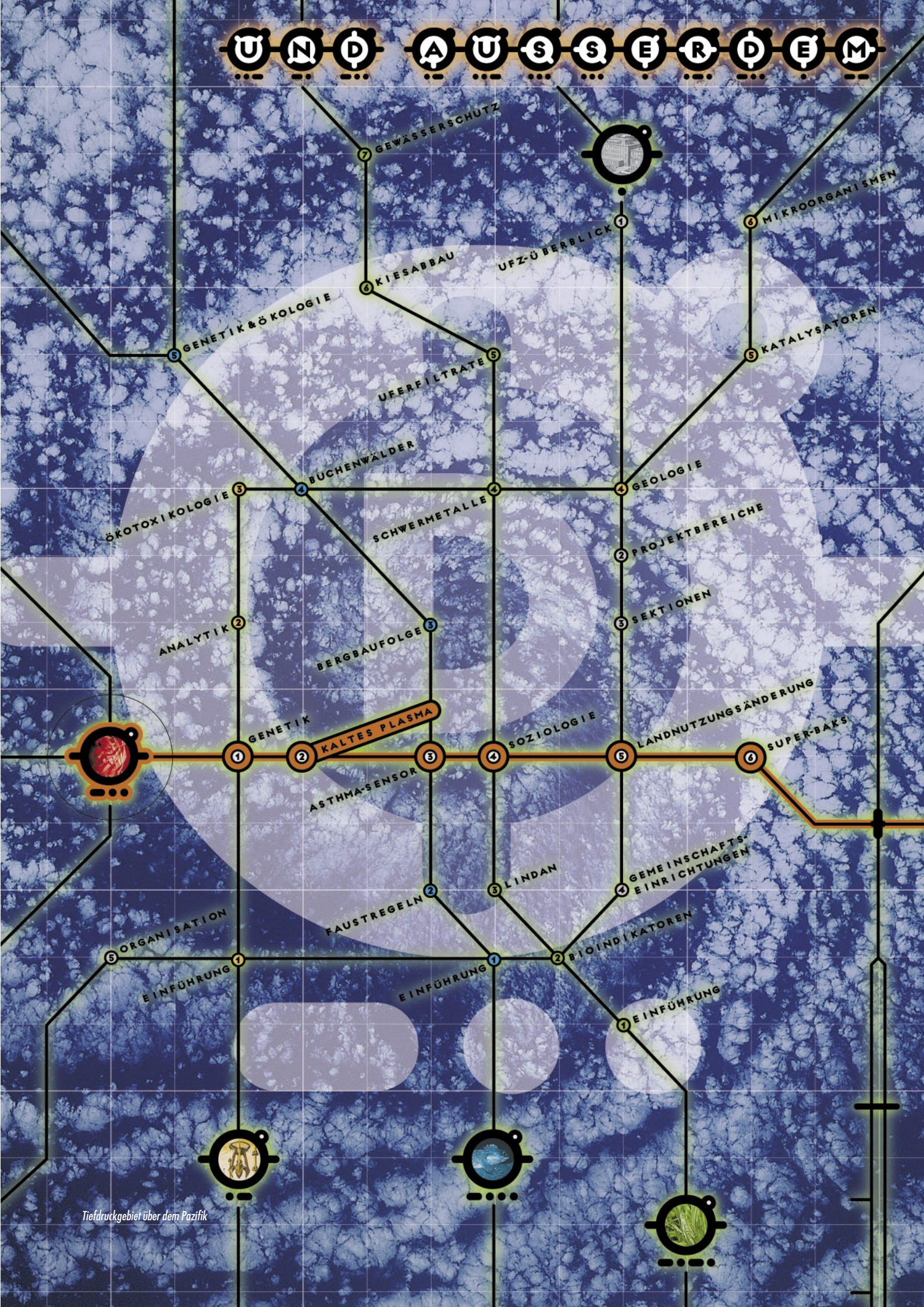


U N D A U S S E R D E M



Tiefdruckgebiet über dem Pazifik

OXIDATION VON ORGANISCHEN LUFT- SCHADSTOFFEN IM »KALTEN« PLASMA

Frank Holzer, Ulf Roland und Frank-Dieter Kopinke

Organische Schadstoffe, die in sehr geringen Konzentrationen mit Abluftströmen in die Umwelt gelangen, sind ein weit verbreitetes Problem. Hierzu zählen beispielsweise geruchsintensive Emissionen aus Mastanlagen, Lackierereien oder Anlagen der Lebensmittelindustrie. Auf Grund des geringen Schadstoffgehaltes – die Konzentrationen liegen weit unter 1 g/m^3 – arbeiten herkömmliche thermische und thermokatalytische Reinigungsverfahren unter diesen Bedingungen nicht energieautark. Sie müssen mit Zusatzbrennstoffen gestützt werden.

Ein neues Verfahren zur Abluftreinigung ist die Oxidation von organischen Luftschadstoffen im nichtthermischen Plasma (NTP) bei Umgebungstemperatur. Durch ein starkes elektrisches Feld werden dabei Ionen und Radikale erzeugt, die eine Totaloxidation der organischen Schadstoffe bewirken können. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass für das Starten der gewünschten Oxidationsreaktionen nur wenig Energie benötigt wird. Elektrische Energie wird selektiv auf freie Elektronen im Abgas übertragen, während die Gasmoleküle nahezu »kalt« bleiben. Der Gasstrom muss also nicht auf eine Ansprungtemperatur geheizt werden, wie dies bei herkömmlichen Oxidationsverfahren der Fall ist.

Schwerpunkt der eigenen Forschungsarbeiten ist die Kombination des NTP mit Schüttstschichten in der Entladungszone, die ferroelektrische und/oder katalytische Eigenschaften bereits bei Umgebungstemperatur aufweisen. Dadurch soll zum einen die elektrische Entla-

