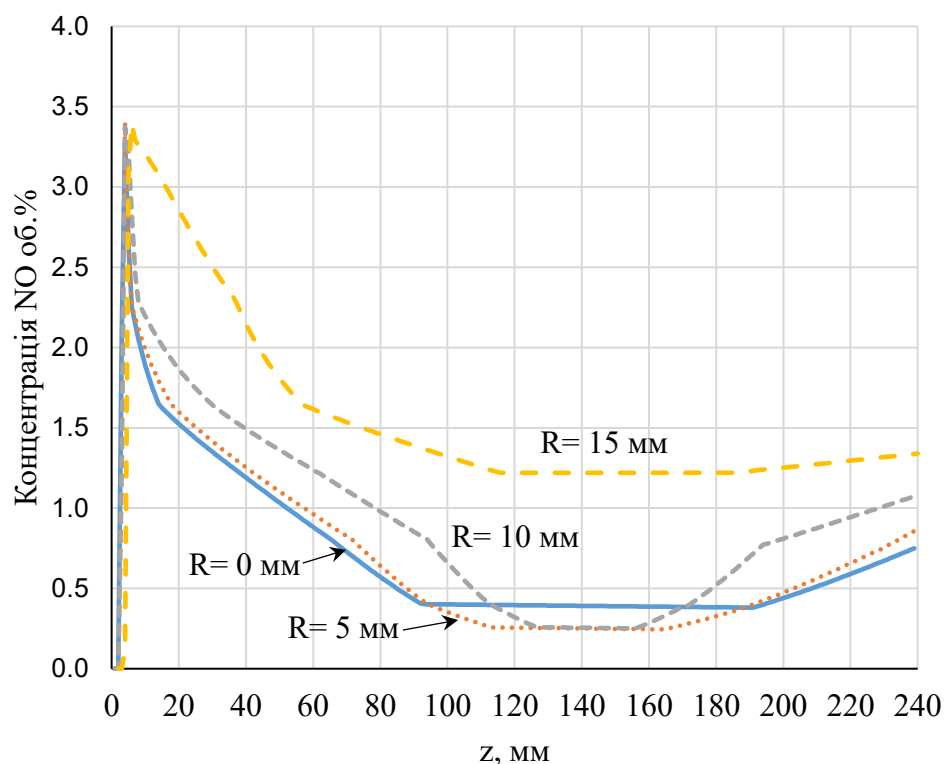


Рис. 4.29 – Об'ємна частка NO в плазмі ВЧІ розряду на осі плазмового потоку та у циліндричних шарах потоку радіусів 0 мм, 5 мм, 10 мм, 15 мм

Отриманий результат дозволяє припустити, що є оптимальне значення температури під час роботи плазмотрона, перевищення якої веде до зниження концентрації цільового продукту. Можна оцінити цю температуру виходячи з графіка концентрації необхідних компонентів і розподілу температури уздовж шару потоку у плазмотроні від 3000 К до 5000 К, що сходиться з експериментальними даними.

4.4 Висновки до розділу 4

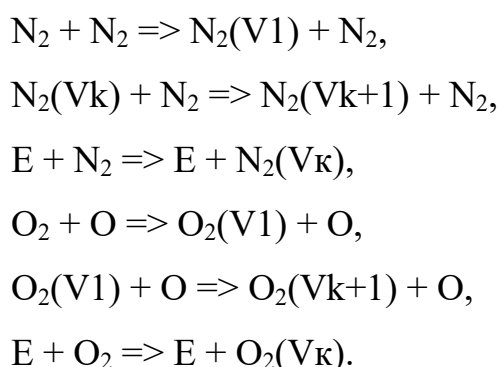
Числове моделювання кінетики процесів в плазмі ВЧІ розряду виявило, що існує оптимальне значення температури під час роботи плазмотрона, перевищення якої веде до зниження концентрації цільового продукту – NO.

Процес появи оксиду азоту NO супроводжується його швидким зростанням на короткому проміжку дистанції вздовж плазмотрону, початковим швидким зростанням концентрації атомарного кисню та подальшим збереженням досягнутого рівня концентрації. Значно менша, відносно кисню, швидкість зростання концентрації атомарного азоту також супроводжує процес утворення NO, а максимальна концентрація N досягає моменту зниження концентрації оксиду азоту майже до мінімального значення.

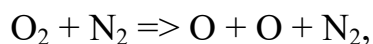
Найбільш сприятливі умови синтезу NO реалізуються в пристінковій частині плазмового потоку.

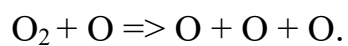
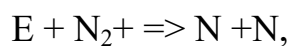
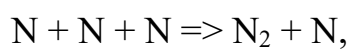
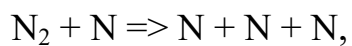
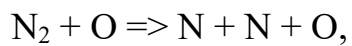
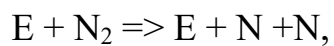
Врахування залежності констант швидкостей хімічних процесів як від температури, так і від їх внутрішньої енергії – енергії коливального збудження, суттєво впливає на результати моделювання кінетики в повітряній плазмі ВЧІ розряду і зменшує розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними.

Моделювання показало, що найбільш швидкими реакціями утворення коливально-збуджених рівнів молекул N_2 і O_2 є:

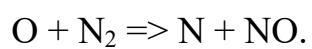
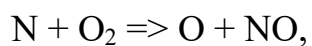


Процес утворення оксиду азоту в плазмі ВЧІ розряду має багато етапний характер. Спочатку йдеться про напрацювання атомів азоту і кисню. Основними процесами першого етапу генерації NO є:





Наступним етапом виконується генерація оксиду азоту у процесах за участі O і N, найшвидшими з яких є:



РОЗДІЛ 5

ОПТИМІЗАЦІЯ ВИХОДУ NO_x У СИСТЕМІ З ВЧ ІНДУКЦІЙНОЮ ПЛАЗМОЮ

5.1 Концентрація оксиду азоту у ВЧІ плазмовій системі

У ВЧІ плазмовій системі АРТ-100-3, модифікованій для роботи з високою витратою плазмоутворювального повітря та максимально можливою електричною ефективністю визначали молярну частку оксидів азоту методом оптичної діагностики плазмового факела на виході з ВЧІ розряду. Для вимірювань використовували спектрометр фірми “Avantes BV” та програмне забезпечення Specair фірми SpectralFit S.A.S. Результати вимірювань та числової симуляції представлено на рис. 5.1.

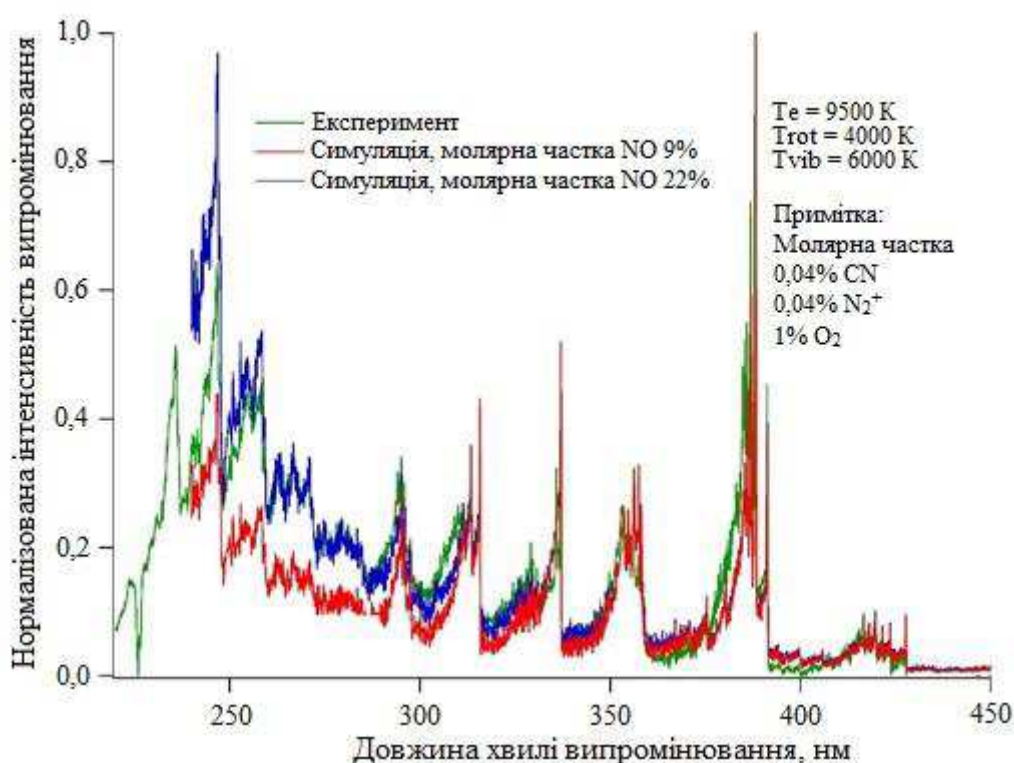


Рис. 5.1 – Експериментальний та симульовані за різних концентрацій NO емісійні спектри плазмового факела на виході ВЧІ розряду

Результатом порівняльного аналізу вимірних спектрів з чисельно симульованими кодом Spesair є високе значення концентрації NO близько 10% в плазмі факелу ВЧІ розряду за температури більше 4000 К. Таке значення концентрації NO вказує на значні потенційні можливості синтезу оксидів азоту в плазмі ВЧІ розряду. Але через відому термодинамічну нестабільність оксиду азоту за температур вище 1000 К для збереження його концентрації за нормальних умов (~ 300 К) необхідною стає друга стадія процесу – швидке охолодження, тобто загартування [9]. Тривалість процесу загартування повинна бути суттєво меншою часу встановлення рівноважного стану.

Крім того вміст NO в рівноважній системі азот-кисень залежить від температури і тиску. Причому залежність концентрації NO від температури є немонотонною з чітким максимумом – за температур вище оптимальної йде термічне розкладання NO. Тому починати загартування при температурах понад оптимальної, коли рівноважна концентрація оксиду азоту невелика, не має сенсу. Необхідно повільно знизити температуру до оптимального значення, щоб за час повільного охолодження утворився оксид у максимально досяжній концентрації, після чого виконувати загартування.

За умов експерименту, температура в плазмовому потоці на виході з реакційної зони ВЧІ розряду атмосферного тиску вище 4000 К (рис. 5.1), а оптимальна температура по вмісту NO в рівноважній системі азот-кисень – 3500 К [9].

5.2 Загартування за допомогою газо-водяного теплообмінного апарату

До складу експериментальної ВЧІ плазмової установки для отримання оксидів азоту було включено плазмову систему АРТ-100-5, розроблену компанією Applied Plasma Technologies, Corp., реактор охолодження і газоаналізатор FTIR, відкалібрований для аналізу газів з високим вмістом NO_x.

Середньомасову температуру плазми T_{pl} розраховували виходячи із питомої ентальпії повітря:

$$H_{pl} = N_{pl} / G_{pl}, \quad (5.1)$$

де N_{pl} – потужність у плазмі, G_{pl} – витрата плазмоутворювального повітря.

Потужність у плазмі N_{pl} оцінювали таким чином:

$$N_{pl} = N_{rf} - N_{loss}, \quad (5.2)$$

де N_{rf} – потужність живлення ВЧІ розряду, N_{loss} – загальні теплові втрати.

Загальні теплові втрати N_{loss} , що склались із втрат на нагрівання індуктора плазмотрону та втрат у стінках ВЧІ плазмотрону, вимірювали калориметричним методом.

По значенням N_{pl} , і даними таблиці теплофізичних властивостей повітря при високих температурах [20] знаходили середньомасову температуру плазми. Залежність концентрації NO_x від середньомасової температури плазми у соплі ВЧІ плазмотрону та витрати повітря у ВЧІ розряду представлено на рис. 5.2.

Для подальших досліджень було використано вдосконалену ВЧІ плазмову експериментальну установку, створену у лабораторії компанії Applied Plasma Technologies, Corp та описану у розділі 3.

