



DOVILĖ GIMŽAUSKAITĖ

**SKYSTŲ IR KIETŲ
ATLIEKŲ KONVERSIJOS
TAIKANT TERMINĖS
PLAZMOS
TECHNOLOGIJĄ
TYRIMAS**

DAKTARO DISERTACIJOS
SANTRAUKA

TECHNOLOGIJOS
MOKSLAI, ENERGETIKA IR
TERMOINŽINERIJA (T 006)

Kaunas
2020

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

DOVILĖ GIMŽAUSKAITĖ

**SKYSTŲ IR KIETŲ ATLIEKŲ KONVERSIJOS TAIKANT TERMINĖS
PLAZMOS TECHNOLOGIJĄ TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija (T 006)

2020, Kaunas

Disertacija rengta 2015–2019 metais Lietuvos energetikos institute, Plazminių technologijų laboratorijoje.

Dalis disertacijoje pateikiamų tyrimų buvo finansuojami iš Europos regioninės plėtros fondo, projekto (Nr. 01.2.2-LMT-K-718-01-0005) lėšų, pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT).

Lietuvos mokslo taryba rėmė dalį disertacijoje pateikiamų mokslinių tyrimų.

Mokslinis vadovas:

Dr. Vitas VALINČIUS (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – T 006).

Redagavo: Irma Urbonavičienė

Energetikos ir termoinžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Doc. habil. dr. Algirdas KALIATKA (Lietuvos energetikos institutas, Technologijos mokslai, Energetika ir termoinžinerija – T 006), **pirmininkas**;

Dr. Irina FILATOVA (Baltarusijos nacionalinė mokslų akademija, gamtos mokslai, fizika N 002);

Prof. habil. dr. Vytautas MARTINAITIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – T 006);

Dr. Sigitas RIMKEVIČIUS (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – T 006);

Dr. Nerijus STRIŪGAS (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – T 006).

Disertacija bus ginama viešame energetikos ir termoinžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2020 m. rugpjūčio 28 d. 10 val. Lietuvos energetikos instituto posėdžių salėje.

Adresas: Breslaujos g. 3–330, 44403 Kaunas, Lietuva.

Tel. (+370) 37 300 042; faks. (+370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2020 m. liepos 28 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu>, Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas) ir Lietuvos energetikos institute (Breslaujos g. 3, 44403 Kaunas).

SANTRUMPOS

CCE – anglies konversijos efektyvumas

DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

ECE – energijos konversijos efektyvumas

LHV – žemutinis išgautų dujų šilumingumas

PG – plazmos generatorius

SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas

SER – savitosios energijos sąnaudos

TGA/DTG – termogravimetrinė analizė

VCC – voltamperinės charakteristikos

TURINYS

ĮVADAS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
2. METODIKA	12
2.1. Tyrimų objektas.....	12
2.2. Eksperimentinė įranga ir parametrai.....	13
2.3. Analizės metodai	17
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	18
3.1. Elektrinės plazmos generatoriaus charakteristikos	18
3.2. Šiluminės plazmos generatoriaus charakteristikos	19
3.3. Neapdoroto glicerolio dujinimas naudojant oro plazmą ir vandens garo plazmą.....	21
3.4. Neapdoroto glicerolio dujinimo su oro plazma ir vandens garo plazma energijos efektyvumo įvertinimas	26
3.5. Užteršto dyzelinu grunto valymas termine plazma.....	30
3.5.1. Grunto paviršiaus morfologijos analizė	30
3.5.2. Grunto elementinės sudėties analizė	31
3.5.3. Grunto šiluminė analizė	33
3.5.4. Išgautų dujų analizė	35
3.5.5. Užteršto grunto valymo įvairiais plazmos metodais palyginimas	37
IŠVADOS	40
LITERATŪROS SĄRAŠAS	42
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	46
RESUME	49
PADĖKA	54

ĮVADAS

Darbo aktualumas

Jungtinių Tautų pateiktos prognozės rodo, kad pasaulio gyventojų skaičius išaugs nuo 7 milijardų 2019 metais iki 10,9 milijardo 2100 metais (United Nations, 2019). Tokia tendencija neišvengiamai lems didėjančią energijos vartojimą ir įvairių rūšių atliekų susidarymą. Atsižvelgiant į kelias energijos vartojimo prognozes, 2040 metais nemaža dalis pirminės pasaulio energijos vis dar bus išgaunama iš iškastinio kuro. Skystasis kuras (pvz., dyzelinas, benzinas) ir toliau vaidins svarbų vaidmenį pramonės ir transporto sektoriuose (Newell ir kt., 2019). Be to, viena iš pagrindinių aplinkosaugos problemų pasaulyje laikoma tarša kietomis ir pramoninėmis atliekomis. Pasaulio banko grupė prognozuoja, kad kietųjų atliekų susidarymas nuo 2 milijardų tonų 2016 metais išaugs 1,4 milijardo tonų 2050 metais (Kaza ir kt., 2018). Vadinasi, atliekų tvarkymui ateityje reikės dar daugiau dėmesio ir pastangų. Šiuo metu atliekų tvarkymas grindžiamas atliekų hierarchijos principu, kurį sudaro penki etapai: atliekų kiekio mažinimas (prevencija), pakartotinis atliekų naudojimas, atliekų perdirbimas, atliekų panaudojimas energijai gauti ir atliekų šalinimas sąvartynuose. Nepaisant daugelio pastangų realizuoti pirmuosius tris etapus, vis dėlto yra dalis atliekų, kurias galima panaudoti tik energijos gavimui (angl. *Waste-to-Energy conversion*). Nemaža dalis šiuo metu naudojamų atliekų konversijos technologijų (pvz., anaerobinis skaidymas, fermentacija, deginimas (angl. *torrefaction*), suskystinimas (angl. *liquefaction*)) pritaikytos organinių atliekų konversijai ir nėra visiškai tinkamos mišrių ar specialiųjų atliekų (pvz., pramoninių, pavojingų atliekų) konversijai. Be to, šios technologijos turi keletą trūkumų: ilgai trunkantį konversijos procesą, poreikį naudoti cheminius reagentus, antrinių teršalų susidarymą konversijos metu, jautrumą aplinkos sąlygų pokyčiams. Kita vertus, plazminis dujinimas yra technologiškai pažangus ir aplinkai nekenksmingas procesas, gebas pašalinti įvairias atliekas, įskaitant specialias atliekas. Be to, plazminės technologijos tinkamos organinėms ir neorganinėms atliekoms perdirbti. Atliekų tvarkymo procese plazma turi keletą privalumų: konversijos procesas vyksta greitai ir nereikia naudoti cheminių reagentų. Didelis energijos tankis, aukšta temperatūra ir aktyviosios dalelės užtikrina organinių junginių suskaidymą į sintetines dujas (daugiausiai H₂, CO), nesudarant antrinių teršalų. Organinės ir mineralinės medžiagos, kurios nėra suskaidomos į dujinius junginius, yra paverčiamos į aplinkai nekenksmingą stiklinį šlaką (angl. *vitrified slag*), kuris gali būti panaudojamas statybų sektoriuje. Išgautos sintetinės dujos toliau gali būti naudojamos papildomai elektros energijai, šilumai gaminti arba panaudojamos kaip žaliava vandeniliui, amoniakui gaminti. Todėl plazminės technologijos laikomos pažangiu ir perspektyviu atliekų tvarkymo būdu.

Šiame darbe konversijos procesui, naudojant terminės plazmos technologiją, parinktos dviejų rūšių atliekos (neapdorotas glicerolis ir dyzelinu užterštas gruntas). Pramoniniame sektoriuje, biodyzelino gamybos metu susidaro šalutinis produktas – neapdorotas glicerolis, kuris sudaro apie 10 % viso biodyzelino tūrio. Be to, biodyzelino gamyba greičiausiai ir toliau augs, nes ketinama imtis rimtų kovos su klimato kaita priemonių, įskaitant sprendimą sumažinti iškastinio kuro suvartojimą visame pasaulyje. Taigi rinkoje ir toliau augs neapdoroto glicerolio perteklius, kuris sumažina ekonomiško ir tvaraus aplinkai biodyzelino naudingumą. Todėl ieškoma būdų, kaip tinkamiausiai galima būtų panaudoti neapdorotą glicerolį. Taip pat, prisiminus kelių ateinančių dešimtmečių energijos suvartojimo prognozes, iškastinis kuras vis tiek išliks pagrindiniu energijos šaltiniu. Taigi didėjantis kuro poreikis ir suvartojimas didina jo išsilyjeimo į aplinką tikimybę transportavimo metu, o tai sukeltų vandens, ar grunto taršą. Gruntas užterštas naftos produktais (pvz., dyzelinu, benzinu, tepalais) tam tikra prasme tampa atlieka. Toks gruntas turi būti surenkamas ir išvalomas. Siekiant išvengti užteršto grunto sandėliavimo ir papildomų kaštų, ieškoma efektyvių ir greitų grunto valymo metodų. Taigi, siekiant išvengti neigiamų ekonominių ir aplinkosauginių padarinių, plazminės technologijos panaudojimas neapdoroto glicerolio konversijai į sintetines dujas ir naftos produktais užteršto grunto išvalymui, atrodo kaip perspektyvi alternatyva šių atliekų apdorojimui.

Nors plazminės technologijos laikomos perspektyviais atliekų apdorojimo metodais, tačiau šios technologijos dar nėra pakankamai ištirtos ir nėra plačiai integruotos į pramoninį sektorių. Norint plačiau pritaikyti tokias technologijas, reikia atlikti papildomus eksperimentinius tyrimus. Taigi šio **darbo objektas** – eksperimentinis terminės plazmos technologijos pritaikymas atliekų konversijai.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas – ištirti skystų (neapdoroto glicerolio) ir kietų (dyzelinu užteršto grunto) atliekų plazminės konversijos procesus, nustatant optimalias neapdoroto glicerolio dujinimo sąlygas ir įvertinant dyzelino pašalinimo iš grunto efektyvumą.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1. Ištirti skirtingų plazmą formuojančių dujų ir elektros srovės įtaką plazmos generatoriaus elektrinėms bei šiluminėms charakteristikoms ir parinkti tinkamiausias atliekų perdirbimo proceso sąlygas.
2. Realizuoti neapdoroto glicerolio konversiją naudojant oro plazmą ir vandens garo plazmą bei nustatyti plazmą formuojančių dujų srauto ir rūšies įtaką neapdoroto glicerolio konversijos procesui įvertinant H_2/CO santykį, išgautų dujų žemutinį šilumingumą, anglies konversijos efektyvumą, energijos konversijos efektyvumą ir savitąsias energijos sąnaudas.

3. Įvertinti siūlomos plazminės technologijos efektyvumą apskaičiuojant plazminės sistemos masės ir energijos balansą glicerolio konversijos metu.
4. Eksperimentiškai ištirti dyzelinu užteršto grunto valymo procesą, nustatyti valymo eigos priklausomybę nuo teršalo koncentracijos ir plazmą formuojančių dujų rūšies, įvertinti teršalo pašalinimo iš grunto efektyvumą.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Didėjant plazmą formuojančių dujų srauto kiekiui bendrame dujų / neapdoroto glicerolio sraute, anglies konversijos efektyvumas ir energijos konversijos efektyvumas didėja, o savitosios energijos sąnaudos mažėja.
2. Neapdoroto glicerolio konversija vandens garo plazmoje yra efektyvesnė, lyginant su neapdoroto glicerolio konversija oro plazmoje.
3. Neapdoroto glicerolio konversijos su oro plazma ir vandens garo plazma metu gali būti atgauta beveik 1/3 ir 1/2 plazmos suformavimui reikalingos elektros energijos.
4. Iki 160 g/kg dyzelinu užteršto grunto sąveikos su termine plazma metu, užtikrinamas teršalo (dyzelino) pašalinimas iš grunto, nepriklausomai nuo plazmos srautą formuojančių dujų rūšies (oras ar vandens garas) ir teršalo koncentracijos grunte.

Darbo mokslinis naujumas

1. Atlikti eksperimentiniai tyrimai praplečia suvokimą apie neapdoroto glicerolio plazminės konversijos ypatumus ir leidžia geriau apibrėžti optimalaus proceso parametrus.
2. Atlikti tyrimai leido įvertinti plazminės konversijos proceso pritaikymą užteršto grunto valymui.

Darbo praktinė vertė

Siūloma terminės plazmos technologija yra tinkama įvairios rūšies atliekų (pvz., pramonės, kietųjų atliekų) konversijai į dujinius produktus. Taikant šią technologiją vienu metu galima pašalinti neapdoroto glicerolio perteklių iš pramonės sektoriaus ir generuoti sintetines dujas. Šios dujos toliau gali būti naudojamos papildomai elektros energijai, šilumai, ar skystam kurui gaminti. Be to, ši technologija užtikrina greitai ir sąlyginai lengvai vykstantį naftos produktų (pvz., dyzelino) pašalinimą iš grunto nesukeliant antrinės grunto taršos. Taigi, siūloma technologija kuria ekologinę vertę. Gauti rezultatai gali būti sėkmingai panaudoti kuriant naujas plazmines atliekų šalinimo technologijas, taip pat panaudoti skaičiuojant ir projektuojant plazmocheminius reaktorius bei numatant atliekų konversijos procesų eigą ir padarinius.

Disertacijos darbo rezultatų apibavimas

Daktaro disertacijos medžiaga paskelbta keturiuose straipsniuose „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose. Septyni pranešimai, pagrįsti disertacijos medžiaga, buvo pristatyti tarptautinėse konferencijose, iš jų keturios vyko užsienyje.

Disertacijos darbo struktūra ir apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, eksperimentinių tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, naudotų literatūros šaltinių sąrašas, mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas, padėka. Disertaciją sudaro 109 puslapiai, tarp jų 45 paveikslai ir 18 lentelių. Literatūros sąrašą sudaro 197 šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Didėjanti žmonių populiacija, urbanizacija, industrializacija ir augantis energijos suvartojimas lemia didėjančių atliekų susidarymą ir neigiamą poveikį aplinkai. Šiuo metu atliekų tvarkymo organizavimas kreipiamas žiedinės ekonomikos linkme. Žiedinė ekonomika orientuojasi į sąvartynų mažinimą ir pakartotinio naudojimo skatinimą (Margallo ir kt., 2019). Nepaisant įdedamų pastangų mažinti susidarančių atliekų kiekį, ar pakartotinai jas panaudoti, perdirbti, dalis atliekų patenka tik į ketvirtąjį atliekų hierarchijos piramidės etapą – atliekų panaudojimą energijai gauti. Atlikus literatūros analizę apie šiuo metu taikomas atliekų konversijos technologijas (angl. *Waste-to-Energy conversion*) pastebėta, kad dauguma technologijų nėra visiškai tinkamos įvairių mišrių, ar specialiųjų atliekų (pvz., pramoninių, pavojingų atliekų) konversijai ir yra labiau pritaikytos organinių medžiagų konversijai. Kita vertus, plazminės technologijos gali būti taikomos įvairių rūšių, įskaitant specialiąsias atliekas, konversijai. Šių technologijų, tinkančių tiek organinių, tiek neorganinių atliekų perdirbimui, taikymas yra laikomas perspektyviu atliekų tvarkymo būdu ateityje.

Susidarančių atliekų įvairovė didelė, tačiau šį kartą dėmesys nukreipiamas į plazminių technologijų taikymą skystų (neapdoroto glicerolio) bei kietų (naftos produktais užteršto grunto) atliekų konversijai.

