

Rozklad VOC za pomoci nízkoteplotního plazmového výboje

Ing. Pavel Leštinský, Ph.D., Ing. Barbora Grycová, Ph.D., Ing. Adrian Pryszcz,

Institut environmetálních technologií, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba, 70833, pavel.lestinsky@vsb.cz

Souhrn

Nízkoteplotní plazma generovaná klouzavým obloukem byla zkoušena jako potenciální technologie pro likvidaci kapalných organických odpadů. Z uvedených odpadů byla pro experimentální část použita běžná rozpouštědla jako toluen apod. Technologie nízkoteplotní plazmy byla provozována při atmosférickém tlaku jak v kyslíkové, tak i inertní atmosféře (v argonu). Právě volba provozních podmínek výrazně ovlivnila složení výstupního proudu.

Klíčová slova: *Gliding Arc Plasma, VOC*

Úvod

Emise těkavých organických látek (VOC) vznikají obvykle v rámci zpracování surovin v chemických závodech, při práci s laky, barvami a obecně s rozpouštědly. Výskyt VOC v odplynech je nutno v těchto technologiích redukovat tak, aby byly splněny emisní limity pro jejich vypouštění do atmosféry. Existuje mnoho technologických metod na likvidaci těchto látek. Mezi nejběžnější patří spalování (oxidace) nebo katalytická oxidace [1]. V poslední době, alespoň v oblasti aplikovaného výzkumu se začínají používat pokročilé oxidační procesy nebo právě metoda nízkoteplotní plazmy generované klouzavým výbojem.

Nízkoteplotní plazma je generována pomocí klouzavého obloukového výboje (Gliding Arc – zkráceně GlidArc). Tento způsob generování plazmy při atmosférickém tlaku je poměrně jednoduchým a není příliš finančně náročným způsobem generace plazmatu. Ionizační procesy indukované elektrickým polem produkují vysokou teplotu elektronů i excitovaných iontů. Během vývoje plazmatu dochází k lokálnímu vzrůstu teploty plynu až na 3 000 K [2].

Vzrůstající trend využití plazmy v oblasti redukce různých odpadních paliv, dehtů či plyných VOC je zásluhou kompaktnosti zařízení, rychlého nájezdu a okamžité reakce s vysokou účinností redukce. Plazma je produkována při obloukovém výboji mezi dvěma vodivými materiály, jež mohou být kovové podstaty, ale také třeba na bázi uhlíku. Elektrony, které jsou při obloukovém výboji vyraženy z materiálu elektrod, rozbíjí složité polycyklické organické molekuly na jednodušší alifatické uhlovodíky, v případě inertní argonové atmosféry až na vodík, metan, popř. i saze (elementární uhlík). Problémem rozkladu organických látek v inertní atmosféře je nízká konverze. Pro zvýšení konverze je možné k inertnímu nosnému plynu přidat kyslík, popř. i vodní páru. Jak u kyslíku, tak i vodní páry dochází díky elektronům ke vzniku radikálů, jež mají výrazný rozkladný vliv. Takto se dá dosáhnout konverze až 100 %. V případě použití kyslíku je potřeba jako inertní atmosféru použít jiný plyn než dusík, např. argon. V dusíkové atmosféře dochází s kyslíkem ke vzniku výrazného množství NO_x . Kromě složení nosných plynů závisí proces plazmové redukce i na dalších procesních parametrech. V rámci optimalizace procesu byl zjišťován vliv velikosti průtoku nosných plynů či velikosti vstupní koncentrace odstraňované látky – tedy toluenu.

Průběh rozkladného procesu toluenu v plazmovém poli je popsán v literatuře [3,4]. Schematicky je znázorněn na obr. 1. Ze schématu je patrné, že k ověření nežádoucích vedlejších produktů rozkladných reakcí je nezbytné i dostatečné analytické vybavení.

