

Plasma plus Umwelt – Was können wir leisten?



Ronny Brandenburg

*Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie Greifswald e.V.
Forschungsschwerpunkt Schadstoffabbau*

plasma + umwelt



Was ist etabliert?

1. Plasmatechnologie ist Umwelttechnologie
 - Aktuelle Anwendungsfelder
 - Prinzipien der plasmagestützten Abluftreinigung
 - Beispiele

Was ist noch möglich?

2. Weitere Anwendungsfelder
 - Reinraumtechnik
 - Gebäudeschutz
 - Biologische Dekontamination
 - Chemische Synthese (Mikroreaktoren)

Welche Fragen bestehen?

3. Herausforderungen an die Forschung und Entwicklung
 - Fundamentale Fragestellungen

Plasma ermöglicht Energie- und Ressourcen-schonende Prozesse

- Effiziente Plasmastrahlungsquellen mit langer Lebensdauer



Bild: OSRAM

- Effiziente Oberflächenbearbeitung (UV-Strahlungsquellen, Oberflächenaktivierung)



Bild: Tantec

Plasmabrenner

- Abgase
- Müllverbrennung
- Pyrolyse (Vergasung)



Bild: Westinghouse Plasma Corp.

Plasmagestützte Erzeugung von Ozon

- Ozon als Oxidationsmittel für
 - Trinkwasseraufbereitung
 - Schwimmbäder
 - Bleichen von Papier, Gewebe, ...



Bild: Wedeco

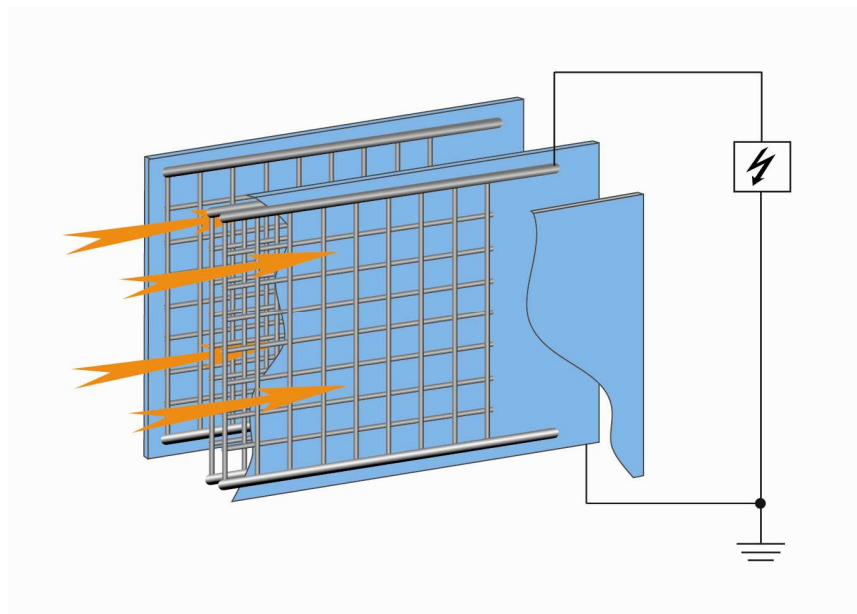
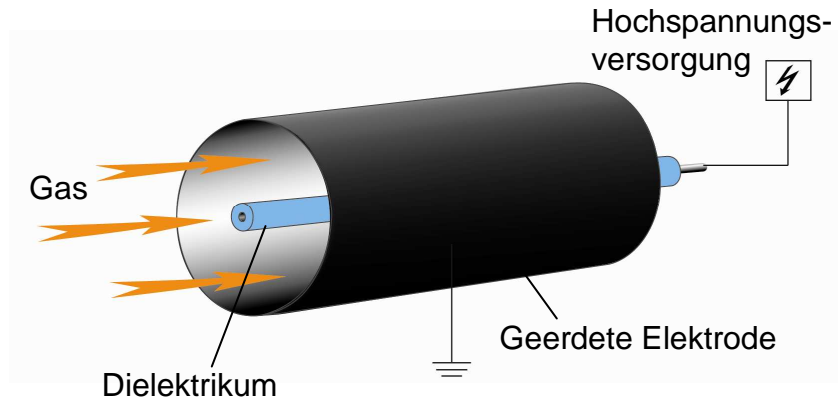
Abbau/Umwandlung von Schadstoffen

- Abgasbehandlung, Elektrostatische Abscheider
 - Partikel (Ruß)
 - Saure Gase (NO_x ; SO_x)
- Abluftbehandlung
 - Flüchtige organische Verbindungen
 - Gerüche



Bild: ABB

Barrierenentladungen



Chemische Reaktion durch aktive Plasmabestandteile

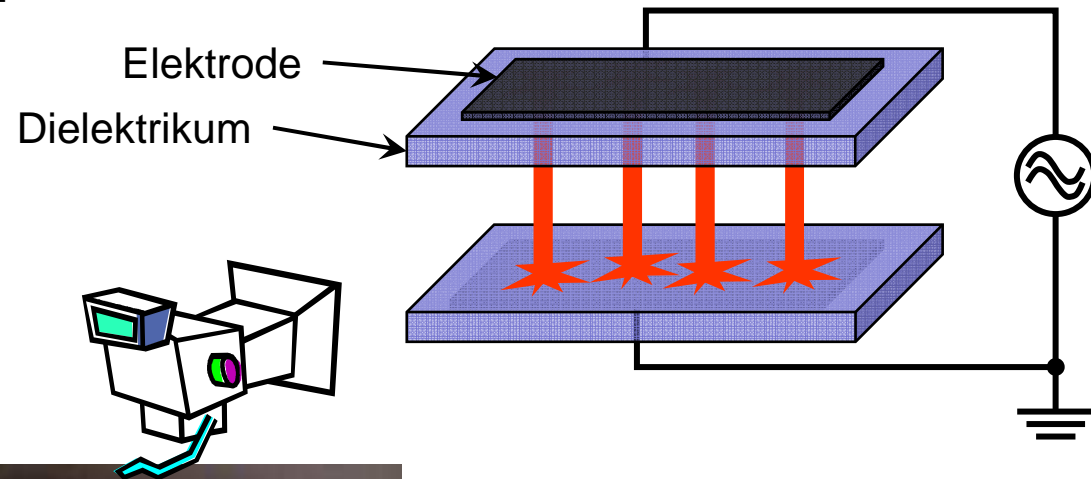
Vorteile:

- ☑ Abbau ohne Aufheizung (nicht-thermisch)
- ☑ Breiter Wirkungsbereich: (Gase ... Feinstaub/Aerosole)
- ☑ Abbau organischer Partikel
- ☑ Energetisch günstig für geringe Verunreinigungsgrade
- ☑ Direkter Abbau oder Konditionierung
→ Synergien mit anderen Verfahren
- ☑ Steuerbar durch elektrische Betriebsparameter

Risiken:

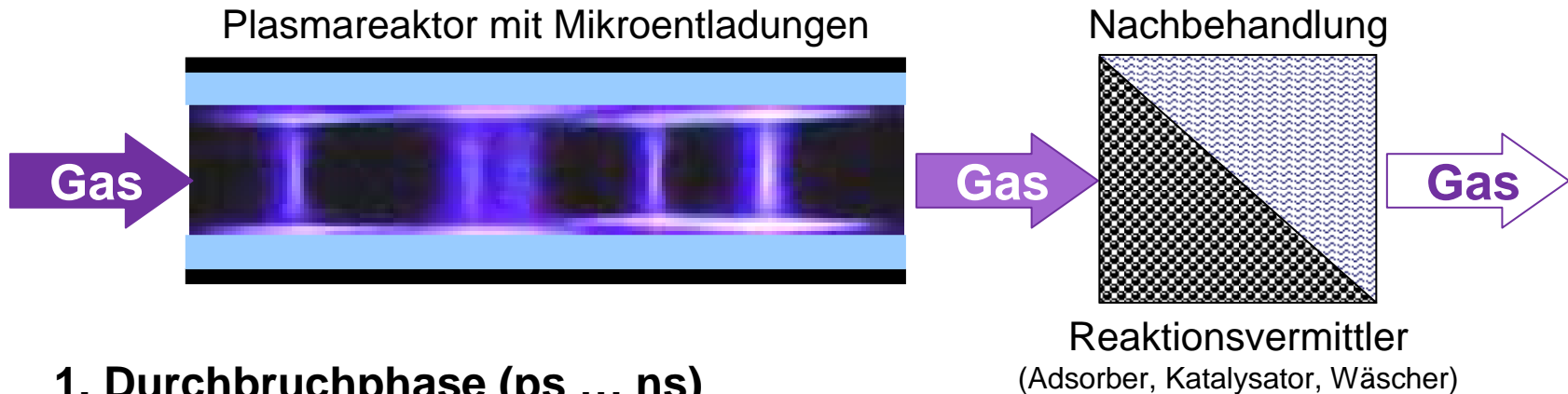
- Nebenprodukte (O_3 , ...)
- Effizienz und Selektivität
- Hochspannungstechnik

Barrierenentladung in Luft bei Atmosphärendruck



Mikroentladungen

- Elektrischer Durchbruch
- Initiierung chem. Prozesse



1. Durchbruchphase (ps ... ns)

- Elektrischer Durchbruch (Mikroentladung)
- Ionisation, Dissoziation, Anregung ... → Ionen, Elektronen & Radikale

2. Reaktionsphase (μs ... ms)

- Rekombination und Umwandlung von Ionen und Radikalen (primären Radikale OH, O → sekundäre Radikale O₃, HO₂, ...)
- Oxidation im Volumen
- Oberflächenreaktionen (Aktivierung, Strukturveränderung)