Svyruojančios naftos kainos, valstybių vidaus politika (pvz., subsidijos), siekis padidinti degalų dalį gaunamą iš atsinaujinančių energijos išteklių ir noras sumažinti energijos vartojimo poveikį klimato kaitai, skatina biodyzelino gamybą ir vartojimą visame pasaulyje (Deepayan ir kt., 2018; Naylor ir kt., 2017, 2018). Pasaulinė biodyzelino gamyba nuo 2004 m. iki 2017 m. padidėjo nuo 2,1 milijardo litrų iki 37,3 milijardų litrų (REN21, 2017, 2018). Prognozuojama, kad iki 2028 metų biodyzelino gamyba pasaulyje išaugs iki 44 milijardų litrų (OECD-FAO, 2017, 2019). Nepaisant to, kad biodyzelinas laikomas darniu iškastinio kuro pakaitalu, vykstant jo gamybai, transesterifikacijos proceso metu susidaro šalutinis produktas – neapdorotas glicerolis, kuris paprastai sudaro 10 % visos biodyzelino gamybos apimties (Algoufi ir kt., 2017; Anitha ir kt., 2016; Nanda ir kt., 2016; Yus ir kt., 2018). Dėl padidėjusios biodyzelino gamybos didėja ir susidarančio glicerolio perteklius, kuris daro neigiamą poveikį biodyzelino rinkai (Da Silva ir kt., 2009; Rahman ir kt., 2017). Nors neapdorotas glicerolis nėra pavojingas aplinkai, jame yra priemaišų, tokių kaip alkoholis (paprastai metanolis), laisvosios riebalų rūgštys, riebiųjų rūgščių metilesteriai, organinės ir neorganinės druskos, monogliceridai, digliceridai, augaliniai dažikliai, aliejus, šarminiai metalai, muilai, dioliai ir vanduo (Hájek ir kt., 2010; Liu ir kt., 2012; Varrone ir kt., 2013; Yang ir kt., 2012). Dėl šių priemaišų neapdoroto glicerolio negalima naudoti vietoje švaraus glicerolio farmacijos, maisto, kosmetikos, ar valymo pramonėse. Be to, priemaišų pašalinimas iš neapdoroto glicerolio yra ekonomiškai nenaudingas. Kita vertus, neapdoroto glicerolio konversija į didesnės

pridėtinės vertės produktus, tokius, kaip alkoholį, bioaliejų, biometaną, sintetines dujas (H_2+CO) ir vandenilį yra laikoma perspektyviu neapdoroto glicerolio panaudojimo būdu (He ir kt., 2017; Menezes ir kt., 2018).

Grunto tarša naftos angliavandeniliais visame pasaulyje dažnai pasitaikanti problema atsirandanti dėl ekonominės veiklos glaudžių sąsajų su energijos šaltiniu – naftos produktais (Lominchar ir kt., 2018; Scafutto ir kt., 2017). Tarp įvairių produktų, kurie priskiriami naftos angliavandeniliams, dyzelinas pripažįstamas vienu iš labiausiai paplitusių grunto teršalų dėl savo plataus naudojimo transporte (automobiliuose, sunkvežimiuose, traukiniuose, laivuose), kasybos įrangose (Khudur ir kt., 2015; Lominchar ir kt., 2018; Reşitoğlu ir kt., 2015). Taip pat dėl jo prasiskverbimo į gruntą įvairiais būdais: nuotėkiais iš požeminių saugyklų, atsitiktiniais išsiliejimais, netinkama atliekų šalinimo praktika ir išplovimais iš sąvartynų (Lahel ir kt. 2016; Roy ir kt. 2014). Dėl plataus ir neatsargaus naftos naudojimo, įvairių rūšių degalų forma, sunku išvengti nuotėkių ar avarijų, kurios daro neigiamą poveikį sausumos ekosistemoms per grunto taršą. Dyzelinas, benzinai, tepalai, žibalas ir kiti naftos angliavandeniliai stipriai adsorbuojasi ir lieka grunte, todėl sunku pašalinti tokius teršalus iš šios terpės (Bocos ir kt., 2015; Sandu ir kt., 2017). Vis dėlto, naftos angliavandeniliais užterštą gruntą būtina išvalyti. Ma ir kt. (2018) teigia, kad valymo technologija, kuri per trumpą laiką gruntą išvalytų labai efektyviai, turi galimybę tapti prioritetine technologija naudojama tvarkant užterštas grunto vietas. Pastaruoju metu plazminės technologijos sulaukia dėmesio dėl galimo jų panaudojimo gruntui valyti. Šios technologijos pasižymi dideliu efektyvumu, greitu valymo procesu, gali būti plačiai pritaikomos skirtingiems, įvairių koncentracijų teršalams. Be to, teršalus apdorojant plazma nereikia naudoti papildomų medžiagų (visa energija, reikalinga cheminiams procesams, gaunama iš plazmos) (Tamošiūnas ir kt., 2012; Zhang ir kt., 2017).

Atlikus literatūros analizę, pastebėta, kad plazminių technologijų taikymas glicerolio ir naftos produktais užteršto grunto apdorojimui nėra pakankamai ištirtas. Pateikti tyrimų duomenys rodo, kad neapdoroto glicerolio konversijai galima pritaikyti plazmines technologijas, tačiau esamos informacijos ir tyrimų rezultatų nepakanka norint pasiekti optimalų proceso našumą. Taip pat nepakanka duomenų apie plazminių technologijų masės ir energijos balansus, todėl sunku įvertinti mokslinėje literatūroje aprašomų plazminių sistemų efektyvumą.

Kalbant apie kietųjų atliekų konversiją, plazminių technologijų taikymas naftos produktais užteršto grunto valymui, taip pat priskiriamas nepakankamai tyrimų rezultatų ir išsamios analizės turinčiai sričiai. Mokslinėje literatūroje rasta tik neterminės plazmos naudojimo, naftos produktais užteršto grunto valymui, atvejų. Informacijos apie grunto valymą su termine plazma nebuvo rasta.

Peržiūrėjus mokslinę literatūrą, nuspręsta atlikti trijų rūšių eksperimentinius tyrimus:

- Plazmos generatoriaus elektrinių ir šiluminių charakteristikų nustatymas. Šie eksperimentai leis pasirinkti plazmą formuojančias dujas, kurios užtikrins stabiliausią plazmos generatoriaus veikimą ir tinkamiausią aplinką atliekų konversijai. Skirtingi plazmos generatoriai turi skirtingas parametrines charakteristikas, todėl labai svarbu atlikti šio tipo eksperimentus.
- Neapdoroto glicerolio konversija į sintetines dujas, naudojant nuolatinės srovės (DC) terminę plazmą. Pagrindinis dėmesys skiriamas tinkamoms neapdoroto glicerolio konversijos sąlygoms surasti ir sistemos efektyvumui nustatyti apskaičiuojant energijos ir masės balansus. Taip pat sistema kiekybiškai įvertinama pagal H_2 / CO santykį, išgautų dujų žemutinį šilumingumą, anglies konversijos efektyvumą, energijos konversijos efektyvumą ir savitąsias energijos sąnaudas. Šie eksperimentiniai tyrimai yra ankstesnių tyrimų, atliktų Lietuvos energetikos institute, Plazminių technologijų laboratorijoje, tęsia.
- Dyzelinu užteršto grunto valymas naudojant nuolatinės srovės (DC) terminę plazmą. Šie eksperimentiniai tyrimai leis įvertinti terminės plazmos tinkamumą naftos produktais užteršto grunto valymui. Pagrindinis dėmesys skiriamas grunto valymo proceso priklausomybės nuo plazmą formuojančių dujų ir teršalų koncentracijos nustatymui. Šie eksperimentiniai tyrimai papildys supratimą apie grunto valymo procesą termine plazma.

Apibendrinant galima teigti, kad atliekų kiekis nuolat didėja, todėl ieškoma būdų, kaip tvariausiai ir efektyviausiai jas tvarkyti. Eksperimentiniai tyrimai ir gautų rezultatų įvertinimas atskleis terminės plazmos technologijos galimybes apdoroti skystas, kietas atliekas ir tokiu būdu papildys turimas žinias gyvybiškai svarbioje atliekų tvarkymo srityje.

2. METODIKA

2.1. Tyrimų objektas

Terminės plazmos technologija buvo pritaikyta neapdoroto glicerolio dujinimui ir dyzelinu užteršto grunto valymui. Neapdorotas glicerolis gautas iš UAB „Rapsoila“. Neapdoroto glicerolio sudėtis pateikiama 2.1 lentelėje. Žaliavoje yra 85 % glicerolio, o likusius 15 % sudaro Na_3PO_4 , CH_3RCOOH , CH_3OH ir H_2O .

2.1 lentelė. Neapdoroto glicerolio sudėtis

Cheminis junginys	Koncentracija, %
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	85,00
H_2O	9,00
Na_3PO_4	4,00
CH_3RCOOH	1,50
CH_3OH	0,50

Gruntas buvo surinktas Kauno rajone, Lietuvoje. Gruntas 24 valandas buvo džiovinamas krosnyje 70 ± 1 °C temperatūroje, siekiant užtikrinti sklandų ir stabilų jo tiekimą į reaktorių per sraigtinį dozatorių. Išdžiovintas gruntas buvo sijojamas per 2 mm tinklelį akmenims ir kitoms stambioms frakcijoms pašalinti. Išdžiovintas ir išsijotas gruntas buvo dirbtinai užterštas Lietuvos energetikos instituto, plazminių technologijų laboratorijoje trimis skirtingomis komercinio dyzelino koncentracijomis (80 ± 3 g/kg, 120 ± 3 g/kg ir 160 ± 3 g/kg). Užteršto grunto mėginiai 2 paras buvo laikomi kambario temperatūroje (22 ± 1 °C).

Prieš atliekant dyzelinu užteršto grunto valymą su vandens garo plazma arba oro plazma, buvo atlikta grunto analizė (2.2 lentelė). Gauti rezultatai parodė, kad švariame grunte anglies yra $2,16 \pm 1,39$ %. Didinant dyzelino koncentraciją nuo 80 ± 3 g/kg iki 160 ± 3 g/kg, anglies koncentracija užterštame grunte padidėjo iki $5,4 \pm 1,32$ %, $7,06 \pm 1,26$ % ir $8,51 \pm 1,33$ %. Nustatyta, kad tokia pati tendencija vyrauja su vandenilio koncentracija, kuri švariame grunte lygi $0,26 \pm 0,43$ %. Tačiau didinant dyzelino koncentraciją nuo 80 ± 3 g/kg iki 160 ± 3 g/kg, vandenilio koncentracija padidėjo iki $0,68 \pm 0,42$ %, $0,92 \pm 0,43$ % ir $1,15 \pm 0,44$ %. Azoto ir sieros kiekis grunte nepakito arba buvo mažesnis už matavimo prietaiso aptikimo ribas.

2.2 lentelė Švaraus ir užteršto grunto parametrai

Parametras	Švarus gruntas, wt %	Dyzelinu užterštas gruntas, wt %		
Pirminiai		80 g/kg ^a	120 g/kg	160 g/kg
Anglis (C)	2,16±1,39	5,40±1,32	7,06±1,26	8,51±1,33
Vandenilis (H)	0,26±0,43	0,68±0,42	0,92±0,43	1,15±0,44
Azotas (N)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Siera (S)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Deguonis (O) ^b	2,49	5,28	6,39	7,49
Tiesioginiai				
Drėgmė	0,45±0,02	1,75±0,02	1,76±0,02	1,78±0,02
Pelenai	94,62±3,78	86,87±3,47	83,85±3,35	81,05±3,24

^a Dyzelino koncentracija grunte, g/kg

^b Pagal skirtumą

Be to, nustatyta, kad švariame grunte drėgmės yra 0,45±0,02 %. Didinant dyzelino koncentraciją, drėgmės kiekis padidėjo iki 1,75±0,02–1,78±0,02 %. Pelenų kiekis grunte sumažėjo padidėjus dyzelino koncentracijai grunte.

2.2. Eksperimentinė įranga ir parametrai

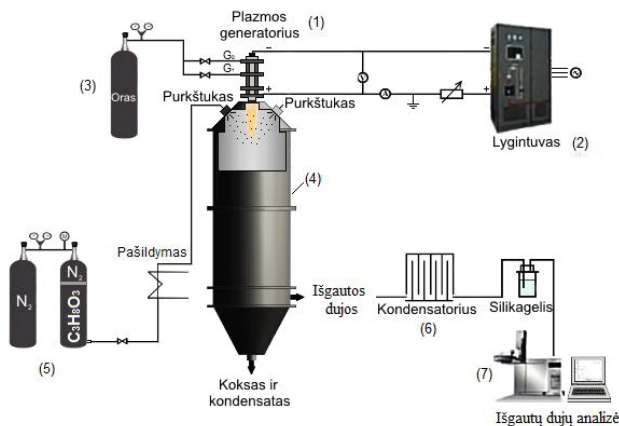
Prieš realizuojant neapdoroto glicerolio konversiją ir dyzelinų užteršto grunto valymą termine plazma, buvo atliekamas plazmos generatoriaus elektrinių ir šiluminių charakteristikų nustatymas, leidžiantis įvertinti, ar plazmos generatorius veikia stabiliai, ar nestabiliai. Taigi, buvo vertinama, kaip skirtingos rūšies plazma veikia plazmos generatoriaus elektrines ir šilumines charakteristikas. Plazmos formavimui ir tuo pačiu katodo apsaugai buvo pasirinkta naudoti vandens garą, orą, oro / vandens garo mišinį ir Ar / vandens garo mišinį. Kiekvieno plazmos tipo darbinis potencialas buvo nustatinėjamas keičiant paduodamos srovės stiprio ir įtampos intervalą. Pagrindiniai plazmos generatoriaus veikimo charakteristikų parametrai pateikiami 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Eksperimentų metu naudoti plazmos generatoriaus parametrai

	Vandens garas	Oras	Oras/vandens garas	Ar/vandens garas
Lanko srovės stipris (A)	180–200	160–220	160–220	160–220
Lanko įtampa (V)	250–325	294–410	243–343	220–268
Plazmos generatoriaus galia (kW)	45–64	47–90	46–71	40–58
Bendras dujų srautas, (g/s)	3,30–4,65	4,00–12,00	3,40–5,65	4,30–5,65
Plazmos generatoriaus naudingumo koeficientas, η (%)	68–71	76–85	60–75	59–70

Glicerolio dujinimo metu ir grunto valymo metu tyrimai buvo atliekami atmosferos slėgyje. Visiems eksperimentams naudoto plazmocheminio reaktoriaus ilgis buvo 1m, skersmuo – 0,40 m.

Neapdoroto glicerolio dujinimo sistema naudojant oro plazmą pateikiama 2.1 pav. Sistema susideda iš nuolatinės srovės lankinio plazmos generatoriaus, plazmocheminio reaktoriaus, energijos ir dujų tiekimo sistemų, neapdoroto glicerolio tiekimo sistemos, kondensatoriaus ir dujų chromatografo. Dujinimo sistema buvo papildyta garo generatoriumi ir perkaitintuvu, kai plazmai formuoti buvo naudojamas vandens garas.



2.1 pav. Principinė plazmocheminė sistema, skirta neapdoroto glicerolio dujinimui.

Viršutinėje reaktoriaus dalyje yra sumontuotas plazmos generatorius ir purkštukai, skirti neapdorotam gliceroliui tiekti. Purkštukai sumontuoti taip, kad glicerolio srautas būtų nukreiptas $45 \pm 0,10$ laipsnių kampu į plazmos srautą.

Reaktoriuje įrengta išgautų dujų išleidimo kamera. Reaktoriaus apačioje yra sekcija skirta kondensato ir kokso išvedimui.

Neapdoroto glicerolio konversijos termine plazma parametrai pateikiami 2.4 lentelėje. Glicerolis buvo tiekiamas į plazmocheminį reaktorių $5,64 \pm 0,20$ g/s greičiu. Slėgis purškimo linijoje buvo kontroliuojamas N_2 . Palaikytas optimalus darbinis $10 \pm 0,10$ barų slėgis. Glicerolis buvo kaitinamas iki $70 \pm 0,5$ °C prieš padavimą į reaktorių siekiant padidinti neapdoroto glicerolio takumą, purškimo stabilumą ir išsklaidymą.

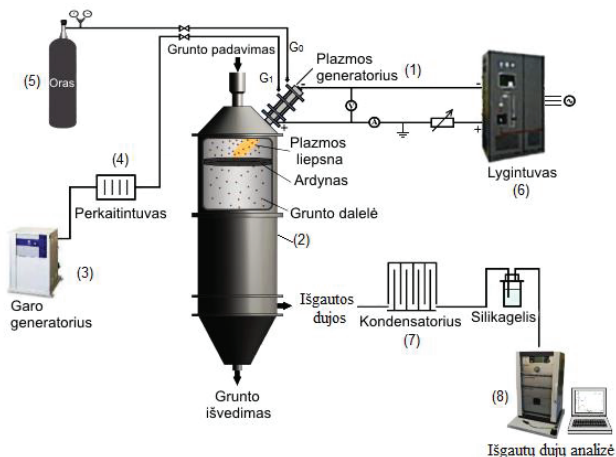
2.4 lentelė Neapdoroto glicerolio konversijos į sintetines dujas parametrai

Parametrai	Neapdoroto glicerolio konversija su:	
	Oro plazma	Vandens garo plazma
Lanko srovės stipris (A)	160	160
Lanko įtampa (V)	300–350	350–390
Plazmos generatoriaus galia (kW)	45,6–56	56–62,4
Glicerolio srautas, (g/s)	$5,64 \pm 0,20$	$5,64 \pm 0,20$
Plazmą formuojančių dujų srautas, (g/s)	2,70–4,90	2,90–5,15
Plazmos generatoriaus naudingumo koeficientas, η (%)	60–74	69–76
Vidutinė T_{plazma} , K	4400 ± 130	2800 ± 150
Neapdoroto glicerolio žemutinė šilumingumo vertė, wt%	$14,36 \pm 0,03$	$14,36 \pm 0,03$

Plazmos generatorius buvo naudojamas aktyvių dalelių ir aukštos temperatūros plazmos srauto formavimui. Eksperimentų metu plazmos generatoriaus galia kito nuo 45,6 kW iki 56 kW (160 A srovė, 285–350 V įtampa, 2,70–4,90 g/s paduodamo oro srautas). Į reaktorių patenkančio plazmos srauto vidutinė temperatūra buvo 4400 ± 130 K.