dung homogenisiert und zum anderen die Reaktion im NTP selektiver geführt werden.

Physikalische Plasmen – »kalte« Plasmen

Neben den klassischen Aggregatzuständen der Materie (fest, flüssig und gasförmig) wird das Plasma oft als »vierter« Aggregatzustand bezeichnet, da es im Vergleich zu den ersten deutlich andere Charakteristika aufweist. Langmuir war in den frühen 30er Jahren einer der ersten, der dies feststellte und den Begriff »Plasma« einführte, um Gasentladungen zu beschreiben. Die charakteristischen Schwingungen dieser Entladungen erinnerten ihn dabei an Eigenschwingungen gelatinöser Massen.

Bei genauerer Betrachtung stellt ein physikalisches Plasma ein mehr oder weniger stark ionisiertes Gas dar. Das heißt, es besteht neben den elektrisch neutralen Gasteilchen auch aus einer großen Anzahl von geladenen Partikeln wie Elektronen sowie positiv und negativ geladenen Ionen. Außerdem enthält es Photonen, die die elektromagnetische Strahlung repräsentieren. Ein Plasma wirkt trotz teilweiser hoher lokaler elektrischer Raumladungsdichten in seiner Gesamtheit nach außen hin elektrisch neutral (Quasineutralität). Obwohl in den meisten Fällen solche Plasmen durch eine elektrische Entladung im Gas hervorgerufen werden (z.B. bei Blitzen in der Erdatmosphäre), können Gase auch durch den Einfluss hoher Temperaturen, durch intensive kurzweilige Bestrahlung, durch den Beschuss mit energiereichen Teilchen, durch mechanische Energie (Stoßwellen) sowie durch bestimmte chemische Prozesse in den Plasmazustand übergehen.