je mezi elektrody vháněn pomocí trysky. Délka elektrod je 150 mm, mezera mezi elektrodami byla nastavena na 3 mm. Tato vzdálenost byla zvolena na základě rešerše parametrických studií věnujících se této problematice. Maximální pracovní napětí a proud na elektrodách bylo 3 x 1,4 kV a 3 x 5 A. Elektrody jsou umístěny v nerezovém reaktoru o průměru 150 mm a délce 800 mm. Jednotlivé plyny i organické polutanty (VOC) jsou přes hmotnostní průtokoměry a regulátory přiváděny do vyhřívaného směšovače. Směs argonu a toluenu byla vyhřátá na 150 °C z důvodu snadnější přeměny kapalného toluenu na páru a rozptýlu do nosného plynu. Pro některé experimenty byl argon nahrazen vzduchem. Čistý kyslík, který byl pro většinu experimentů přidáván k argonu, byl přiváděn bez předehřevu přímo do trysky v reaktoru. Plyn opouštějící plazmový reaktor byl zchlazen v trubkovém chladiči a odebrán do Tedlarových vaků. Odebrané vzorky pak byly analyzovány na plynovém chromatografu a také na FTIR.

Podmínky experimentu

- průtok argonu/vzduchu 10–30 l/min
- průtok kyslíku 0–5 l/min
- průtok toluenu 0,07–0,35 ml/min
- příkon plazmy 1–3,5 kW
- teplota předehřevu 150 °C
- doba jednotlivých měření 60 minut

Analýza produktů

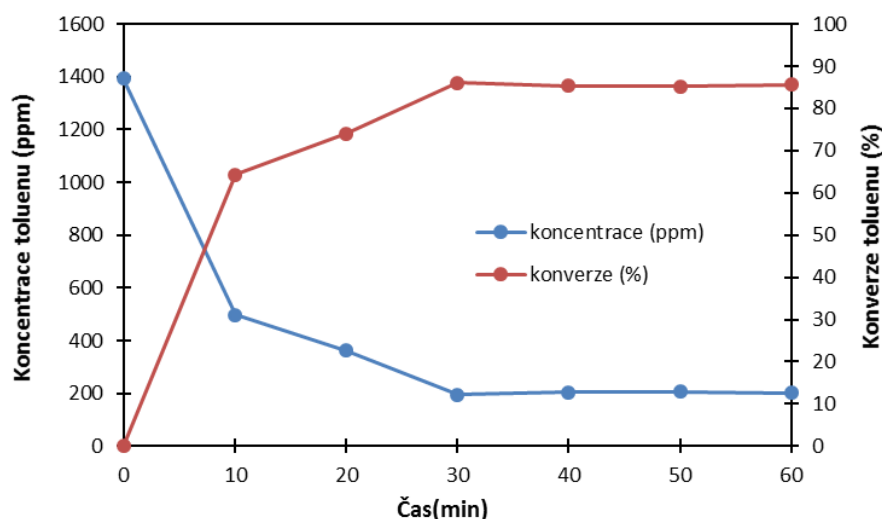
Pro určení konverze toluenu byl použit plynový chromatograf Agilent 7890A s FID detektorem. Pro separaci látek byla použita kolona Chrompack wcot fused silica (25 m x 0,32 mm). Na tomto chromatografu byly detekovány i další organické sloučeniny jako benzen, styren, benzaldehyd a aceton.

Pro detekci vznikajících anorganických plynů (H_2 , CO, CO_2) a lehkých uhlovodíků byl použit Agilent 7890A s FID detektorem a TCD detektorem. Pro separaci látek byla použita kolona Micropacked (2 m x 0,53 mm).

Pro analýzu produktů z měření v atmosféře vzduchu byl použit infračervený analyzátor s Fourierovou transformací (FTIR) (Antaris IGS Analyzer, spektrální rozlišení $0,5\text{ cm}^{-1}$, spektrální rozsah $7800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, 10 m plynová cela se ZnSe okénky, Nicolet). Pro vyhodnocení dat byla použita komerční metoda Czech Republic Fire Science pro program TQ Analyst.

