



UNIVERSITEIT  
GENT

FACULTEIT LANDBOUWKUNDIGE  
EN TOEGEPASTE BIOLOGISCHE WETENSCHAPPEN

---

Academiejaar 2002 - 2003

Afbraak van trichloorethyleen in een  
niet-thermisch plasma

Johny VAN ACKER

Promotoren:  
Prof. dr. ir. H. Van Langenhove  
Prof. dr. ir. C. Leys

Scriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van  
BIO-INGENIEUR IN DE MILIEUTECHNOLOGIE



UNIVERSITEIT  
GENT

FACULTEIT LANDBOUWKUNDIGE  
EN TOEGEPASTE BIOLOGISCHE WETENSCHAPPEN

---

Academiejaar 2002 - 2003

Afbraak van trichloorethyleen in een  
niet-thermisch plasma

Johny VAN ACKER

Promotoren:  
Prof. dr. ir. H. Van Langenhove  
Prof. dr. ir. C. Leys

Scriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van  
BIO-INGENIEUR IN DE MILIEUTECHNOLOGIE

## **AUTEURSRECHT**

De auteur en de promotoren geven de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te maken en delen ervan te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting uitdrukkelijk de bron te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.

The author and the promoters give the permission to use this thesis for consultation and to copy parts of it for personal use. Every other use is subject to the copyright laws, more specifically the source must be extensively specified when using results from this thesis.

Gent, 20 augustus 2003

De promotoren,

De auteur,

Prof. Dr. Ir. H. Van Langenhove

Prof. Dr. Ir. C. Leys

Johny van Acker

Erkenning van onwetendheid is iets moois,  
omdat iemand pas dan zijn hart kan openen  
en iets leren...  
(Katherine Kerr)

## WOORD VOORAF

Na een half jaar te hebben gewerkt rond een exergieanalyse van energieproductieketens met integratie van brandstofcellen, wou ik een meer reële en praktijkgerichte bijdrage leveren aan het onderzoek in de milieutechnologie. Net voor de jaarwisseling besloot ik dan ook van thesisonderwerp te veranderen in de richting van de plasmatechnologie. Ik begon weer bij nul en stond voor een immense uitdaging.

In de eerste plaats zou ik dan ook Prof. Dr. Ir. Van Langenhove willen bedanken omdat hij onder alle omstandigheden de kalmte bewaarde en het onmogelijke mogelijk maakte. Ook dank ik Prof. Dr. Ir. Leys voor het aanbieden van een uitermate boeiend onderzoeksthema.

Verder dank ik Dr. Ir. Dewulf omdat hij me liet kennismaken met verschillende facetten van het wetenschappelijk onderzoek en om zijn hulp bij het nalezen van deze scriptie. Dit zorgde voor een drastische verlaging van de cumulatieve exergie consumptie.

Voorts ben ik veel dank verschuldigd aan Roeland, enerzijds omwille van het door hem verrichtte pionierswerk en anderzijds omwille van zijn nooit aflatende hulp en enthousiasme.

Tot slot wil ik beide vakgroepen bedanken voor de vrijheid die mij gegeven werd en de aangename werksfeer die er heerste. Een speciaal woord van dank voor Kris (FLTBW) die mij wegwijs maakte in de instrumentele organische chemie en Daniël, Peter en Dries (FTW) op wie ik steeds kon rekenen bij (elektro)mechanische problemen met de plasmareactor.

En, last but not least, Bart, die mijn computer herinstalleerde na de crash en zoveel problemen wist op te lossen, Bénédicte, Thomas en Anke voor de steun en Karen omdat ze er altijd voor me was en in me geloofde...

Ik had dit werk graag opgedragen aan Marieke (08/04/1982 - 07/06/1999).

Gent, 20 augustus 2003  
Johny van Acker

## SAMENVATTING

De steeds strenger wordende wetgeving en het groeiend duurzaamheidsbesef stimuleren de zoektocht naar steeds efficiëntere en schonere technologieën. Duurzaamheid houdt eveneens een reductie in van de emissies van reeds bestaande pollutiebronnen. Binnen de afvalluchtbehandeling krijgen de Advanced Oxidation Processes (AOP) dan ook steeds meer aandacht. Plasmatechnologieën nemen hierbij een bijzondere plaats in.