Dujinimo sistema buvo papildyta garo generatoriumi ir garo perkaitintuvu, kai plazmos formavimui buvo naudojamas vandens garas. Eksperimentų metu plazminio degiklio galia kito nuo 56 kW iki 62,4 kW esant 160 A srovei, 350–390 V įtampai, 2,90–5,15 g/s vandens garo srautui. Į reaktorių patenkančio plazmos srauto vidutinė temperatūra buvo 2800 ± 150 K.

Užteršto grunto plazmocheminio valymo sistema pateikiama 2.2 pav. Grunto valymo sistema yra šiek tiek modifikuota lyginant su neapdoroto glicerolio dujinimo sistema. Grunto dozatorius yra sumontuotas viršutinėje reaktoriaus dalyje taip, kad gruntas galėtų byrėti tiesiai į reaktoriaus apačią. Plazmos generatorius taip pat yra sumontuotas reaktoriaus viršuje, tik šiuo atveju jis yra nukreiptas $45 \pm 0,10$ laipsnių kampu į grunto srautą. Tokia konstrukcija valymo proceso metu leidžia vyksti sąveikai tarp plazmos ir dyzelinu užteršto grunto.



2. pav. Principinė plazmocheminė sistema, skirta užteršto grunto valymui.

Dyzelinu užteršto grunto valymo su vandens garo plazma ir oro plazma parametrai pateikiami 2.5 lentelėje.

2.5 lentelė Dyzelinu užteršto grunto valymo su termine plazma parametrai

Parametras	Dyzelinu užteršto grunto valymas su:	
	Oro plazma	Vandens garo plazma
Lanko srovės stipris (A)	160	160
Lanko įtampa (V)	330	350
Plazmos generatoriaus galia (kW)	52,8	56
Grunto padavimo į reaktorių greitis, g/s	1,50±0,01	1,50±0,01
Dyzelino kiekis grunte, g/kg	80±3, 120±3, 160 ±3	80±3, 120±3, 160 ±3
Plazmą formuojančių dujų srauto greitis, g/s	4,90	3,80
Plazmos generatoriaus naudingumo koeficientas (η), %	71–75	74–77
Vidutinė T_{plazma} , K	4100±113	2880±60

Užterštas gruntas buvo valomas su termine plazma atmosferos slėgyje 24±1,60 minutes. Gruntas į plazmocheminį reaktorių buvo tiekiamas dozatoriumi 1,50±0,01 g/s greičiu. Plazmos generatoriaus galia buvo 56 kW, esant 3,80 g/s vandens garo srautui, 160 A srovei ir 350 V įtampai. Į reaktorių patenkančio plazmos srauto vidutinė temperatūra buvo 2880±60 K. Grunto valymui naudojant oro plazmą, generatoriaus galia buvo – 52,8 kW (160 A srovė ir 340 V įtampa),

įvedamo oro srautas – 4,90 g/s, o plazmos srauto vidutinė temperatūra – 4100±113 K.

2.3. Analizės metodai

Glicerolio dujinimo metu išgautų dujų koncentracijos nustatytos naudojant dujų chromatografą (Agilent 7890A). Susidariusių dujų koncentracijos kiekvieno eksperimento metu buvo matuojamos tris kartus. Pateikti tyrimų rezultatai yra šių trijų matavimų aritmetinis vidurkis.

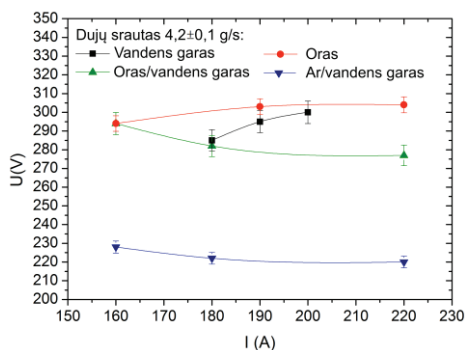
Grunto analizė atlikta prieš ir po valymo su termine plazma. Grunto paviršiaus morfologija tirta su skenuojančiu elektronų mikroskopu (*SEM, Hitachi S-3400N*). Švaraus, užteršto ir plazma valyto grunto elementinė sudėtis nustatyta naudojant Rentgeno energijos dispersinį spektroskopą (*EDX, Bruker Quad 5040*). Anglies, vandenilio, azoto ir sieros (CHNS) kiekio grunte įvertinimas atliktas elementų analizatoriumi *FLASH 2000*. Šiluminės grunto savybės tirtos atliekant termogravimetrinę analizę (TGA/DTG) ir diferencinę skenuojamąją kalorimetriją naudojant *NETZSCH STA 449 F3 Jupiter* analizatorių su SiC krosnele. Daugiakomponentis dujų analizatorius (*MRU SWG 300⁻¹*) naudotas išmatuoti sąveikos tarp užteršto grunto ir terminės plazmos metu susidariusių dujų koncentracijas.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Norint užtikrinti sklandų medžiagų konversijos ar valymo procesą, būtina pasirinkti optimaliausias plazmos generatoriaus (PG) darbinės sąlygas. Plazmos generatoriaus elektrinės ir šiluminės charakteristikos apibrėžia ir leidžia įvertinti geriausias plazmos generatoriaus darbinės sąlygas, todėl svarbu nustatyti šias charakteristikas. Elektrinės ir šiluminės charakteristikos, taip pat ir plazmos generatoriaus veikimas priklauso nuo naudojamų darbinių parametrų (srovės, įtampos, plazmą formuojančių dujų kiekio ir rūšies).

3.1. Elektrinės plazmos generatoriaus charakteristikos

Siekiant užtikrinti stabilų plazmos generatoriaus darbą, voltamperinių charakteristikų kreivė turi kilti, arba išlikti stabili. Keturių skirtingų plazmą formuojančių dujų, ar jų mišinių (vandens garo, oro, oro / vandens garo mišinio ir Ar / vandens garo mišinio) voltamperines charakteristikas, kai paduodamas dujų srautas – $4,2 \pm 0,1$ g/s, iliustruoja 3.1 paveikslas.



3.1 pav. Vandens garo, oro, oro / vandens garo mišinio ir Ar / vandens garo mišinio plazmos generatoriaus voltamperinės charakteristikos, kai paduodamų dujų srautas – $4,2 \pm 0,1$ g/s.

Tuo atveju, kai plazmos formavimui buvo naudojamas Ar / vandens garo mišinys, ir oro / vandens garo mišinys, voltamperinės plazmos generatoriaus charakteristikos šiek tiek krito kintant elektros lanko srovės stipriui nuo 160 A iki 190 A. Pagrindinė VCC mažėjimo priežastis – elektros lanko šuntavimo procesas. Esant tam pačiam elektros srovės stiprio kitimo intervalui, oro ir vandens garo VCC yra kylančios, kas rodo stabilesnę plazmos generatoriaus veikimą. Voltamperinės charakteristikos yra pastovios 195–220 A intervale, kai plazmos formavimui naudojami Ar / vandens garo, oro / vandens garo mišiniai, arba oras. Šiuo atžvilgiu galima teigti, kad esant didesnėms srovėms plazmos generatoriaus elektros lankas tampa stabilesnis. Kita vertus vandens garo plazmos generatoriaus

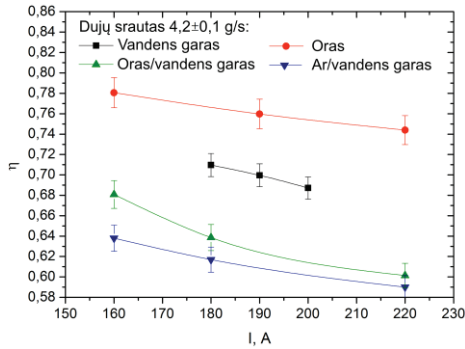
VCC išlieka kylančios net esant 190–200 A elektros srovės stipriui. Be to, dėl savo geometrinų parametrų, šis plazmos generatorius neveikė elektros srovės stipriui esant didesniai nei 200 A ir mažesniai nei 160 A.

Atliekant plazmos generatoriaus elektrinių charakteristikų įvertinimą taip pat buvo nustatytos skirtingos PG įtampos vertės naudojant skirtingas plazmą formuojančias dujas. Žemiausia įtampa buvo užfiksuota naudojant Ar ir vandens garo mišinį, o aukščiausia įtampa buvo nustatyta naudojant orą. Šią tendenciją galima paaiškinti fizinėmis dujų savybėmis. Kadangi Ar yra vienatomė dujos, įtampa reikalinga šioms dujoms sužadinti ir sukelti elektros iškrovą yra mažesnė lyginant su oru ar triatomėmis vandens garo molekulėmis. Dėl šios priežasties argono naudojimas katodo apsaugai lemia mažesnę elektrinio lauko stiprį Ar / vandens garo mišinyje ir tokiu būdu mažesnę lanko įtampą. Be to, Zhukov ir kt. (2007) teigia, kad, jeigu argono kiekis dujų sraute yra didesnis nei 25 %, lanko įtampa gali sumažėti 1/3. Disertacijoje pateikiamų eksperimentinių tyrimų metu argono kiekis svyravo nuo 10 % iki 17 % priklausomai nuo kintančio vandens garo srauto.

Palyginus atvejus, kai naudotas vandens garas, arba oro / vandens garo mišinys, aukštesnė įtampa užfiksuota, kai plazmą formuojančios dujos buvo vandens garas. Ši tendencija aiškinama tuo, kad įtampa, reikalinga dujoms suskaidyti ir sukelti elektros iškrovą, yra didesnė vandens gase nei oro / vandens garo mišinyje. Be to, vandens garo elektrinio lauko stipris yra didesnis nei oro / vandens garo mišinio. Taigi elektrinio lauko stipris lanko stulpelėje priklauso nuo plazmą formuojančių dujų fizikinių savybių. Palyginimui, argono, oro ir vandens garo elektrinis lauko stipris atitinkamai yra lygus 5–8 V/cm, 10–15 V/cm ir 20–27 V/cm (Zhukov ir kt., 2007).

3.2. Šiluminės plazmos generatoriaus charakteristikos

Šiluminės plazmos generatoriaus charakteristikos yra apibūdinamos šiluminiu efektyvumu (η), kuris priklauso nuo šilumos mainų tarp elektros lanko, kaitinamų dujų ir plazmos generatoriaus sienelių. 3.2 paveiksle matoma, kad padidėjus elektros lanko srovės stipriui šiluminis efektyvumas sumažėjo dėl šiluminių nuostolių į aušinamas plazmos generatoriaus sienes.



3.2 pav. Plazmos generatoriaus šiluminio efektyvumo pokytis, kai dujų srautas $4,2 \pm 0,1$ g/s.

Padidėjusi srovė lėmė didesnio skersmens elektros lanko formavimąsi (Tamošiūnas ir kt., 2012). Taigi erdvė tarp elektros lanko ir plazmos generatoriaus sienelių per kurią cirkuliuoja plazmą formuojančios dujos, sumažėjo. Tai reiškia, kad plazmą formuojančių dujų ribinio sluoksnio storis sumažėjo, ir tai lėmė šilumos nuostolių į plazmos generatoriaus sienelės padidėjimą.

Gauti rezultatai parodė, kad maksimalus plazmos generatoriaus šiluminis efektyvumas nežymiai skiriasi, kai plazmą formuojančios dujos yra Ar / vandens garas ($\eta = 0,64 \pm 0,02$), oras / vandens garas ($\eta = 0,68 \pm 0,03$) ir vandens garas ($\eta = 0,71 \pm 0,01$), kai darbinų dujų srautas lygus $4,2 \pm 0,1$ g/s. Vis dėlto, naudojant oro / vandens garo ir Ar / vandens garo mišinius elektros srovės stipris buvo 160A, tuo tarpu naudojant vandens garą elektros srovės stipris buvo 180 A. Palyginus oro ir vandens garo šiluminį efektyvumą, didesnis plazmos generatoriaus šiluminis efektyvumas buvo pasiektas naudojant oro plazmą ($\eta = 0,78 \pm 0,02$). Tokia tendencija pastebėta dėl naudojamų dujų savybių. Pirmiausiai, oras turi mažesnę entalpiją lyginant su vandens garu. Tai reiškia, kad energijos kiekis reikalingas oro plazmos suformavimui yra mažesnis nei vandens garo plazmos formavimo atveju.

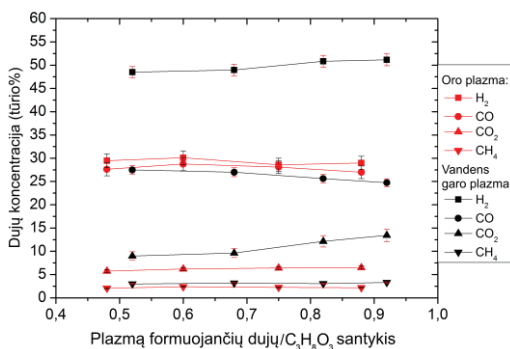
Be to, oro sudėtyje daugiausiai yra azoto, deguonies ir argono, o vandens garą sudaro vandenilis ir deguonis. Atominis vandenilis turi didesnę šiluminį laidumą nei atominis azotas ar deguonis (Rutberg ir kt., 2013a, 2013b). Tai reiškia, kad šilumos mainai tarp elektros lanko, ribinio dujų sluoksnio ir plazmos generatoriaus sienelių yra intensyvesni, kai plazmą formuojančios dujos yra vandens garas. Taigi tai lemia mažesnę šiluminį efektyvumą ($\eta = 0,71 \pm 0,01$), palyginti su oro plazma ($\eta = 0,78 \pm 0,02$).

Atsižvelgiant į gautus rezultatus, atliekų (neapdoroto glicerolio ir dyzelinu užteršto grunto) konversijai pasirenkama naudoti oro plazmą ir oro / vandens garo mišinio plazmą. Toliau pateikiant eksperimentinių tyrimų rezultatus, oro / vandens garo mišinio plazma dėl patogumo bus įvardijama kaip vandens garo plazma.

3.3. Neapdoroto glicerolio dujinimas naudojant oro plazmą ir vandens garo plazmą

Šiame skyriuje pateikiamas oro srauto, vandens garo srauto ir plazmos generatoriaus galios įtakos neapdoroto glicerolio konversijai į sintetines dujas įvertinimas pagal išgautų dujų koncentracijas, H_2/CO santykį, išgautų dujų žemutinį šilumingumą, anglies konversijos efektyvumą, energijos konversijos efektyvumą ir savitąsias energijos sąnaudas.

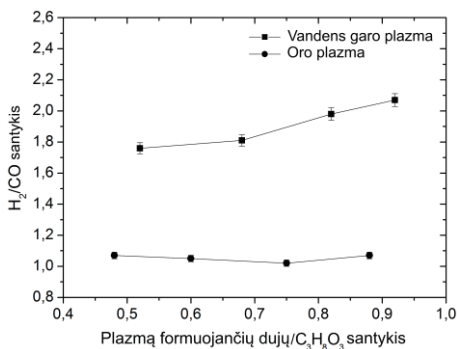
Neapdoroto glicerolio konversijos su oro plazma ir vandens garo plazma metu išgautų dujų sudėtis ir koncentracijos pateikiamos 3.3 paveiksle. Oro / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,48 iki 0,88, išgautų dujų koncentracijos beveik nekito. Sintetinės dujos sudarė $56,00 \pm 0,30$ tūrio % ($H_2 - 29,00 \pm 0,30$ tūrio % ir $CO - 27,00 \pm 0,30$ tūrio %) išgautų dujų kiekio. CO_2 ir CH_4 koncentracijos buvo $6,00 \pm 0,30$ tūrio % ir $2,00 \pm 0,20$ tūrio %. Likusią dujų dalį sudarė azotas ($33,00 \pm 0,60$ tūrio %).



