

MEDZINÁRODNÁ KONFERENCIA

XX. Štiavnické dni 2019

Zborník recenzovaných príspevkov



Banská Štiavnica, Slovenská republika

01.10. - 03.10.2019

MEDZINÁRODNÁ KONFERENCIA

XX. Štiavnické dni 2019

Zborník recenzovaných príspevkov



Banská Štiavnica, Slovenská republika

01. - 03. októbra 2019

Bianka Horváthová, Veronika Silliková
Editori

Univerzita Komenského v Bratislave
2019

Medzinárodná konferencia
XX. Štiavnické dni 2019
Zborník recenzovaných príspevkov

Autori: Kolektív autorov

Za jazykovú korekciu zodpovedajú autori

Editori: RNDr. Bianka Horváthová

RNDr. Veronika Silliková

Vydavateľstvo: Univerzita Komenského v Bratislave

Poradie vydania: 1. vydanie

Rok vydania: 2019

Strany: 296

ISBN: 978-80-223-4795-2



MEDZINÁRODNÁ KONFERENCIA

XX. Štiavnické dni 2019

01. – 03. október 2019

TEMATICKÉ OBLASTI

1. Rádioenvironmentalistika a mierové využitie jadrovej energie
2. Radiačná ochrana a radónová problematika
3. Environmentálne inžinierstvo a lyzimetrický výskum
Workshop: Praktické aplikácie monitorovania ekosystémov
4. Environmentálna fyzik, obnoviteľné zdroje energie a jadrová energia

ORGÁNY KONFERENCIE

Odborný garant

prof. RNDr. Ľubomír Mátel, CSc.

Vedecký výbor

prof. RNDr. Ľubomír Mátel, CSc. - predseda
prof. Ing. Leonard Hobst, CSc. - podpredseda
RNDr. Helena Cabáneková, PhD.
doc. RNDr. Karol Holý, CSc.
doc. RNDr. Miroslav Horník, PhD.
doc. Dr. habil. RNDr. Juraj Lesný, PhD.
RNDr. Ivan Matušek
prof. RNDr. Beňadik Šmajda, CSc.

Organizačný výbor

doc. RNDr. Jozef Kuruc, CSc. - predseda
RNDr. Bianka Horváthová - tajomník
Ing. Zuzana Bednáriková
doc. RNDr. Silvia Dulanská, PhD.
RNDr. Monika Müllerová, PhD.
RNDr. Veronika Silliková
Mária Šoková
Mgr. Martin Valica, PhD.

Recenzenti

Členovia Vedeckého výboru

Organizátor konferencie

Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave,
Katedra jadrovej chémie

Environmentálne aplikácie elektrických výbojov a plazmy

Environmental applications of electric discharges and plasmas

Mgr. Richard Cimerman, doc. RNDr. Karol Hensel, PhD.

*Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita Komenského, Mlynská dolina F2,
842 48, Bratislava, Slovenská republika
cimerman@fmph.uniba.sk*

ABSTRACT

Within the discipline of environmental physics, the processes of environmental pollution control have special position. The environmental applications of electric discharges and plasmas have been studied for decades and nowadays many of them are successfully established on commercial base. In this work, brief introduction into principles, history and current environmental applications of non-thermal plasma generated by atmospheric pressure electric discharges is presented. The experimental part of this paper deals with tar removal processes by dielectric barrier discharge in combination with packing materials of various catalytic activity (glass beads, γ -Al₂O₃, TiO₂, Pt/ γ -Al₂O₃, ZrO₂, BaTiO₃). The effect of the packing materials was investigated along with the effects of specific input energy and carrier gas, while gaseous and solid by-products were analysed by means of FTIR spectrometry. Naphthalene was chosen as a model tar compound. The highest naphthalene removal efficiency of 88% was reached with TiO₂ catalyst in air for 320 J/l with energy efficiency of 207 g/kWh. The results proved that combination of non-thermal plasma with catalyst is a promising method for tar removal and also demonstrated the potential of electric discharges and plasmas for air pollution control and environmental protection.