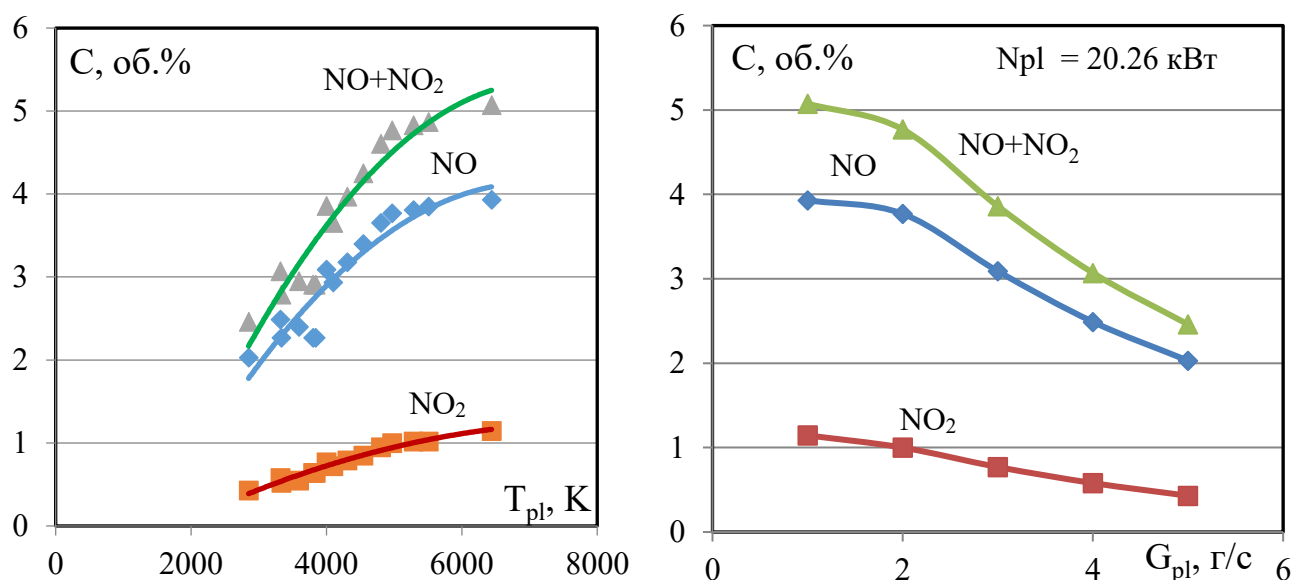


Рис. 5.2 – Залежність концентрації NO_x від середньомасової температури плазми у соплі ВЧІ плазмотрону та витрати повітря, установки АРТ-100-5

На першому етапі було оцінено результати загартування за рахунок водоохолоджуваних стінок секції загартування плазмового реактора [53]. Секція загартування сконструйована у вигляді охолоджуваного водою конуса, що розширюється, довжиною 0,5 м, вхідним та вихідним діаметрами 53 мм і 212 мм відповідно. Короткий коаксіальний циліндричний перехідник підключений до входу секції загартування може бути доповнений спеціальним завихрювачем для подачі будь-якої добавки або повітря в попередньо охолоджений (коаксіальним циліндричним перехідником) плазмовий факел. Моделювання фізичних процесів у секції загартування базується на розв'язуванні диференціальних рівнянь збереження маси, імпульсу та енергії в турбулентній хімічно інертній системі [53].

Рівняння збереження маси:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (5.3)$$

де \vec{v} – вектор локальної швидкості потоку, ρ – густина потоку.

Рівняння збереження імпульсу:

$$\frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\tau_{st}) + \rho \vec{g} + \vec{F}, \quad (5.4)$$

де p – статичний тиск, τ_{st} – тензор напружень, $\rho \vec{g}$ – сила тяжіння, \vec{F} – зовнішні сили.

Рівняння збереження енергії:

$$\frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j J_j + (\tau_{eff} \cdot \vec{v})), \quad (5.5)$$

де E – повна енергія, k_{eff} – ефективна теплопровідність, J_j – дифузійний потік компонента j , τ_{eff} – коефіцієнт ефективної в'язкості.

Для моделювання турбулентного потоку було використано модифіковану k - ϵ турбулентну модель [53]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \\ & = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\alpha_k \mu_{eff}) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \end{aligned} \quad , \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \\ & = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\alpha_\varepsilon \mu_{eff}) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R_\varepsilon + S_\varepsilon \end{aligned} \quad , \quad (5.7)$$

У даних рівняннях k – кінетична енергія турбулентності, ε – швидкість розсіювання, G_k – генерування кінетичної енергії турбулентності за рахунок градієнтів швидкості, G_b – генерування кінетичної енергії турбулентності за рахунок плавучості, Y_M – внесок флуктуючого розширення в загальну швидкість дисипації. Величини α_k та α_ε – це зворотні ефективні числа Прандтля для k та ε , відповідно, S_k і S_ε – визначені користувачем додаткові члени дисипації турбулентної енергії, μ_{eff} – ефективна в'язкість, $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ і $C_{3\varepsilon}$ – константи моделі турбулентності.

У розрахунках [53] використовувалися такі граничні умови:

1) на вході секції загартування задається масова витрата, тангенціальна складова напрямку потоку становить 0,3, осьова складова напрямку потоку становить 1,0, розподіл температури плазми нерівномірний;

2) для повітря: масова витрата (0,1 – 0,2 г/с), по нормалі до границі, температура повітря дорівнює 300 К;

3) для циліндричних і конусних стінок враховано конвекцію (змінюється коефіцієнт теплопередачі), товщина стінки з нержавіючої сталі складає 5 мм;

4) для кінцевого виходу: задається вихідний тиск.

При розрахунках зроблено припущення про теплову рівновагу плазми та використано наведені у роботі [20] дані щодо властивостей повітряної плазми

(густина, ентальпія, теплоємність, теплопровідність, ламінарна в'язкість тощо). Для прискорення швидкості збіжності результатів використовувалася тривимірна сітка. Сітка складалася з 747053 поліедричних елементів, отриманих шляхом перетворення 3,66 мільйонів тетраедричних елементів. Додаткова швидкість потоку через зону циліндричного адаптера завихрювача вважалася дуже малою і лише гарантувала, що повітряна плазма не потрапляє до каналів завихрювача [53].

З врахуванням експериментальних даних виконували розрахунки тривимірних параметрів секції швидкого загартування з використанням програмного забезпечення Ansys Fluent. Розрахунки виконували з врахуванням таких стаціонарних режимів роботи ВЧІ установки: потужність у плазмі N_{pl} близько 29 кВт, витрата плазмоутворювального повітря 1,7 г/с; 2,3 г/с; 3,8 г/с, що відповідає розрахованим значенням середньомасової температури плазми 5999; 5009 К та 4000 К на вході в секцію загартування. Для спрощення розрахунків теплопередачі до стінок гартувального пристрою враховували лише процеси конвекції [53].

Швидкість охолодження грає істотну роль у плазмохімічному методі отримання оксидів азоту з повітря. На рис. 5.3 наведено розрахункові значення середньої швидкості загартування V_q залежно від коефіцієнтів тепловіддачі α для трьох значень середньомасових температур плазмового факелу. Середню швидкість загартування розраховували за формулою:

$$V_q = (T_{pl_in} - T_{pl_out}) / (L_{fm} / (V_{ax_in} + V_{ax_out}) / 2), \quad (5.8)$$

де T_{pl_in} , T_{pl_out} – середньомасові значення температур на вході і на виході секції загартування, L_{fm} – довжина секції загартування, V_{ax_in} та V_{ax_out} – осьові складові швидкості потоку на вході та виході секції загартування.

Залежність середньої швидкості загартування від коефіцієнтів тепловіддачі за різних температур повітряної плазми на вході в секцію загартування представлено на рис. 5.3. Згідно даних, представлених на рис. 5.3, середня швидкість загартування змінювалася від $5,22 \cdot 10^3$ до $4,43 \cdot 10^4$ К/с. Ці значення значно нижчі за рекомендовані,

згідно яких при температурі повітряної плазми 3000 К швидкість гарту повинна варіюватися від 10^7 до 10^4 К/с для максимального виходу оксидів азоту [53].

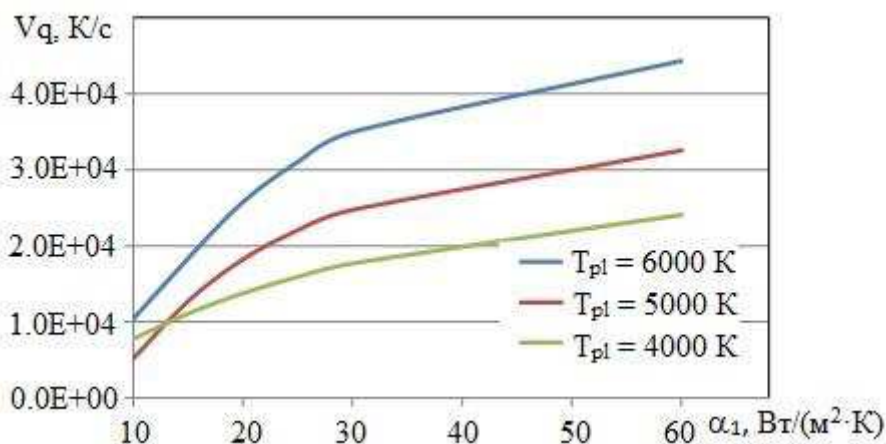


Рис. 5.3 – Залежність середньої швидкості загартування від коефіцієнтів тепловіддачі за різних температур повітряної плазми на вході в секцію загартування [53]

На основі експериментальних даних було розраховано швидкість загартування, показником ефективності загартування була отримана концентрація NO_x . Результати порівняння експериментальних та розрахункових теплових втрат N_w у секції загартування представлено на рис. 5.4. Розрахункові дані (червона та жовта лінії) отримано з врахуванням коефіцієнта тепловіддачі $\alpha_1 = 55 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. При збільшенні потужності плазми з 25 до 28 кВт розбіжність між експериментальними та розрахунковими даними збільшується. Це можна пояснити тим, що модель не враховує випромінювання плазмового факелу, яке відіграє істотну роль у процесах перенесення енергії [53].

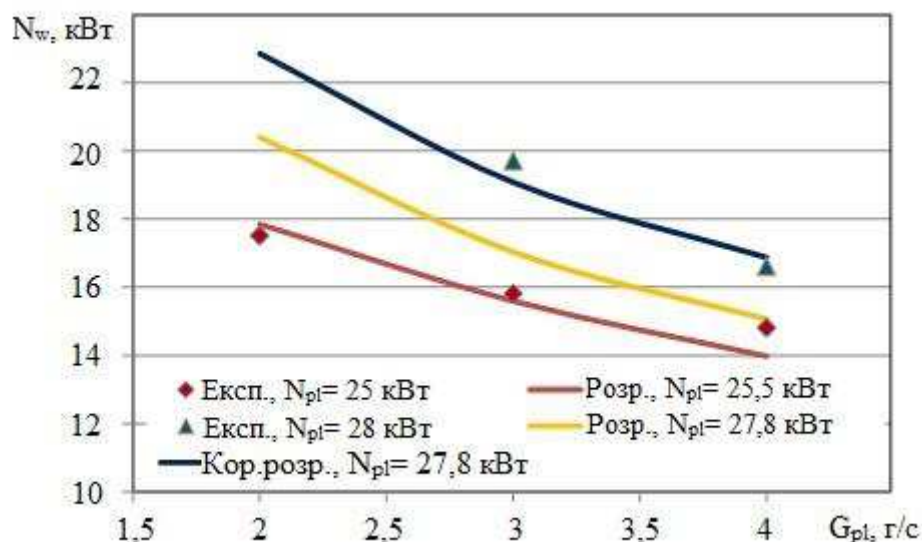


Рис. 5.4 – Порівняння експериментальних та розрахункових теплових втрат у секції загартування [53]

Таким чином, навіть за відносно високого прийнятого значення коефіцієнта тепловіддачі швидкість охолодження у секції загартування була низькою. Це підтверджено експериментально виміряними низькими (2,4-2,8%) значеннями концентрації оксидів азоту на виході із гартувального реактора.