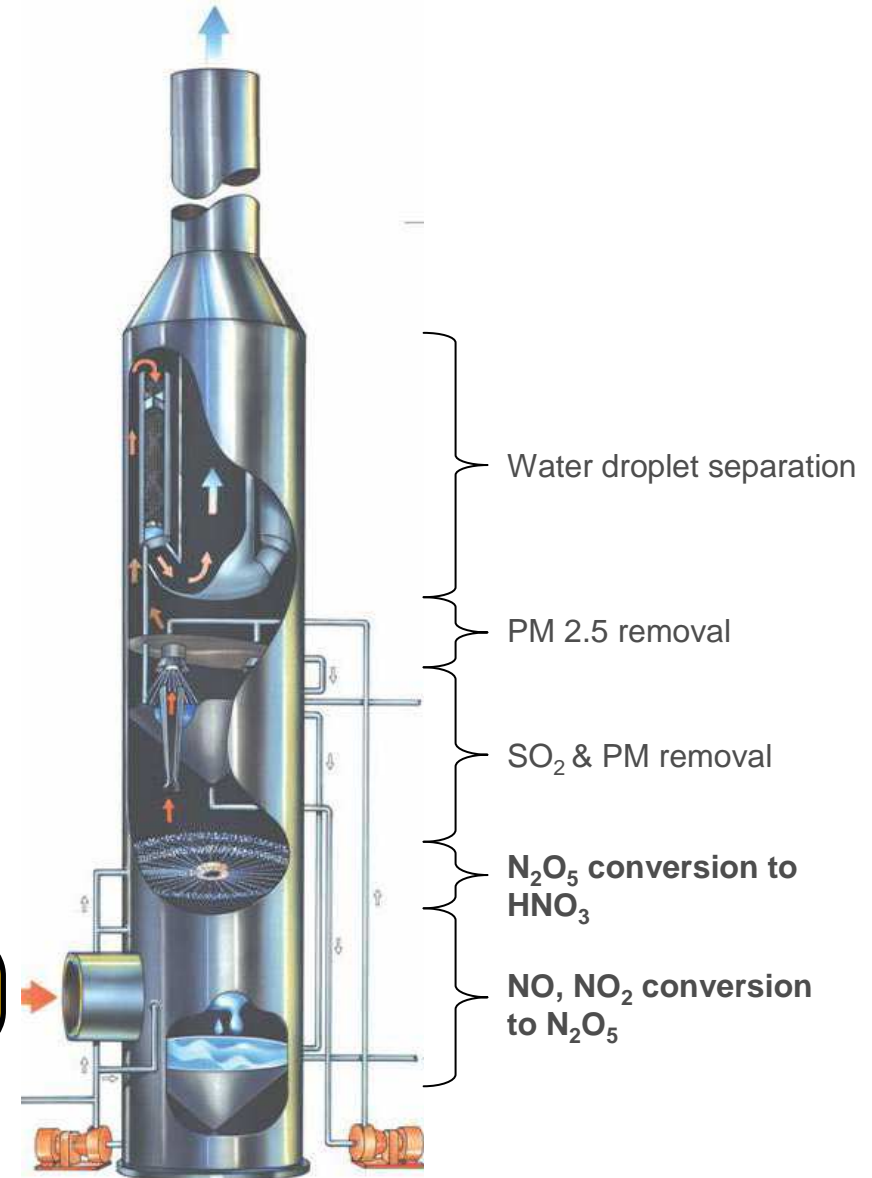
3. Nachreaktionsphase (ms ... s)

- Diffusion, Wärme- und Stofftransport, chemische Reaktionen
- Bildung von Aerosolen
- Adsorption
- Chemische Reaktionen durch Reaktionsvermittler

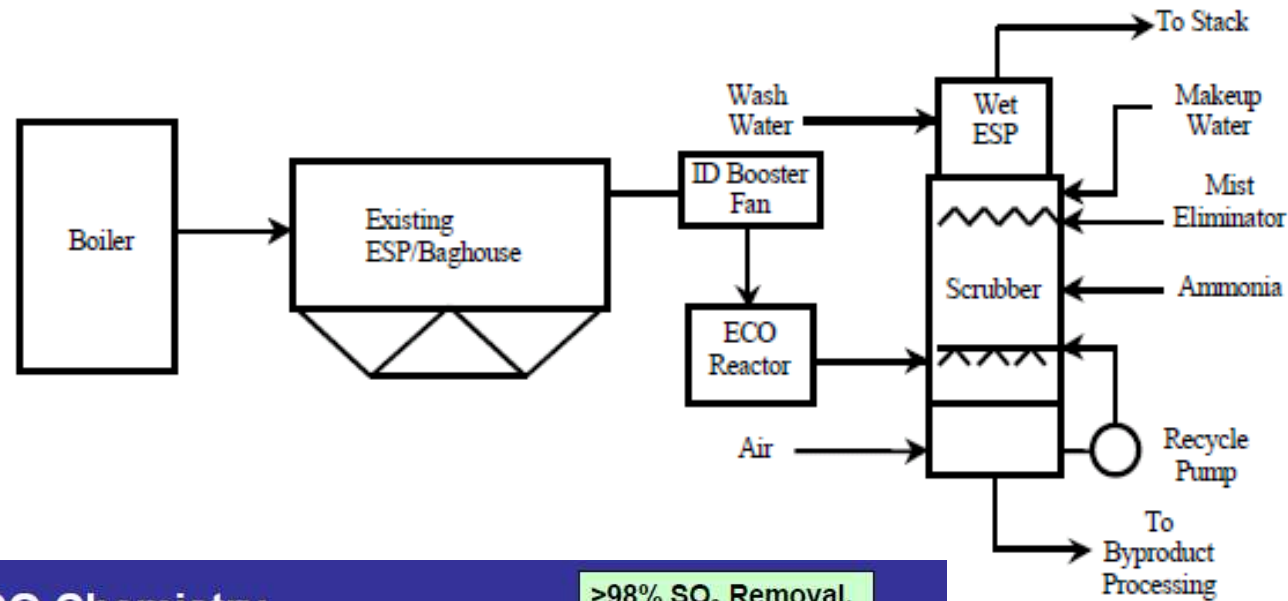
LOTOX (Low Thermal Oxidation) & EDV Scrubbing



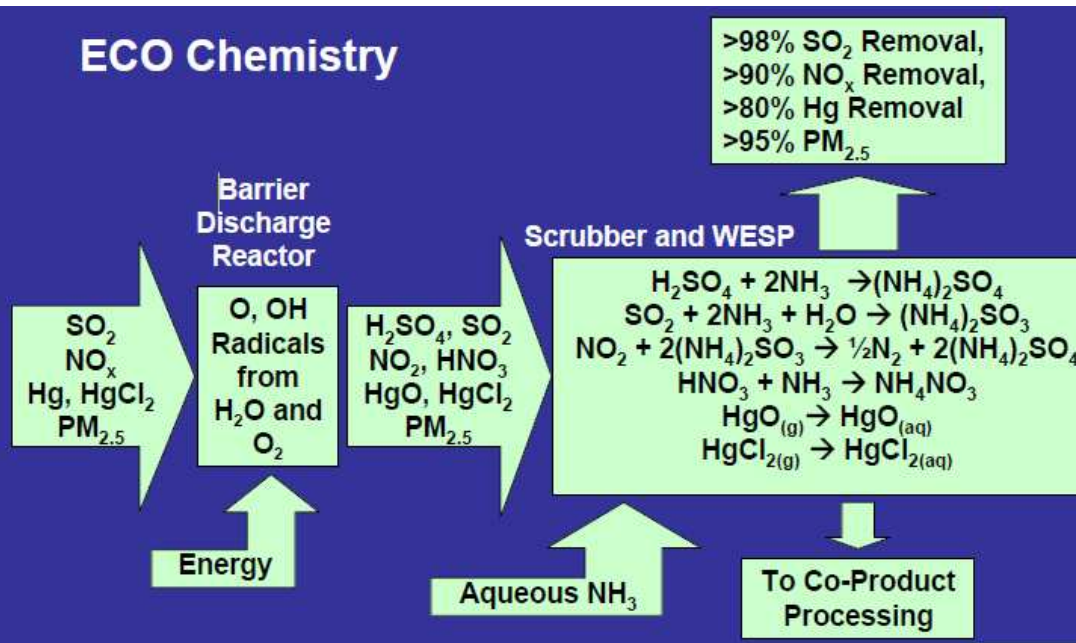
Ozon
Injection



ECO (Electro Catalytic Oxidation)