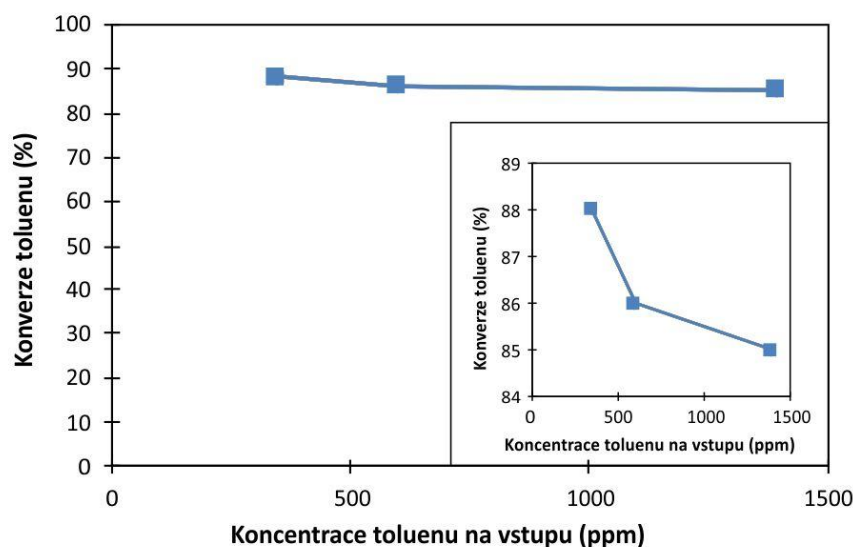
Výsledky

Na obrázku níže (obr. 3) můžeme vidět záznam výsledku průběhu experimentu – průtok Ar = 30 l/min, průtok O_2 = 5 l/min, vstupní koncentrace toluenu 1394 ppm. Z časové průřezu experimentem lze dobře vidět náběh a poté ustálení procesu. K ustálení procesu docházelo zhruba vždy po 30 minutách.



Obr. 3 Časový průřez experimentu likvidace toluenu pomocí nízkoteplotní plazmy

Data o průměrné konverzi tak byla vytvořena z měření mezi 30 a 60 minutou. Tyto průměrné konverze jsou pak uváděny dále ve výsledcích. Na obr. 4 je zobrazen vliv změny vstupní koncentrace toluenu na konverzi při konstantním průtoku nosného plynu (30 l/min Ar / 5% O₂).



Obr. 4 Vliv koncentrace toluenu na konverzi při konstantním průtoku Ar / 5 % O₂

Na obr. 4 je zřejmé, že konverze se z koncentrací mění jen velmi málo – v rozmezí od 85 do 88 %. Podmínky experimentu, které jsou uvedeny níže v tab. 1 pak dokládají, že příkon zařízení je závislý hlavně na průtoku nosného plynu, který má být ionizován a až poté na množství polutantu, neboť změna příkonu se změnou vstupní koncentrace toluenu byla jen v desetínách kW. To potvrdily i další měření s konstantní koncentrací VOC a různými průtoky nosného plynu, kdy se příkon se snižujícím se množstvím nosného plynu snižoval z 2,48 na 1,85 kW.

Tab. 1 Vliv koncentrace toluenu na konverzi a příkon zařízení

Průtok Ar	Průtok O ₂	Vstupní koncentrace	Konverze	Příkon
l/min	l/min	ppm	%	kW
30	5	350	88	2,27
30	5	600	86	2,37
30	5	1394	85	2,48

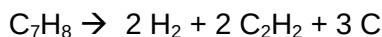
Kromě likvidace VOC v doporučených podmínkách nízkoteplotní plazmy (směs Ar + O₂), byly odzkoušeny i hraniční podmínky dané technologie, tedy bez přítomnosti kyslíku a v přítomnosti pouze vzduchu.

Z principu fungování plazmového rozkladu VOC je zřejmé, že bez přítomnosti kyslíku, a tedy kyslíkových radikálů, bude proces likvidace VOC méně účinný. To potvrdil i samotný experiment, kdy konverze rozkladu toluenu byla jen okolo 35–48 %, s klesající tendencí. Zajímavostí je zde spíše složení výstupního proudu, které je vypsáno v tab. 2. Příkon plazmy při těchto podmínkách byl 1,6 kW.