5.3 Загартування методом змішування з холодним газом

На другому етапі оцінено результати швидкого охолодження у секції загартування за рахунок змішування продуктів плазмохімічної реакції з атмосферним повітрям [54], [55]. Моделювання фізичних процесів у секції загартування базується на розв'язуванні диференціальних рівнянь збереження маси (5.1), імпульсу (5.2) та енергії (5.3) в турбулентній хімічно інертній системі. Для розрахунків було використано модель турбулентності, отриману на основі миттєвих рівнянь Нав'є-Стокса за допомогою математичного методу, що називається «перенормування групи» (модель турбулентності RNG $k - \epsilon$) [54].

За результатами експериментальних даних, як і у попередньому випробуванні виконувалися тривимірні розрахунки секції швидкого загартування з використанням програмного забезпечення Ansys Fluent, що використовує техніку на основі контрольного об'єму для перетворення загального скалярного рівняння переносу в алгебраїчне рівняння, яке можна розв'язати чисельно. Ця техніка контрольного об'єму полягає в інтегруванні рівняння переносу щодо кожного контрольного об'єму, що дає дискретне рівняння, яке виражає закон збереження на основі контрольного об'єму. У цьому дослідженні добре відомий пов'язаний алгоритм на основі тиску розв'язує пов'язану систему рівнянь, що складається з рівнянь імпульсу та застосовано рівняння неперервності на основі тиску [54].

Розрахунки виконувались для таких режимів роботи ВЧІ установки: витрата плазмоутворювального повітря 5 г/с, витрата повітря через завихрювач 0,5 г/с, витрата охолоджуючого повітря через секцію загартування від 1 г/с до 5 г/с, температура повітря 300 К, середньомасова температура плазми 3656 К, теплова потужність плазмового факелу близько 31,34 кВт.

Залежність потужності теплового потоку Q_{loss} у стінку секції загартування від витрат охолоджуючого повітря $G_{\text{air_add}}$ представлено на рис. 5.5.

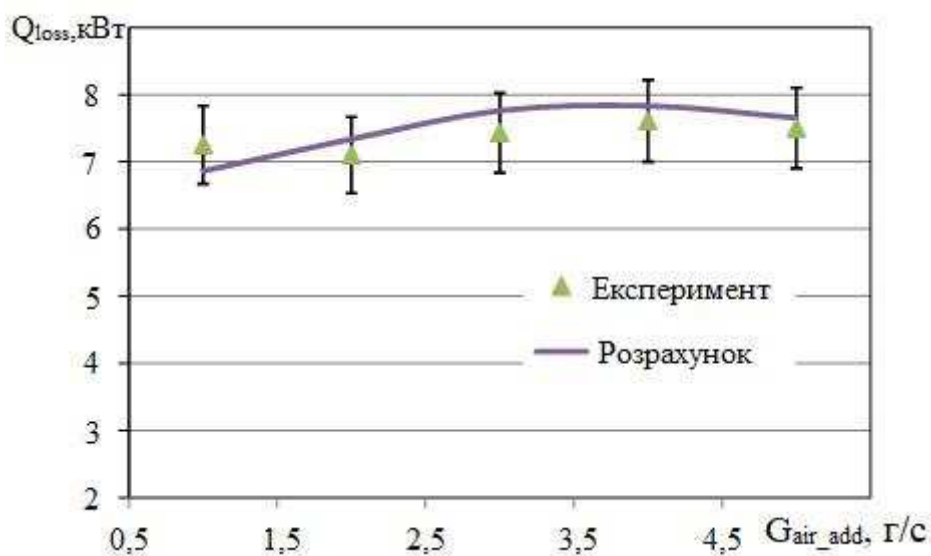


Рис. 5.5 – Залежність потужності теплового потоку у стінку секції загартування від витрат охолоджуючого повітря [54]

Із цієї залежності випливає, що теплова потужність, поглинута стінкою секції загартування, не залежить від витрати охолоджуючого повітря в дослідженому діапазоні витрат охолоджуючого повітря.

Це може бути пов'язано з переважною часткою тепла, що виділяється факелом повітряної плазми перед вставкою «швидкого» загартування (див. розділ 3.3) у загальному тепловому потоці в стінку.

На рис. 5.6 та 5.7 представлено дані щодо значень температури та швидкості потоку повітряної плазми у поздовжньому перерізі секції загартування за різних витрат охолоджуючого повітря.

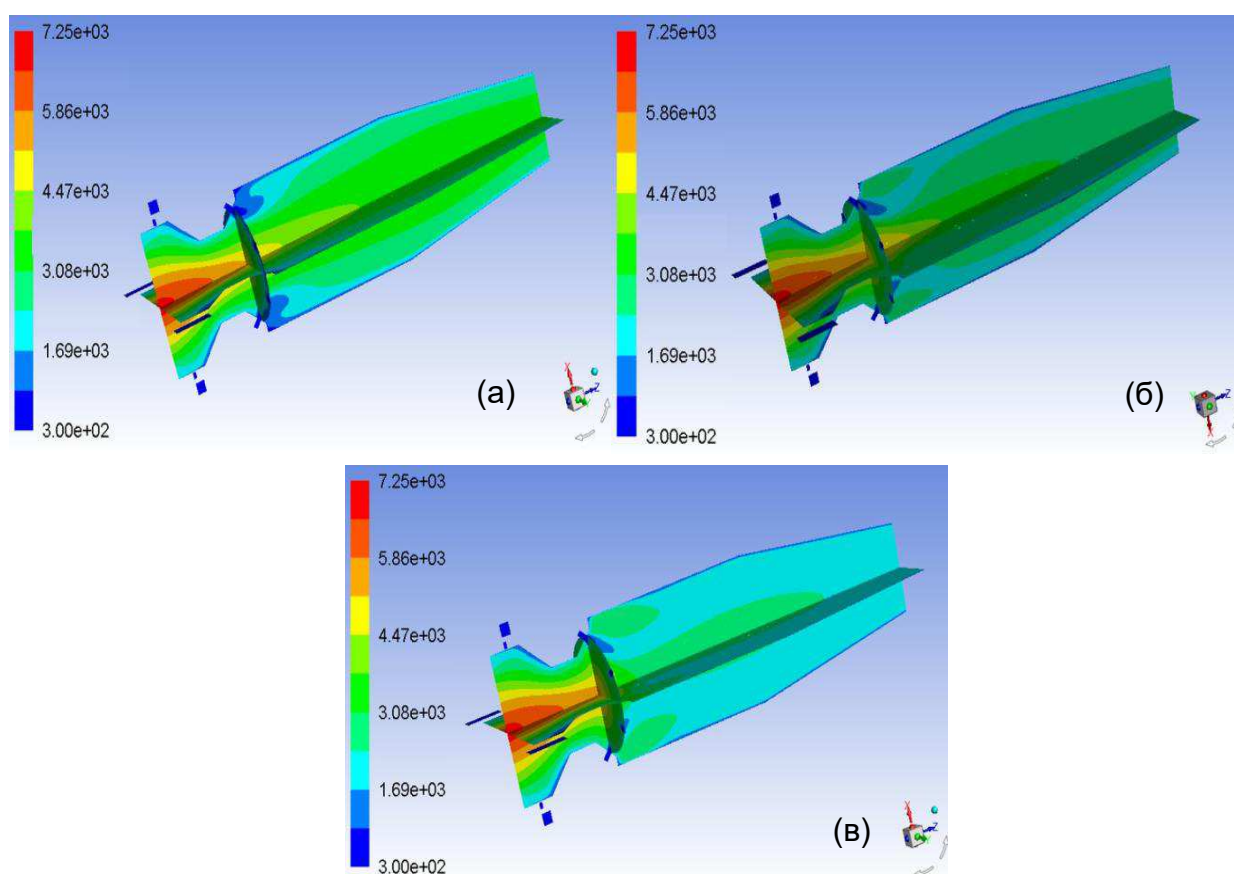


Рис. 5.6 – Розподіл температури (К) потоку плазми у поздовжньому перерізі секції загартування за різних витрат холодного повітря:

(а) – 1 г/с, (б) – 3 г/с, (в) – 5 г/с [54]

Зі збільшенням витрати охолоджуючого повітря від 1 г/с до 5 г/с глибина його проникнення до гартувальної секції збільшується (рис. 5.7). Це призводить до ефективнішого змішування факела повітряної плазми з холодним повітрям та до більш значного зниження температури потоку (рис. 5.6) в осьовому напрямку.

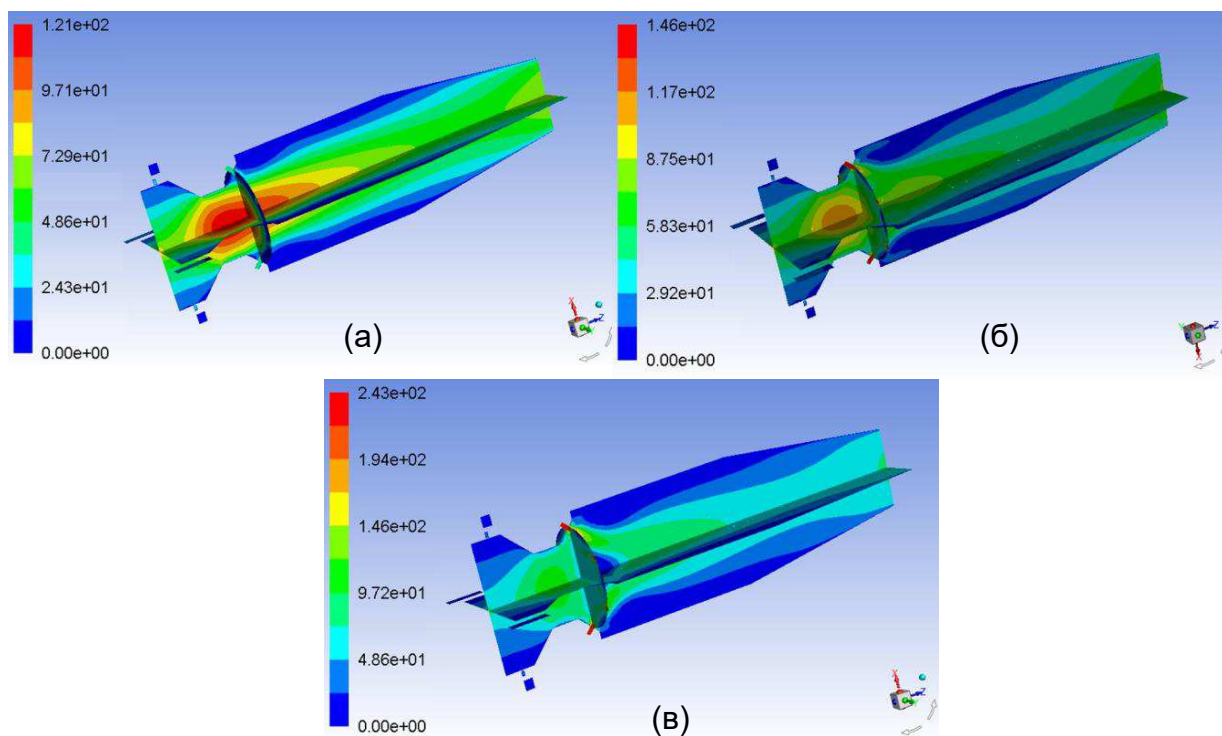


Рис. 5.7 – Розподіл швидкості (м/с) потоку плазми у поздовжньому перерізі секції загартування за різних витрат холодного повітря:

(а) – 1 г/с, (б) – 3 г/с, (в) – 5 г/с [54]

Радіальний розподіл температури потоку охолодженої плазми на виході із секції загартування представлено на рис 5.8. Незважаючи на значне вирівнювання температури потоку, на виході із секції загартування є ділянки з підвищеною температурою. Ці особливості необхідно враховувати під час проектування перерізу основного теплообмінного апарату гартувального реактора.