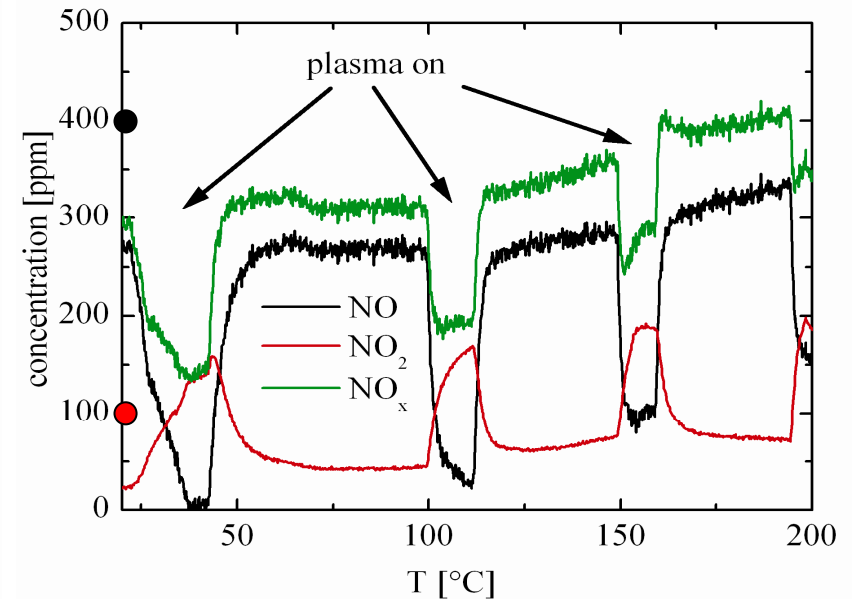
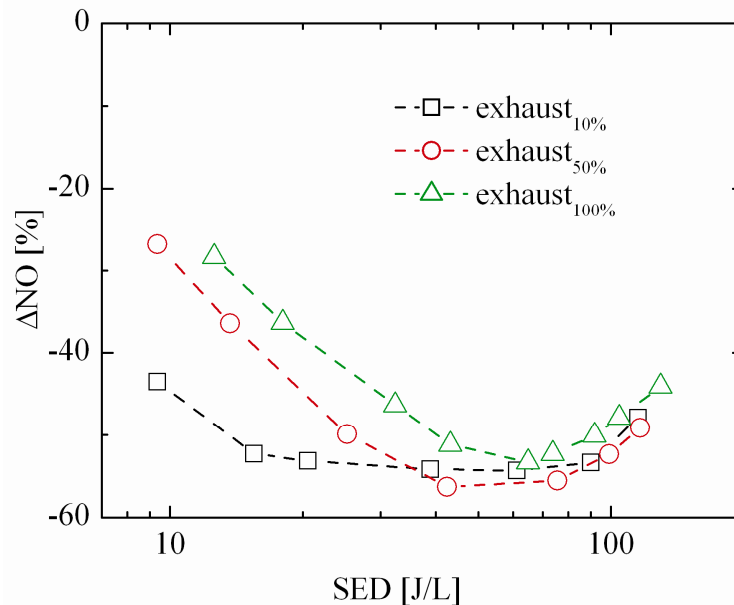
ECO Chemistry



50-MW ECO Unit at R.E. Burger Plant in Ohio

Powerspan

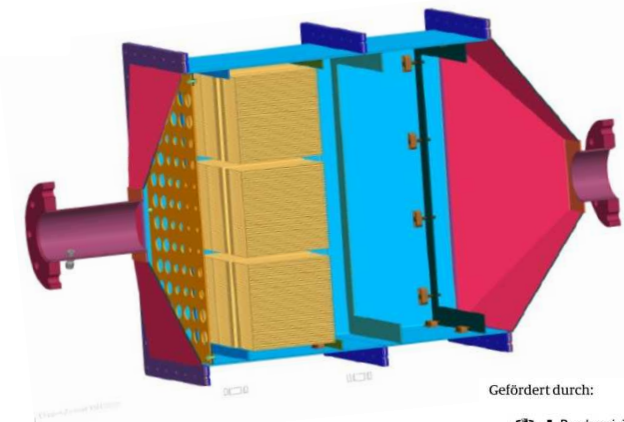
Plasma-basierte Katalyse (DeNOx)



Oxidierende Wirkung des Plasmas
soll HC-basierten SCR*-Prozess
unterstützen

- Größere Prozessfenster ($T \ll 200$ °C)
- Längere Lebensdauer
- Kein Handling zus. Reduktionsmittel

* SCR-Selective katalytische Reduktion

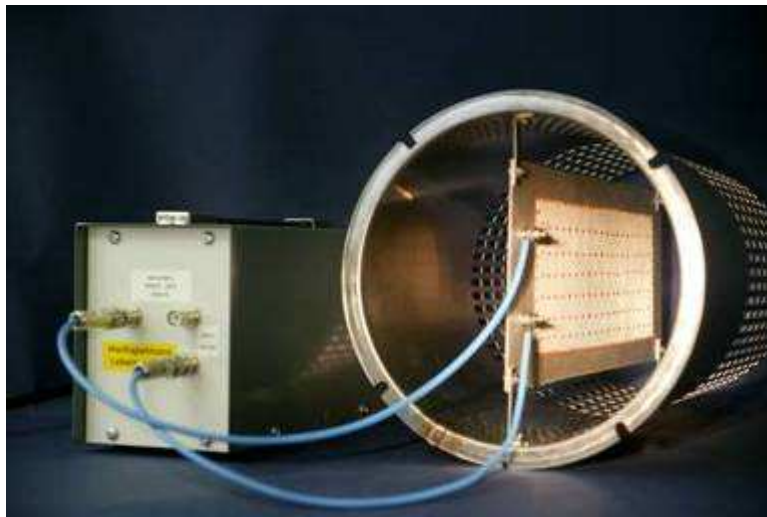
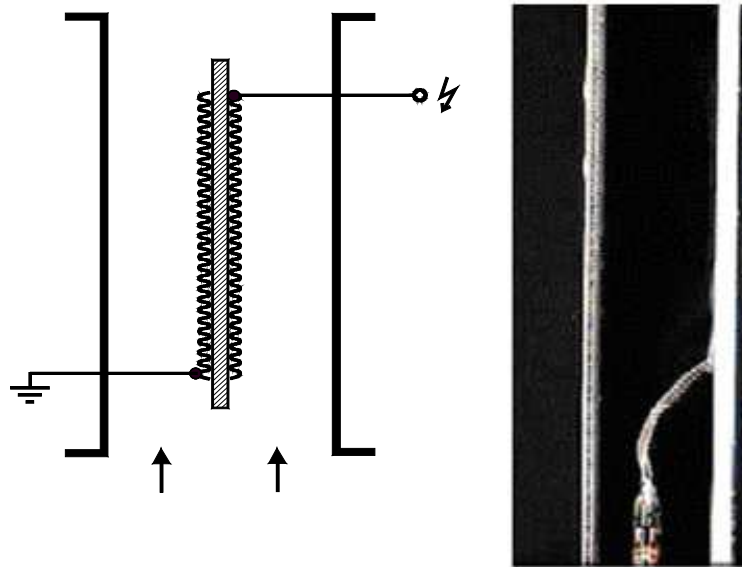


Gefördert durch:



Projekt: ERA-MARTEC: "Plasma based catalytic treatment of diesel exhaust", gef. durch das BMWi

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



S. Müller, et al.; Plasmas and Polymers, 2007

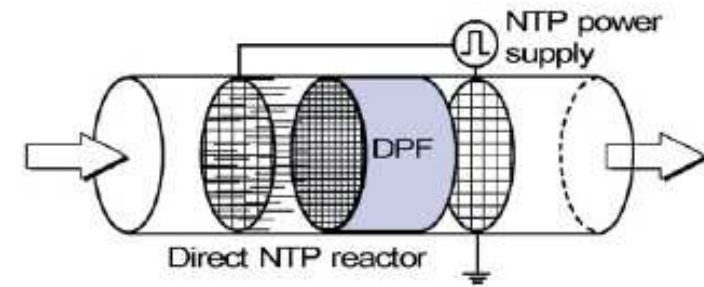
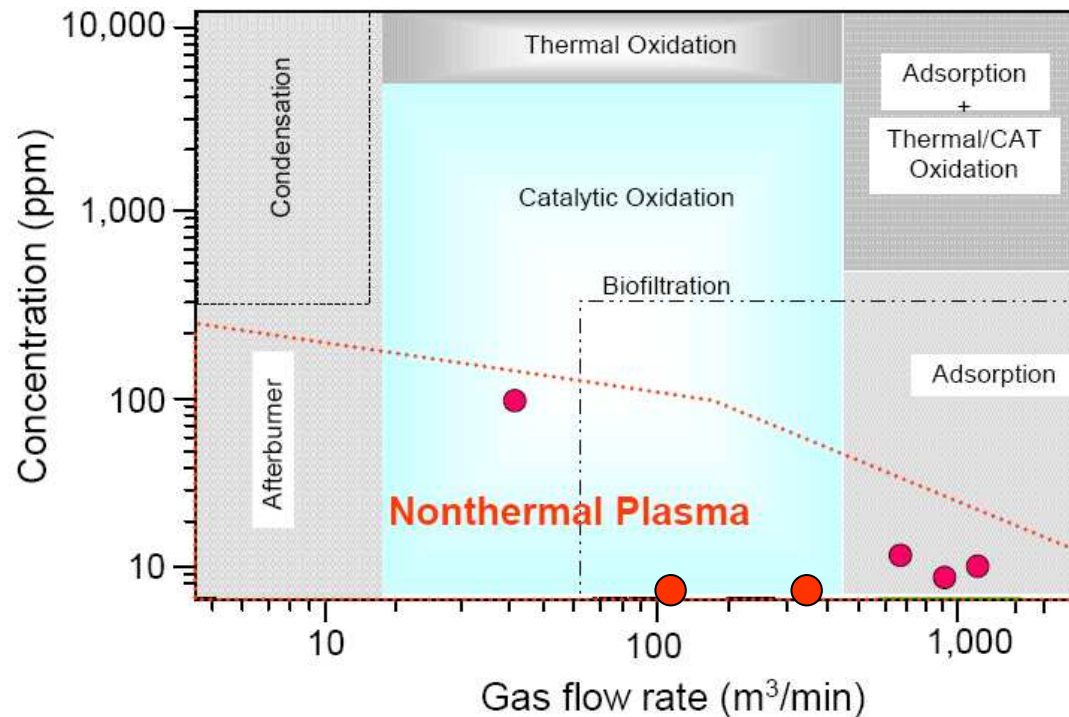


Fig. 4 Metal DPF before and after NTP regeneration

M. Okubo et al.; Thin Solid Films, 2006



H.H. Kim nach Dyer und Mulholland, Chem. Eng. 1994

● Commercialized NTP system

- Oxidative Wirkung auf flüchtige organische Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen, Ammoniak etc.
- Kombination mit Adsorbern oder Katalysatoren
- Hohe Effizienz bei geringen Kontaminationen ($\ll 1 \text{ gC}_{\text{org}}/\text{Nm}^3$)
→ abhängig von Stoff, Gasfluß, Temperatur, Feuchtigkeit
- Niedrigere Investitions- und Betriebskosten als klass. Nachverbrennung

1. Plasmatechnologie ist Umwelttechnologie
 - Aktuelle Anwendungsfelder
 - Prinzipien der plasmagestützten Abluftreinigung
 - Beispiele

Was ist noch möglich?