Keywords: *non-thermal plasma, electric discharges, environmental applications, tar removal*

ÚVOD

Problematika ochrany životného prostredia v posledných rokoch získava čoraz väčšiu pozornosť nielen vo vedeckej komunite ale aj u laickej verejnosti. V rámci vedného odboru environmentálnej fyziky sa okrem procesov zameraných na analýzu jednotlivých zložiek životného prostredia (ovzdušie, voda, pôda) študujú aj procesy zamerané na jeho samotnú ochranu. V tomto smere sa veľmi atraktívne javí využitie tzv. nerovnovážnej plazmy, t. j. ionizovaného plynu, v ktorom sa elektróny nenachádzajú v termodynamicknej rovnováhe s ostatnými časticami plynu. Táto plazma nachádza v posledných desaťročiach široké uplatnenie v mnohých aplikáciách, nielen environmentálnych, ale aj materiálových, energetických, či biomedicínskych. Veľkou prednosťou nerovnovážnej plazmy je jej reaktivita, teda schopnosť vytvárať vysoko-reaktívne prostredie schopné iniciovať mnohé chemické reakcie aj v bežných podmienkach (laboratórna teplota, atmosférický tlak). Chemické reakcie indukované nerovnovážnou plazmou (tzv. plazmochémia) vytvárajú veľké množstvo radikálov (O, N, OH a pod.) a iných reaktívnych častíc (O₃, H₂O₂ a pod.), ktoré môžu ďalej reagovať s ostatnými časticami prostredia. Najčastejším spôsobom generácie nerovnovážnej plazmy sú elektrické výboje pri atmosférickom tlaku (napr. korónový, iskrový alebo dielektrický bariérový výboj), ktoré sa v laboratórnych podmienkach generujú aplikovaním dostatočne silného elektrického poľa medzi dve elektródy.

Počiatok využitia elektrických výbojov v environmentálnych aplikáciách sa datuje od roku 1857, kedy Siemens prvýkrát využil dielektrický bariérový výboj na generáciu ozónu

[1], ktorý sa začal neskôr využívať v mnohých priemyselných aplikáciách predovšetkým na čistenie vôd. Odtedy sa elektrické výboje študovali v ďalších aplikáciách, ako sú odstraňovanie nežiaducich látok z ovzdušia (oxidov dusíka NO_x, prechavých uhlíkovodíkov VOC, oxidov síry SO_x), či z vôd (toxických organických zlúčenín, príp. deaktivácia mikroorganizmov) [2, 3]. Rovnako sa úspešne etablovali aj v komerčných aplikáciách, akými sú elektrostatické odlučovače slúžiace na záchyt tuhých a prachových častíc, či komerčná produkcia ozónu pre účely dekontaminácie a sterilizácie [4]. V súčasnosti sa výskum environmentálnych aplikácií elektrických výbojov a nerovnovážnej plazmy zameriava predovšetkým na procesy reformovania (konverzie) CH₄ a iných skleníkových plynov na druhotne využiteľné zlúčeniny (napr. H₂, CO) [5], ako aj na štúdium potenciálu elektrických výbojov pri rozklade najvýznamnejšieho skleníkového plynu CO₂ [6], procesy odstraňovania stabilných polycyklických aromatických uhlíkovodíkov zo syntézneho plynu pred jeho energetickým využitím [7, 8] alebo na procesy odstraňovania pesticídov a iných stabilných toxických zlúčenín (ako napr. polychlórované bifenyly) z vôd [9].

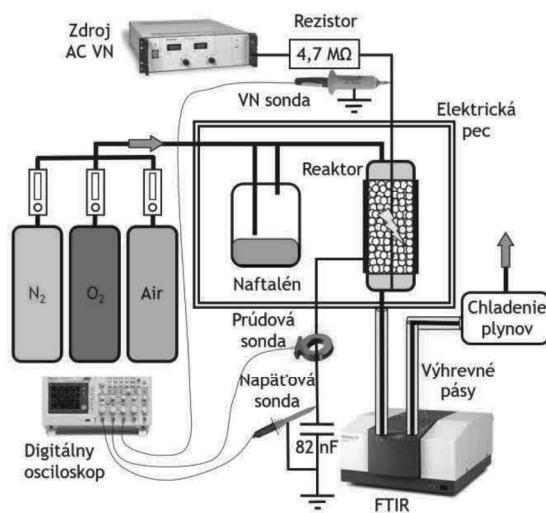
Napriek svojmu nespornému potenciálu majú procesy využívajúce elektrické výboje v environmentálnych aplikáciách aj určité nedostatky, ako napr. nízka účinnosť odstraňovania nežiaducich zložiek, nízka energetická účinnosť, resp. produkcia nežiaducich vedľajších produktov (t. j. nízka selektivita procesu). Za účelom čiastočného alebo úplného odstránenia týchto nedostatkov sa preto elektrické výboje často študujú v kombinácii s inými metódami (adsorpčnými, filtračnými), pričom najčastejšie s chemickou katalýzou [10]. Kombinovanie plazmy generovanej elektrickými výbojmi s katalýzou (tzv. plazmová katalýza) prináša so sebou mnohé výhody. Okrem vysokej plazmovej reaktivity sú tieto procesy charakteristické aj vysokou katalytickou selektivitou a tiež tzv. synergickými efektami, kedy účinok plazmovej katalýzy je vyšší, ako súčet individuálnych účinkov plazmy a katalýzy [11]. Výsledkom synergie môže byť zvýšenie energetickej účinnosti, ako aj zlepšenie celkovej selektivity procesu. Dôsledkom je, že kombinácia plazmy s katalýzou dosahuje výborné výsledky (nielen) v environmentálnych aplikáciách. V súčasnosti nachádza tiež uplatnenie pri účinnom odstraňovaní rôznych stabilných plynných polutantov (VOC, PAH) [12, 13], pri reformovaní CH₄ a CO₂ na druhotne využiteľné zlúčeniny [14, 15], ako aj pri odstraňovaní pesticídov z vodných roztokov [16].