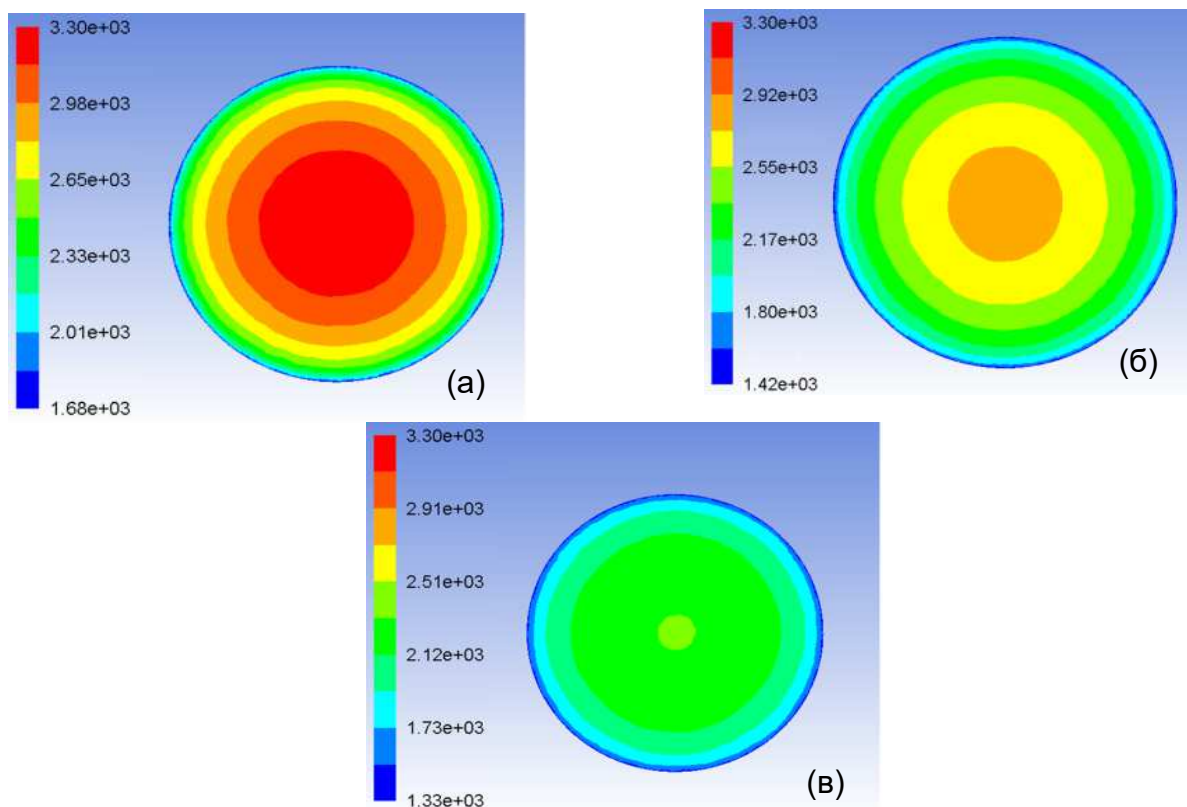


Рис. 5.8 – Радіальний розподіл температури потоку плазми на виході із секції загартування за різних витрат холодного повітря: (а) – 1 г/с, (б) – 3 г/с, (в) – 5 г/с [54]

На рис. 5.9 представлено залежність середньомасової температури потоку плазми на виході із секції загартування T_{out_es} від витрати охолоджуючого повітря. Значення температури розраховували двома методами – за допомогою програмного забезпечення Ansys Fluent, $T_{out_es}(calc)$, та на основі експериментальних даних щодо поглинутої стінкою загартувальної секції теплової потужності потоку з використанням рівняння теплового балансу $T_{out_es}(balance_exp)$.

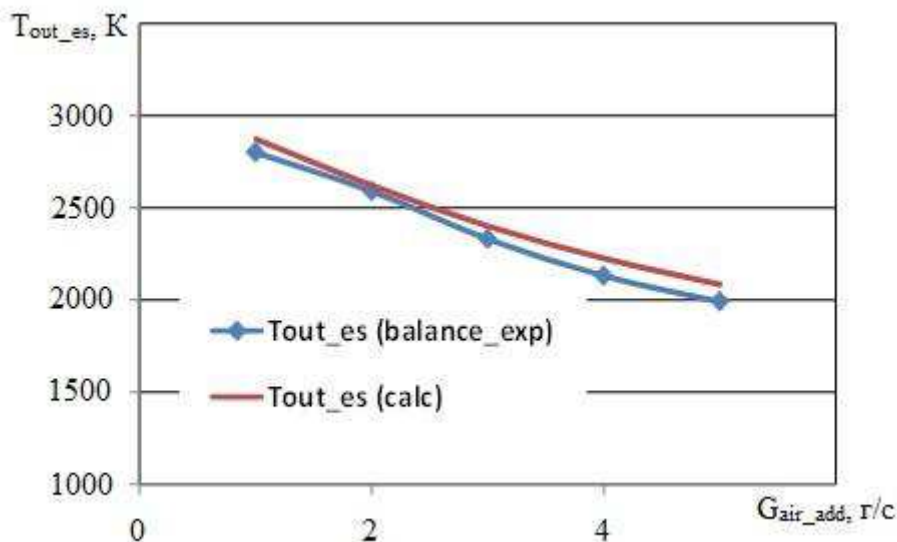


Рис. 5.9 – Залежність середньомасової температури потоку плазми на виході із секції загартування від витрати охолоджуючого повітря [54]

Зі збільшенням витрати охолоджуючого повітря, завдяки змішуванню плазмового факела з холодним повітрям температура потоку знижується, незважаючи на майже постійні теплові втрати в стінку. При витраті охолоджуючого повітря 5 г/с температура потоку знижується майже до 2000 К і основні реакції фіксації азоту практично завершуються [54]. Для подальшого зниження температури використано теплообмінний апарат з водяним охолодженням стінок.

Залежність середньої швидкості загартування, розрахованої на основі експериментальних даних $V_{quen}(\text{balance_exp})$ і за допомогою програмного забезпечення Ansys Fluent, $V_{quen}(\text{calc})$, від витрати охолоджуючого повітря представлено на рис. 5.10. Зі збільшенням витрати охолоджуючого повітря з 1 г/с до 5 г/с, швидкість загартування збільшувалась до $2,9 \cdot 10^5$ К/с, при цьому масова частка NO_x досягала майже 7% при тиску 1 бар.

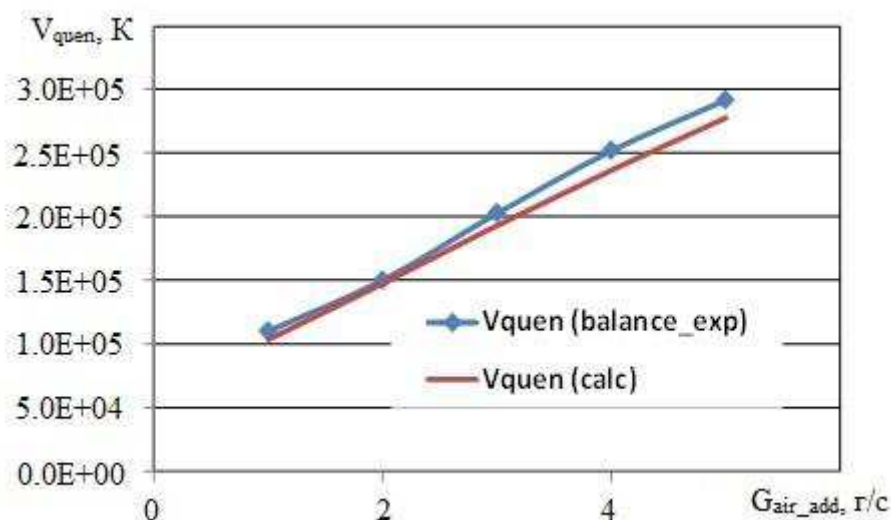


Рис. 5.10 – Залежність середньої швидкості загартування від витрати холодного повітря [54]

Таким чином, аналіз результатів процесу загартування синтезованих оксидів азоту у високочастотній повітряній плазмі за рахунок змішування з холодним повітрям показав відповідність даних моделювання даним фізичного експерименту по масовій частці NO_x , яка в вихлопі експериментальної системи досягала майже 7% при тиску 1 бар.

Для точного прогнозування необхідно враховувати процеси випромінювання плазмовим факелом. Згідно отриманих у експерименті даних, максимальна швидкість охолодження продуктів синтезу методом змішування з холодним повітрям у секції загартування становила $2,9 \cdot 10^5$ К/с, що на порядок вище швидкості охолодження реактора з водяним охолодженням [53], проте все ж не відповідає оптимальним значенням швидкості охолодження (10^7 К/с) [21, 24, 53]. При цьому масова частка NO_x у вихідних газах досягала майже 7% при тиску 1 бар і температурі 300 К, що суттєво вище за відомий максимальний вміст ($\sim 5\%$) в повітрі при тиску 1 бар за рівноважних умов при температурі 3500 К за відомими результатами термодинамічних розрахунків.

5.4 Загартування методом змішування з холодними продуктами рециркуляції

При загартуванні методом змішування з холодним газом в якості охолоджуючого газу можна використовувати різні гази. Але вимога хімічної чистоти газової суміші азот-кисень-оксиди азоту на виході системи дозволяє використовувати тільки хімічно чисті N_2 , O_2 , суміші N_2-O_2 і суміші $N_2-O_2-NO_x$. Зрозуміло, що за вимоги доступності та мінімальної вартості вихідної сировини особливо цікавим може бути використання при загартуванні в якості охолоджуючого газу саме суміші $N_2-O_2-NO_x$ в режимі рециркуляції продуктів з виходу системи синтезу, які вже містять синтезований NO_x , який за такого підходу часткова втрачається. Тому важливо оцінити баланс між синтезованим NO_x і втраченим у складі охолоджувальних вихлопних газів.

Експериментальні дослідження можливостей методу загартування за рахунок змішування з охолодженими вихлопними газами виконували за таких режимів роботи ВЧІ установки [55, 56]: витрата плазмоутворювального повітря 5 г/с, витрата повітря через завихрювач 0,5 г/с, теплова потужність плазмового факела від 25 кВт до 35 кВт, витрата охолоджених продуктів рециркуляції через загальну секцію – від 1 г /с до 5 г/с при температурі 300 К. Концентрацію утворених оксидів азоту в вихлопному газі вимірювали як під час подачі в загартувальний реактор холодного повітря, так і подачі охолоджених продуктів рециркуляції, що містять NO_x .

У табл. 5.1 наведено значення експериментально досягнутих концентрацій оксидів азоту в вихлопному газі гартувального реактора при змішування з холодним повітрям і з охолодженими продуктами рециркуляції. Наведені в таблиці дані вказують, що використання загартування за атмосферного тиску при змішуванні з холодним повітрям і з охолодженими продуктами рециркуляції приводить до вмісту NO_x в вихлопному газі суттєво вищому ніж максимально можливий вміст їх в плазмі повітрі за рівноважних умов при атмосферного тиску як за відомими результатами термодинамічних розрахунків [21], так і результатами виконаних кінетичних розрахунків (Розділ 4). Наступна принципова відмінність – оксидом з найбільшою

концентрацією NO_2 в вихлопному газі, а не NO як в повітрі за рівноважних умов. Крім того, концентрація NO_x в вихлопі після загартування монотонно зростає при збільшенні потоку холодного газу.

Графічні залежності годинного масового виходу оксидів азоту від витрати рециркуляційного газу як охолоджувального середовища представлено на рис. 5.11 та від загальних витрат повітря, при охолодженні повітрям на рис. 5.12.