Zu dieser Beschreibung scheint der Begriff »kaltes Plasma« im Widerspruch zu stehen. Wodurch ist nun ein »kaltes Plasma« charakterisiert? Kalt bedeutet an dieser Stelle, dass die Ausbildung des Plasmas bei Umgebungstemperatur erfolgt. Als Energiequelle dient ein sehr starkes elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden, durch welches das Gas hindurchgeleitet wird. Dabei wird nur auf die (wenigen) elektrisch geladenen Teilchen im Gas (Elektronen, Ionen) auf direktem Wege Energie übertragen. Sie werden beschleunigt und kollidieren mit neutralen Gasmolekülen, wobei durch den Zusammenprall neue Ladungsträger gebildet werden können. Als Folge dieser Prozesse entsteht ein »kaltes« Plasma. Der geringe Druck (Umgebungsdruck) und die relativ geringe Verweilzeit des Gases in der Entladungszone führen dazu, dass sich im Gegensatz zu den



»heißen« Plasmen (z.B. Kernfusionsplasma) kein thermodynamisches Gleichgewicht ausbilden kann. Die Temperatur der Elektronen variiert in der Regel zwischen mehreren 1.000 und 10.000 Kelvin, während die mittlere Temperatur des Gases (repräsentiert vor allem durch die Neutralteilchen) bei etwa 300 Kelvin Umgebungstemperatur bleibt. Man spricht deshalb auch von einem nichtthermischen Plasma (NTP).

Schon früh interessierte sich die chemische Industrie für plasmachemische Umsetzungen. Bekannt geworden sind unter anderem die Erzeugung von Ozon im SIEMENS-Ozonisator und die Acetylen-Synthese aus Kohlenwasserstoffen im Lichtbogen. Für die Materialwissenschaften haben plasmagestützte Oberflächenprozesse (Ätzen, Reinigen, Beschichten) eine große Bedeutung [1].

Anwendung des kalten Plasmas für die Reinigung von Abluftströmen

Relativ neu ist die Nutzung der Plasmatechnologie zur Reinigung von Abgasströmen, die mit organischen Substanzen kontaminiert sind. Derartige Abluftströme können in den verschiedensten Bereichen menschlichen Handelns auftreten, zum Beispiel in der chemischen Industrie (Lösungsmitteldämpfe), Mikroelektronik (Leiterplattenfertigung), Lebensmittelindustrie (geruchsintensive Stoffe), Landwirtschaft (industrielle Tierhaltung) oder Entsorgungswirtschaft (Kläranlagen, Kompostierung, Bodenluftextraktion, Strippverfahren zur Wasserreinigung). Zur Beseitigung solcher Emissionen existiert bereits eine Reihe von erprobten Verfahren. Die wichtigsten sind thermische und thermokatalytische Verfahren, Biofilter, Adsorptionsverfahren und Kombinationsverfahren, die die vorher genannten Methoden beinhalten. Alle diese Verfahren besitzen spezifische Vor- und Nachteile. Ein allgemeines Problem der etablierten Techniken besteht jedoch darin, dass ihre Effizienz umso geringer wird, je niedriger die Konzentrationen der zu entfernenden Schadstoffe sind. Unter diesem Aspekt stellt die Abluftreinigung durch »kalte« Oxidation von organischen Schadstoffen im nichtthermischen Plasma (NTP) eine vielversprechende Alternative dar. Seine Energieeffizienz kann prinzipiell sehr hoch sein, weil im Unterschied zu den konventionellen Oxidationsprozessen die eingebrachte Energie praktisch nur auf die leichten Elektronen übertragen wird, während die schweren Atome und Moleküle auf niedrigem Temperaturniveau verbleiben.

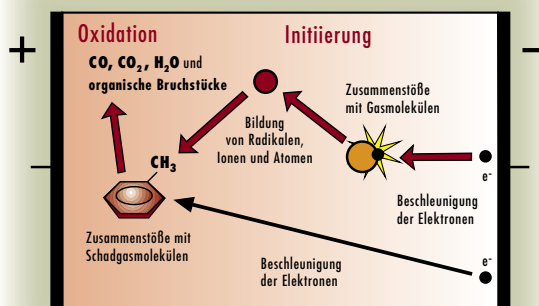


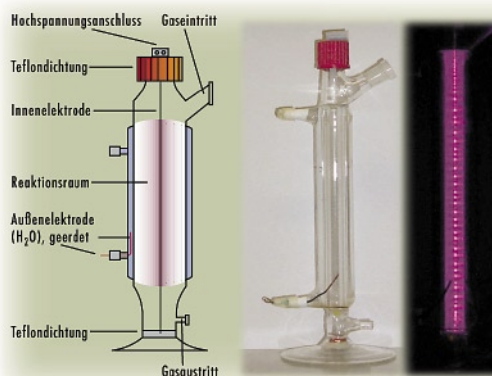
Bild 1: Schema der Elementar- und Oxidationsprozesse im nichtthermischen Plasma