Tab. 2 Složení výstupního proudu z plazmy (v ppm) při nástřiku toluenu v Ar (bez O₂)

Toluen vstup	1526	H ₂	839
Toluen výstup	875	CH ₄	67
Benzen	148	C ₂ H ₂	802
Butadiin	41	C ₂ H ₄	15
C – uhlík	NaN	C ₂ H ₆	14

Po cca 45 min došlo k přerušení generování plazmy (indikováno nulovým příkonem). Po otevření reaktoru bylo nalezeno značné množství sazí – v podobě „peříček“, které pokryly celá povrch elektrod i samotné stěny reaktoru. Pro zajímavost byl u sazí stanoven specifický povrch $S_{BET} = 169 \text{ m}^2/\text{g}$, s významným zastoupením mezopórů ($S_{meso} = 121 \text{ m}^2/\text{g}$). Vzhledem k naměřeným průměrným koncentracím bylo možné odhadnout stechiometrii (čiště hypoteticky) daného plazmového rozkladu toluenu bez přítomnosti kyslíku:



Dalším experimentem vykazující limitní chování technologie je použití vzduchu jako nosného média. Vzduch obsahu oba prvky, které mohou tvořit jak kyslíkový, tak i dusíkový radikál. Oba tyto radikály jsou pro destrukci VOC důležité, nicméně vysoké teploty v plazmě podporují jejich vzájemné interakce, což vede k produkci oxidů dusíku, převážně NO_2 . To bylo potvrzeno i našim měřením, kdy byl plynný produkt analyzován pomocí FTIR, viz tab. 3. Průměrná konverze dosažená v atmosféře vzduchu byla 83 %. Příkon plazmy byl ze všech experimentů nejvyšší okolo 3,6 kW (téměř 1,5x vyšší než při použití směsi Ar a O_2).

Tab. 3 Složení výstupního proudu z plazmy (v ppm) při nástřiku toluenu do vzduchu

Toluen vstup	1302	CO_2	5821
Toluen výstup	245	CO	451
Benzen	11	NO_2	4218
H_2O	5221	NO	320

Závěr

Lze shrnout, že likvidace VOC (v našich experimentech toluen) pomocí nízkoteplotní plazmy generované klouzavým výbojem má účinnost odstranění mezi na 80–90 %. Při zběžném porovnání našich výsledků s literaturou, je zřejmé, že k dosažení 100 % je nutné provést důkladnou optimalizační studii všech provozních parametrů (kromě průtoků nosného plynu a polutantu, také vliv délky, tloušťky a geometrického tvaru elektrod, vliv velikosti štěrbin mezi hranami elektrod, vliv velikosti přivedeného napětí a proudu atd.). To může trochu komplikovat implementaci této metody do praxe a průmyslových podmínek.

Během rozkladu VOC v atmosféře vzduchu může docházet k nežádoucím reakcím a vzniku nových polutantů. Hlavními produkty plazmového rozkladu VOC jsou oxid uhličitý a voda. Kromě těchto produktů se tvoří také celá řada nežádoucích produktů, jako jsou oxidy dusíku nebo oxid uhelnatý. Při spalování při teplotě nad $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ vzniká poměrně velké množství NO_x . Vzhledem k tomu, že teplota plynu ve výboji je až $3\,000 \text{ K}$, bude jednoznačně ke generaci oxidů dusíku docházet. Což potvrdil i náš experiment.

Rozklad VOC v inertní atmosféře bez kyslíku vede k zajímavým produktům (plynným i pevným) ačkoliv konverze není příliš vysoká. Navíc vznikající saze znemožňují dlouhodobý experiment. Ovšem právě tyto problémy by mohly být nové výzvy a náměty na pokračování práce s nízkoteplotní plazmou generovanou klouzavým výbojem.

Poděkování

Práce vznikla za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“, projekt LO1208 „Teoretické aspekty energetického zpracování odpadů a ochrany prostředí před negativními dopady“.

Literatura

[1] Brummer V., Lestinsky P., JECHA D.: Mathematical model of a pilot plant for VOC removal. Waste Forum, 2017, (3), 188-198.

[2] Mutaf-Yardimci, Ö., Savaliev, A., Fridman, A, Kennedy, L.A.: Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow. J. Appl. Phys., 2000, vol. 87, s. 1632.

[3] Van Durme J., Dewulf J., Sysmans W., Leys C., Van Langenhove H.: Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. Chemosphere, 2007, vol. 68, s. 1821.

[4] Grossmannová, H. Diagnostika rozkladu těkavých organických látek v klouzavém obloukovém plazmatickém výboji. Brno, 2008. 94 s. Disertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí diplomové práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.