Таблиця 5.1

Експериментальні значення концентрацій оксидів азоту в вихлопному газі гартувального реактора при змішуванні з холодним повітрям і з охолодженими продуктами рециркуляції [56]

Ua, кВ	Витрата гарт. газу, г/с	NO		NO ₂		NO _x	
		Об'ємна частка, %	Масова частка, %	Об'ємна частка, %	Масова частка, %	Об'ємна частка, %	Масова частка, %
Без рециркуляції							
9,0	1,0	0,67	0,694	3,25	5,161	3,92	5,854
9,0	3,0	0,76	0,787	2,95	4,684	3,71	5,471
9,0	5,0	0,75	0,777	2,48	3,938	3,23	4,715
9,5	5,0	0,83	0,860	2,69	4,271	3,52	5,131
10,0	1,0	0,69	0,715	2,68	4,255	3,37	4,970
10,0	3,0	0,70	0,725	3,57	5,669	4,27	6,394
10,0	5,0	0,81	0,839	3,02	4,795	3,83	5,634
З рециркуляцією							
9,0	1,0	0,78	0,808	3,19	5,065	3,97	5,873
9,0	3,0	0,72	0,746	3,65	5,796	4,37	6,541
9,0	5,0	0,84	0,870	3,54	5,621	4,38	6,491
9,5	5,0	0,69	0,715	3,89	6,177	4,58	6,891
10,0	1,0	0,72	0,746	2,86	4,541	3,58	5,287
10,0	3,0	0,86	0,891	3,32	5,272	4,18	6,162
10,0	5,0	0,76	0,787	3,81	6,050	4,57	6,837

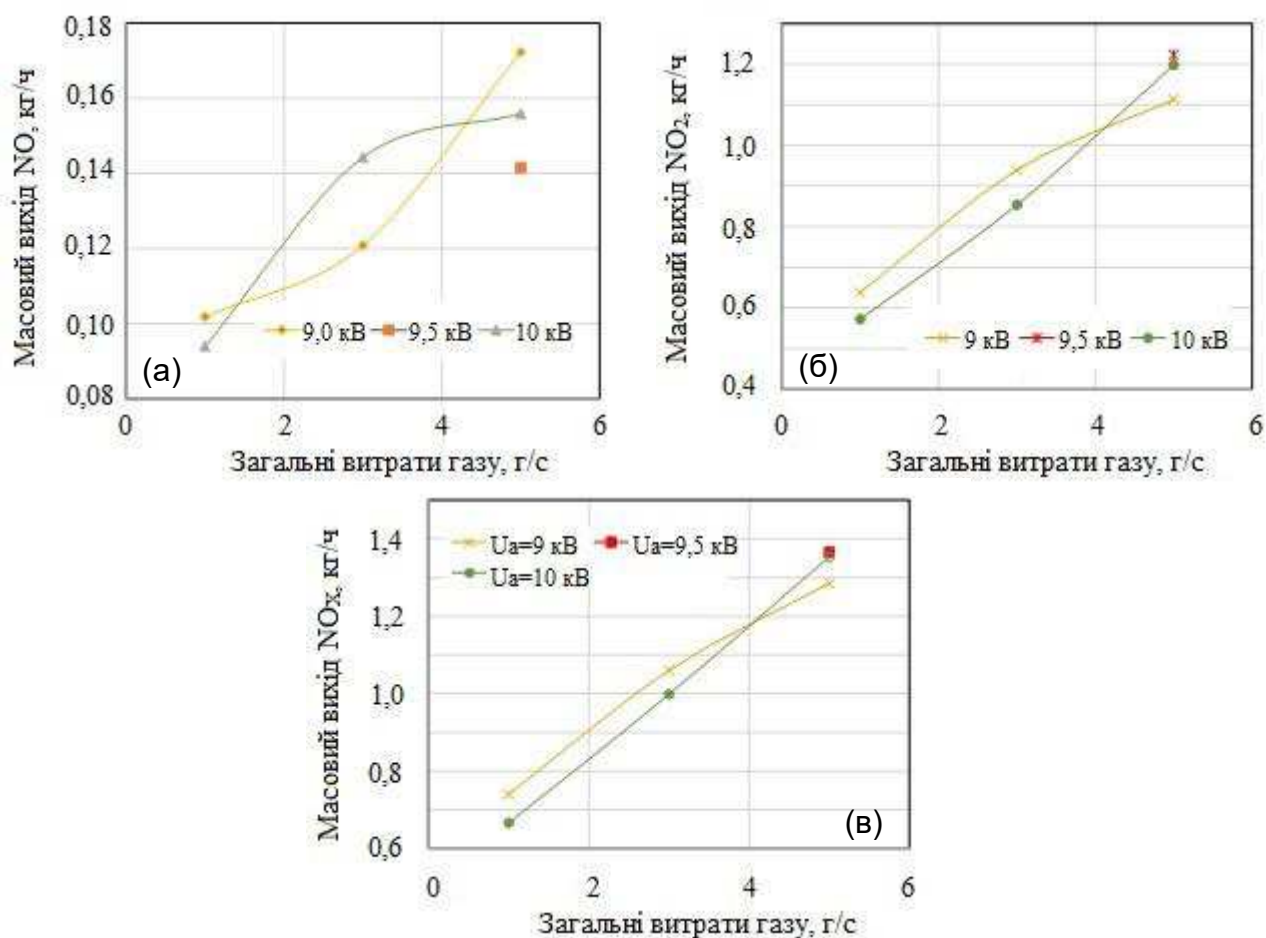


Рис. 5.11 – Залежність годинного масового виходу NO (а), NO₂ (б) і NO_x (в) від загальних витрат газу при охолодженні продуктами рециркуляції [56]

Згідно експериментально отриманих даних, концентрація NO_x у вихлопному газі системи отриманого методом змішування з охолодженими продуктами рециркуляції і при охолодженні повітрям NO₂ є значно вищою порівняно з концентрацією NO (рис. 5.11 і 5.12). Цей отриманий нами вперше результат дозволяє зробити висновок, що повітря відіграє роль не лише охолоджувача, а й окиснювача і у такий спосіб значно підвищує ефективність процесу синтезу оксидів азоту у досліджуваній системі. У той же час суміш N₂/O₂, як компонент повітря і рециркуляційних газів, розбавляє утворювані NO_x, знижуючи їх концентрацію. Тому слід дотримуватись оптимуму між концентрацією і вихідною масою продукту (NO_x), який повинен відповідати специфікації кінцевого продукту. Так, більший масовий

вихід NO_x може бути досягнутий за рахунок подачі більшої кількості охолоджуючого газу. При загартуванні методом змішування з охолодженими продуктами рециркуляції практично неможливо підвищити продуктивність технологічної системи, так як загальна кількість газів на виході з плазмового реактора визначається витратами плазмоутворювального повітря та повітря, що подається через завихрювач в циліндричний перехідник [56] (рис. 3.12).

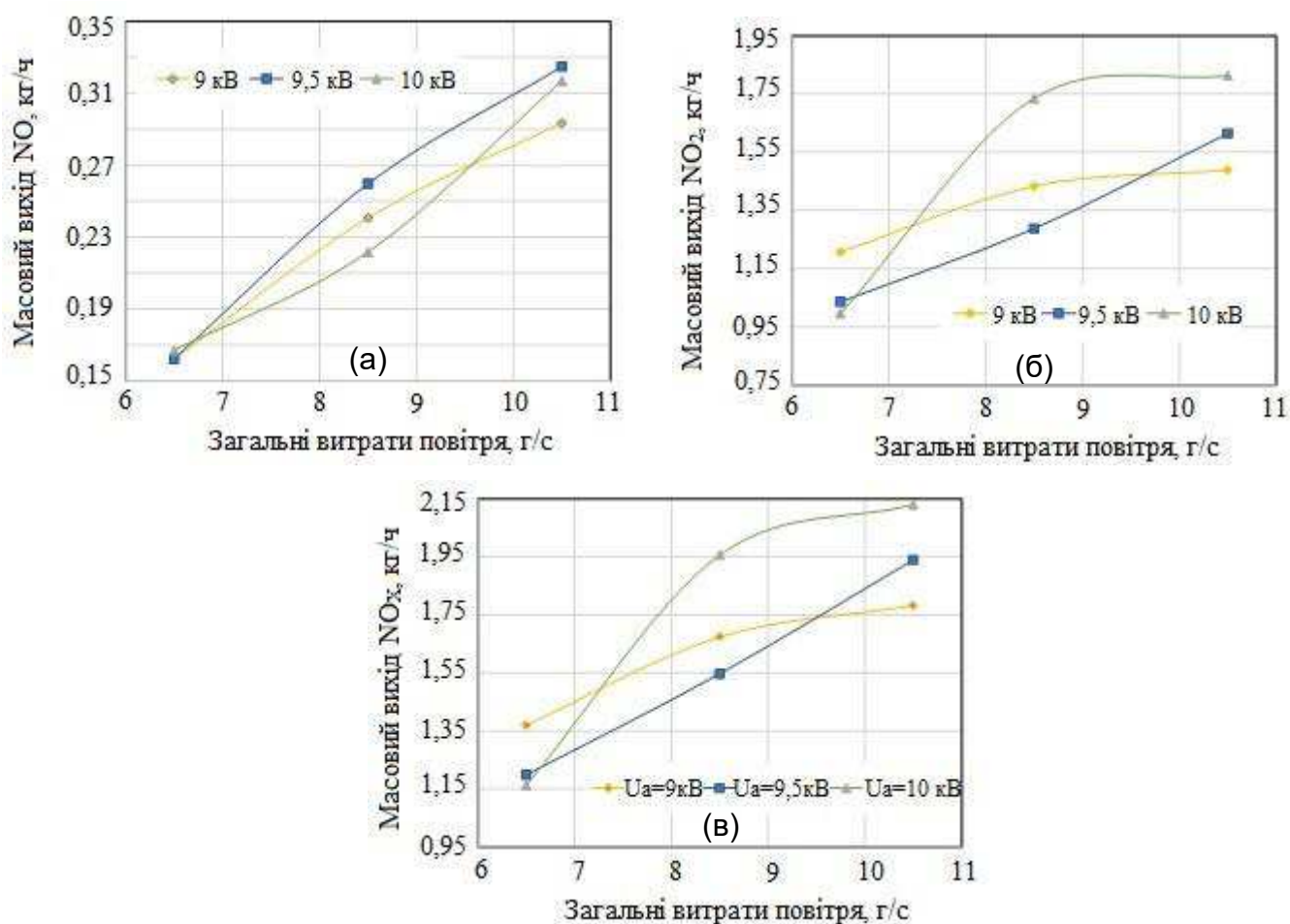


Рис. 5.12 – Залежність годинного масового виходу NO (а), NO_2 (б) і NO_x (в) від загальних витрат повітря при охолодженні повітрям [56]

Врахування ефекту окислення NO за рахунок ВЧІ плазми та нової секції загартування є важливим для забезпечення оптимальної ефективності плазмохімічних процесів синтезу оксидів азоту.

Залежність масової витрати оксидів азоту при охолодженні рециркуляційним газом від потужності плазмотрона є незначною, проте може збільшуватись у разі збільшення потужності плазмового потоку.

Розкид експериментальних даних на рис. 5.12 та рис. 5.12 можна пояснити нестабільністю положення плазмового стовпа в реакційному просторі ВЧІ розряду при зміні режимів його роботи, тривалістю виходу на робочий режим, складністю опосередкування теплових параметрів та флуктуаціями витрат середовищ [56].

Залежність годинного масового виходу NO_x від загальних витрат повітря при загартуванні методами змішування з охолодженими продуктами вихлопного газу і холодним повітрям за однакової вихідної напруги ВЧ блоку живлення ВЧІ розряду ($U_a = 10$ кВ) представлено на рис. 5.13.