Die in einem starken elektrischen Feld erzeugten und beschleunigten Elektronen stoßen mit Atomen und Molekülen zusammen und erzeugen so ihrerseits hochreaktive Gasteilchen (besonders Sauerstoff- und Stickstoffspezies bzw. Hydroxylradikale) im Abgasstrom, welche eine Teil- oder Totaloxidation der organischen Luftschadstoffe im Plasma bewirken können (Bild 1).

Aus verfahrenstechnischer Sicht existieren mehrere geeignete Entladungsformen des nichtthermischen Plasmas, wobei sich zur Abgasreinigung vor allem die Korona- und die Barriereentladung durchgesetzt haben [2]. Bei einer Barriereentladung befindet sich ein Dielektrikum (Isolator) zwischen den beiden Elektroden. Das Dielektrikum hat die Aufgabe, den Stromfluss zu begrenzen und das Entladungsgeschehen zu homogenisieren. Der Barrierereaktor muss für eine kontinuierliche Fahrweise mit einer Wechselspannung betrieben werden.

Der Aufbau solcher Reaktoren kann in der Regel sehr einfach gestaltet werden. Bild 2 zeigt eine Anordnung, wie sie in Laborversuchen am UFZ verwendet wird. Dabei dient

Bild 2: Aufbau und typisches Leuchten eines betriebenen Plasmareaktors



eine Wasserummantelung als Außenelektrode. Charakteristisch ist ein mehr oder weniger intensives Leuchten, wenn sich ein Reaktor in Betrieb befindet. Der dargestellte Reaktor kann mit einer gepulsten (Rechteckpulse) oder einer sinusförmigen 50Hz-Wechselspannung bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur betrieben werden. Typische Verweilzeiten des kontaminierten Luftstromes liegen zwischen weniger als einer und fünf Sekunden. Der mittlere energetische Aufwand (Energiedichte) für einen 90%igen Umsatz organischer Kontaminanten mit einer Ausgangskonzentration von ca. 500 ppmv (Volumen ppm) beträgt in dieser einfachen Laborapparatur zwischen 300 und 3000 Wattsekunden je Liter.

Innovative methodische Ansätze zur Effizienzerhöhung beim Schadstoffabbau im NTP

Die im reinen Gasphasenplasma ablaufenden chemischen Reaktionen sind äußerst komplex und vielfältig und werden bisher nur unvollständig verstanden. Neben den erwünschten Produkten Wasser und Kohlendioxid (sowie Chlorwasserstoff bei chlorhaltigen Schadstoffen) entstehen im homogenen NTP auch Verbindungen einer unvollständigen Oxidation (Kohlenmonoxid, organische Verbindungen und Polymerbeläge, insbesondere beim Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe).

Allerdings zeigen die bisherigen Erfahrungen bei der Anwendung des NTP, dass eine Abgasreinigung (homogenes NTP) durch reine Gasphasenprozesse im technischen Maßstab wenig aussichtsreich erscheint. Deshalb wurde das reine Gasphasenplasma durch den Einsatz ferroelek-

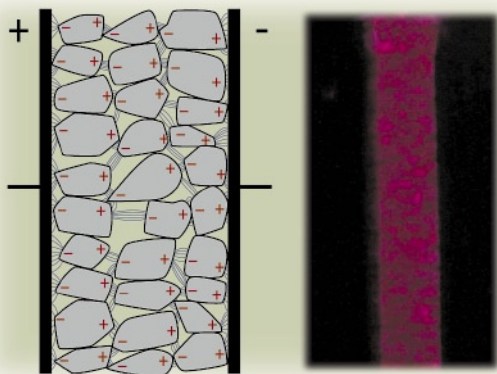


Bild 3: Schematische Darstellung des elektrischen Feldes nach Einbringen einer ferroelektrischen Schüttung und Leuchterscheinungen beim Einsatz eines Schüttbett-Plasmareaktors