2. Weitere Anwendungsfelder
 - Reinraumtechnik
 - Gebäudeschutz
 - Biologische Dekontamination
 - Chemische Synthese (Mikroreaktoren)
3. Herausforderungen an die Forschung und Entwicklung
 - Fundamentale Fragestellungen

Gefährdung von Menschen und Produkten durch:

- Partikel (fest, flüssig, ...) 0,1 μm ... 5 μm
- Krankheitserreger (Bakterien, Pilze, Viren, Sporen, ...) 3 nm ... 100 μm
- Chemische Kontaminationen 3 nm ... 100 nm
(AMC – Airborne Molecular Contamination)

... in Innenräumen, Produktionsstätten (Reinräume), ...

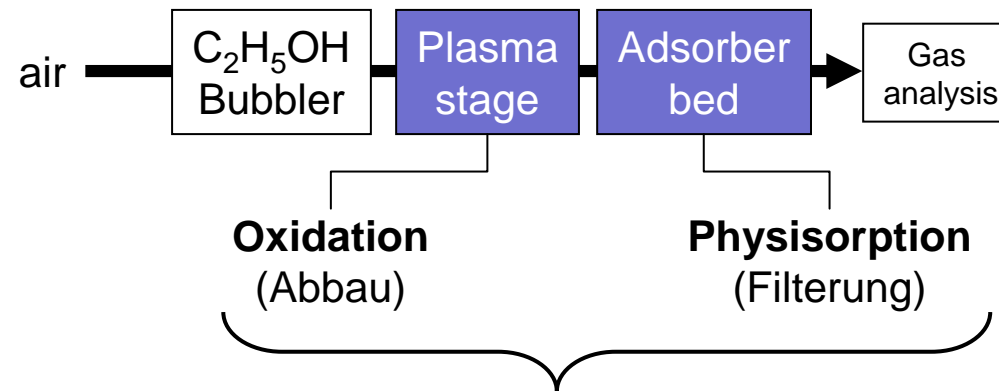
Plasma bietet:

- Direkte Oxidation von AMC (Säuren, VOCs, Basen)
- Antimikrobielle Effekte
- Wirkung auf organische Partikel
- Regeneration/Aktivierung von Adsorbern

und damit

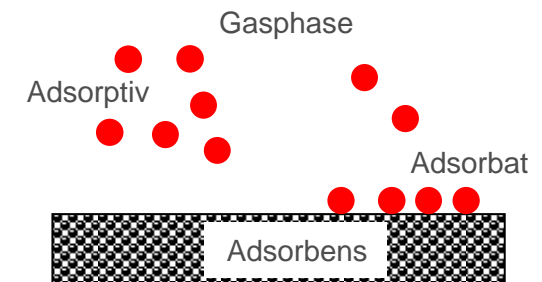
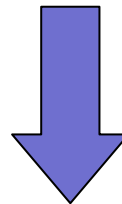
→ **Erhöhung von Wirksamkeit und Standzeit von Luftfiltersystemen**

- Adsorber: Aktivkohle
- Model-VOCs: Ethanol C_2H_5OH



Abnahme des resorbierten Ethanols bei vorgeschalteter Plasmabehandlung

- Reduzierung des Absorptiv
- Oxidation von Adsorbat



Abbau von Schadgasen / Regeneration des Adsorbens

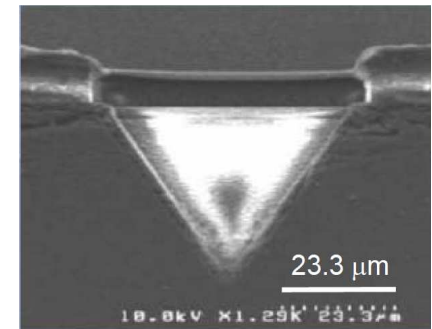
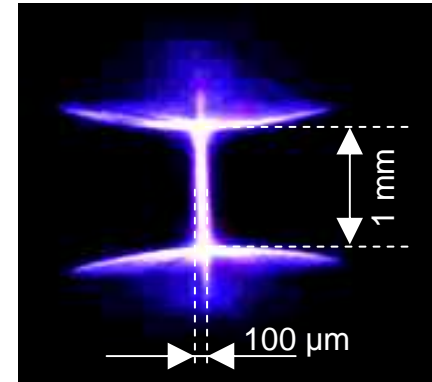
Mikroentladungen

→ „intrinsische“ Miniaturisierung

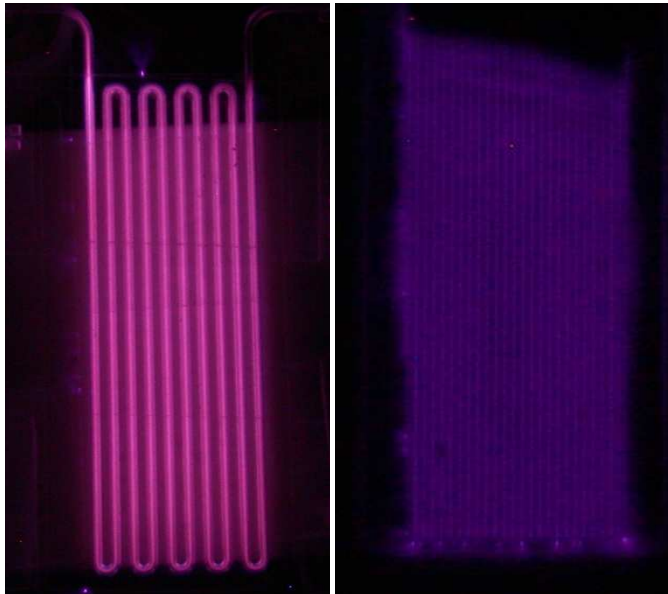
Mikroplasmen

→ Miniaturisierte Gasentladungen
(Analytik, Strahlungserzeugung)

→ Ausnutzung der Spaltgängigkeit von Plasmen



J. G. Eden et al.,
University of Illinois



Plasmen in Mikroreaktoren (LIKAT)

links: Mikromischer (Argonplasma)

rechts: Fallfilmreaktor (Luftplasma)

→ nicht-thermische Reaktionen
steuerbar durch elektrische
Betriebsparameter

1. Plasmatechnologie ist Umwelttechnologie
 - Aktuelle Anwendungsfelder
 - Prinzipien der plasmagestützten Abluftreinigung
 - Beispiele

2. Weitere Anwendungsfelder
 - Reinraumtechnik
 - Gebäudeschutz
 - Biologische Dekontamination
 - Chemische Synthese (Mikroreaktoren)

Welche Fragen bestehen?

3. Herausforderungen an die Forschung und Entwicklung
 - Fundamentale Fragestellungen

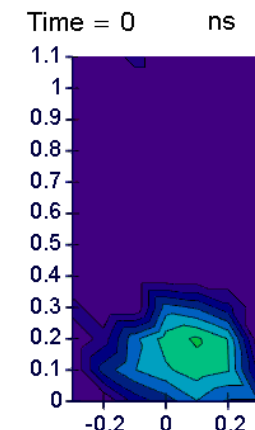
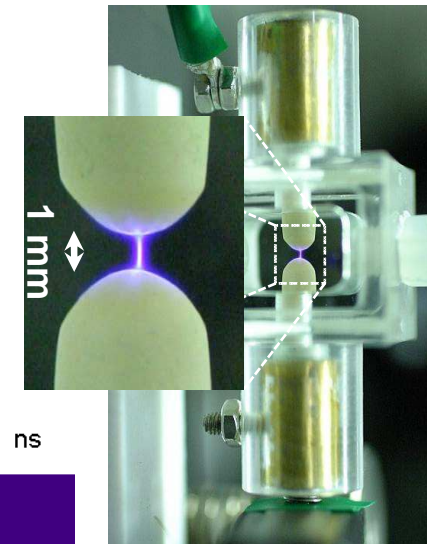
- Elektrischer Durchbruch und Plasmaausbildung bestimmen nachfolgende chemische Prozesse
- Plasmaeigenschaften abhängig von der Gaszusammensetzung und beeinflusst durch Wechselwirkung mit Wänden, Aerosolen, ...

Kenntnis der

- **Elementarprozesse**
- **Plasmaparameter**
- **phys.-chem. Plasma-Wand-Effekte**

ist notwendig für:

- **Reaktor- und Verfahrensauslegung**
- **Prozessesteuerung**
- **Optimierung (Effektivität, Effizienz)**
- **Bewertung neuer potenzieller Anwendungen**



Effekte des Katalysators auf das Plasma

- Erhöhung der Verweilzeit durch Adsorption
- Einfluß auf die Ausbreitung und lokale Energieeinkopplung

Effekte des Plasmas auf den Katalysator

- Konditionierung der Gasphase
- Schaffung neuer aktiver Zentren
- Verstärkte Dispersion aktiver Komponenten
- Regeneration
- Vergrößerung der aktiven Oberfläche
- Erhöhung der Austrittsarbeit durch elektrisches Potential

→ Erhöhung von Selektivität, Effizienz, Prozessfensterbreite

→ Verwendung neuer Materialien

Plasmatechnologie = Umwelttechnologie

- Etablierte Verfahren in der Abgas- und Abluftbehandlung
- Breiter Wirkungsbereich (Saure Gase, VOC, Partikel, Mikroorganismen)
- Synergien bei Kombination mit anderen Verfahren