V našom výskume sa venujeme aplikáciám elektrických výbojov v kombinácii s katalyzátormi so zameraním na rozklad dechtov v plynnej fáze. Dechty predstavujú skupinu stabilných polycyklických aromatických uhlíkovodíkov, pričom pre životné prostredie, ako aj zdravie ľudí, sú veľkým rizikom (perzistentnosť, karcinogenita) [17]. Ich najčastejším zdrojom je splyňovanie a spaľovanie biomasy a komunálneho odpadu. V súčasnosti používané komerčné metódy odstraňovania dechtov založené na tepelných a katalytických metódach však vykazujú určité nedostatky (potreba vysokých teplôt, nízka životnosť katalyzátora) [17]. Z toho dôvodu bolo cieľom tejto práce skúmať procesy odstraňovania dechtov z plynných zmesí pomocou nerovnovážnej plazmy generovanej dielektrickým bariérovým výbojom v kombinácii s materiálmi rôznej katalytickej aktivity. Zo skupiny dechtov sme vybrali naftalén ako modelovú zlúčeninu. Účinnosť odstránenia naftalénu bola vyhodnocovaná v podmienkach rôzneho výkonu výboja a rôznej plynnej zmesi. Produktmi rozkladu naftalénu boli rôzne plynné aj tuhé zlúčeniny.

METODIKA PRÁCE

Nerovnovážna plazma bola generovaná dielektrickým bariérovým výbojom v reaktore cylindrickej geometrie, ktorý bol buď prázdny (tzv. plazmový reaktor) alebo vyplnený peletkami či guľičkami rôznych materiálov (tzv. plazmo-katalytické reaktory), konkrétne γ -Al₂O₃, sklo, TiO₂, Pt/ γ -Al₂O₃, ZrO₂, BaTiO₃. Reaktory boli napájané striedavým vysokým napätím s amplitúdou 7 – 14 kV s frekvenciou 200 a 500 Hz. Hodnota celkovej objemovej

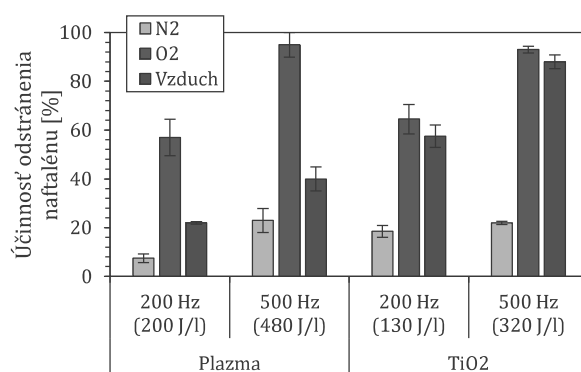
hustoty energie výboja (tzv. SIE – z angl. *Specific Input Energy*) nepresiahla 480 J/l. Odstraňovanie naftalénu, s počiatkovou koncentráciou približne 5000 ppm, bolo študované v podmienkach rôzneho nosného plynu (vzduch, dusík, kyslík) pri konštantnom prietoku plynu 0,5 l/min. Plynné a tuhé produkty rozkladu naftalénu boli analyzované pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie (FTIR). Na Obr. 1 uvádzame detailnú schému experimentálnej aparatury. Celý systém bol vyhrievaný a udržiavaný na teplote pod 150°C. Viac informácií a detailov o experimentálnom zariadení možno nájsť v [18]. Rozklad naftalénu bol hodnotený vzhľadom k percentuálnej účinnosti jeho odstraňovania (t. j. pomeru výstupného a vstupného množstva naftalénu) a tiež vzhľadom k tzv. energetickej účinnosti (udávanej v jednotkách g/kWh, t. j. aké množstvo naftalénu v gramoch bolo odstránené jednou kWh energie vloženou do výboja).