trischer Schüttungen in der Entladungszone des NTP einen Schritt weiterentwickelt. Ferroelektrika zeichnen sich durch eine hohe relative Dielektrizitätskonstante aus. Typische Vertreter sind bestimmte Mischoxide, besonders Perowskite wie z.B. Bariumtitanoxid (BaTiO_3). Bringt man diese Materialien in ein elektrisches Feld, so kommt es zu einer starken elektrischen Polarisation. Das elektrische Feld innerhalb der Körner wird im Vergleich zu den Feldern im Zwischenkornbereich deutlich reduziert [3]. Der veränderte Verlauf des elektrischen Feldes ist in Bild 3 schematisch dargestellt.

Werden Ferroelektrika in den Reaktor eingebracht, bilden sich sehr starke lokale Felder, die durch die spitze und eckige Form der Körner weiter verstärkt werden. Diese lokalen Felder können das elektrische Feld des homogenen Gasphasenplasmas an Intensität weit übertreffen. Auf Grund der hohen lokalen Feldstärken verschiebt sich die Energieverteilung innerhalb der freien Elektronen hin zu höheren kinetischen Energien und letztlich zu einer verstärkten Bildung von hochreaktiven Sauerstoffspezies.

Aus Bild 4 ist ersichtlich, dass die energetische Effizienz der kalten Oxidation beim Einsatz von Ferroelektrika erheblich gesteigert wird. Der Vergleich der Ergebnisse zwischen einer ferroelektrischen Schüttung und einer (dielektrischen) Glaskugelschüttung zeigt, dass diese Verbesserung nicht durch die Erhöhung der Oberfläche im Entladungsraum erreicht wird, sondern die Ursache in den elektrischen Eigenschaften der Schüttungen zu suchen ist. Zusätzlich zur Effizienzsteigerung erhöht sich die Selektivität der Oxidation zu Kohlendioxid.

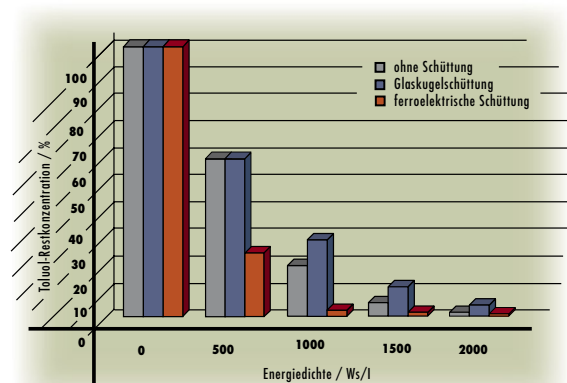


Bild 4: Toluolrestkonzentration im Abgasstrom nach der Oxidation im nicht-thermischen Plasma als Funktion der eingebrachten Leistung und der Reaktorfüllung