Deze thesis behandelt de stabilisatie en karakterisering van een positieve sproeiontlading in de multi-pin-plaat-configuratie bij atmosferedruk. De afhankelijkheid van stroomsterkte, temperatuur, verblijftijd, vochtgehalte en gassamenstelling worden onderzocht. Daarnaast wordt ook de performantie voor de verwijdering van trichloorethyleen (TCE) geëvalueerd. De positieve sproeiontlading wordt vergeleken met de negatieve glimontlading.

Vergelijking van beide ontladingstypes leert dat de positieve sproeiontlading een egalere stroomverdeling heeft, wat betere opschalingsmogelijkheden creëert. Vocht en TCE-dosering induceren in beide gevallen een verschuiving van de stroomspanningscurven naar hogere spanningen en lagere maximale stroomsterkten. Dit is te verklaren door het elektronenvangend karakter van water en TCE. De positieve sproeiontlading blijkt heel gevoelig te zijn aan de toestand van de anodepinnen. Pinerosie veroorzaakt door het elektronenbombardement blijkt nefast voor de plasmastabiliteit. De noodzaak voor duurzamere materialen dringt zich dan ook op.

Verder manifesteert de positieve sproeiontlading een hogere ozonproductie in vergelijking met de negatieve glimontlading. Dit is te wijten aan verschillen in de grootte en de verdeling van het elektrische veld in beide ontladingen. Deze vaststelling is echter nadelig binnen dit reactorconcept daar de ozonproductie in competitie treedt met de TCE-afbraak. De hogere ozonproductie veroorzaakte tevens oxidatie van de koperen elektroden, zodat deze dienden te worden vervangen door roestvrij stalen equivalenten.

Wat betreft de afbraak van TCE blijkt de positieve sproeiontlading minder goed te presteren dan de negatieve glimontlading, behalve bij hogere temperaturen, waar competitie met de negatieve glimontlading mogelijk wordt. De verklaring hiervoor zit in de complexe plasmachemie. De uitgesproken daling van de ozonconcentratie bij hogere temperatuur speelt een rol in de betere TCE-destructie.

Zowel ozonproductie als TCE-verwijdering zijn functie van de energiedichtheid in het plasma. De ozonproductie is echter geen maat voor de TCE-destructie.

## SUMMARY

Rigorous laws and the growing sense of sustainability stimulate the search for more efficient and cleaner technologies. Sustainability also imposes a reduction in emissions of already existing pollution sources. Advanced Oxidation Processes (AOP) in general, and plasma technologies in particular, are currently a hot topic in waste gas treatment.

This thesis deals with the stabilisation and characterisation of a positive streamer discharge in a multi-pin-to-plate-configuration at atmospheric pressure. The dependence of the discharge characteristics on current, temperature, residence time, humidity and gas composition are evaluated. And the performance in the destruction of trichloroethylene (TCE) is investigated. The positive streamer discharge is compared to the negative glow discharge.

When comparing both discharge types, the positive streamer discharge is characterised by a more uniform current distribution, which suggests a better scalability. Humidity and dosage of TCE induce a shift of the current-voltage-curves to higher voltages and lower maximum current. This is due to the electron capture behaviour of TCE and water. The positive streamer discharge is very sensitive to the condition of the anode pins. Pin erosion caused by electron bombardment seems to be detrimental to plasma stability. Durable construction materials are to be used.

Furthermore, the positive streamer discharge is characterised by a larger ozone production in comparison to the negative glow discharge. This is due to differences in the strength and distribution of the electrical field for both discharge types. The higher ozone yield is disadvantageous in the current reactor concept because the ozone production competes with the TCE-destruction. The higher ozone production also caused oxidation of the copper electrodes, so these had to be replaced by stainless steel equivalents.

Concerning the destruction of TCE, lower removal efficiencies are obtained with the positive streamer discharge, except when working at higher temperatures, where the positive streamer discharge can compete with the negative glow discharge. An explanation is to be looked for in the complex plasma chemistry. It is likely that the reduction of the ozone concentration at higher temperatures plays an important role.