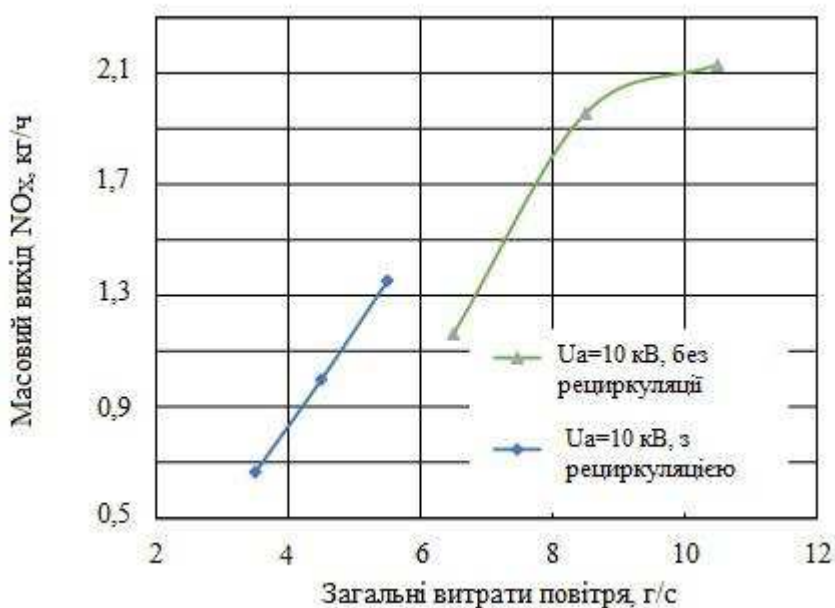


Рис. 5.13 – Залежність масового виходу NO_x від загальних витрат повітря при загартуванні методами змішування з охолодженими продуктами вихлопного газу і холодним повітрям за однакової вихідної напруги ВЧ блоку живлення ВЧІ розряду ($U_a = 10$ кВ) [56]

Наведені на рис. 5.13 дані вказують, що годинний масовий вихід оксидів азоту у разі повітряного охолодження у 1,57 разів вище ніж при охолодженні продуктами рециркуляції. При цьому згідно таблиці 5.1 масова доля NO_x у потоці вихлопного

газу експериментальної плазмової системи у разі повітряного охолодження $\sim 5,6\%$ менша ніж при охолодженні продуктами рециркуляції $\sim 6,8\%$. Енергоефективність процесу синтезу NO_x , активованого плазмою ВЧІ розряду, можна охарактеризувати критеріями питомого енергоспоживання. Це близько $0,07$ кг/кВт потужності плазмового факела або до $0,04$ кг продукту на кВт потужності джерела живлення розряду [56].

5.5 Вплив швидкого охолодження на вміст NO в плазмовому потоці повітря

З метою визначення оптимальних умов збереження концентрації оксидів азоту при загартуванні в плазмовій системі синтезу NO з ВЧІ розрядом було досліджено вплив швидкого охолодження на вміст NO в плазмовому потоці повітря. Дані дослідження проводились методом чисельного моделювання кінетики плазмохімічних процесів в плазмі повітря з використанням коду ZDPlasKin. За методикою детально описаною в розділі 4 проводились розрахунки компонентного складу хімічно чистого повітря при зміні температури від 3900 К до 1650 К з різними швидкостями охолодження від 10^4 К/с до 10^8 К/с з постійним початковим компонентним складом при $T = 3900$ К. Вибір меж даного інтервалу спаду температури обумовлений саме задачею загартування:

- верхня межа – не нижче за температуру, при якій концентрація NO в повітрі максимальна як згідно термодинамічним розрахункам (3500 К) [21, 24], так і кінетичним розрахункам (3900 К – розділ 4);
- нижня межа – не вище за температуру, при якій практично відсутні витратні процеси для оксидів азоту згідно термодинамічним розрахункам (2000 К) [24].

Початковий компонентний склад при $T = 3900$ К також розраховувався програмою ZDPlasKin с залежністю температури в часі аналогічною для осьового шару потоку на початку реакційної зони ВЧІ розряду, який розглядався у розділі 4, при зміні температури від 300 К до 3900 К.

На рис. 5.14 наведено залежність об'ємної долі оксиду азоту в плазмі повітря від температури при тиску 1 бар при різних швидкостях охолодження 10^5 , 10^6 , 10^7 , 10^8 К/с.

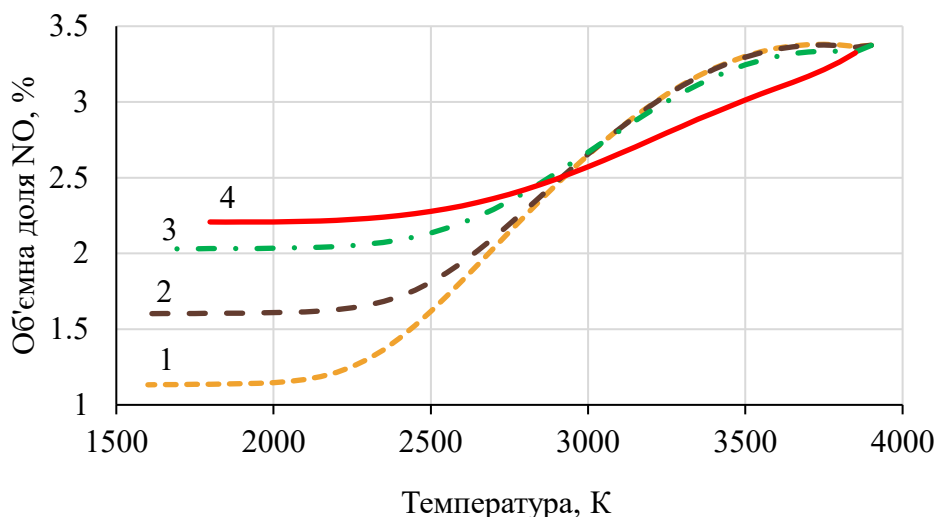


Рис. 5.14 – Залежність об'ємної долі оксиду азоту в плазмі повітря від температури при тиску 1 бар та швидкості охолодження: 1 – $dT/dt = 10^5$ К/с, 2 – $dT/dt = 10^6$ К/с, 3 – $dT/dt = 10^7$ К/с, 4 – $dT/dt = 10^8$ К/с

З представлених на рис. 5.14 результатів моделювання можна зробити висновок – при тиску 1 бар суттєвий вплив має швидкість зменшення температури при загартуванні, що суттєво впливає на збереження об'ємної долі оксиду азоту в плазмі при зміні температури від 2900 К до 2000 К. Так, у разі максимальної швидкості охолодження 10^8 К/с за температури від 2900 до 2000 К зберігається до 80% об'ємної долі NO, а у разі мінімальної швидкості охолодження 10^5 К/с за температури від 2900 К до 2000 К зберігається лише 40% NO. За температур нижче 2000 К зміна об'ємної долі оксиду азоту в плазмовому потоці вже не відбувається.

Але в той же час, отримані результати кінетичного моделювання при швидкостях охолодження 10^7 К/с, 10^8 К/с спростовують існуючі в літературі [24] твердження про практично повне збереження об'ємної долі оксиду азоту в повітря за швидкостей охолодження 10^7 К/с, 10^8 К/с. Також, цікавою є особливість отриманих залежностей для початкової області спаду температури від 3900 К до 3600 К. При

швидкостях охолодження 10^5 К/с, 10^6 К/с після початку охолодження спостерігається незначне зростання об'ємної долі оксиду азоту до максимального значення при температурі близько 3700 К, а при швидкостях охолодження 10^7 К/с, 10^8 К/с таке зростання відсутнє.

З порівняння отриманого значення температури для максимуму об'ємної долі оксиду азоту (3700 К), яке краще корелює з відомим 3500 К, отриманим при термодинамічному моделюванні [24], можна стверджувати, що при стимулюванні синтезу NO_x з повітря ізотермічною плазмою ВЧІ розряду, для досягнення максимально можливого значення об'ємної долі оксиду азоту в плазмовому потоці, перед початком процесу загартування повинен передувати процес повільного зменшення температури від $T \approx 4000$ К до $T \approx 3500$ К.

Температурний інтервал зміни швидкості охолодження при змішуванні плазмового потоку з холодним газом близько 500 К в експерименті, оскільки в реальному експерименті здійснити стрибкоподібно зміну швидкості охолодження на декілька порядків неможливо в принципі. Тому, було виконано розрахунки компонентного складу плазми потоку для випадку з включенням високошвидкісного загартування при досягненні температури в зоні загартування нижчій за температуру 3500 К. Так, на рис. 5.15 наведені для порівняння залежності об'ємної долі оксиду азоту в плазмі повітря від температури при тиску 1 бар на інтервалі від 3900 К до 1650 К, які отримані за різних температур переходу від малошвидкісного (10^5 К/с) до високошвидкісного охолодження (10^7 К/с): 1 – $dT/dt = 10^5$ К/с при $T = 3900 - 3500$ К і $dT/dt = 10^7$ К/с при $T = 3500 - 1650$ К; 2 – $dT/dt = 10^5$ К/с при $T = 3900 - 3000$ К, та $dT/dt = 10^7$ К/с при $T = 3000 - 1650$ К.

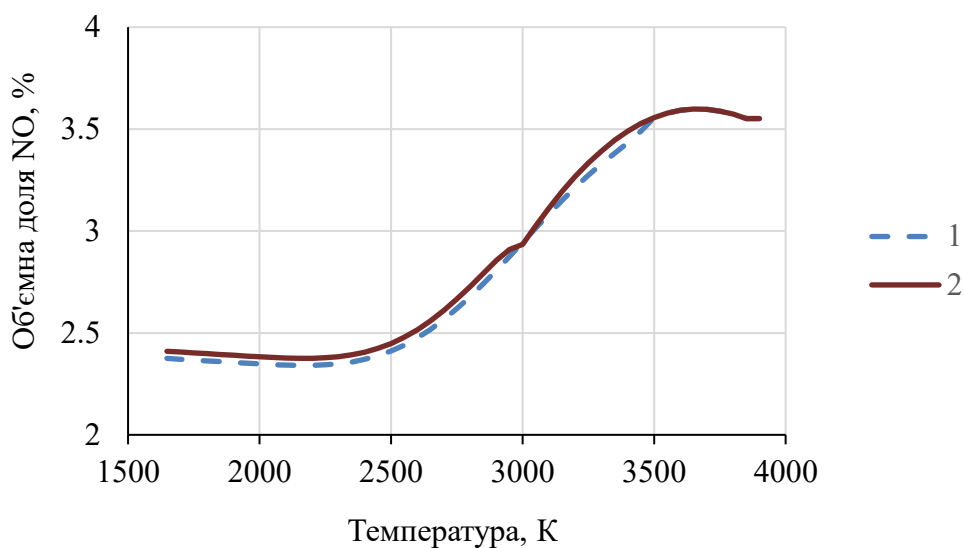


Рис. 5.15 – Залежність об'ємної долі оксиду азоту в плазмі повітря від температури при тиску 1 бар: 1 – $dT/dt = 10^5$ K/c при $T = 3900 - 3500$ K, $dT/dt = 10^7$ K/c при $T = 3500 - 1650$ K, 2 – $dT/dt = 10^5$ K/c при $T = 3900 - 3000$ K, $dT/dt = 10^7$ K/c при $T = 3000 - 1650$ K

З представлених на рис. 5.15 результатів моделювання можна зробити висновок, що затягування початку високошвидкісного охолодження в зоні загартування до температури 3000 K нижче оптимальної близько 3500 K на вході зони загартування на 500 K навіть приводить до помітного зростання об'ємної долі оксиду азоту на виході зони загартування. Так порівняння залежності об'ємної долі оксиду азоту в плазмі повітря від температури при тиску 1 бар та швидкості охолодження 10^7 K/c (рис. 5.14) з відповідною залежністю 1 на рис. 5.15 вказує на 20% збільшення долі NO в плазмовому потоці після загартування при початку швидкісного загартування при температурі 3000 K. Ці дані узгоджуються з наведеними у роботі [24], де вказується, що саме у діапазоні температур від 2850 K до 3100 K необхідна максимальна швидкість загартування, якої слід дотримуватись при зниженні температури до 2000 K – 2200 K при тиску 1 бар.