3.3 pav. Plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ santykio įtaka išgautų dujų koncentracijai.

Vandens garo / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,52 iki 0,92, H_2 ir CO koncentracijos beveik nekito. Sintetinės dujos sudarė $76,00 \pm 1,36$ tūrio % ($H_2 - 51,16 \pm 1,26$ tūrio % ir $CO - 24,74 \pm 1,46$ tūrio %) išgautų dujų kiekio. Taip pat, CO_2 koncentracija padidėjo nuo $9,00 \pm 2,10$ tūrio % iki $13,50 \pm 2,40$ tūrio % dėl vyraujančios garo reformavimo reakcijos. Taip pat CO_2 koncentracijos padidėjimą lėmė anglies monoksido konversijos vandens garais ir hidrogenolizės reakcijos. CH_4 koncentracija išliko nepakitusi – $3,30 \pm 0,20$ tūrio %.

Plazmą formuojančių dujų ir $C_3H_8O_3$ santykio įtaka H_2 / CO santykiui pateikiama 3.4 paveiksle.



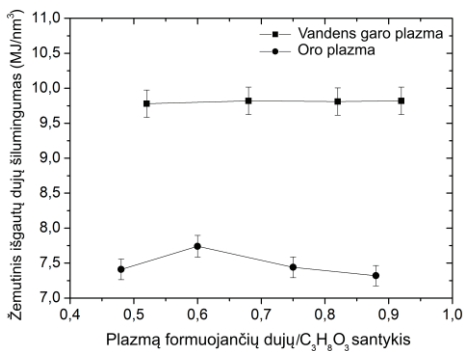
3.4 pav. Plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ įtaka H_2/CO santykio pokyčiai.

Oro / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,48 iki 0,88, H_2/CO santykis padidėjo nuo 1,02 iki 1,07. Plazmą formuojančių dujų srauto ir glicerolio santykio pokyčiai sąlygojo nežymius H_2/CO santykio pokyčius. Tai daugiausia lėmė stabilios išgautų H_2 ir CO dujų koncentracijos.

Vandens garo / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,52 iki 0,92, H_2/CO santykis padidėjo nuo 1,76 iki 2,07. Plazmą formuojančių dujų srauto ir glicerolio santykio pokyčiai lėmė nedidelį H_2/CO santykio pokytį. Tai daugiausia lėmė šiek tiek didesnis išgauto H_2 kiekis ir mažesnis CO kiekis. Tokia tendencija pastebėta dėl vyraujančių garo riformingo ir neapdoroto glicerolio krekingo reakcijų.

Gautas didesnis H_2/CO santykis (2,07) rodo, kad susidariusios sintetinės dujos tinkamos biodyzelino gamybai atliekant Fisher–Tropsch sintezę. Įprastai šio tipo sintezei atlikti H_2/CO santykis turi būti 2:1 (Lin, 2013).

Plazmą formuojančių dujų ir $C_3H_8O_3$ santykio poveikis išgautų sintetinių dujų žemutiniam šilumingumui matomas 3.5 paveiksle.



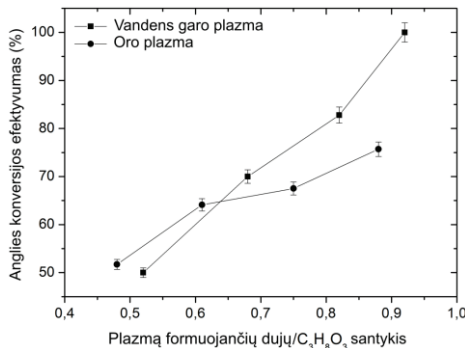
3.5 pav. Plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ santykio įtaka išgautų dujų žemutiniam šilumingumui.

Oro / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,48 iki 0,88, išgautų dujų žemutinis šilumingumas (LHV) padidėjo nuo $7,32 \text{ MJ/nm}^3$ to $7,74 \text{ MJ/nm}^3$. Stabilų dujų žemutinį šilumingumą lėmė stabilios išgautų H_2 ir CO dujų koncentracijos.

Vandens garo / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,52 iki 0,92, išgautų dujų žemutinis šilumingumas liko nepakitęs – $9,82 \text{ MJ/Nm}^3$. Stabilų dujų žemutinį šilumingumą lėmė stabilios išgautų H_2 ir CO dujų koncentracijos.

Mažesnis išgautų dujų žemutinis šilumingumas gautas naudojant oro plazmą, tai lėmė oro sudėtyje esantis didelis azoto kiekis, kuris buvo nustatytas ir matuojant išgautų dujų sudėtį.

Anglies konversijos efektyvumas atliekant neapdoroto glicerolio konversiją su oro plazma ir vandens garo plazmą pateikiamas 3.6 paveiksle.



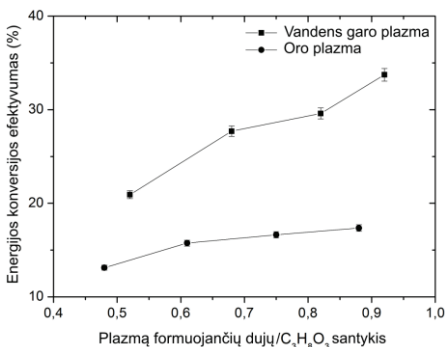
3.6 pav. Plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ santykio įtaka anglies konversijos efektyvumui.

Oro / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,48 iki 0,88, anglies konversijos efektyvumas (CCE) padidėjo nuo 51,30 % iki 75,19 %. Taip pat vandens garo / $C_3H_8O_3$ santykio padidėjimas nuo 0,52 iki 0,92 sukėlė anglies konversijos efektyvumo padidėjimą nuo 50 % iki 100 %. Gauta tendencija rodo, kad padidėjęs plazmą formuojančių dujų srautas, esant stabiliam glicerolio srautui ($5,64 \pm 0,2 \text{ g/s}$), padidino išgaunamų sintetinių dujų srautą ir tai tiesiogiai veikė anglies konversijos efektyvumo didėjimą.

Be to, esant pastoviam lanko srovės stipriui (160 A), ir padidėjus tiekiamų dujų srautui, oro plazmos generatoriaus galia padidėjo nuo 45,6 kW iki 56 kW, o vandens garo PG galia padidėjo nuo 56 kW iki 62,4 kW. Tam daugiausia įtakos turėjo įtampos padidėjimas oro plazmos atveju nuo 285 V iki 350 V, o vandens garo plazmos atveju nuo 350 V iki 390 V. Įtampos padidėjimą lėmė padidėjęs tiekiamų dujų srautas. Palyginus anglies konversijos efektyvumą, gautą naudojant oro plazmą ir vandens garo plazmą, matyti, kad pastarojo plazmos tipo naudojimas gali užtikrinti visišką anglies konversiją neapdoroto glicerolio dujinimo proceso metu.

Energijos konversijos efektyvumas atliekant neapdoroto glicerolio konversiją su oro plazma ir vandens garo plazmą pateikiamas 3.7 paveiksle. Oro / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,48 iki 0,88, energijos konversijos efektyvumas (ECE) padidėjo nuo 13,12 % iki 17,35 %. Taip pat vandens garo / $C_3H_8O_3$ santykiui didėjant nuo 0,52 iki 0,92, energijos konversijos efektyvumas padidėjo nuo 20,91 % iki 33,73 %.

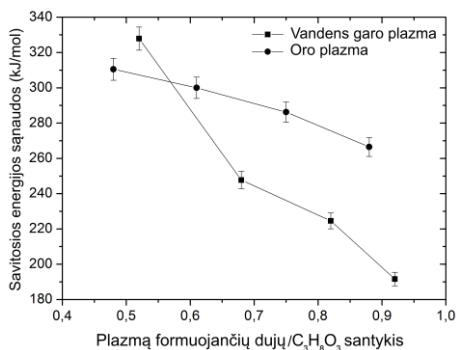
Optimalus neapdoroto glicerolio dujinimo į sintetines dujas proceso efektyvumas oro plazmos (ECE=17,35 %) ir vandens garo plazmos (ECE=33,73 %) atveju buvo pasiektas esant didžiausioms plazmą formuojančių dujų srauto ir plazmos generatoriaus galios vertėms, atitinkamai 4,90 g/s oro srautui ir 56 kW bei 5,15 g/s vandens garo srautui ir 62,4 kW.



3.7 pav. Plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ santykio įtaka energijos konversijos efektyvumui.

Tiekiamo dujų srauto pokytis tiesiogiai veikia lanko įtampos padidėjimą / sumažėjimą, esant pastoviam lanko srovės stipriui, tai tiesiogiai veikia energijos konversijos efektyvumą. Gauti eksperimentiniai rezultatai parodė, kad neapdoroto glicerolio dujinimas vandens garo plazma yra efektyvesnis, palyginti su oro plazma.

Savitosios energijos sąnaudos atliekant neapdoroto glicerolio konversiją su oro plazma ir vandens garo plazmą pateikiamos 3.8 paveiksle. Oro / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,48 iki 0,88, savitosios energijos sąnaudos (SER) sumažėjo nuo 310,50 kJ/mol iki 266,50 kJ/mol (arba nuo 2,88 kWh/kg iki 2,47 kWh/kg). Taip pat vandens garo / $C_3H_8O_3$ santykiui padidėjus nuo 0,52 iki 0,92, savitosios energijos sąnaudos sumažėjo nuo 327,88 kJ/mol iki 191,60 kJ/mol (arba nuo 3,04 kWh/kg iki 1,78 kWh/kg).



3.8 pav. Plazmą formuojančių dujų / C₃H₈O₃ santykio įtaka savitosioms energijos sąnaudoms.

Neapdoroto glicerolio dujinimo į sintetines dujas proceso mažiausios savitosios energijos sąnaudos oro plazmos (SER=266,50 kJ/mol) ir vandens garo plazmos (SER=191,60 kJ/mol) atveju buvo pasiektos esant aukščiausiomis tiekiamų dujų srauto ir plazmos generatoriaus galios vertėms, atitinkamai 4,90 g/s oro srautui ir 56 kW bei 5,15 g/s vandens garo srautui ir 62,4 kW.

Gauti eksperimentų rezultatai parodė, kad neapdoroto glicerolio dujinimas vandens garo plazma yra efektyvesnis (ECE=33,73 %) ir reikalaujantis mažesnių energijos sąnaudų (SER 191,60 kJ/mol), palyginti su dujinimu oro plazma, kur didžiausias ECE buvo lygus 17,35 %, o mažiausias SER=266,50 kJ/mol. Vandens garas, kaip plazmą formuojančios dujos, leido generuoti didesnę sintetinių dujų kiekį ir tai užtikrino didesnę energijos konversijos efektyvumą ir mažesnes savitąsias energijos sąnaudas.

Neapdoroto glicerolio konversijos su termine plazma rezultatų apibendrinimas pateikiamas 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė Neapdoroto glicerolio konversijos su termine plazma gautų parametru apibendrinimas (oro / C₃H₈O₃ santykis 0,88, vandens garo / C₃H₈O₃ santykis 0,92)

Parametras	Oro plazma	Vandens garo plazma
H ₂ , tūrio %	29,00	51,16
CO, tūrio %	27,00	24,74
H ₂ /CO	1,07	2,07
Žemutinis išgautų dujų šilumingumas, MJ/Nm ³	7,74	9,82
Anglies konversijos efektyvumas, %	75,19	100,00
Energijos konversijos efektyvumas, %	17,35	33,73
Savitosis energijos sąnaudos, kJ/mol	266,50	191,60
Savitosis energijos sąnaudos, kWh/kg	2,47	1,78

Gauti rezultatai parodė, kad neapdoroto glicerolio konversijos efektyvumas naudojant terminę vandens garo plazmą yra didesnis pagal visus įvertintus parametrus, palyginti su termine oro plazma. Tokia tendencija gauta dėl vyraujančios garo riformingo reakcijos glicerolio konversijos su vandens garo plazma metu. Dėl pastarosios reakcijos susidarė didesnis H_2 kiekis, palyginti su kiekiu, gautu vykstant dalinės oksidacijos ir oksidacijos reakcijoms neapdoroto glicerolio sąveikos su oro plazma metu. Be to, orą naudojant, kaip plazmą formuojančias dujas, išgautose dujose nustatytas didesnis N_2 kiekis, dėl kurio neapdoroto glicerolio konversijos proceso efektyvumas buvo mažesnis.

3.4. Neapdoroto glicerolio dujinimo su oro plazma ir vandens garo plazma energijos efektyvumo įvertinimas

Neapdoroto glicerolio dujinimo sistemos energijos efektyvumas nustatytas įvertinant masės ir energijos balansą atskiruose terminės oro plazmos ir vandens garo plazmos technologinės sistemos sekcijose (3.9–3.10 pav.). Skaičiavimai atlikti esant šiomis sąlygomis: aplinkos temperatūra 20 °C, slėgis 101,325 kPa. Terminės oro plazmos formavimui į plazmos generatorių buvo tiekiami 17,6 kg/h oro ir 56 kWh elektros energijos. Dalis sugeneruotos energijos (14,5 kWh) buvo prarasta į vandenį aušinantį plazmos generatorių. Taigi į plazmocheminį reaktorių tiekiami energija buvo lygi 41,5 kWh. Taip pat į plazmocheminį reaktorių dujinimo procesui buvo tiekiami 20,3 kg/h (arba 81,7 kWh) neapdoroto glicerolio. Iš viso į plazmocheminį reaktorių glicerolio dujinimo procesui buvo tiekiami 123,2 kWh energijos. Dujinimo proceso metu susidarė 37,9 kg/h dujų, kurių energijos kiekis – 91,9 kWh. Glicerolio konversijos metu dalis energijos (19 kWh) buvo prarasta į plazmocheminio reaktoriaus aušinantį vandenį, kita dalis (12,3 kWh) prarasta su šilumos nuostoliais atsirandančiais dėl elektros lanko spinduliavimo.

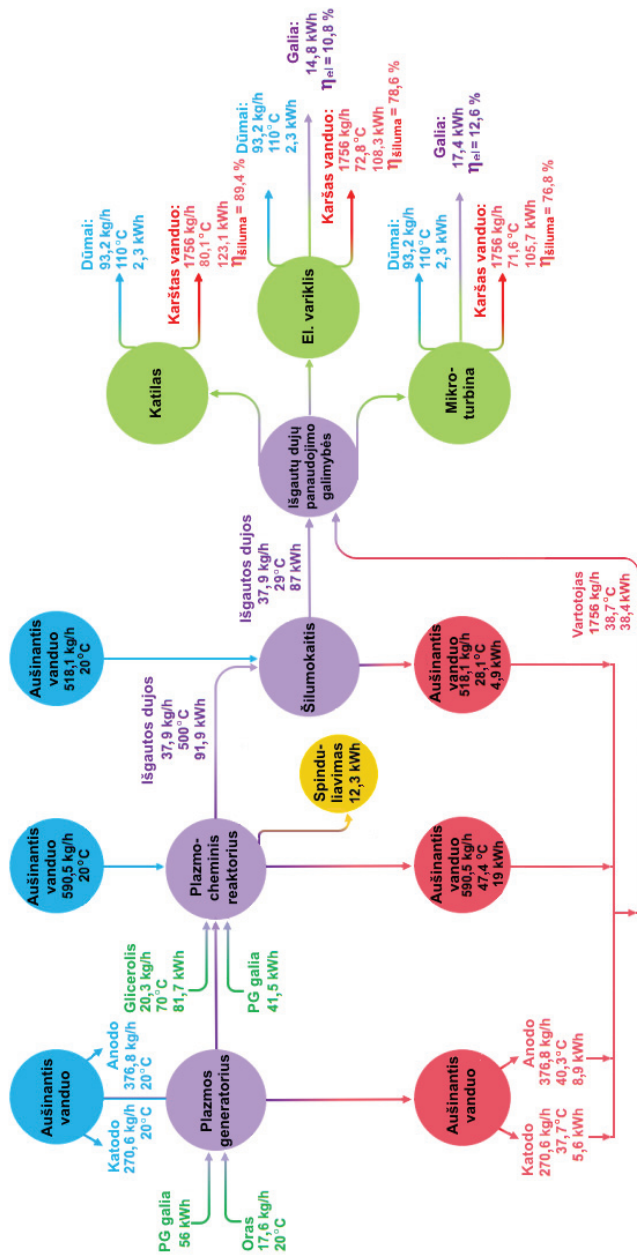
Formuojant vandens garo plazmą į plazmos generatorių buvo tiekiami 1,8 kg/h oro, 16,7 kg/h (arba 1,97 kWh) vandens garų ir 62,4 kWh elektros energijos. Dalis sugeneruotos energijos (14,9 kWh) buvo prarasta į vandenį aušinantį plazmos generatorių. Taigi į plazmocheminį reaktorių tiekiami energija buvo lygi 47,5 kWh. Plazmos generatoriaus išėjime vandens garo energija padidėjo iki 48,2 kWh, dėl suformuotos vandens garo plazmos, kuri savyje turi didesnį energijos kiekį. Tiekiamas neapdoroto glicerolio kiekis buvo toks pats kaip ir oro plazmos atveju. Iš viso į plazmocheminį reaktorių buvo tiekiami 177,4 kWh energijos. Glicerolio dujinimo proceso metu susidarė 38,8 kg/h dujų, kurių energijos kiekis – 152,4 kWh. Glicerolio konversijos metu dalis energijos (8,6 kWh) buvo prarasta į vandenį, aušinantį plazmocheminį reaktorių, dalis (16,2 kWh) prarasta su šilumos nuostoliais, atsirandančiais dėl elektros lanko spinduliavimo, kita dalis (0,25 kWh) prarasta dėl susidarančio kondensato.