Obr. 1: Schéma experimentálnej aparatury.

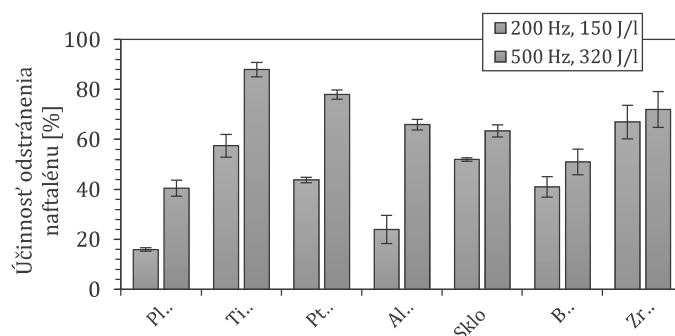
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Elektrické merania ukázali, že hodnota objemovej hustoty energie výboja SIE jednotlivých reaktorov rástla s amplitúdou aj frekvenciou aplikovaného napätia, kým efekt nosného plynu alebo materiálu v reaktore na hodnotu SIE bol oveľa menší. Účinnosť odstránenia naftalénu rástla s amplitúdou aj frekvenciou aplikovaného napätia a teda aj s rastom SIE. V plazmo-katalytických reaktoroch bola vždy vyššia účinnosť odstránenia naftalénu dosiahnutá pri nižších hodnotách SIE pri porovnaní s plazmovým reaktorom, čo demonštruje pozitívny vplyv vložených katalytických materiálov do výboja. Zloženie nosného plynu malo významný vplyv na účinnosť odstránenia naftalénu z dôvodu produkcie rôznych reaktívnych častíc. V dusíku bola účinnosť odstránenia naftalénu nízka (< 25 %), kým vo vzduchu bola výrazne vyššia (až do 88 %). V kyslíku dosiahla účinnosť odstránenia naftalénu viac ako 95 % (Graf. 1). Tento výsledok ukázal, že oxidačné procesy sú dominantnými procesmi vedúcimi k rozkladu naftalénu, pričom sú sprevádzané tvorbou CO a CO₂ ako dvoma hlavnými plynnými produktmi.



Graf 1. Účinnosť odstránenia naftalénu pre plazmový a plazmo-katalytický TiO₂ reaktor v rôznych nosných plynoch.

Okrem nosného plynu mal výrazný vplyv na účinnosť odstránenia naftalénu aj typ dielektrického/katalytického materiálu vloženého do výboja. V Grafe 2 uvádzame dosiahnuté účinnosti pre rôzne materiály pre dve konkrétne hodnoty SIE vo vzduchu. Najvyššiu účinnosť odstránenia naftalénu sme dosiahli pri použití TiO₂ (až 88 % pre 320 J/l), pričom o niečo nižšiu účinnosť sme získali s Pt/γ-Al₂O₃ (78 %) pri rovnakom výkone. Naopak, najvyššiu tvorbu CO₂ sme spomedzi všetkých materiálov zaznamenali pri použití Pt/γ-Al₂O₃, čo naznačuje najlepšie oxidačné schopnosti tohto katalyzátora oproti ostatným materiálom. Materiály bez špecifických katalytických vlastností (t. j. γ-Al₂O₃ a sklo) mali nižšiu účinnosť, ako ostatné katalytické materiály, avšak stále vyššiu, ako plazmový reaktor. Vysvetliť je to možné tým, že vložením akéhokoľvek dielektrického materiálu do výboja môže dôjsť k zmene jeho vlastností a charakteru, čo ďalej ovplyvňuje aj indukovanú plazmochémiu. Porovnanie účinnosti plazmy v kombinácii s katalytickými materiálmi s plazmou samotnou naznačuje prítomnosť prebiehajúcich procesov (predovšetkým na povrchu katalytických materiáloch), ktoré sa pri plazme samotnej nevyskytli a ktoré výrazným spôsobom zvýšili účinnosť odstránenia naftalénu. Energetická účinnosť dosiahla pri použití TiO₂ hodnotu 207 g/kWh, kým pri plazme samotnej iba 95 g/kWh.