Крім температури та швидкості охолодження ще одним основним параметром процесу фіксації атмосферного азоту є тиск, який дуже впливає на об'ємну частку утвореного NO [21]. На рис. 5.16 наведено розраховані залежності об'ємної долі оксиду азоту в плазмі повітря від температури при тисках 1 бар, 2 бар та швидкостей охолодження 10^7 K/c, 10^8 K/c.

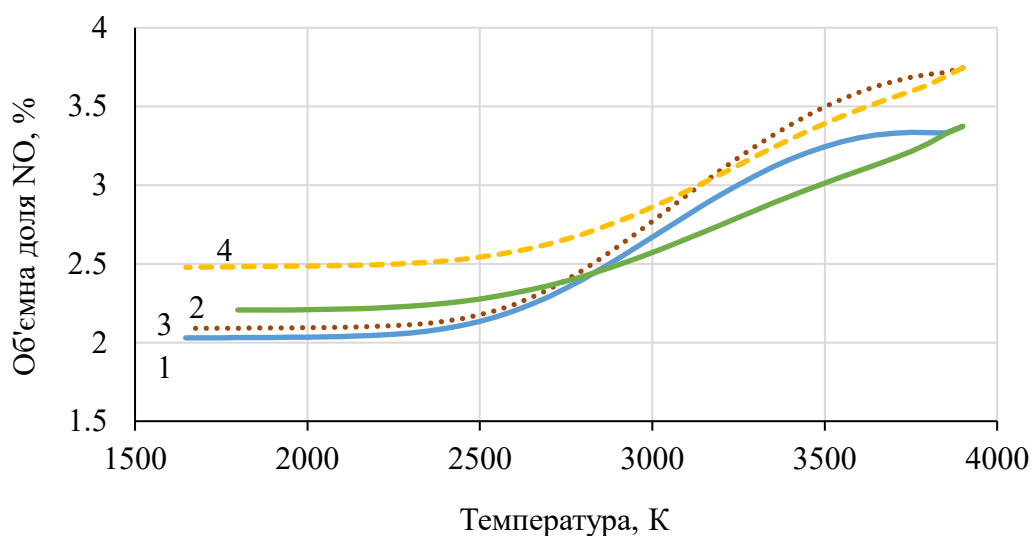


Рис. 5.16 – Об'ємна доля оксиду азоту від температури при тиску 1 бар, 2 бар:

- 1 – $dT/dt = 10^7$ K/c, тиск 1 бар; 2 – $dT/dt = 10^8$ K/c, тиск 1 бар;
 3 – $dT/dt = 10^7$ K/c, тиск 2 бар; 4 – $dT/dt = 10^8$ K/c, тиск 2 бар;

З представлених на рис. 5.16 результатів моделювання можна зробити висновок, що при збільшенні тиску з 1 бар до 2 бар діапазон температури, на якому слід здійснювати високошвидкісне охолодження зміщується від 2900 K при тиску 1 бар до 3200 K при тиску 2 бар (рис. 5.16), при цьому вплив тиску на відсоток збереженого оксиду азоту є помітним лише при швидкості охолодження 10^8 K/c, а при $dT/dt \leq 10^7$ K/c відсоток збереженого загартуванням оксиду азоту залишається незмінним.

5.6 Висновки до розділу 5

Радіальний розподіл температури потоку охолодженої плазми на виході із секції загартування (рис 5.8) відображає значне вирівнювання температури потоку на виході із секції загартування при збільшенні витрат охолоджуючого повітря. Але незважаючи на це, також є приосьові ділянки з підвищеною температурою. Цих неоднорідностей слід уникати під час проектування перерізу основного теплообмінного апарату гартувального реактора.

Було виявлено ефект окислення NO до NO₂ при загартуванні як методом змішування з холодним повітрям, так і охолодженими продуктами рециркуляції. Виявлений ефект дозволяє зробити висновок, що вищого масового виходу NO_x можна досягти, збільшуючи кількість поданого в гартувальну зону системи охолоджуючого повітря, що свідчить про технічну та економічну привабливість розробленої плазмохімічної технології.

Згідно результатів моделювання, для отримання розробленим плазмохімічним методом синтезу оксиду азоту у максимальній концентрації при тиску в зоні загартування 1 бар та діапазоні температур від 4000 К до 3000 К необхідно здійснювати охолодження плазми потоку з мінімально можливою швидкістю зміни температури заради утворення оксиду азоту з максимальною концентрацією. А в діапазоні температур 2850 К – 3100 К вже необхідна максимальна швидкість загартування, яка повинна зберігатися до температур 2000 К – 2200 К, нижче яких втратні процеси для NO практично не протікають.

ВИСНОВКИ

З метою вивчення можливостей активації плазмою безелектродного газового розряду, генерації оксидів азоту великих витрат та концентрацій в хімічно чистому потужному потоці повітря, на підставі специфікації промислового замовника, вперше було застосовано хімічно чисту повітряну плазму ВЧІ розряду потужністю > 50 кВт з тривалим ресурсом роботи плазмотрона без застосування додаткових активаторів та каталізаторів. У ході дисертаційної роботи була кардинально модернізована потужна ВЧІ плазмова установка АРТ-100, спроектовано і випробувано оригінальні зразки гартувальних реакторів для реалізації трьох варіантів процесу загартування. У першому варіанті реактора загартування проводилося тільки за рахунок водоохолоджуваних стінок реактора. У другому, загартування здійснювали шляхом змішування продуктів плазмохімічної реакції з холодним повітрям, у третьому – проводилось змішуванням з охолодженими вихлопними газами, тобто за рахунок рециркуляції охолоджених продуктів плазмохімічних процесів. У ході виконаних експериментальних досліджень плазми потужного ВЧІ розряду використовувалась емісійна спектроскопія в діапазоні 200 – 1000 нм. Визначення компонентного складу спектрів випромінювання плазми та температур заселення збуджених електронних рівнів атомів, коливальних та обертальних рівнів молекул проводилось методом порівняння з спектрами симульованими кодом SpecAir. Визначення компонентного складу газу на виході системи проводилось по вимірним ІЧ спектрам поглинання газів. При проектуванні гартувальних реакторів враховувались результати числового моделювання газодинамічних параметрів газового потоку в реакторах і особливості хімічної кінетики процесів генерації оксидів азоту в повітрі. При газодинамічному моделюванні використовувався код Ansys Fluent та експериментально визначені параметри плазми на виході з ВЧІ розряду. Особливості кінетики генерації оксидів азоту як в плазмі розряду, так і в гартувальному реакторі досліджувались методом числового симулювання кодами Bolsig+ та ZDPlascin.

Отримані у роботі результати дозволяють зробити наступні **висновки**:

- Експериментально досягнута швидкість охолодження продуктів синтезу методом змішування з холодними газами у секції загартування становила $2,9 \cdot 10^5$ К/с, що на порядок вище швидкості охолодження тільки за рахунок водоохолоджуваних стінок реактора. При цьому масова частка NO_x у вихідних газах досягала майже 7% при тиску 1 бар і температурі 300 К, що суттєво вище за відомий максимальний вміст ($\sim 5\%$) в повітрі при тиску 1 бар за рівноважних умов при температурі 3500 К за відомими результатами термодинамічних розрахунків.
- Вперше було виявлено ефект доокиснення NO в NO_2 при загартуванні методом змішування з холодними газами. При цьому масова витрата оксидів азоту при повітряному охолодженні становила у 1,57 разів вище значення ніж при використанні продуктів рециркуляції у якості охолоджуючого середовища, що значно збільшує масовий вихід NO_x та підвищує технічну та економічну привабливість розробленої технології.
- Вперше виконане моделювання кінетики плазмохімічних процесів для рівноважної плазми чистого повітря при тиску 1 бар з використанням кодів Bolsig+ та ZDPlascin з врахуванням всієї бази відомих перетинів плазмових процесів та констант швидкостей відповідних хімічних процесів у діапазоні від 300 К до 9000 К виявило, що максимуму вмісту оксиду азоту без корекції констант швидкостей хімічних реакцій за участю коливально збуджених молекул N_2 та O_2 відповідає температура 3900 К. З корекцією констант швидкостей максимуму вмісту NO вже відповідає температура 3700 К. Відповідна температура за відомими термодинамічними розрахунками 3500 К.
- Проведено моделювання кінетики плазмохімічних процесів в повітрі при загартуванні із різними швидкостями охолодження в діапазоні температур від 3900 К до 2000 К та швидкостей охолодження в діапазоні $10^5 - 10^8$ К/с як з корекцією констант швидкостей хімічних реакцій з участю коливально збуджених молекул N_2 та O_2 , так і без корекції. Показано, що корекція констант швидкостей хімічних реакцій підвищує максимальне значення вмісту NO в 2,15

рази. Також отримані залежності концентрації NO від температури в розглянутому діапазоні від 3900 К до 2000 К, за різних швидкостей зміни температури вказують, що нижня границя по температурі області загартування для NO_x в повітрі відповідає 2000 К. Останнє гарно корелює з відомими даними термодинамічних розрахунків.

- Згідно результатів кінетичного моделювання визначено оптимальний режим загартування для отримання розробленим методом активації плазмою ВЧІ розряду синтезу оксиду азоту у максимальній концентрації – при тиску в зоні загартування 1 бар та діапазоні температур від 4000 К до 3000 К необхідно здійснювати охолодження плазми потоку з мінімально можливою швидкістю зміни температури заради утворення оксиду азоту з максимальною концентрацією. А в діапазоні температур від 3100 К до 2850 К – вже необхідно забезпечити максимальну швидкість загартування, яка повинна зберігатися до температур 2000 К – 2200 К, нижче яких втратні процеси для NO практично не протікають.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Н.Л. Глинка, Общая химия. Учеб. пособие для вузов, под ред. А.И. Ермакова, М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.
2. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). [Online]. Available: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0454.html>.
3. Wüning J. A., Wüning J. G. “Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation,” Progress in Energy and Combustion Science, Elsevier, vol. 23, no. 1, pp. 83-94, 1997.
4. Fenimore C. P., “Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames,” Symposium (International) on Combustion, Elsevier, vol. 13, № 1. pp. 373-380, 1971.
5. Glarborg P., Jensen A. D., Johnsson J. E. “Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems,” Progress in Energy and Combustion Science, Elsevier, vol. 29, no. 2, pp. 89-113, 2003.
6. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении, - М.-Л.: Издательство АН СССР, 1947. – 148 с.
7. Я. Б. Зельдович и Ю. П. Райзер, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, Москва: Наука, 1966. – 686 с.
8. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Тетраоксид_диазота (дата звернення: 12.05.2021).
9. Полак Л. С. Использование плазмы в химических процессах / Полак Л. С., Вурзель Ф. Б., Овсянников А. А. – М. : Мир, 1970. – 256 с.
10. Полак Л. С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. – М. : Наука, 1975. – 304 с.
11. Y. D. Korolev, O. B. Frants, N. V. Landl, and A. I. Suslov, “Low-Current Plasmatron as a Source of Nitrogen Oxide Molecules,” IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 40, no. 11, pp. 2837–2842, Nov. 2012.
12. S. Sakai, M. Matsuda, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, K. Okamoto and K. Toda, “Nitric Oxide Generator Based on Pulsed Arc Discharge,” Acta Physica Polonica A, vol. 115, no. 6, pp. 1104-1106, 2009.