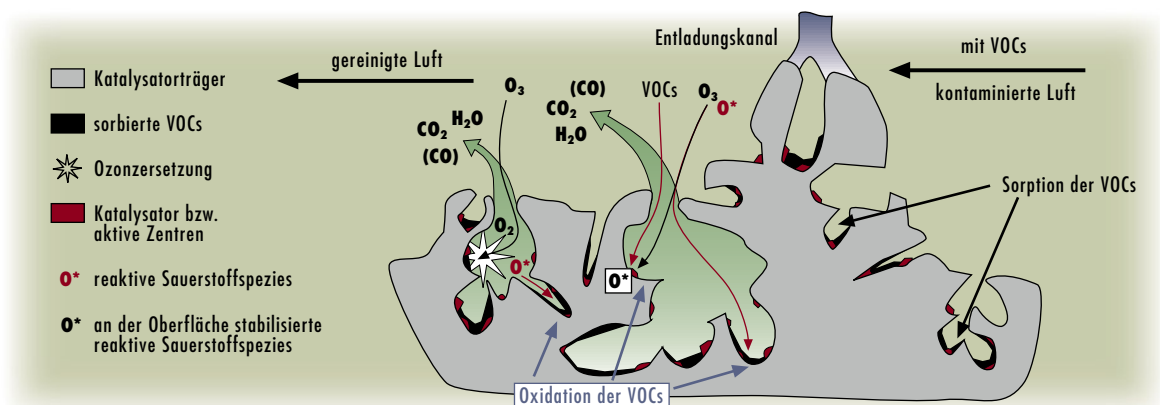


Bild 5: Schematische Darstellung der Prozesse an katalytisch aktiven Schüttungen in der Entladungzone des nichtthermischen Plasmas

Eine weitere Möglichkeit zur Leistungssteigerung gegenüber dem reinen Gasphasenplasma ist die Selektivierung der Plasmareaktionen, indem der Schadstoffabbau an die Oberfläche von katalytisch aktiven Feststoffen (Heterogenisierung der Oxidation) verlagert wird. Damit soll die Ausbeute der Totaloxidationsprodukte erhöht und die in der Gasphase unvermeidliche Bildung von Nebenprodukten (z.B. Stickoxiden) minimiert werden. Die pro Energieeinheit zahlenmäßig limitierten reaktiven Spezies [4] sollen durch Plasmakatalyse optimal ausgenutzt werden. Durch Kombination des NTP mit der heterogenen Oxidationskatalyse können eine Reihe von Synergieeffekten auftreten. Sie basieren auf der Absenkung der Arbeitstemperatur von Katalysatoren durch die im NTP erzeugten starken Oxidationsmittel (Ozon und kurzlebige, reaktive Sauerstoffspezies) [5, 6] und auf einer selektiveren Ausnutzung des Oxidationsvermögens von kurzlebigen reaktiven Sauerstoffspezies. Allerdings sollten die Probleme und Risiken, die das Plasmakatalyse-Konzept in sich birgt, nicht unterschätzt werden. Bisher sind dazu nur wenige Publikationen bekannt [7-9], wobei nur erstere sich mit dem Abbau von flüchtigen organischen Schadstoffen (sogenannten VOCs) im NTP befasst.

Wie in Bild 5 dargestellt, könnte ein Teil der kurzlebigen reaktiven Sauerstoffspezies trotz der sehr geringen Lebensdauer (im Nano- bis Mikrosekundenbereich in der Gasphase) [2] direkt zu den an der Katalysatoroberfläche sorbierten VOCs gelangen, um diese dort zu oxidieren. Wahrscheinlicher ist jedoch eine Stabilisierung derartiger Spezies an der Oberfläche des Katalysators bzw. Katalysatorträgers, wodurch eine Oberflächendiffusion zu den sorbierten Schadstoffen möglich würde. Das Resultat wäre wiederum eine Oxidation der organischen Schadstoffe. Die bisherigen

Untersuchungsergebnisse lieferten einige Anhaltspunkte, die diese Vermutung unterstützen.

Ein dritter Mechanismus, der zur Oxidation der sorbierten VOCs führen kann, verläuft über die Ozonzerersetzung. Es ist allgemein bekannt, dass sich Ozon an den aktiven Zentren von Katalysatoren zersetzen kann [10]. Dabei entstehen ein Sauerstoffmolekül und ein reaktives Sauerstoffatom. Letzteres wirkt als starkes Oxidationsmittel. Da im nichtthermischen Plasma immer auch Ozon entsteht, kann durch den Einsatz poröser Katalysatoren nicht nur der neu entstandene »Schadstoff« Ozon umgehend beseitigt werden. Darüber hinaus kann dessen Oxidationspotential ausgenutzt werden.