Neue Anwendungsfelder in vielen Bereichen

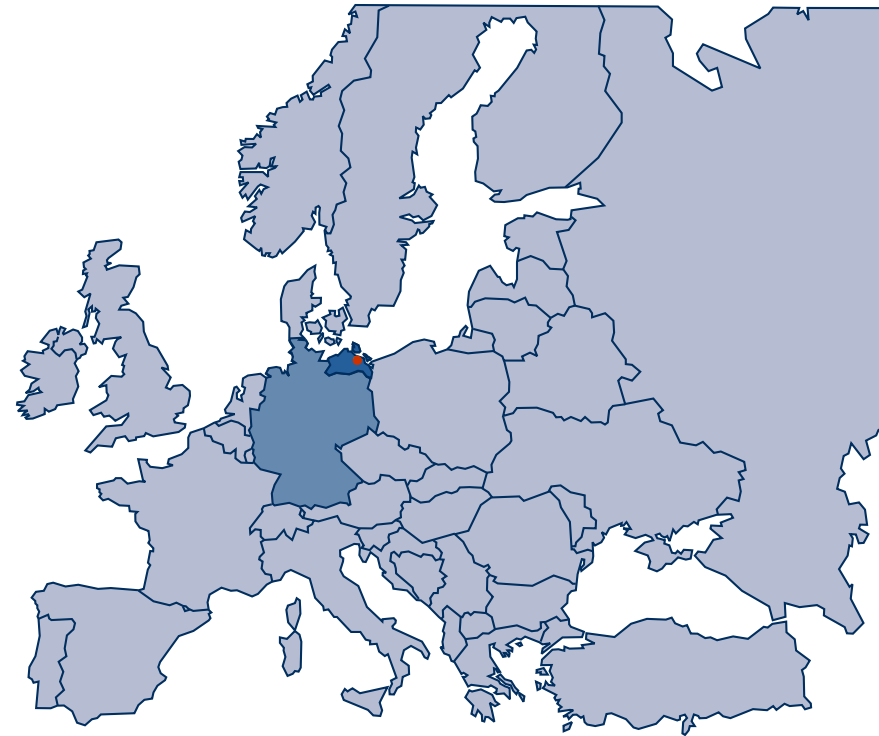
- Dieselaabgase: Plasma-basierte selektive katalytische Reduktion
- IAQ: chemische und biologische Dekontamination
- Bioenergieanlagen: Geruchsbeseitigung
- Chemische Synthese (Mikroplasmareaktoren)

Basis: Anwendungsoptionen

- Gesetzliche und normative Vorgaben
- Vorteile/Verbesserung durch Plasma-Einsatz

Fundamentale Fragen problemspezifisch zu beantworten

- Verknüpfung Entladungsphysik – Plasmachemie
- Physikalisch-chemische Effekte bei Wechselwirkung mit Reaktionsvermittlern (Katalysatoren, Adsorber, Flüssige Phase)



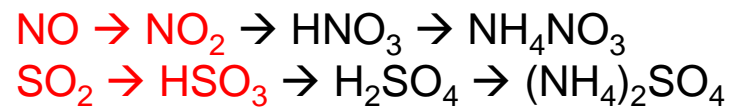
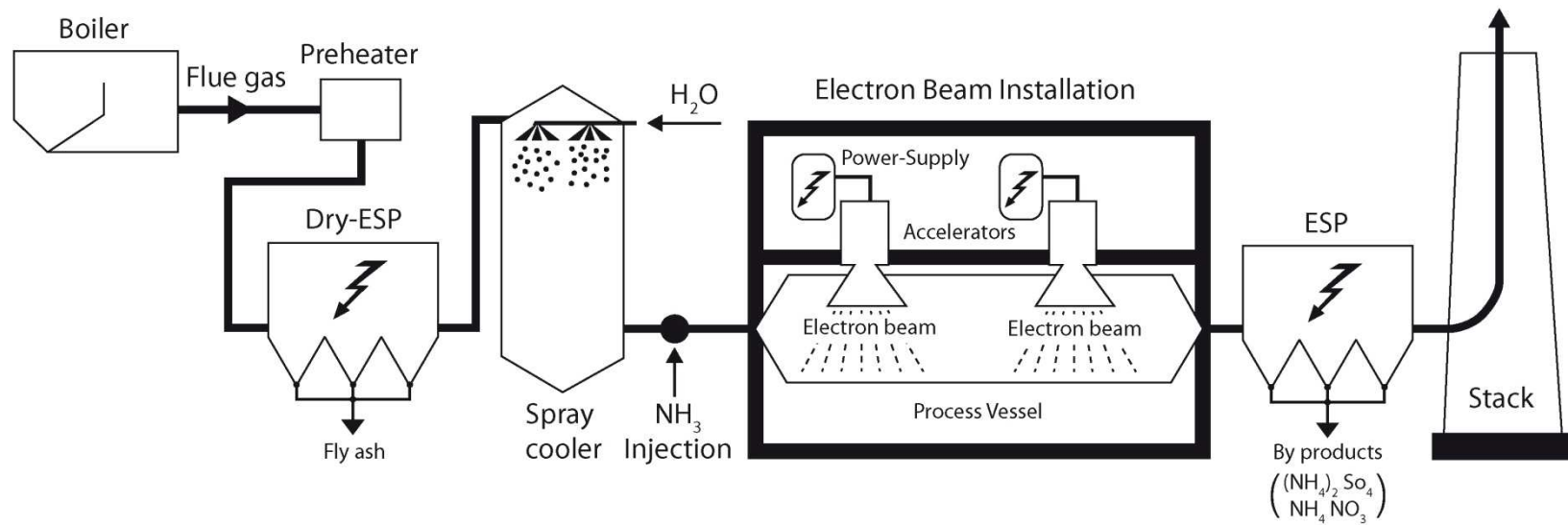
Leibniz Institute of Plasma Science and Technology

Address: Felix-Hausdorff-Str. 2, 17489 Greifswald, Germany

Phone: +49 - 3834 - 554 300, Fax: +49 - 3834 - 554 301

E-mail: welcome@inp-greifswald.de, Web: www.inp-greifswald.de

Elektronenstrahlverfahren



- 270.000 Nm³/h of flue gas
- SO₂ removal efficiency above 95%
- NO_x removal efficiency above 70%
- Dose up to 10 kGy



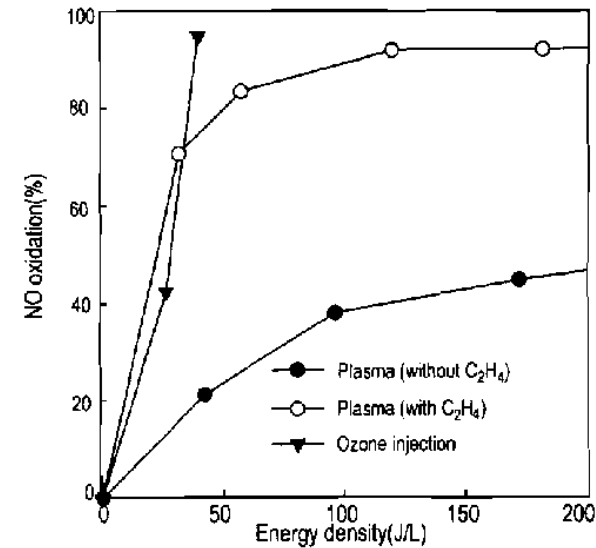
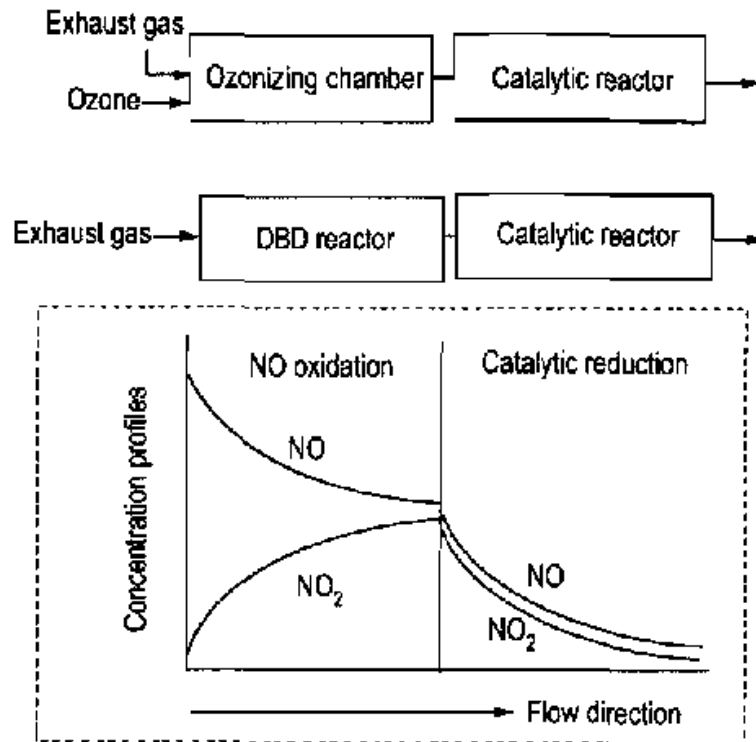
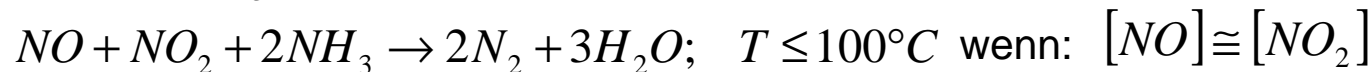
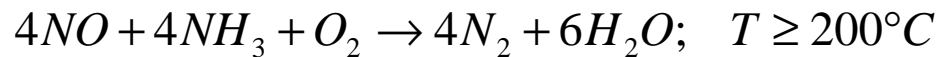
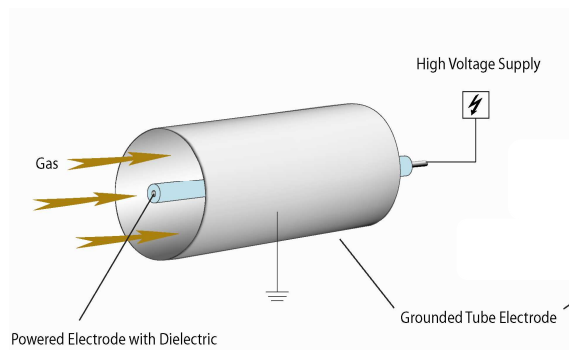