13. Young Ho Na, Naresh Kumar, Min-Ho Kang, Guang Sup Cho, Eun Ha Choi, Gyungsoon Park and Han Sup Uhm, "Production of nitric oxide using a microwave plasma torch and its application to fungal cell differentiation," *Journal of Physics D Applied Physics*, vol. 48, no. 19, pp. 1-7, 2015.
14. V.Y Chernyak, O.V. Kolomiets, V.V. Iukhymenko, O.N. Tsymbaliuk, V.O. Khomiak, D.O. Chernysh "Properties of microdischarge plasma in the vortex air flow" *Problems of atomic science and technology 2018, № 6. Series: Plasma Physics (118)*, p. 270-273.
15. B. S. Patil, J. Rovira Palau, V. Hessel, Jürgen Lang, Q. Wang, "Plasma Nitrogen Oxides Synthesis in a Milli-scale Gliding Arc reactor: Investigating the electrical and process parameters," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, no. 1, pp. 241-257, 2016.
16. B. S. Patil, N. Cherkasov, J. Lang, A. O. Ibadon, V. Hessel, Q. Wang, "Low Temperature Plasma-Catalytic NO_x Synthesis in a Packed DBD Reactor: Effect of Support Materials and Supported Active Metal Oxides," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 194, pp. 123-133, 2016.
17. V.Y Chernyak, O.V. Kolomiets, V.V. Iukhymenko, O.N. Tsymbaliuk, V.O. Khomiak, D.O. Chernysh "Kinetics of processes in air plasma discharges at atmospheric pressure in the transverse flow of gas" ISSN 1562-6016. БАИТ. 2019. №1(119).
18. I. B. Matveev, S. I. Serbin, "Synthesis of Nitrogen Oxides in ICP/RF Plasma," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 47-51, Jan. 2019.
19. Applied Plasma Technologies. ICP/RF Plasma Torches. Accessed: 2021. [Online]. Available: <http://www.plasmacombustion.com/product-torches.html>.
20. Engelsht, V.S., Gurovich, V.C., Desjatnikov, G.A., *The theory of electric arc column (Low temperature plasma)*, vol. 1, Novosibirsk: Nauka, (in Russian), 1990, p. 376.
21. Пархоменко В.Д., Цибулёв П.Н., Краснокутский Ю.П. *Технологии плазмохимических производств.* – Киев: Выща школа, 1991. – 253 с.
22. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Оксид_азоту\(II\)](https://uk.wikipedia.org/wiki/Оксид_азоту(II)) (дата звернення: 12.05.2021).

23. Українська радянська енциклопедія: в 12 т. / гол. ред. М. П. Бажан; редкол.: О. К. Антонов та ін. – 2-ге вид. – К. : Головна редакція УРЕ, 1974–1985.
24. Fixation of atmospheric nitrogen in the RF plasma torch. Tomsk Institute of Physics and Technology, (in Russian), 2016, p. 22. [Online]. Available: <http://docplayer.ru/52702100-Fiksaciya-atmosfernogo-azota-v-vch-fakelnom-plazmotrone.html>.
25. Дресвин С.В., Зверев С.Г. Плазмотроны: конструкции, параметры, технологии: Учебное пособие. СПб: Изд-во Политехн. Ун.-та, 2007. – 208 с.
26. Туманов Ю. Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 816 с.
27. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов, - М: Наука, 1980. – 416 с.
28. Sergey V. Dresvin, Sergey G. Zverev, Igor B. Matveev, “ICP plasma torch design features,” In: Plasma Assisted Combustion, Gasification, and Pollution Control. Volume 1. Methods of plasma generation for PAC. Chief editor I. Matveev, Denver, Colorado: Outskirts Press, Inc., pp. 373-422, 2013.
29. С.В. Дресвин, А.А. Бобров, В.М. Левочкин и др., ВЧ и СВЧ-плазмотроны. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1992. – 319 с.
30. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Научное издание / 3-е изд. переаб. т доп. – Долгопрудный: Изд. дом "Интеллект", 2009. – 736 с.
31. S. V. Dresvin, D. V. Ivanov, “Modeling of the processes describing plasma behavior in the torches,” In: Plasma Assisted Combustion, Gasification, and Pollution Control. Volume 1. Methods of plasma generation for PAC. Chief editor I. Matveev, Denver, Colorado: Outskirts Press, Inc., pp. 422-462, 2013.
32. Taesoo Kim et al 2010. Formation of NO_x from air and N₂/O₂ mixtures using a nonthermal microwave plasma system. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 12R, doi: 10.1143/JJAP.49.126201.

33. H. Chen, D. Yuan, A. Wu1, X. Lin, X. Li. Review of low-temperature plasma nitrogen fixation technology. *Waste Disposal & Sustainable Energy*. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42768-021-00074-z>, 2021.
34. Шалимов М. Г. Двенадцатипульсовые полупроводниковые выпрямители тяговых подстанций / Барковский Б. С., Магай Г. С., Маценко В. П. и др. – М.: Транспорт, 1990. – 127 с.
35. MATLAB. [Online]. Available: <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>.
36. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика, Учебник для вузов. - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд. дом МЭИ, 2008. – 496 с.
37. Путилов К.А. Курс физики. Том I. Механика, акустика, молекулярная физика, термодинамика. Москва. Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – 560 с.
38. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). - М.: Наука, 1974. – 322 с.
39. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. – М.: МГУ, 1998. – 480 с.
40. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
41. Multi-Component Gas Mixing System. [Online]. Available: <https://www.environics.com/products/gas-mixers-and-gas-blenders/series-4000>.
42. Portable emission analyzer. [Online]. Available: <https://www.testo.com/en-US/testo-350/p/0632-3510>.
43. ThermoFisher Scientific. Nicolet iS50 FTIR Spectrometer. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/912A0760>.
44. Avantes. Multi-Channel Spectrometers. Accessed: 2021. [Online]. Available: <https://www.avantes.com/products/spectrometers/starline/multi-channel-spectrometers>.
45. S. Pancheshnyi, B. Eismann, G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, Computer code ZDPlasKin, <http://www.zdplaskin.laplace.univ-tlse.fr> (University of Toulouse, LAPLACE, CNRS-UPS-INP, Toulouse, France, 2008).

46. G. J. M. Hagelaar, Brief documentation of BOLSIG+. G. J. M. Hagelaar – Narbonne: Université Paul Sabatier, 2016.
47. M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets and A.I. Osipov, “Plasma Kinetics in Atmospheric Gases,” 2001 Plasma Phys. Control. Fusion., vol. 43, no. 3, 371, doi: 10.1088/0741-3335/43/3/702.
48. Phelps Group. JILA. Boulder. Available: <http://jilawww.colorado.edu/~avp/>.
49. Fortran program, MAGBOLTZ, S.F. Biagi. Available: www.lxcat.net/Biagi.
50. W. Lowell Morgan, Kinema Research & Software. Available: www.lxcat.net/Morgan.
51. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.
52. A. Fridman, Plasma Chemistry (Cambridge: Cambridge University Press, 2008).
53. I. B. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A high temperature quenching reactor. IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 49, no. 3, pp. 984-989, 2021.
54. A. E. Zinchenko, S. I. Serbin, V. Y. Chernyak. Investigation of the Quenching of Nitrogen Oxide Synthesis Products in Air Plasma. Ukrainian Journal of Physics, vol. 67, no. 1, pp. 44-53, 2022, doi: 10.15407/ujpe67.1.44.
55. I. B. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A High-Concentration NO_x Production System. Part 1. Optimization of the Quenching Rate. IEEE Trans. Plasma Sci., vol.50, no. 6, pp. 1630-1634, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3134689.
56. I. B. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A high-concentration NO_x production system. Part 2. Optimization of the nitrogen oxides yield. IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 50, no. 6, pp. 1635-1639, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3134678.
57. Yu. A. Lebedev, Microwave discharges: generation and diagnostics. Journal of Physics: Conference Series 257, 2010.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. I. V. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A high-temperature quenching reactor. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 984-989, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3063906.

Особистий внесок автора полягає у створенні експериментальної ВЧІ плазмової установки для проведення комплексних досліджень, програм та методики їх виконання, безпосередній участі у проведенні експериментальних досліджень та підготовці матеріалів для публікації.

2. I. V. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A High-Concentration NO_x Production System. Part 1. Optimization of the Quenching Rate. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1630-1634, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3134689.

Особистий внесок автора полягає у кардинальній модернізації ВЧІ плазмової системи для виконання експериментів по отриманню оксидів азоту високої концентрації та об'ємів, безпосередній участі у проведенні експериментальних досліджень, обробці та аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень та підготовці матеріалів для публікації.

3. I. V. Matveev, S. I. Serbin, A. E. Zinchenko. A high-concentration NO_x production system. Part 2. Optimization of the nitrogen oxides yield. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1635-1639, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3134678.

Особистий внесок автора полягає у створенні систем та відпрацюванні методики визначення об'ємної концентрації газів методом попереднього розведення проб та оптичної спектрометрії, безпосередній участі у проведенні експериментальних досліджень та підготовці матеріалів для публікації.

4. A. E. Zinchenko, S. I. Serbin, V. Y. Chernyak. Investigation of the Quenching of Nitrogen Oxide Synthesis Products in Air Plasma. *Ukrainian Journal of Physics*, vol. 67, no. 1, pp. 44-53, 2022, doi: 10.15407/ujpe67.1.44.

Особистий внесок автора полягає у безпосередній участі у розробці фізичних моделей кінетичних розрахунків утворення NO_x у потужному ВЧІ плазмотроні, обробці та аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень та підготовці матеріалів для публікації.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. В. Черняк, О. Цимбалюк, О. Коломієць, О. Фентісова, О. Беленко, О. Сторожук, А. Зінченко: Кінетика плазмохімічних процесів у плазмі повітря. *Матеріали XXVII щорічної наукової конференції інституту ядерних досліджень НАН України, 21-25 вересня, Київ, 2020. С. 220-221.*

Особистий внесок автора полягає у аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень, підготовці доповіді, презентації та тези до участі у конференції.

2. O. V. Kolomiets, V. Ya. Chernyak, O. V. Prysiazhna, O. M. Tsymbaliuk, A. Eu. Zinchenko: COMPARISON KINETICS OF AIR PLASMA OF MICRO DISCHARGE AND SLIDING DISCHARGE. *XVI International Scientific Conference "Electronic and Applied Physics", November 18-21, Kyiv, Ukraine, 2020. pp. 65-66 [http://aphys.univ.kiev.ua/].*

Особистий внесок автора полягає у аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень, підготовці доповіді, презентації та тези до участі у конференції.

3. A. E. Zinchenko, S. I. Serbin, V. Ya. Chernyak, O. M. Tsymbaliuk: Investigation of the quenching process of nitrogen oxide synthesis products in air plasma. *Матеріали XXVIII щорічної наукової конференції інституту ядерних досліджень НАН України, 27 вересня - 1 жовтня, Київ, 2021. С. 152-153.*

Особистий внесок автора полягає у аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень, підготовці тези до участі у конференції,

доповіді, презентації та доповідь на конференції.

4. A. E. Zinchenko, V. Y. Chernyak, O. M. Tsymbaliuk: Features of plasma kinetics of the RF induction discharge. *XXII International Young Scientists Conference on Applied Physics*, May 17-21, Kyiv, Ukraine, 2022. pp. 10-11.

Особистий внесок автора полягає у аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень, підготовці тези до участі у конференції, доповіді, презентації та доповідь на конференції.

5. В. Я. Черняк, А. Є. Зінченко, О. М. Цимбалюк, І. Б. Матвеев: Кінетика утворення та загартування NO_x у високочастотній індукційній плазмі. *Матеріали Міжн. Конф. «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки» до 100-річчя від дня народження професора Івана Прохоровича Записочного*, 26-27 травня, Ужгород, 2022. С. 133-137.

Особистий внесок автора полягає у аналізі результатів моделювання і експериментальних досліджень, підготовці доповіді, презентації та тези до участі у конференції.

Документ підписано у сервісі Вчасно (продовження)
Дисертація_ЗінченкоА_NOx_091122.pdf

Документ відправлено: 04:27 14.10.2022

Власник документу

Електронний підпис

04:27 14.10.2022

Ідентифікаційний код: 2938011295

ЗІНЧЕНКО АНТОН ЄВГЕНОВИЧ

Власник ключа: ЗІНЧЕНКО АНТОН ЄВГЕНОВИЧ

Час перевірки КЕП/ЕЦП: 04:27 14.10.2022

Статус перевірки сертифікату: Сертифікат діє

Серійний номер: 248197DDFAB977E5040000003CB6D800F3E4AB03

Тип підпису: удосконалений