Unter Berücksichtigung publizierter Ergebnisse auf den Gebieten der katalytischen Tieftemperaturoxidation und der Ozonzerstörung [5, 11] wurden neben gängigen Katalysatorträgern (Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Kieselgel) einige Metalloxide (Mangandioxid (MnO_2), Nickeloxid (NiO), Kupferoxid (CuO) und Kobaltoxid (Co_3O_4) – aufge-

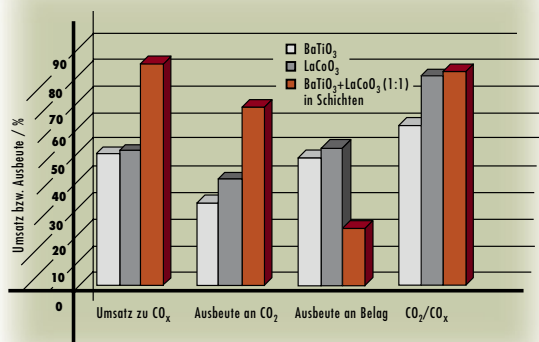


Bild 6: Umsatz von Phenol zu Kohlenoxiden (CO_x), Ausbeute an CO_2 und Polymerbelägen sowie CO_2/CO_x -Verhältnis bei der Phenoloxidation im NTP unter Variation der eingebrachten Schüttungen bei gleicher Energiedichte

bracht auf BaTiO₃) und Perowskite (vor allem Lanthankobaltoxid (LaCoO₃)) hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung im NTP getestet.

Bild 6 zeigt exemplarisch die Ergebnisse, die bei der Phenoloxidation im NTP mit LaCoO₃ im Vergleich zu und in Kombination mit einer ferroelektrischen Schüttung (BaTiO₃) erreicht wurden. Es gelingt mit LaCoO₃ die Selektivität der Oxidation zu Kohlendioxid gegenüber einfacher BaTiO₃-Schüttung erheblich zu steigern. Interessant ist aber vor allem, dass durch eine Kombination von ferroelektrischer und katalytisch aktiver Schüttung die Effizienz durch Verminderung der Belagbildung signifikant gesteigert werden konnte. Die mechanistischen und verfahrenstechnischen Ursachen dieses Synergieeffektes, der die beiden postulierten Wege zur Effizienzsteigerung prinzipiell bestätigt, sind bisher noch nicht völlig aufgeklärt.

Fazit und Ausblick

Die technologische Umsetzung und Anwendung des nichtthermischen Plasmas zur Abluftreinigung steckt insgesamt noch in den »Kinderschuhen«. Dies gilt insbesondere natürlich für die hier beschriebenen neueren Ansätze: Verbesserung der Entladungscharakteristik durch ferroelektrische Schüttungen sowie Erhöhung der Selektivität durch Plasmakatalyse.

Aber bereits heute sind einige deutliche Vorteile des NTP gegenüber den bisher angewandten Methoden abzusehen. Dazu zählt der relativ unkomplizierte Aufbau der entsprechenden Apparaturen, der die Investitionskosten gering halten wird und eine Mobilität der Anlagen ermöglicht. Zum Betrieb einer NTP-Anlage wird praktisch nur ein Stromanschluss mit relativ geringer Nennleistung (<1 Kilowatt) benötigt. Ein großes Potential ergibt sich auch aus betriebstechnischer Sicht, da keine Anlauf- bzw. Abfahrzeiten notwendig sind und durch eine Veränderung der Betriebsspannung jederzeit auf schwankende Schadstoffkonzentrationen reagiert werden kann. Auf Grund dieser Charakteristika scheinen besonders kleine und mittlere Anlagen, die mit schnell wechselnden Lasten betrieben werden müssen oder bei denen unterschiedliche Schadstoffspektren auftreten können, für den Einsatz von NTP-Reaktoren prädestiniert zu sein. So könnten Geruchsemissionen in der Kosmetik- oder Lebensmittelindustrie, in Mastanlagen in der Landwirtschaft und anderes kontrolliert werden. Interessant wäre zudem auch die Kombination der NTP-Technologie mit einer Strippanlage zur Boden-, Grundwasser- oder Ab-

wasserreinigung. Durch das Austreiben (Strippen) von VOC-Kontaminationen aus dem Grundwasser erhält man in der Regel Luftströme, die mit organischen Schadstoffen gering belastet und sehr feucht sind. Für das nichtthermische Plasma stellen sie kein Problem dar.