Glicerolio konversijos metu išgautos dujos gali būti naudojamos šilumos energijos gamybai katile, arba elektros ir šilumos energijos gamybai vidaus

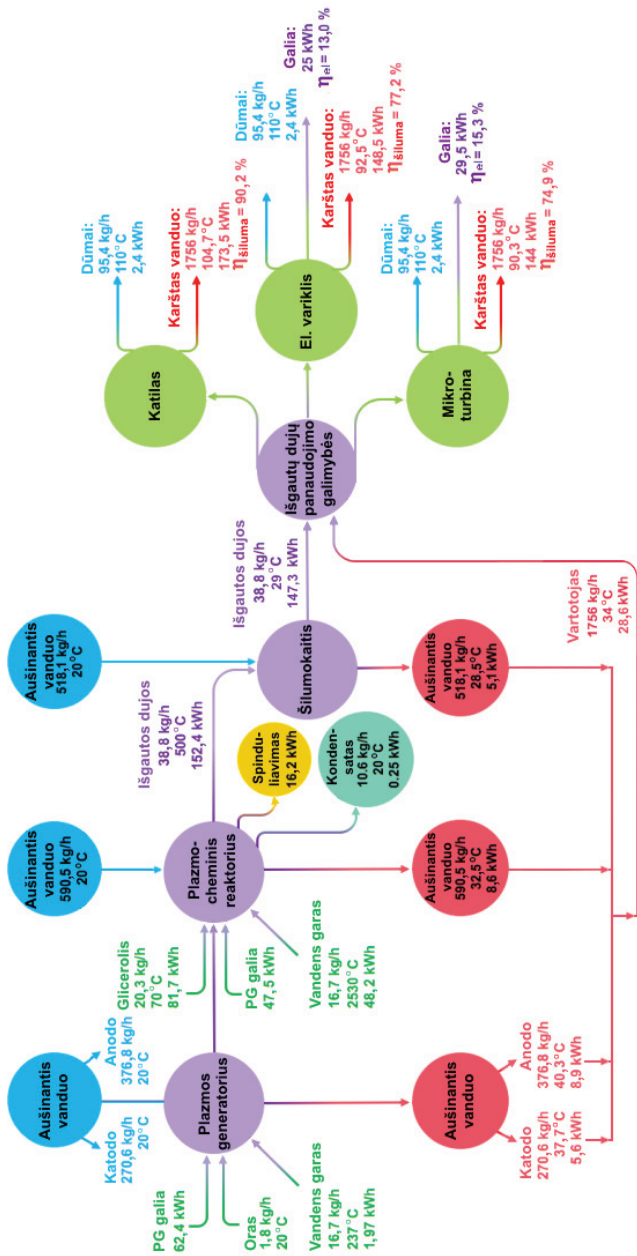
degimo variklyje, ar mikroturbinoje. Energijos kiekis boilerlyje, vidaus degimo variklyje ir mikroturbinoje naudojant neapdoroto glicerolio dujinimo metu išgautas dujas pateikiamas 3.2 lentelėje. Neapdoroto glicerolio konversijai naudojant vandens garo plazmą buvo išgautas didesnis dujų energijos kiekis (152,40 kWh), palyginti su dujomis (91,90 kWh) išgautomis naudojant oro plazmą. Išgautų dujų panaudojimo galimybių įvertinimas parodė, kad didesnis energetinis efektyvumas pasiekiamas, kai neapdoroto glicerolio dujinimas atliekamas su vandens garo plazmą. Apskaičiavus plazminės sistemos elektrinį efektyvumą nustatyta, kad beveik trečdalį (26,40–31,10 %) energijos, reikalingos plazmos formavimui, galima atgauti neapdoroto glicerolio konversijos su oro plazma metu, o daugiau kaip trečdalį (40,10–47,10 %) energijos – konversijos su vandens garo plazma metu.

3.2 lentelė Glicerolio dujinimo metu išgautos energijos kiekis

	20,3 kg/h neapdoroto glicerolio dujinimas		1 kg/h neapdoroto glicerolio dujinimas	
	Oro plazma	Vandens garo plazma	Oro plazma	Vandens garo plazma
Išgautos dujos, kWh	91,90	152,40	4,53	7,51
Katilas, šiluminė energija, kWh	123,10	173,50	6,06	8,55
Vidaus degimo variklis, šiluminė energija, kWh	108,30	148,50	5,34	7,32
Vidaus degimo variklis, elektros energija, kWh	14,80	25	0,73	1,23
Mikroturbina, šiluminė energija, kWh	105,70	144	5,21	7,09
Mikroturbina, elektros energija, kWh	17,40	29,50	0,86	1,45
Iš dujų atgauta energija reikalinga plazmos formavimui, naudojant vidaus degimo variklį, %	26,40	40,10	1,30	1,98
Iš dujų atgauta energija reikalinga plazmos formavimui, naudojant mikroturbina, %	31,10	47,10	1,53	2,32



3,9 pav. Oro plazminės technologijos, naudotos neapdoroto glicerolio hidrogenimui, energijos balansas



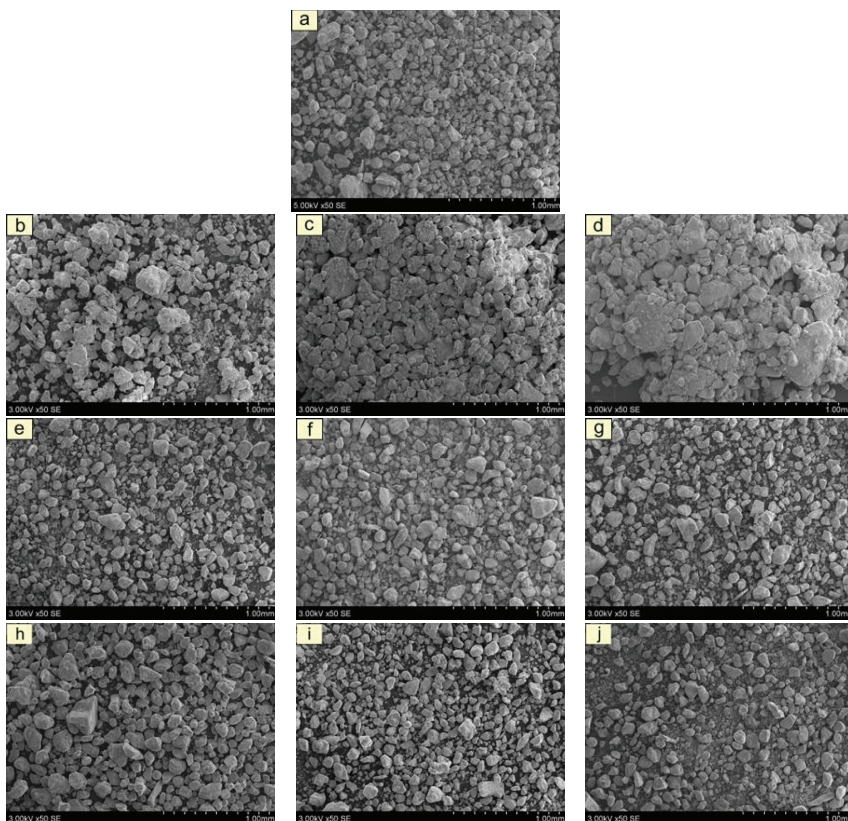
3.10 pav. Vandens garo plazminės technologijos, naudotos neapdoroto glicerolio dujinimui, energijos balansas

3.5. Užteršto dyzelinu grunto valymas termine plazma

Eksperimentiniai atliekų konversijos tyrimai buvo tęsiami atliekant dyzelinu užteršto grunto valymą termine plazma. Šiame poskyryje pateikiama grunto paviršiaus morfologijos, grunto elementinės sudėties, išgautų dujų sudėties ir termogravimetrinė grunto analizė. Taip pat pateikiamas disertacijoje siūlomos technologijos palyginimas su kitomis plazminėmis technologijomis, naudojamomis naftos produktais užterštam gruntui valyti.

3.5.1. Grunto paviršiaus morfologijos analizė

Švaraus, užteršto grunto (su 80 g/kg, 120 g/kg ir 160 g/kg dyzelinu) ir plazma išvalyto grunto paviršiaus morfologija buvo ištirta su SEM (3.11 pav.).



3.11 pav. Grunto paviršiaus SEM vaizdai: a – švarus gruntas; b, c, d – gruntas užterštas su 80±3 g/kg, 120±3 g/kg ir 160±3 g/kg dyzelinu; e, f, g – užterštas gruntas (80±3 g/kg, 120±3 g/kg ir 160±3 g/kg) po valymo su vandens garo plazma; h, i, j – užterštas gruntas (80±3 g/kg, 120±3 g/kg ir 160±3 g/kg) po valymo su oro plazma.

Švarus gruntas (3.11 pav. a) turi granuliuotą struktūrą ir susideda iš mažų grumstelių. Užterštą gruntą sudaro didesni grumstai, kurie didėjant dyzelino koncentracijai nuo 80 g/kg iki 160 g/kg sukibo į didesnius aglomeratus. Padidėjusi dyzelino koncentracija padidino grunto drėgnumą (2.1 lentelė), o tai lėmė grumstelių sukibimą į didesnius aglomeratus. Išvalius užterštą gruntą vandens garo plazmos aplinkoje, grunto grumsteliai (3.11 pav. e, f, g) savo dydžiu ir struktūra tapo panašūs į švaraus grunto grumstelius. Oro plazma išvalyto grunto paviršiaus morfologijos (3.11 pav. h, i, j) pokyčiai tokie patys kaip ir po grunto valymo vandens garo plazma.

3.5.2. Grunto elementinės sudėties analizė

Švaraus grunto, grunto užteršto dyzelinu ir grunto išvalyto su vandens garo plazma ir oro plazma elementinė sudėtis pateikiama 3.3 lentelėje. Palyginus grunto elementinę sudėtį matoma, kad dyzelino koncentracijai padidėjus nuo 80 ± 3 g/kg iki 160 ± 3 g/kg, anglies koncentracija padidėjo nuo $5,06 \pm 0,05$ % (švariame grunte) iki $10,39 \pm 0,10$ %, $15,56 \pm 0,16$ % ir $20,29 \pm 0,20$ %. Po sąveikos tarp užteršto grunto ir vandens garo plazmos, anglies koncentracija grunte sumažėjo iki $4,03 \pm 0,04$ %, $2,23 \pm 0,02$ % ir $3,45 \pm 0,04$ %. Taip pat anglies koncentracija sumažėjo atitinkamai iki $1,84 \pm 0,02$ %, $1,72 \pm 0,02$ % ir $1,88 \pm 0,02$ % po užteršto grunto valymo su oro plazma. Dyzelinas daugiausia susideda iš sočiųjų ir nesočiųjų angliavandenilių, kuriuose yra C9–C27 anglies atomų, gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad valymo proceso metu dyzelinas buvo pašalintas iš valomos medžiagos. Todėl po sąveikos su plazma anglies koncentracija grunte sumažėjo. Be to, grunto sąveikos su oro plazma metu, esant 4100 ± 113 K aplinkos temperatūrai, pastebėtas nedidelis organinių medžiagų (natūralios anglies) skilimas. Anglies sublimacija pradeda vykti 3925–4073 K temperatūroje, vadinasi, grunto valymo proceso metu dalis organinės anglies išgaravo iš grunto. Grunto mineralų (K, Ca, Mg, Al, Fe, Na, Ti) koncentracijos išliko beveik nepakitusias.

Siekiant nustatyti dyzelino koncentracijos kiekį grunte po jo valymo su termine plazma, grunto mėginiai tirti pagal normatyvinį dokumentą LAND-89–2010. Dyzelino koncentracija grunte nebuvo nustatyta arba buvo mažesnė už laboratorijos įrangos nustatymo ribą ($< 0,089$ g/kg).

3.3 lentelė Švaraus, užteršto ir išvalyto grunto elementinė sudėtis

Elementas	Švarus gruntas, at ^c %	Gruntas užterštas dyzelinu, at %			
		80 g/kg ^d	120 g/kg	160 g/kg	
Anglis	5,06±0,05	10,39±0,10	15,56±0,16	20,29±0,20	
Deguonis	63,95±0,64	61,05±0,61	61,68±0,62	58,68±0,59	
Silicis	21,71±0,22	18,62±0,19	15,33±0,15	12,49±0,12	
Kalis	1,38±0,01	1,15±0,01	0,80±0,01	0,77±0,01	
Kalcis	1,23±0,01	1,26±0,01	1,09±0,01	1,30±0,01	
Magnis	0,60±0,01	0,92±0,01	0,59±0,01	0,82±0,01	
Aliuminis	4,32±0,04	4,69±0,05	3,13±0,03	3,86±0,04	
Geležis	1,20±0,01	1,52±0,01	1,43±0,01	1,38±0,01	
Natris	0,36±0,01	0,22±0,01	0,21±0,01	0,21±0,01	
Titanas	0,19±0,01	0,18±0,01	0,18±0,01	0,20±0,01	
Elementas	Užterštas gruntas valytas su vandens garu plazma, at %	Užterštas gruntas valytas su oro plazma, at %			
	80 g/kg	120 g/kg	80 g/kg	120 g/kg	160 g/kg
Anglis	4,03±0,04	2,23±0,02	3,45±0,04	1,84±0,02	1,72±0,02
Deguonis	61,57±0,62	63,84±0,64	62,30±0,62	64,35±0,64	62,92±0,63
Silicis	23,8±0,24	23,88±0,24	25,87±0,26	23,45±0,23	23,74±0,24
Kalis	1,73±0,02	1,29±0,01	0,94±0,01	1,43±0,01	2,37±0,02
Kalcis	1,29±0,01	1,77±0,02	1,06±0,01	1,38±0,01	2,18±0,02
Magnis	0,71±0,01	0,72±0,01	0,68±0,01	1,00±0,01	0,93±0,01
Aliuminis	4,74±0,05	4,22±0,04	3,92±0,04	3,83±0,04	3,98±0,04
Geležis	1,70±0,02	1,58±0,02	1,41±0,01	1,46±0,02	1,50±0,02
Natris	0,16±0,01	0,22±0,01	0,19±0,01	0,98±0,01	0,38±0,01
Titanas	0,27±0,01	0,24±0,01	0,18±0,01	0,28±0,01	0,28±0,01