Graf 2. Účinnosť odstránenia naftalénu pre plazmo-katalytické reaktory s rôznym katalytickým, príp. dielektrickým materiálom.

Hlavnými produktmi rozkladu naftalénu boli rôzne plynné (CO, CO₂, H₂O a kyselina mravčia HCOOH) a tuhé komplexné zlúčeniny, ktoré sa usádzali na vnútorných stenách reaktora a na povrchu dielektrických/katalytických materiálov. Analýzou tuhých produktov sme v IČ absorpčných spektrách identifikovali rôzne funkčné skupiny (C=O, C=C, C-O, C=N, N-H a O-H), ktoré indikujú produkciu rôznych uhl'ovodíkov. Podrobnejšou analýzou sme identifikovali zlúčeniny ako napr. 1,4-naftochinón, anhydrid kyseliny ftalovej, ako aj

stopy anhydridu kyseliny maleínovej, 1,4-benzochinónu a ftalaldehydu.

ZÁVER

Tento príspevok stručne priblížil základné princípy, históriu a prehľad aktuálnych tém využitia elektrických výbojov a nerovnovážnej plazmy v environmentálnych aplikáciách. V experimentálnej časti sme predstavili výskum realizovaný na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky UK zameraný na odstraňovanie plyných dechtov pomocou elektrických výbojov v kombinácii s katalyzátormi. Najúčinnnejšie odstránenie naftalénu, ako modelovej dechtovovej zlúčeniny, sme dosiahli kombináciou dielektrického bariérového výboja a TiO₂ (88 %, 320 J/l, vzduch), kým pri použití bariérového výboja osamote bola účinnosť iba 40 % pri rovnakých podmienkach. Medzi hlavnými produktmi rozkladu naftalénu sme identifikovali plyné CO a CO₂ spoločne s komplexnými tuhými produktami, ako 1,4-naftochinón a anhydrid kyseliny ftalovej. Výsledky ukázali, že kombinácia nerovnovážnej plazmy generovanej elektrickými výbojmi s katalyzou je vhodná a účinná metóda na rozklad plyných dechtov a celkovo demonštrovali potenciál elektrických výbojov a plazmy na kontrolu znečistenia ovzdušia a ochranu životného prostredia.

Podakovanie

Táto práca bola podporená grantmi APVV-0134-12, APVV-17-0382, grantmi Univerzity Komenského UK/319/2017, UK/373/2018, ako aj programom AXA Nadačného fondu v Nadácii Pontis (grant č. AXA_19_09).

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] Siemens W 1857 *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **102** 66–122
- [2] Hackam R and Akiyama H 2000 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **7** 5 654–683
- [3] Malik M A, Ghaffar A and Malik S A 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 82–91
- [4] Kim H-H 2004 *Plasma Process. Polym.* **1** 91–110
- [5] Petitpas G, Rollier J-D, Darmon A, Gonzalez-Aguilar J, Metkemeijer R and Fulcheri L 2007 *Int. J. Hydrog. Energy* **32** 2848–2867
- [6] Bogaerts A, Kozák T, van Laer K and Snoeckx R 2015 *Faraday Discuss.* **183** 217–232
- [7] Nair S A, Pemen A J M, Yan K, van Heesch E J M, Ptasinski K J and Drinkenburg A A H 2003 *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** 665–680
- [8] Wu Z, Wang J, Han J, Yao S, Xu S and Martin P 2016 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **45** 154–161
- [9] Magureanu M, Bradu C and Parvulescu V I 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 313002
- [10] Kim H-H, Teramoto Y, Ogata A, Takagi H and Nanba T 2016 *Plasma Chem. Plasma Process.* **36** 45–72
- [11] Whitehead J C 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 243001
- [12] Van Durme J, Dewulf J, Leys C and Van Langenhove H 2008 *Appl. Catal. B: Environ.* **78** 324–333
- [13] Liu L, Zhang Z, Das S and Kawi S 2019 *Appl. Catal. B: Environ.* **250** 250–272
- [14] Tu X and Whitehead J C 2012 *Appl. Catal. B: Environ.* **125** 439–448
- [15] Puliyalil H, Jurković D L, Dasireddy V D B C and Likozar B 2018 *RSC Adv.* **8** 27481
- [16] Manoj Kumar Reddy P, Mahammadunnisa Sk and Subrahmanyam Ch 2014 *Chem. Eng. J.* **238** 157–163
- [17] Anis S and Zainal Z A 2011 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15** 2355–2377
- [18] Cimerman R, Račková D and Hensel K 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 274003