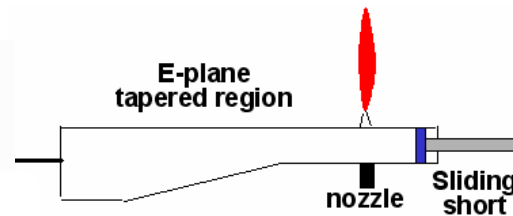
Fig.5 Comparison of the ozone injection method with the direct application of the DBD plasma in terms of the NO oxidation performance (initial NO_x: 300 ppm; temperature: 200 °C)



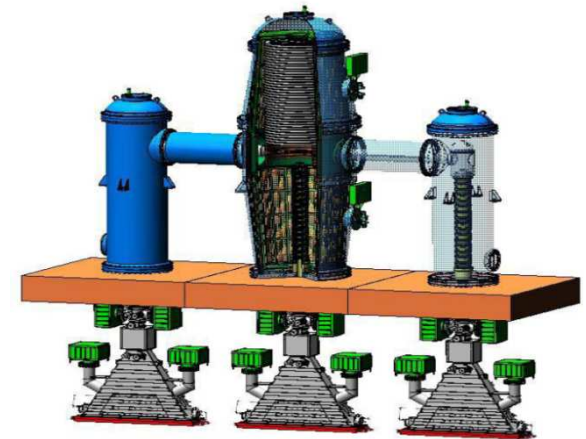
Gasentladung



Mikrowellenstrahlung



Elektronenstrahl

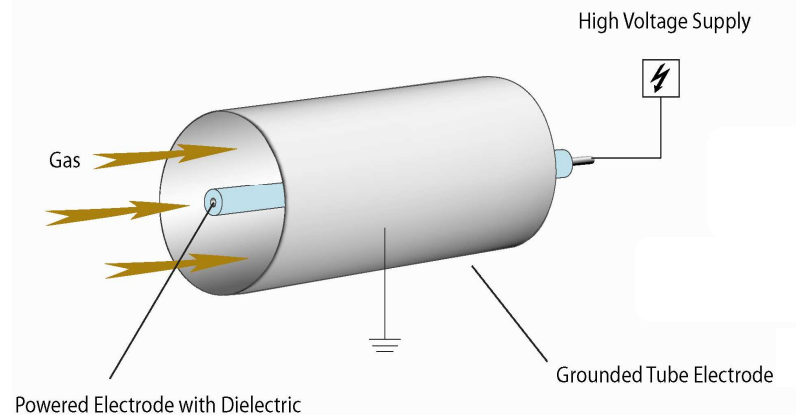


Einkopplung elektrischer Energie

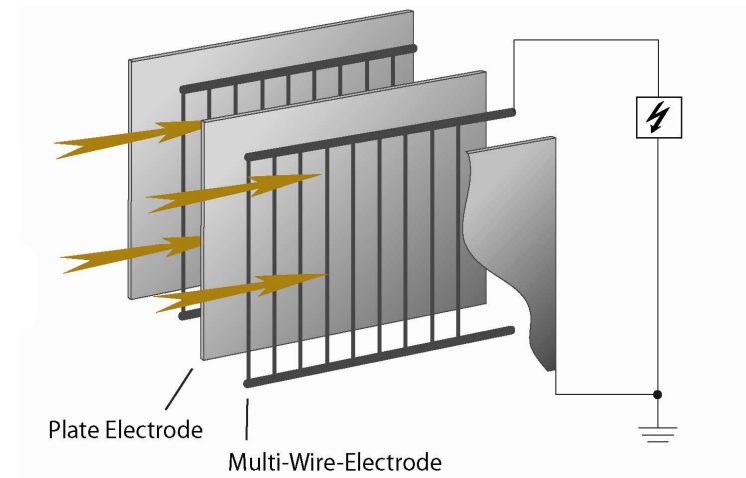
Elektrische und magnetischer Felder
(elektrischer Durchbruch)

Injektion von Elektronen

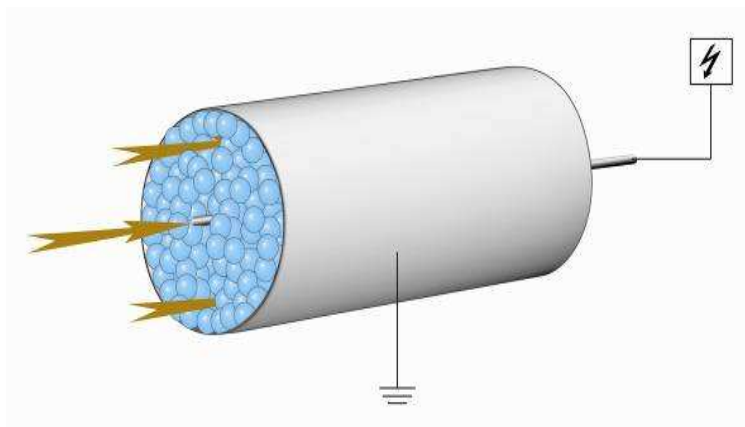
Barrierenentladung(DBD*)



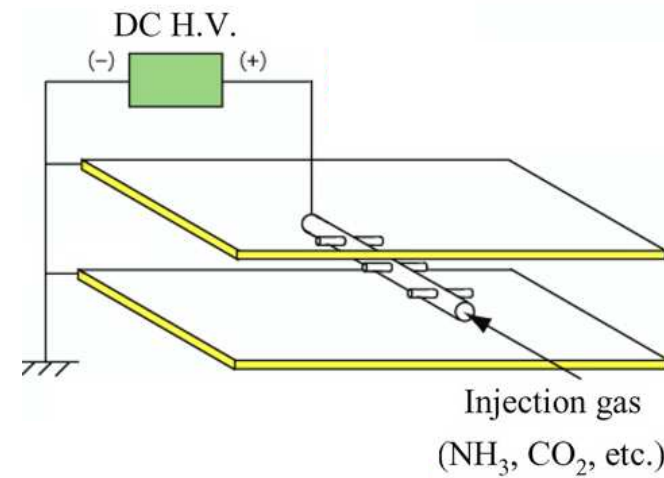
Korona-Entladung



Schüttgutreaktor



Corona Radical Shower



*DBD: Dielectric Barrier Discharge

Übersicht „Umweltanwendungen“

- **Wasseraufbereitung**
→ Ozonsynthese (O_3 als Oxidationsmittel)
- **Filtration von Teilchen (Stäube)**
→ Elektrostatische Abscheider (Ionen zur Aufladung)
- **Abluftbehandlung (Geruchsabbau; VOCs)**
→ NTP in Komb. mit Adsorbern/Katalysatoren
für geringe Kontaminationsgrade ($\ll 1 \text{ g } C_{\text{org}}/\text{m}^3$)
- **Abgasbehandlung**
→ O_3 -Injektion (low thermal oxidation + Gaswäsche)
→ ECO-Prozess (DeNOx/DeSOx; + Gaswäsche)
→ Elektronenstrahlverfahren (DeNOx mit NH_3)
→ Abbau von organischen Partikeln mit Plasmen
→ Plasma-untersützte/basierte Katalyse (SCR)



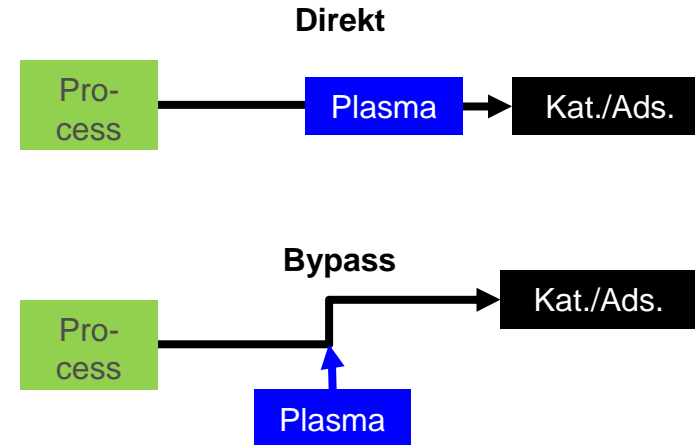
Bilder: Wedeco, ABB, NIPAG

Abluftbehandlung (Gerüche)