^c Elemento atominė koncentracija %

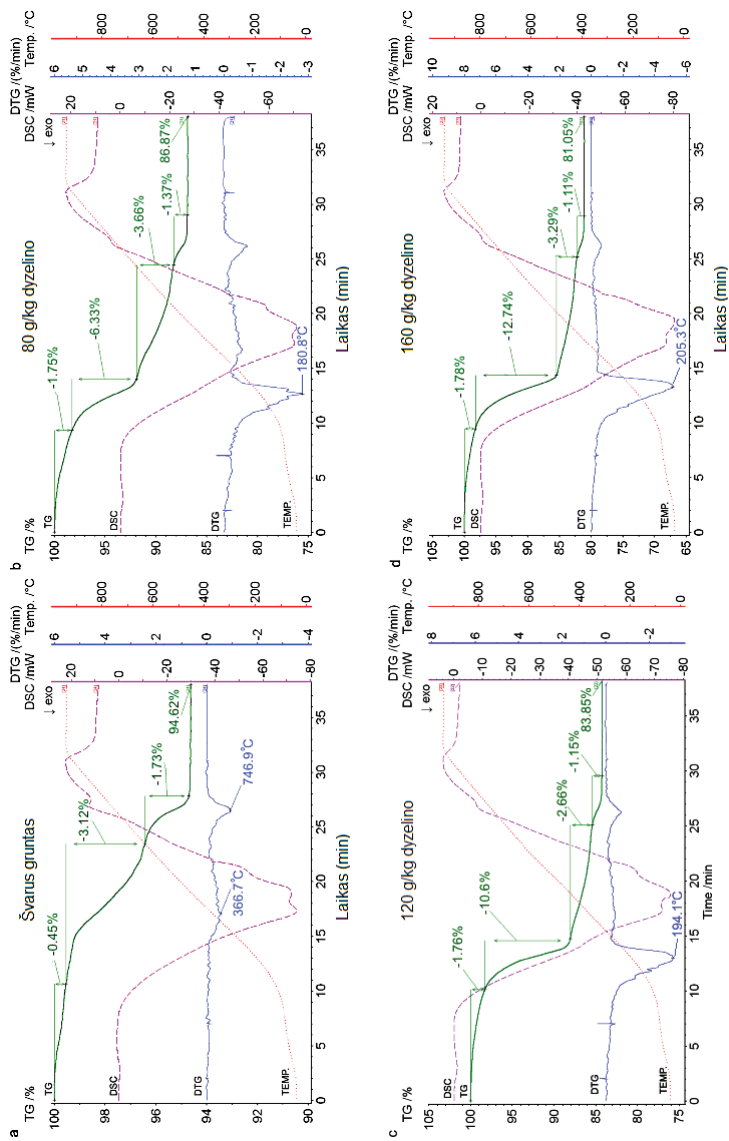
^d Dyzelino koncentracija grunte, g/kg

3.5.3. Grunto šiluminė analizė

Norint nustatyti, kas įvyksta su dyzelinu grunto valymo metu TGA (TG), DTG ir DSC matavimai atlikti vykstant degimo procesui (3.12 pav. a–d). Pirmiausiai tyrimai atlikti su švariu gruntu (3.12 pav. a). Švaraus grunto degimo procesą galima suskirstyti į tris masės sumažėjimo etapus. Pirmajame etape TG kreivė rodo nedidelį drėgmės sumažėjimą ($0,45 \pm 0,02$ %) grunte. Antrasis masės sumažėjimo etapas (nuo 11 iki 23 min) rodo organinių medžiagų ir lakiųjų organinių junginių sumažėjimą grunte ($3,12 \pm 0,13$ %). Remiantis TG ir DTG kreivių duomenimis, trečiasis mėginio masės sumažėjimas ($1,73 \pm 0,07$ %) trunka iki 28 matavimo minutės. Didžiausia DTG kreivėje esanti smailė (esant $746,90$ °C) rodo didžiausią anglies (angl. *char*) sumažėjimą grunte degimo metu. Taip pat užfiksuotas pelenų susidarymas ($94,62 \pm 3,78$ %). DSC kreivė rodo endoterminį procesą.

Tolesni tyrimai atlikti su užterštu gruntu (3.12 pav. b–d). Nepriklausomai nuo dyzelino koncentracijos (80 ± 3 g/kg, 120 ± 3 g/kg arba 160 ± 3 g/kg) grunte, stebimi keturi masės sumažėjimo etapai (3.12 pav. b–d). Pirmajame masės sumažėjimo etape TG kreivė rodo drėgmės sumažėjimą ($1,75 \pm 0,07$ – $1,78 \pm 0,07$ %) grunte. Pirmoji DTG kreivėje esanti smailė (antrasis masės sumažėjimo etapas), vykęs 10–15 matavimo minutę (esant 180 – 205 °C), rodo lakiųjų organinių junginių (LOJ) garavimą ir po to vykstantį LOJ degimą. Tai gali būti susiję su dyzelino virimo tašku, kuris svyruoja nuo 180 °C iki 370 °C (O'Brien ir kt., 2018; Vempatapu ir kt., 2017). Trečiasis ir ketvirtasis masės sumažėjimo etapai rodo lakiųjų organinių junginių ir anglies (angl. *char*) sumažėjimą grunte. Be to, užfiksuotas pelenų susidarymas ($81,05 \pm 3,24$ – $86,87 \pm 3,47$ %).

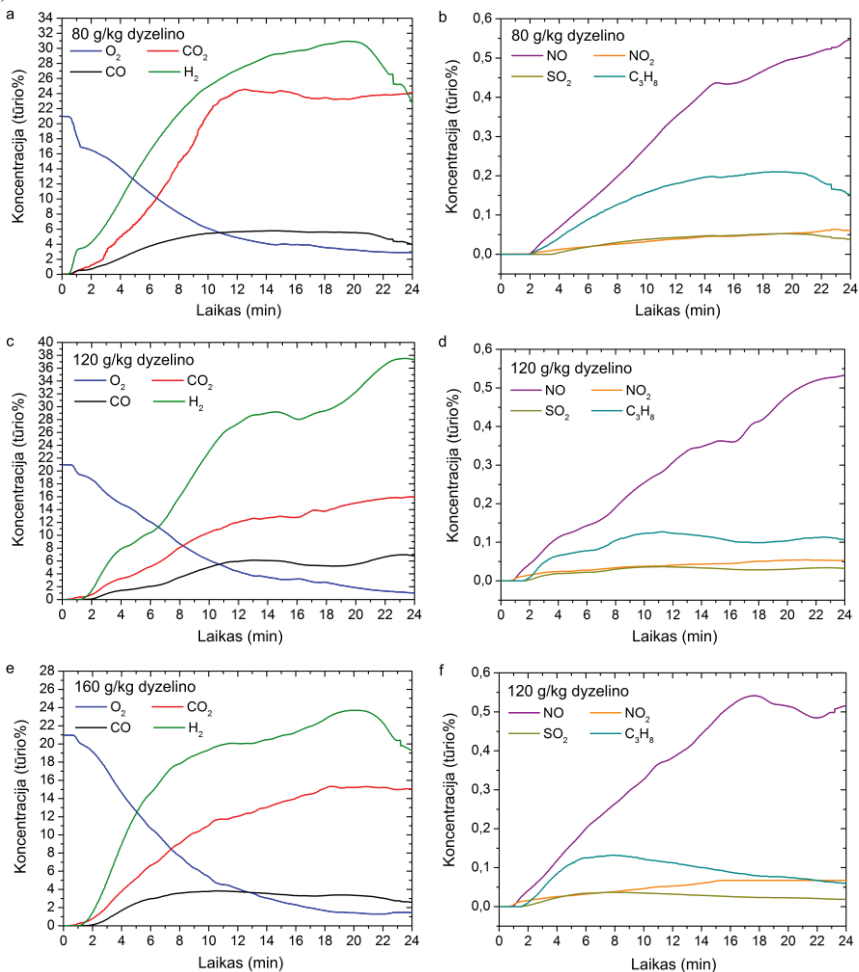
Palyginus DTG kreives 3.12 pav. dalyse b, c ir d, matomas skirtumas tarp DTG kreivėse esančių smailių, kurios atitinka lakiuosius organinius junginius (dyzeliną). Padidėjus dyzelino koncentracijai nuo 80 ± 3 g/kg iki 160 ± 3 g/kg, padidėjo ir smailių gylis. Tokia tendencija rodo, kad gruntas buvo užterštas skirtingomis dyzelino koncentracijomis.



3.12 pav. Masės nuostolių dinamika degimo proceso metu: a – švarus gruntas; b – gruntas užterštas su 80 g/kg dyzelinu; c – gruntas užterštas su 120 g/kg dyzelinu; d – gruntas užterštas su 160 g/kg dyzelinu

3.5.4. Išgautų dujų analizė

Užteršto grunto valymo su vandens garo plazma metu išgautų dujų koncentracijų pokyčiai parodyti 3.13 pav. dalyse a–f. Nepaisant dyzelino koncentracijos grunte (80 ± 3 g/kg, 120 ± 3 g/kg arba 160 ± 3 g/kg), buvo užfiksuotas deguonies mažėjimas nuo $21\pm 0,42$ tūrio % iki $2,88\pm 0,06$ tūrio %, $1,03\pm 0,02$ tūrio %, ir $1,29\pm 0,03$ tūrio % bei sintetinių dujų (H_2+CO) susidarymas (3.13 pav. a, c, e).

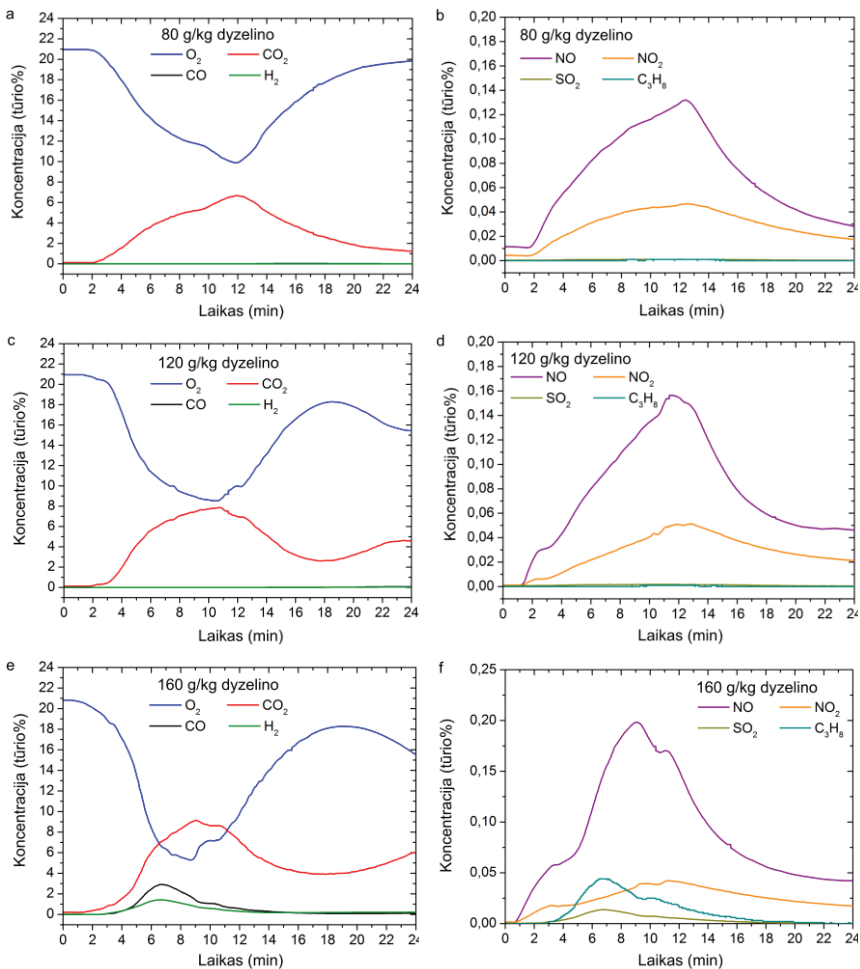


3.13 pav. Grunto valymo metu išgautų dujų koncentracijos: a, b – gruntas užterštas su 80 ± 3 g/kg dyzelinu; c, d – gruntas užterštas su 120 ± 3 g/kg dyzelinu; e, f – gruntas užterštas su 160 ± 3 g/kg dyzelinu. Valymas atliktas su vandens garo plazma.

Kai gruntas buvo užterštas 80 ± 3 g/kg dyzelino, grunto valymo metu susiformavo iki $30,94\pm 0,62$ tūrio % vandenilio ir $5,78\pm 0,12$ tūrio % CO (3.13 pav. a). Kai gruntas buvo užterštas 120 ± 3 g/kg ir 160 ± 3 g/kg dyzelino, išmatuota vandenilio koncentracija atitinkamai siekė iki $37,53\pm 0,75$ tūrio % ir $23,7\pm 0,47$ tūrio %, o CO koncentracija siekė iki $6,96\pm 0,14$ tūrio % ir $3,84\pm 0,08$ tūrio % (3.13 pav. c, e). Sintetinės dujos susidarė dėl vyraujančių garo riformingo ir skilimo reakcijų. Didžiausias sintetinių dujų kiekio susiformavimas užfiksuotas valant gruntą užterštą 120 ± 3 g/kg dyzelino. Be to, vykstančios anglies monoksido konversijos vandens garais ir Boudouard reakcijos lėmė CO₂ susidarymą. Iki $24,6\pm 0,49$ tūrio %, $15,9\pm 0,32$ tūrio % ir $15,3\pm 0,31$ tūrio % CO₂ buvo išgauta, kai gruntas buvo užterštas 80 g/kg, 120 g/kg ir 160 g/kg dyzelino. Atliktų trijų eksperimentų metu užfiksuotas nedidelis kiekis NO ($0,55\pm 0,01$ tūrio %), NO₂ ($0,07\pm 0,001$ tūrio %), SO₂ ($0,04\pm 0,001$ tūrio %) ir C₃H₈ dujų ($0,13\pm 0,003$ – $0,21\pm 0,004$ tūrio %) (3.13 pav. b, d, f).

Sąveikos tarp užteršto grunto ir oro plazmos metu išgautų dujų koncentracijų pokyčiai pateikiami 3.14 pav. dalyse a–f. Grunto užteršto su 80 ± 3 g/kg ir 120 ± 3 g/kg dyzelinu valymo metu užfiksuotas $6,67\pm 0,13$ tūrio % ir $7,86\pm 0,16$ tūrio % anglies dioksido susidarymas (3.14 pav. a, c). Grunto valymo metu su oro plazma vyksta dyzelino oksidacija. Taigi dėl vyraujančios oksidacijos reakcijos buvo užfiksuotas deguonies sumažėjimas nuo $21\pm 0,42$ tūrio % iki $9,88\pm 0,19$ ir $8,52\pm 0,17$ tūrio % ir CO₂ susidarymas.

Padidinus dyzelino koncentraciją grunte iki 160 g/kg, grunto valymo metu susidarė CO₂ ($9,14\pm 0,18$ tūrio %) ir sintetinės dujos ($4,33\pm 0,09$ tūrio %) (3.14 pav. e). Pirmiausia, oro plazmos ir teršalų sąveikos metu oksidacijos reakcija lėmė anglies dioksido formavimąsi. Tačiau po kurio laiko sumažėjęs deguonies kiekis sulėtino oksidacijos reakciją ir todėl pradėjo vyrauti dalinės oksidacijos reakcija, kuri lėmė sintetinių dujų susiformavimą. Be to, šio grunto valymo metu buvo užfiksuotas didžiausias deguonies koncentracijos sumažėjimas nuo $21\pm 0,42$ tūrio % iki $5,29\pm 0,11$ tūrio %. Atliktų trijų eksperimentų metu užfiksuotas nedidelis NO ($0,13\pm 0,002$ – $0,2\pm 0,004$ tūrio %), NO₂ ($0,04\pm 0,001$ – $0,05\pm 0,001$ tūrio %), SO₂ ($0,001\pm 0,00002$ – $0,014\pm 0,0003$ tūrio %) ir C₃H₈ dujų ($0,001\pm 0,00002$ – $0,044\pm 0,0009$ tūrio %) formavimasis (3.13 pav. b, d, f).



3.14 pav. Grunto valymo metu išgautų dujų koncentracijos: a, b – gruntas užterštas su 80 ± 3 g/kg dyzelinu; c, d – gruntas užterštas su 120 ± 3 g/kg dyzelinu; e, f – gruntas užterštas su 160 ± 3 g/kg dyzelinu. Valymas atliktas su oro plazma.

3.5.5. Užteršto grunto valymo įvairiais plazmos metodais palyginimas

Šioje disertacijoje pristatytos terminės plazmos potencialas išvalyti gruntą užterštą dyzelinu pateikiamas 3.4 lentelėje. Gauti tyrimų rezultatai parodė, kad abu plazmos tipai (oro ir vandens garo) yra tinkami išvalyti teršalą iš grunto. Be to, terminė plazma užtikrina didelį teršalo pašalinimo efektyvumą.