Experimente im Labormaßstab haben gezeigt, dass die beiden innovativen Verfahrensansätze – ferroelektrische Schüttung und Plasmakatalyse – durchaus geeignet sind, die noch bestehenden Probleme für eine Markteinführung der Gasreinigung im NTP zu überwinden. Die NTP-Technologie könnte außerdem bei der Behandlung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren eingesetzt werden, insbesondere mit dem Ziel, die Abgase von Stickoxiden zu befreien. Der Durchbruch dieser Technologie des nichtthermischen Plasmas steht trotz intensiver Forschungsarbeiten noch aus [12].

Literatur:

- [1] Paschold, B. »Die Plasmachemie organischer Moleküle in Argon- und Stickstoffentladungen bei Normaldruck«, Dissertation in der Abteilung Chemie der Universität Dortmund, 1974.
- [2] Eliasson, B., Kogelschatz, U., Nonequilibrium volume plasma chemical processing. IEEE Transaction on Plasma Science, Vol. 19, No. 6, 1991, 1063-1077.
- [3] Grimsehl, E., Lehrbuch der Physik. BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Bd. 2 Elektrizitätslehre, 1980.
- [4] Penetrante, B. M. et. al., Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N₂. IEEE Transaction on Plasma Science, Vol. 23, No. 4, 1995.
- [5] Imamura, S. et. al., Decomposition of ozone on a silver catalyst. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, 1991, 217-221.
- [6] Simonot, L., Garin, F., Maire, G., A comparative study of LaCoO₃, Co₃O₄ and LaCoO₃-Co₃O₄ I. Preparation, characterisation and catalytic properties for the oxidation of CO. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 11, 1996, 167-179.
- [7] Miessner, H., Rudolph, R., Francke, K.-P., Abbau leichtflüchtiger organischer Substanzen mittels plasmagestützter Katalyse. Vortrag zum XXXI. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Leipzig März 1998.
- [8] Miessner, H., Rudolph, R., Francke, K.-P., Plasmacatalytic low-temperature conversion of NO_x to N₂ by ammonium-loaded zeolites in a dielectric barrier discharge. Chem. Comm., 2725-2726.
- [9] Lui, C., Marafee, A., Mallinson, R., Lobban, L., Methane conversion to higher hydrocarbons in a corona discharge over metal oxide catalysts with OH groups. Applied Catalysis A: General 164, 1997, 21-33.



[10] Dhandapani, B., Oyama, S. T., Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 11, 1997, 129-166.

[11] Schneider, R. et. al., Total oxidation of chlorinated hydrocarbons on Perovskite-type catalysts. *Proceedings of the 1st World Conference on Environmental Catalysis*, 1995, Pisa.

[12] Hoard, J. W., Wallington, T. J., Ball, J. C., Hurley, M. D., Wodzisz, K., Role of methyl nitrate in plasma exhaust treatment. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1999, 3427-3431.

English Abstract

Oxidation of volatile organic compounds (VOC) in »cold« plasma

Frank Holzer, Ulf Roland und Frank-Dieter Kopinke

The emission of VOC in exhaust air streams in a low concentration range is a wide spread environmental problem. Fattening units, paint shops or food and chemical industry plants are some typical examples. Established thermal and thermocatalytical cleaning processes no longer work energetically efficient at these low VOC concentrations (below 1 gm^{-3}). In many cases, an additional fuel is required for the treatment.

The oxidation of VOC by non-thermal plasma (NTP) at ambient temperature is a new approach towards a more satisfactory solution of such problems. A strong electrical field causes ionization of the air stream and the formation of radicals and ions. These highly reactive species can lead to total oxidation of the organic contaminants. The main advantages of this technology are the low energy consumption for initiating the oxidation and its high flexibility. The electrical energy in form of the electrical field is given only to the charged particles, mainly electrons, whereas the neutral gas molecules remain almost »cold«. The air stream is therefore not heated up, in contrast to the above-mentioned gas cleaning processes.

Our research is focused on the combination of non-thermal plasma technology with application of packings in the discharge zone. The particles of the packings have ferroelectric and/or catalytic properties, leading to a homogenisation of the electrical discharge and more selective reactions in the non-thermal plasma.