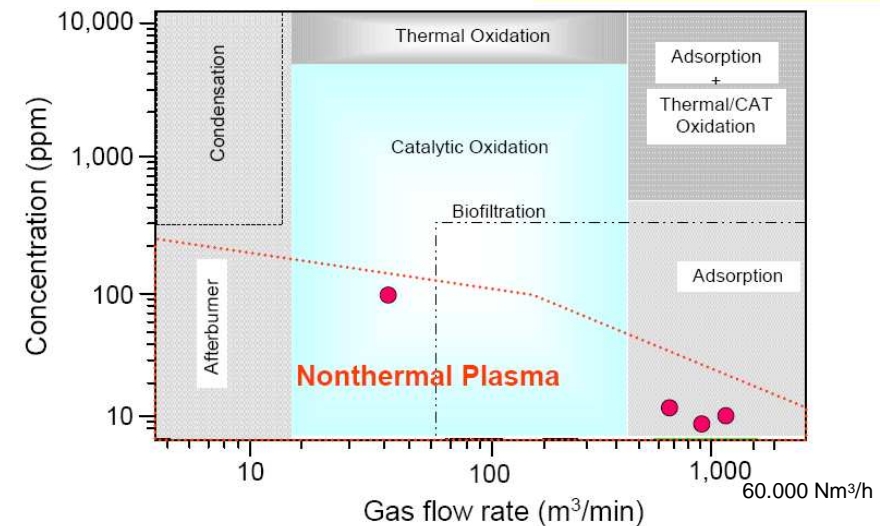


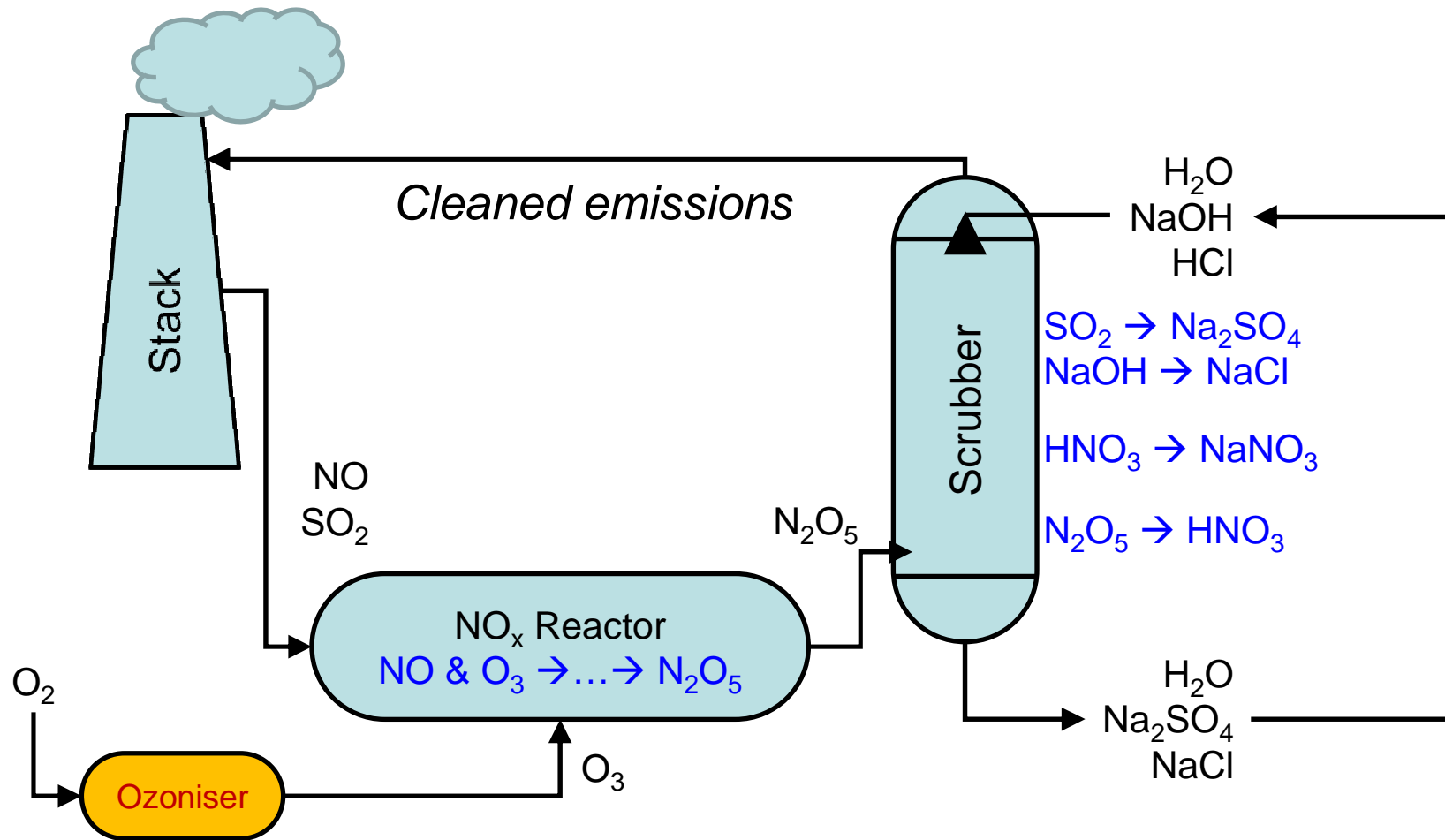
Molekularsiebgestützte NT-Plasmaanlage für 10.000 m³/h Abluft aus Herstellungsprozessen von Aromastoffen

- Gasflows up to 100,000 Nm³/h
- Removal efficiency: 75 ... 99 %
- Investment cost about 10,000 € per 1,000 Nm³/h
- Running cost less than 10 €/h (@ 50,000 Nm³/h)



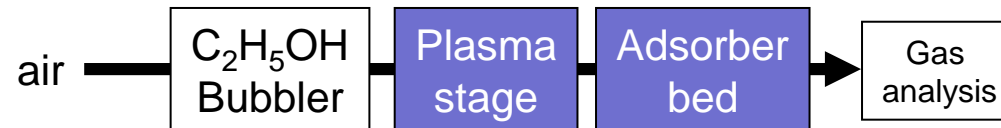
● Commercialized NTP system



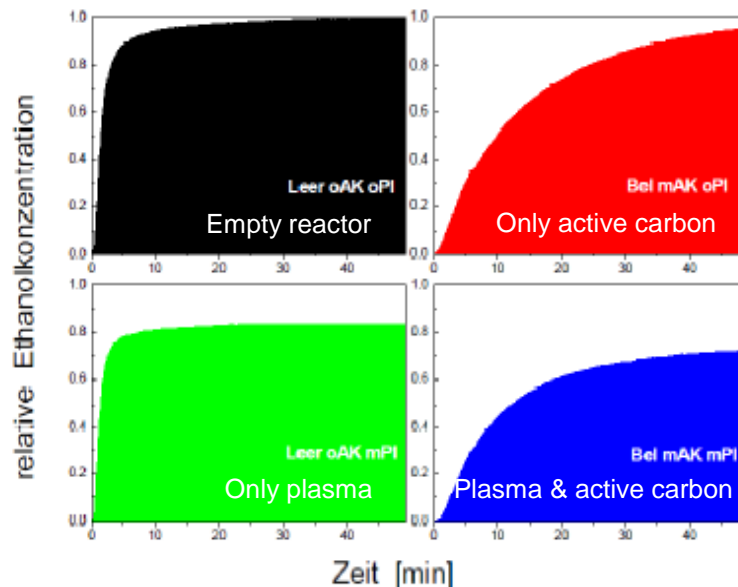


Synergy between plasma and adsorber

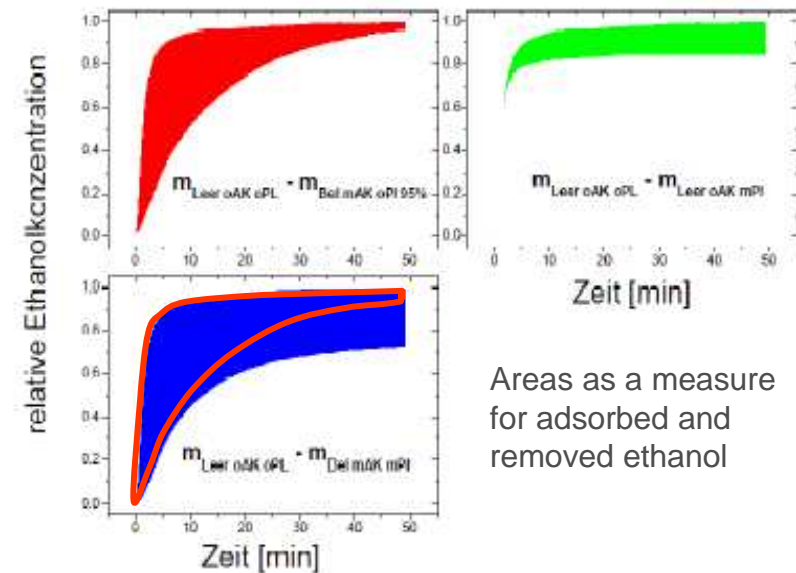
- Active carbon (AC) as adsorber (w/o plasma) and ethanol C_2H_5OH as model VOC



Temporal evolution of slip after adsorber bed

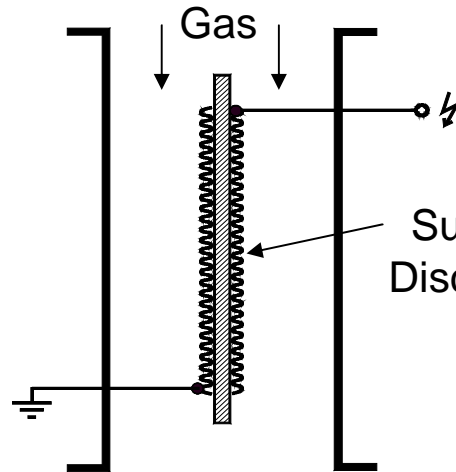


Difference of slip behaviour (against „empty“ curve)