3.4 lentelė Terminės plazmos potencialas išvalyti gruntą, užterštą dyzelinu (80 ± 3 g/kg, 120 ± 3 g/kg ir 160 ± 3 g/kg)

Parametras	Oro plazma	Vandens garo plazma
Dyzelino koncentracija grunte po valymo	$< 0,089$ g/kg	$< 0,089$ g/kg
Teršalo pašalinimo efektyvumas, %	99,90	99,90

Naftos produktais užteršto grunto valymo su įvairiais plazmos metodais palyginimas pateikiamas 3.5 lentelėje. Disertacijoje pasiūlytas terminės plazmos metodas per trumpą laiką (24 min) efektyviai (99,90 %) pašalina dyzeliną (80 ± 3 – 160 ± 3 g/kg) iš grunto. Taip pat teršalų pašalinimo iš grunto, naudojant neterminę plazmą, efektyvumas svyruoja tarp 23,00–97,00 %.

3.5 lentelė Naftos produktais užteršto grunto valymo įvairiais plazmos metodais palyginimas

Šaltinis	Iškrovos tipas, galia kW	Gazifikatorius	Grunto teršalas	Teršalo kiekis, g/kg	Valymo laikas, min	Pašalinimo efektyvumas, %
Šis darbas	DC, 56,00	Vandens garas	Dyzelinas	80–160	24	99,90
Šis darbas	DC, 52,80	Oras	Dyzelinas	80–160	24	99,90
(Zhan ir kt., 2019)	PCD, 0,02–0,06	Oras	Benzinas	2–4	60	86,00
(Zhan ir kt., 2019)	PCD, 0,02–0,06	Deguonis	Benzinas	2–4	60	84,00
(Zhan ir kt., 2019)	PCD, 0,02–0,06	Argonas	Benzinas	2–4	60	39,00
(Zhan ir kt., 2019)	PCD, 0,02–0,06	Azotas	Benzinas	2–4	60	23,00
(Li ir kt., 2017)	PCD, 30 kV	Nenurodyta	Benzinas	2,5–10	60	57,00–81,00
(Aggelopoulos, 2016)	DBD, 0,025	Oras	n-dodekanas	0,5–50	22	84,00–94,00
(Aggelopoulos, 2016)	DBD, 0,025	Oras	n-dodekanas	0,5–50	34	91,00–97,00
(Redolfi ir kt., 2009)	DBD, 0,002	Oras	Žibalas	0,074	8	90,00

Be to, kiti tyrėjai valė gruntą, užterštą daug mažesne naftos produktų koncentracija (0,5–50 g/kg). Kai kuriais atvejais naftos produktų (2–4 g/kg) valymas iš grunto truko ilgiau (60 min.), palyginti su šiame darbe pateiktu metodu (24 min.). Apibendrinant 3.5 lentelėje pateikiamus duomenys – terminė plazma

yra tinkama per trumpą laiką iš grunto pašalinti didesnes naftos produktų koncentracijas, palyginti su netermine plazma.

IŠVADOS

Disertacijos darbe realizuota skystų (neapdoroto glicerolio) ir kietų (dyzelinu užteršto grunto) atliekų plazminė konversija. Ištyrus plazmos generatoriaus elektrines ir šiluminės charakteristikas, nustatytos darbinės šio įrenginio sąlygos, užtikrinančios stabiliausią plazmos generatoriaus veikimą ir tinkamiausią aplinką atliekų konversijai. Eksperimentiškai ištirtas neapdoroto glicerolio plazminės konversijos procesas, plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ santykiui kintant 0,48–0,88 ir 0,52–0,92 ribose, atitinkamai naudojant oro plazmą ir vandens garo plazmą. Taip pat atlikti eksperimentiniai dyzelinu užteršto grunto valymo tyrimai įvertinant proceso priklausomumą nuo plazmą formuojančių dujų rūšies (oras, vandens garas) ir teršalo koncentracijos (80–160 g/kg) grunte. Gautus rezultatus galima apibendrinti šiomis išvadomis:

1. Plazmos generatoriaus maksimalus šiluminio naudingumo koeficientas pasiekiamas, kai plazmą formuojančios dujos yra oras ($\eta = 78\%$) ir oro / vandens garo mišinys ($\eta = 68\%$), esant 160 A elektros srovei. Prie šių plazmos generatoriaus darbinių parametų užtikrinamos tinkamiausios atliekų perdirbimo proceso sąlygos.
2. Didėjantis plazmą formuojančių dujų kiekis bendrame plazmą formuojančių dujų / $C_3H_8O_3$ sraute nežymiai padidina H_2/CO santykį ir žemutinę išgautų dujų šilumingumo vertę, taip pat lemia anglies konversijos ir energijos konversijos efektyvumo padidėjimą bei savitųjų energijos sąnaudų sumažėjimą.
3. Palyginus skirtingų rūšių plazmą formuojančias dujas, esant maksimaliems dujų / $C_3H_8O_3$ santykiams, nustatyta, kad naudojant vandens garo plazmą susidarė 35,50 % daugiau sintetinių dujų, dvigubai didesnis H_2/CO santykis (2,07), 2,10 MJ/Nm³ didesnė žemutinė išgautų dujų šilumingumo vertė, 33 % didesnis anglies konversijos efektyvumas, 94,40 % didesnis energijos konversijos efektyvumas, 74,9 kJ/mol mažesnės savitosios energijos sąnaudos, lyginant su oro plazma.
4. Išgautų dujų energijos kiekis buvo 91,90 kWh ir 152,40 kWh, kai glicerolio konversijai naudota oro plazma ir vandens garo plazma. Atitinkamai 14,80–29,50 kWh elektros energijos bei 105,70–173,50 kWh šiluminės energijos gali būti pagaminta iš dujų išgautų glicerolio konversijos su oro plazma ir vandens garo plazma metu. Glicerolio konversijos metu išgautas dujas panaudojant vidaus degimo variklyje ar mikroturbinoje, galima atgauti iki 31 % ir 47 % elektros energijos, reikalingos oro plazmos ir vandens garo plazmos formavimui.

5. Grunto valymo efektyvumas nepriklauso nuo tirtų dyzelino koncentracijų (tirta 80 g/kg, 120 g/kg ir 160 g/kg) grunte ir plazmą formuojančių dujų (oras, vandens garas) rūšies. Visais atvejais dyzelinu užteršto grunto valymo termine plazma efektyvumas yra 99,90 % apdorojant 5,4 kg/h grunto.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. AGGELOPOULOS, C. A. Atmospheric pressure dielectric barrier discharge for the remediation of soil contaminated by organic pollutants. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016, 13(7), 1731–1740. ISSN 17352630.
2. ALGOUFI, Y. T., KABIR, G., HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol carbonate from biodiesel by-product glycerol over calcined dolomite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, 70, 179–187. ISSN 18761070.
3. ANITHA, M., KAMARUDIN, S. K., KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 295, 119–130. ISSN 13858947.
4. BOCOS, E., FERNANDEZ-COSTAS, C., PAZOS, M., SANROMAN, M. A. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere*. 2015, 125, 168–174. ISSN 18791298.
5. DA SILVA, G. P., MACK, M., CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*. 2009, 27(1), 30–39. ISSN 07349750.
6. DEBNATH, D., WHISTANCE, J., WESTHOFF, P., BINFIELD, J. W. T. *International Biofuel Baseline Briefing Book*. US: FAPRI-MU, 2018.
7. HÁJEK, M., SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2010, 101(9), 3242–3245. ISSN 09608524.
8. HE, Q. (SOPHIA), MCNUTT, J., YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 71(January), 63–76. ISSN 18790690.
9. KAZA, S., YAO, L., BHADA-TATA, P., VAN WOERDEN, F. (2018) *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Washington: The World Bank.
10. KHUDUR, L. S., SHAHSAVARI, E., MIRANDA, A. F., MORRISON, P. D., NUGEGODA, D., BALL, A. S. Evaluating the efficacy of bioremediating a diesel-contaminated soil using ecotoxicological and bacterial community indices. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, 22(19), 14809–14819. ISSN 16147499.
11. LAHEL, A., FANTA, A. B., SERGIENKO, N., SHAKYA, M., LOPEZ, M. E., BEHERA, S. K., RENE, E. R., PARK, H-S. Effect of process parameters on the bioremediation of diesel contaminated soil by mixed microbial consortia. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2016, 113, 375–385. ISSN 09648305.
12. LI, R., LIU, Y., MU, R., CHENG, W., OGNIER, S. Evaluation of pulsed

corona discharge plasma for the treatment of petroleum-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, 24(2), 1450–1458. ISSN 16147499.

13. LIN, Y.C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38(6), 2678–2700. ISSN 03603199.

14. LIU, X., JENSEN, P. R., WORKMAN, M. Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus*. *Bioresource Technology*. 2012, 104, 579–586. ISSN 09608524.

15. LOMINCHAR, M. A., SANTOS, A., DE MIGUEL, E., ROMERO, A. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Science of the Total Environment*. 2018, 622–623, 41–48. ISSN 18791026.

16. MA, F., ZHANG, Q., WU, B., PENG, C., LI, N., LI, F., GU, Q. Treatment of PAH-contaminated soil using cement-activated persulfate. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, 25(1), 887–895. ISSN 16147499.

17. MARGALLO, M., ZIEGLER-RODRIGUE, K., VAZQUEZ-ROWE, I., ALDACO, R., IRABIEN, A., KAHHAT, R. Enhancing waste management strategies in Latin America under a holistic environmental assessment perspective: A review for policy support. *Science of the Total Environment*. 2019, 689, 1255–1275. ISSN 18791026.

18. MENEZES, J. P. DA S. Q., MANFRO, R. L., SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production from glycerol steam reforming over nickel catalysts supported on alumina and niobia: Deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43(32), 15064–15082. ISSN 03603199.

19. NANDA, M. R., ZHANG, Y., YUAN, Z., QIN, W., GHAZIASKAR, H. S., XU, C. C. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, 56(1), 1022–1031. ISSN 18790690.

20. NAYLOR, R. L., HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 77(April 2016), 695–705. ISSN 18790690.

21. NAYLOR, R. L., HIGGINS, M. M. The rise in global biodiesel production: Implications for food security. *Global Food Security*. 2018, 16(July 2017), 75–84. ISSN 22119124.

22. NEWELL, R. G., RAIMI, D., ALDANA, G. (2019). *Global Energy Outlook 2019: The Next Generation of Energy*. [žiūrėta 2019-11-29] Prieiga per: <http://www.econ2.jhu.edu/courses/101/GlobalEnergyOutlook2019.pdf>

23. O'BRIEN, P. L., DESUTTER, T. M., CASEY, F. X. M., KHAN, E., WICK,

- A. F. Thermal remediation alters soil properties – a review. *Journal of Environmental Management*. 2018, 206, 826–835. ISSN 10958630.
24. OECD-FAO (2017). *OECD-FAO Agricultural Outlook 2017-2026*. Paris: OECD-FAO.
25. OECD-FAO (2019). *OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028*. Paris: OECD-FAO.
26. RAHMAN, M. S., XU, C. C., QIN, W. Biotransformation of biodiesel-derived crude glycerol using newly isolated bacteria from environmental consortia. *Process Biochemistry*. 2017, 63(August), 177–184. ISSN 13595113.
27. REDOLFI, M., MAKHLOUFI, C., OGNIER, S., CAVADIAS, S., TZOVOLOU, D., TSAKIROGLOU, CH. Kerosene contaminated soil removal by non-thermal atmospheric plasma discharge. *High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)*. 2009, 13(3–4), 427–437. ISSN 10933611.
28. REN21 (2017). *Renewable Global Futures Report. Great debates towards 100 % renewable energy*. Paris: REN21.
29. REN21 (2018). *Renewables 2018 Global Status Report*. Paris: REN21.
30. REŞİTOĞLU, I. A., ALTINIŞIK, K., KESKIN, A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2015, 17(1), 15–27. ISSN 16189558.
31. ROY, A. S., BARUAH, R., BORAH, M., SINGH, A. K., BORUAH, H. P. D., SAIKIA, N., DEKA, M., DUTTA, N., BORA, T. C. Bioremediation potential of native hydrocarbon degrading bacterial strains in crude oil contaminated soil under microcosm study. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2014, 94, 79–89. ISSN 09648305.
32. RUTBERG, P. G., KUZNETSOV, V. A., SERBA, E. O., POPOV, S. D., SUROV, A. V., NAKONECHNY, G. V., NIKONOV, A. V. Novel three-phase steam-air plasma torch for gasification of high-caloric waste. *Applied Energy*. 2013a, 108, 505–514. ISSN 03062619.
33. RUTBERG, P. G., KUZNETSOV, V. A., SERBA, E. O., NAKONECHNYI, G. V., NIKONOV, A. V., POPOV, S. D., SUROV, A. V. Study of electric arcs in an air-steam mixture in AC plasma torches. *High Temperature*. 2013b, 51(5), 608–614. ISSN 0018151X.
34. SANDU, C., POPESCU, M., ROSALES, E., PAZOS, M., LAZAR, G., SANROMAN, M. A. Electrokinetic oxidant soil flushing: A solution for in situ remediation of hydrocarbons polluted soils. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, 799(February), 1–8. ISSN 15726657.
35. SCAFUTTO, R. D. P. M., DE SOUZA FILHO, C. R., DE OLIVEIRA, W. J. Hyperspectral remote sensing detection of petroleum hydrocarbons in mixtures

with mineral substrates: Implications for onshore exploration and monitoring. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*. 2017, 128, 146–157. ISSN 09242716.

36. TAMOŠIŪNAS, A., GRIGAITIENĖ, V., VALATKEVIČIUS, P., VALINČIUS, V. Syngas production from hydrocarbon-containing gas in ambient of water vapor plasma. *Catalysis Today*. 2012, 196(1), 81–85. ISSN 09205861.

37. UNITED NATIONS (2019). *World Population Prospects 2019*. New York: UNITED NATIONS.

38. VARRONE, C., LIBERATORE, R., CRESCENZI, T., IZZO, G., WANG, A. The valorization of glycerol: Economic assessment of an innovative process for the bioconversion of crude glycerol into ethanol and hydrogen. *Applied Energy*. 2013, 105, 349–357. ISSN 03062619.

39. VEMPATAPU, B. P., KANAUIA, P. K. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry*. 2017, 92, 1–11. ISSN 18793142.

40. YANG, F. X., HANNA, M. A., SUN, R. C. Value-added uses for crude glycerol—A byproduct of biodiesel production. *Biotechnol. Biofuels*. 2012, (5), 1–10.

41. YUS, M., SOLER, J., HERGUIDO, J., MENENDEZ, M. Glycerol steam reforming with low steam/glycerol ratio in a two-zone fluidized bed reactor. *Catalysis Today*. 2018, 299(September 2016), 317–327. ISSN 09205861.

42. ZHAN, J., ZHANG, A., HEROUX, P., LI, X., LI, Z., ZHAO, J., GUO, Y., LIU, Y. Gasoline degradation and nitrogen fixation in soil by pulsed corona discharge plasma. *Science of the Total Environment*. 2019, 661(February), 266–275. ISSN 18791026.

43. ZHANG, H., MA, D., QIU, R., TANG, Y., DU, C. Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 313, 157–170. ISSN 13858947.

44. ZHUKOV, M. F., ZASYPKIN, I. M. (2007) *Thermal plasma torches* UK: Cambridge International Science Publishing Ltd.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose

1. Tamošiūnas A., Valatkevičius P., **Gimžauskaitė D.**, Valinčius V., Jeguirim M. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production (doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.071) // *Hydrogen Energy*. ISSN 0360-3199. Vol. 42. 2017. p. 12896-12904.
2. Tamošiūnas A., Valatkevičius P., **Gimžauskaitė D.**, Jeguirim M., Mėčius V., Aikas M. Energy recovery from waste glycerol by utilizing thermal water vapor plasma (doi:10.1007/s11356-016-8097-8) // *Environmental Science and Pollution Research*. ISSN 0944-1344. Vol. 24. Iss. 11. 2017. p. 10030-10040.
3. Tamošiūnas A., **Gimžauskaitė D.**, Uscila R., Aikas M. Thermal arc plasma gasification of waste glycerol to syngas (doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113306) // *Applied Energy*. ISSN 0306-2619. Vol. 251. 2019. Article ID 113306. p. 1-8.
4. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Tučkutė S., Snapkauskienė V., Aikas M., Uscila R. Treatment of diesel-contaminated soil using thermal water vapor arc plasma (doi.org/10.1007/s11356-019-06697-4) // *Environmental Science and Pollution Research*. ISSN 0944-1344. eISSN 1614-7499. Vol. 27. 2020. p. 43–54.

Tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Valatkevičius P., Valinčius V. The influence of gas type on the plasma torch electrical and thermal characteristics // 13th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2016), Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554. p. 251-259.
2. Tamošiūnas A., Jeguirim M., Valatkevičius P., **Gimžauskaitė D.**, Valinčius V. Hydrogen and synthesis gas production from glycerol by utilizing thermal water vapor plasma // 7th International Renewable Energy Congress „IREC 2016“. ISBN 978-1-4673-9768-1. Hammamet-Tunisia March 22nd-24th 2016. p. 1-6.
3. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Snapkauskienė V., Valatkevičius P., Valinčius V. Remediation of petroleum hydrocarbons contaminated soil using water vapor plasma // The 14th International Conference of Young Scientists on energy Issues (CYSENI 2017), Kaunas, Lithuania, May 25-26, 2017. Kaunas: LEI, 2017, ISSN 1822-7554. p. 233-238.

4. Tamošiūnas A., **Gimžauskaitė D.** Gasification of glycerol into syngas (H_2+CO) by thermal air plasma // 16th International Conference on Clean Energy (ICCE-2018) 9-11 May 2018, Famagusta, N. Cyprus. p. 1-7.
5. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Aikas M., Uscila R., Samosionokas J. The use of thermal plasma for the treatment of soil contaminated by petroleum hydrocarbons // The 15th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2018) Kaunas, Lithuania, May 23-25, 2018. Kaunas: LEI, 2018, ISSN 1822-7554. p. 286-292.
6. Tamošiūnas A., **Gimžauskaitė D.**, Uscila R., Aikas M. A comparative study on syngas production from crude glycerol by utilizing DC arc plasma (<http://www.naxos2018.uest.gr>) // 6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management 13-16 June 2018, Greece. p. 1-10.
7. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Tučkutė S., Snapkauskienė V., Aikas M., Uscila R. The use of thermal water vapor arc plasma as an oily soil remediation technique // Presented at 2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment, Mieres, Spain, 25-27 July 2018. ISBN 978-84-17238-93-3. p. 1-4.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose

1. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Valatkevičius P., Valinčius V. The influence of gas type on the plasma torch electrical and thermal characteristics // 13th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2016), Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554. p. 251-259.
2. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Snapkauskienė V., Valatkevičius P., Valinčius V. Remediation of petroleum hydrocarbons contaminated soil using water vapor plasma // The 14th International Conference of Young Scientists on energy Issues (CYSENI 2017), Kaunas, Lithuania, May 25-26, 2017. Kaunas: LEI, 2017, ISSN 1822-7554. p. 233-238.
3. Tamošiūnas A., **Gimžauskaitė D.** Gasification of glycerol into syngas (H_2+CO) by thermal air plasma // 16th International Conference on Clean Energy (ICCE-2018) 9-11 May 2018, Famagusta, N. Cyprus. p. 1-7.
4. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Aikas M., Uscila R., Samosionokas J. The use of thermal plasma for the treatment of soil contaminated by petroleum hydrocarbons // The 15th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2018) Kaunas, Lithuania, May 23-25, 2018. Kaunas: LEI, 2018, ISSN 1822-7554. p. 286-292.
5. **Gimžauskaitė D.**, Tamošiūnas A., Tučkutė S., Snapkauskienė V., Aikas M., Uscila R. The use of thermal water vapor arc plasma as an oily soil remediation technique // Presented at 2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment, Mieres, Spain, 25-27 July 2018. ISBN 978-84-17238-93-3. p. 1-4.

Informacija apie disertacijos autorę

Dovilė Gimžauskaitė gimė 1990 m. rugpjūčio 13 d. Vilniuje, Lietuvoje.
Informacija ryšiams: tel. (+370) 37 401866, el. paštas:
Dovile.Gimzauskaite@lei.lt

2009–2013 – bakalauro studijos Vytauto Didžiojo universitete, Gamtos mokslų fakultete, Aplinkotyros katedroje; įgytas ekologijos ir aplinkotyros bakalauro laipsnis.

2013–2015 – magistrantūros studijos Vytauto Didžiojo universitete, Gamtos mokslų fakultete, Fizikos katedroje; įgytas energetikos fizikos magistro laipsnis.

2015–2019 – doktorantūros studijos Lietuvos energetikos institute, Plazminių technologijų laboratorijoje.

Nuo 2017 m. lapkričio iki dabar – jaunesnioji mokslo darbuotoja Lietuvos energetikos institute, Plazminių technologijų laboratorijoje.

RESUME

The relevance of the work

The projections provided by the United Nations shows that the world population will grow to 10.9 billion in 2100 from the initial 7.7 billion in 2019 (United Nations, 2019a). Such tendency inevitably will lead to the increasing consumerism of energy and generation of various types of waste. Several models of the energy consumption predictions show that fossil fuel still will compose a considerable part of primary world energy in 2040, and liquid fuels (e.g. diesel, gasoline) will continue to play a vital role in industrial and transportation sectors (Newell et al., 2019). Additionally, contamination by solid and industrial waste is considered as one of the leading environmental issues in the global. Accordingly, the world bank group prognoses that solid waste generation will increase by 1.4 billion tonnes in 2050 from the initial 2.01 billion tonnes in 2016 (Kaza et al., 2018). Thus, waste management will require even more attention and effort in the future. Currently, waste management is based on the principle of the waste hierarchy, which is composed of five stages: prevention, reuse, recycle, recovery, and disposal. Despite many efforts to accomplish the first three stages, still, there is a part of the wastes that can only be handled by recovery (e.g. Waste-to-Energy conversion). Most of the presently used Waste-to-Energy technologies (e.g. anaerobic digestion, fermentation, torrefaction, liquefaction) are oriented mainly into the conversion of organic waste and are not very suitable for the conversion of various mixed or special wastes (e.g. industrial, hazardous wastes). Moreover, these technologies face other challenges, including a lengthy conversion process, neediness to use chemical reagents, generation of secondary pollutants, sensitivity to the changes in the environmental conditions. On the contrary, plasma technologies can be applied for the conversion of various types of waste, including special waste. Additionally, plasma technologies have no restrictions to process organic and inorganic wastes. Also, plasma offers several benefits to the waste conversion: the process is fast in time, the use of chemical reagents is not required. The high energy densities, high temperature and reactive species ensure the decomposition of the organic compounds into synthesis gas (mainly H_2 , CO) without the formation of the secondary pollutants. Meanwhile, the inorganics and minerals, that are not decomposed form environmental-friendly vitrified slag, which can be used in the construction sector. The generated synthesis gas can be used for the production of electricity, heat, or as a feedstock for the production of hydrogen, ammonia. Consequently, plasma technologies are considered as an advanced and viable solution for waste management in the future.

In this work, two types of waste (crude glycerol, and diesel fuel contaminated soil) are selected for the conversion process with the thermal plasma technology. Crude glycerol emerges in the industrial sector as a by-product of

biodiesel production and composes for approximately 10 % of the total volume of biodiesel. Moreover, biodiesel production will likely continue to grow, since there is an intention to take ambitious climate change countermeasures which includes the decisions to reduce the consumption of fossil fuel worldwide. As a result, the excess of crude glycerol will also increase and will continue to jeopardise biodiesel market stability. Therefore, ways of utilising waste glycerol are needed to be sought. Meantime, recollecting the predictions on energy consumption over the next few decades, fossil fuel still will remain a central energy source. Thus, increasing fuel demand and consumption increases the likelihood of fuel spillage into the environment, and this results in water or soil pollution. Soil contaminated with petroleum products (e.g. diesel fuel, gasoline, grease) becomes a sort of waste. Such soil has to be collected from the contamination site and remediated. Hence, effective and fast soil cleaning methods are being sought to avoid storing contaminated soil and incurring additional costs. Accordingly, the conversion of crude glycerol into synthesis gas and remediation of petroleum polluted soil using plasma technologies looks like a promising alternative to avoid negative economic and environmental consequences.

Although plasma-based technologies are considered as perspective methods for waste disposal, these technologies are not fully optimised, nor widely integrated into the industrial sector. In seeking to widen the use of such technologies, further experimental studies are needed. Consequently, the object of this work is the experimental application of thermal plasma technology for waste conversion.

Aim of the Doctoral Dissertation

To investigate the plasma conversion processes of liquid (crude glycerol) and solid (diesel-contaminated soil) wastes, determining the optimal performing conditions for the crude glycerol conversion process, and evaluating diesel fuel removal efficiency from the soil.

Tasks of the Doctoral Dissertation

In order to implement the aim of the doctoral dissertation, the following main tasks were carried out:

1. To investigate the influence of the type of plasma forming gas and the electric current on the electrical and thermal characteristics of the plasma torch and select the most suitable working conditions for the waste conversion process.
2. To perform crude glycerol conversion using air plasma and water vapor plasma, as well as to determine the influence of the gasifying agent type and flow rate to the crude glycerol conversion process by quantifying the conversion system in terms of the H_2/CO ratio, lower heating value,

carbon conversion efficiency, energy conversion efficiency, and specific energy requirement.

3. To evaluate the efficiency of proposed plasma-based technology by calculating the mass and energy balance of the plasma system during the glycerol conversion process.
4. To experimentally investigate the diesel fuel contaminated soil remediation process, its dependence on pollutant concentration and the type of plasma forming gas, as well as to assess the contaminant removal efficiency.

Scientific novelty

1. The performed experimental researches broaden the understanding of plasma-based crude glycerol conversion features and allow better to define the parameters of the optimal conversion process.
2. The carried out researches allowed evaluating the application of the plasma-based conversion process for the remediation of contaminated soil.

Practical value

The proposed thermal plasma technology is suitable for gasification of various types of wastes, e.g. (industrial, solid waste). The usage of this technology not only can remove the excess of crude glycerol from the industrial sector but also may produce synthesis gas that can be used to generate additional energy, heat, or in the production of liquid fuels. Additionally, this technology removes petroleum products (e.g. diesel fuel) from the soil easily, quickly, and without the secondary pollution of the soil. Thus, the proposed technology has an ecological value. The obtained results can be successfully used in the development of new plasma technologies for waste disposal. Also, gained results can be used in the calculation, design of plasma-chemical reactors, and in predicting the course and consequences of waste conversion processes.

Statements carried out for defense

1. The carbon conversion efficiency and energy conversion efficiency increases, while specific energy requirement decreases with the increase of the gasifying agent amount in the total gasifying agent/crude glycerol ratio.
2. The conversion of crude glycerol with water vapour plasma is more efficient compared to the conversion of crude glycerol with air plasma.
3. Almost 1/3 and 1/2 of the electrical energy required for the formation of plasma could be recovered during the crude glycerol conversion with air plasma and water vapour plasma, respectively.

4. During the interaction between up to 160 g/kg diesel fuel contaminated soil and thermal plasma, the contaminant (diesel fuel) removal from the soil is achieved despite the pollutant concentration in the soil and the type of plasma forming gas (air or water vapour).

Scientific approbation of dissertation

The material of the doctoral dissertation has been published in four articles referred in the “Clarivate Analytics – Web of Science Core Collection” database. The material of the thesis has also been presented in seven international conferences, four of them took place abroad.

The structure and the content of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, literature review, methodology, results, and discussion, conclusions, the list of references, and the list of scientific publications, as well as acknowledgements. The dissertation is compiled of 109 pages, including 45 figures and 18 tables. The list of references has 197 sources.

Conclusions

Plasma-based conversion of liquid (crude glycerol) and solid (diesel contaminated soil) wastes was implemented in this dissertation. After researching the electrical and thermal characteristics of the plasma torch, the operating conditions ensuring the most stable work of the plasma torch and the most suitable environment for waste conversion were determined. The plasma-based conversion process of crude glycerol was experimentally investigated when the gasifying agent/ $C_3H_8O_3$ ratio varied between 0.48–0.88 and 0.52–0.92 in the cases of air plasma and water vapour plasma, respectively. Experimental research studies on the remediation of diesel fuel contaminated soil were also performed to evaluate the dependence of the treatment process on the type of plasma forming gas (air, water vapour) and the pollutant concentration (80–160 g/kg) in the soil. The obtained researches results can be summarised as follows:

1. The highest thermal efficiency of $\eta=78\%$ and $\eta=68\%$ was received at the current of 160 A when air and a mixture of air/water vapour were used as a plasma forming gas. These plasma torch working parameters ensure the most suitable conditions for the waste conversion process.
2. The increase of the gasifying agent content in the total gasifying agent/ $C_3H_8O_3$ ratio induces a slight rise of H_2/CO ratio and lower heating value as well as the increase of carbon conversion and energy conversion efficiency and decrease of specific energy requirements.

3. The comparison of different types of the gasifying agent at maximum gasifying agent/ $C_3H_8O_3$ ratios showed that the use of the water vapour plasma led to the generation of 35.50 % higher values of synthesis gas, two times higher H_2/CO ratio (2.07), 2.10 MJ/Nm³ higher lower heating value, 33 % higher carbon conversion efficiency, 94.40 % higher energy conversion efficiency, 74.9 kJ/mol lower specific energy requirement, compared to the air plasma.
4. The energy content of the producer gas was 91.90 kWh and 152.40 kWh when the glycerol conversion process was performed using the air plasma and water vapour plasma, respectively. Potentially, 14.80–29.50 kWh of electrical energy, as well as 105.60–173.50 kWh of thermal energy can be generated from producer gas in the cases of the air plasma and water vapour plasma, respectively. Also, up to 31 % and 47 % of the electricity required for the formation of air plasma and water vapour plasma can be recovered by using producer gas in an internal combustion engine or microturbine.
5. The efficiency of the soil remediation process does not depend on the investigated diesel fuel concentrations (80 g/kg, 120 g/kg, and 160 g/kg) in the soil and the type of plasma forming gases (air, water vapour). In all cases, the thermal plasma treatment efficiency of the diesel fuel contaminated soil is 99.90 % by remediating 5.4 kg/h of soil.

PADĖKA

Noriu nuoširdžiai padėkoti savo vadovui dr. V. Valinčiui už suteiktą galimybę tapti Plazminių technologijų laboratorijos komandos dalimi ir už suteiktą laisvę vykdyti mokslinius tyrimus.

Noriu padėkoti prof. dr. L. Marcinauskui ir dr. R. Pabarčiui už jų laiką recenzuojant šią disertaciją. Jų vertinga patirtis, žinios ir patarimai labai praturtino šią disertaciją.

Ypač noriu padėkoti dr. A. Tamošiūnui už rekomendacijas, kantrybę, vertingus patarimus ir išvalgius komentarus įvairiais mano disertacijos darbo aspektais. Jo pagalba ir palaikymas buvo tvirta atrama mano doktorantūros mokslinėje kelionėje.

Nuoširdžiai dėkoju dr. D. Milčiui, už motyvaciją ir palaikymą visame doktorantūros studijų ir disertacijos rengimo procese.

Esu dėkinga savo buvusiam vadovui prof. dr. L. Pranevičiui už tai, kad supažindino su plazmos sąvoka ir suteikė galimybę dirbti plazmos tyrimų srityje.

Noriu padėkoti dr. E. Urbonavičiui už naudingas konsultacijas ir įkvėpimą doktorantūros studijų metu.

Labai dėkoju mano mokslinių tyrimų grupei, kuri padėjo atliekant eksperimentus.

Noriu padėkoti kolegoms iš Vandenilio energetikos technologijų centro, Degimo procesų laboratorijos ir Šiluminių įrengimų tyrimo ir bandymų laboratorijos, kurie tiesiogiai ar netiesiogiai prisidėjo prie šioje disertacijoje pateiktų mokslinių tyrimų.

Nuoširdžiai dėkoju studijų administratorei J. Kazakevičienei už pagalbą ir konsultacijas doktorantūros studijų laikotarpiu.

Taip pat noriu padėkoti J. Samosionokui už bendradarbiavimą tiriant naftos produktais užteršto grunto išvalymo su terminės plazmos technologija galimybes.

Noriu padėkoti savo šeimai ir draugams už supratimą, palaikymą ir drąsinimą per visą doktorantūros laikotarpį.

Galiausiai noriu padėkoti tiems, kurie sukėlė įvairias kliūtis mano gyvenimo kelyje. Visa ši patirtis leido man tapti stipresnei asmenybei, galinčiai pradėti savo, kaip tyrėjos, kelią.

UDK 533.9+628.474](043.3)

SL344. 2020-07-16, 3,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