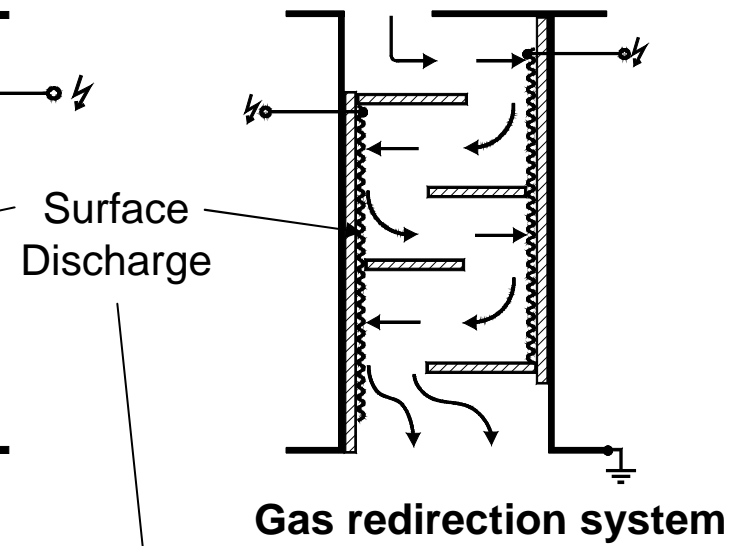


Areas as a measure for adsorbed and removed ethanol

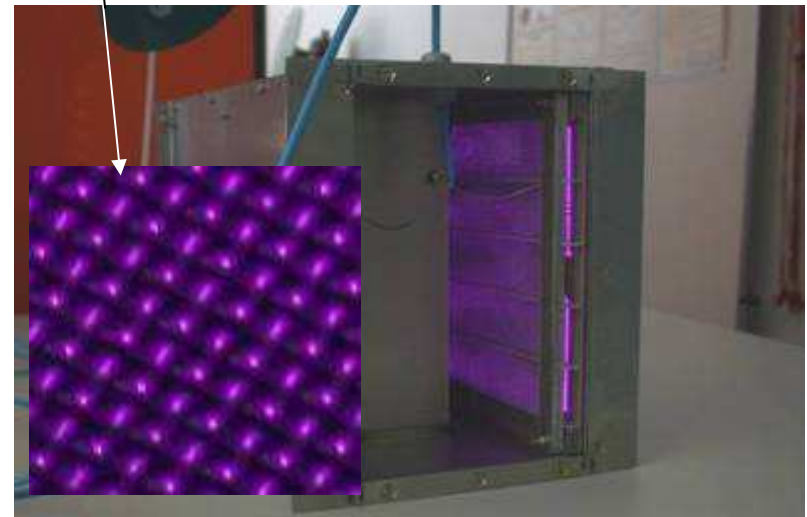
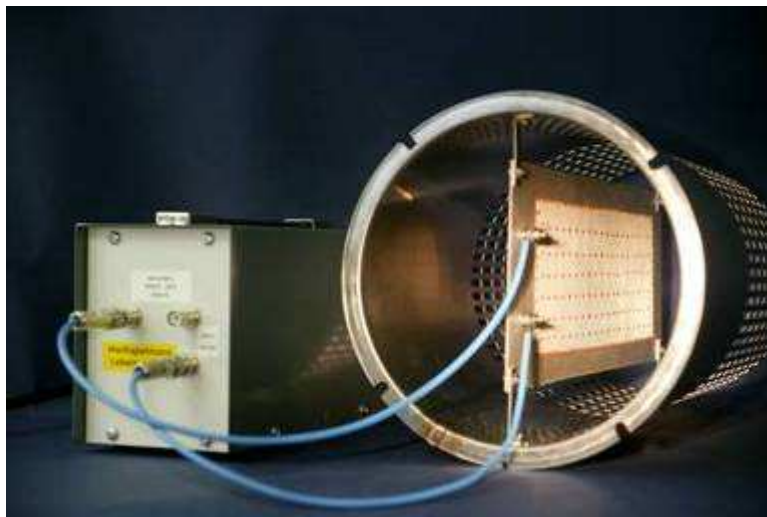
- Physisorption of ethanol on active carbon → no removal
- Significant removal of ethanol by plasma treatment → load on AC reduced
- Less ethanol resorbed after plasma operation
- Adsorbed molecules oxidized on active carbon → removal and regeneration!



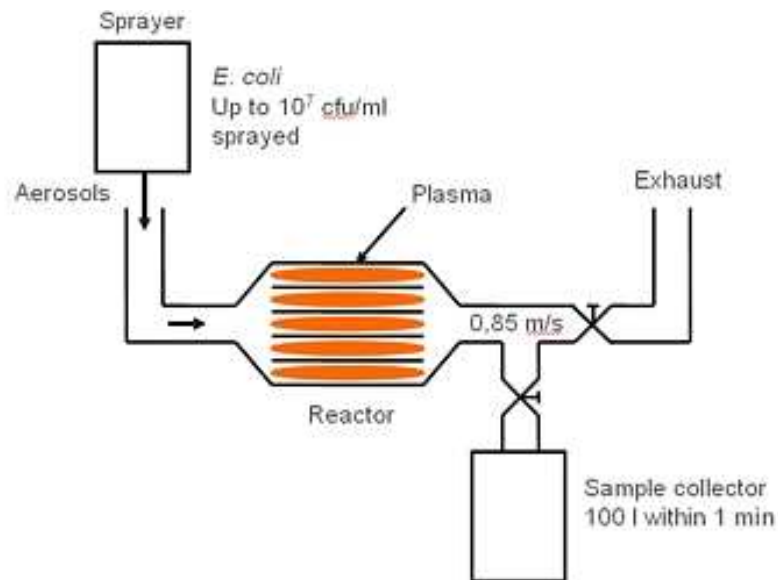
Open System



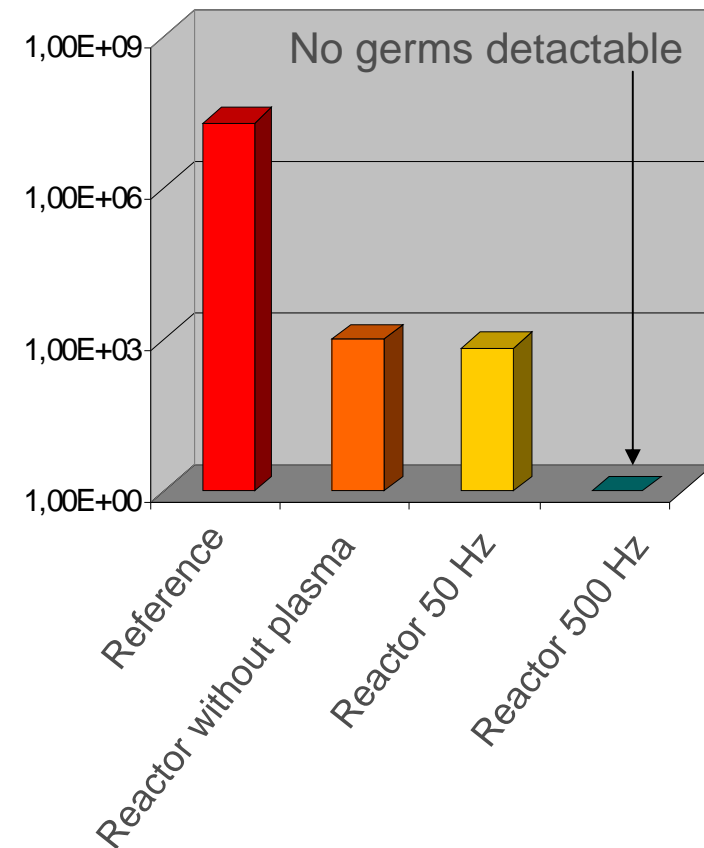
Gas redirection system

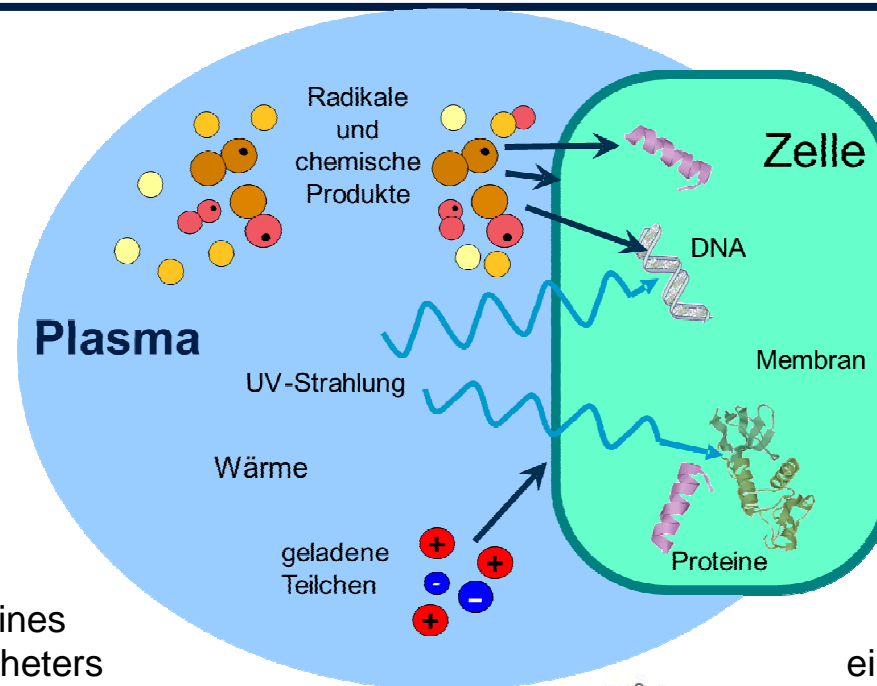


Aerosols containing coli bacteria (DBD stack system)

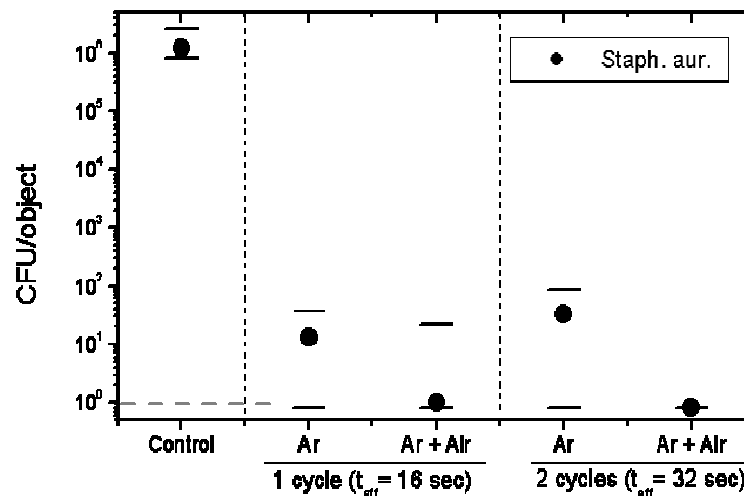


Colony forming units (cfu)





Plasmabehandlung eines Elektrophysiologiekatheters



Plasmabehandlung einer Flüssigkeitsprobe