Both ozone production and TCE-destruction can be expressed as a function of the energy density in the plasma. However, the ozone production is not an indicator for the removal of TCE.

# INHOUDSOPGAVE

<b>1</b>	<b>LITERATUURSTUDIE</b>	<b>1</b>
1.1	SITUERING	1
1.2	PLASMAFYSICA	3
1.2.1	<b>Equilibrium versus non-equilibrium plasma's</b>	<b>3</b>
1.2.2	<b>Negatieve glimontlading versus positieve sproeiontlading</b>	<b>5</b>
1.3	PLASMATECHNOLOGIE	7
1.3.1	<b>Reactordesign</b>	<b>7</b>
1.3.1.1	<i>Lage Druk Glimontlading</i>	7
1.3.1.2	<i>Hoogfrequente Ontlading</i>	8
1.3.1.3	<i>Coronaontlading</i>	8
1.3.1.4	<i>Diëlektrische Barrière Ontlading of Stille Ontlading</i>	10
1.3.1.5	<i>Elektronenbundel plasma</i>	12
1.3.1.6	<i>Glijdende boog ontlading</i>	13
1.3.1.7	<i>Niet-thermische plasmatron</i>	13
1.3.2	<b>Overzicht</b>	<b>15</b>
1.4	(MILIEUTECHNISCHE) PLASMATOEPASSINGEN	16
1.4.1	<b>Afvalluchtbehandeling</b>	<b>16</b>
1.4.1.1	<i>DeNO<sub>x</sub>, DeSO<sub>x</sub> en DeCO<sub>x</sub></i>	16
1.4.1.2	<i>DeVOS</i>	19
1.4.2	<b>Afvalwaterbehandeling</b>	<b>22</b>
1.4.3	<b>Materiaalbehandeling</b>	<b>23</b>
1.4.4	<b>Sterilisatie</b>	<b>24</b>
1.4.5	<b>Afvalbehandeling</b>	<b>24</b>
1.5	PLASMACHEMIE	25
1.5.1	<b>Algemeen</b>	<b>25</b>
1.5.2	<b>VOS-afbraak</b>	<b>27</b>
1.5.2.1	<i>Anorganische bijproducten</i>	27
1.5.2.2	<i>Organische bijproducten</i>	29
1.5.2.3	<i>Afbraakmechanisme</i>	30
<b>2</b>	<b>DOELSTELLINGEN</b>	<b>33</b>

<b>3</b>	<b>MATERIAAL EN METHODEN</b>	<b>34</b>
3.1	PROEFOPZET	34
3.1.1	Gasfles, debietregelaar en doorborrelkolom	34
3.1.2	Ventilator en mengkamer	35
3.1.3	Verwarming	36
3.1.4	Plasmabron	37
3.2	FYSISCHE ANALYSES	38
3.2.1	Meting van temperatuur en relatieve vochtigheid	38
3.2.2	Meting van het gasdebiet	38
3.2.3	Meting van stroom en spanning	38
3.3	CHEMICALIËN EN ANALYSEMETHODEN	39
3.3.1	Gebruikte chemicaliën	39
3.3.2	Gaschromatografische analyse	39
3.3.2.1	<i>Kalibratieprocedure</i>	39
3.3.2.2	<i>Monstername</i>	40
3.3.2.3	<i>Gaschromatograaf</i>	41
3.3.3	Ozonmetingen	41
<b>4</b>	<b>RESULTATEN EN BESPREKING</b>	<b>43</b>
4.1	PLASMAKARAKTERISTIEKEN	43
4.1.1	Stroomspanningscurven	43
4.1.1.1	<i>Oxidatie van koperen anodepinnen</i>	43
4.1.1.2	<i>Secundaire lucht door holle kathode/anode-pinnen</i>	46
4.1.1.3	<i>Invloed van het constructiemateriaal</i>	47
4.1.1.4	<i>Invloed van de gastemperatuur</i>	47
4.1.1.5	<i>Invloed van de verblijftijd</i>	49
4.1.1.6	<i>Invloed van het vochtgehalte</i>	50
4.1.1.7	<i>Invloed van TCE-concentratie</i>	51
4.1.2	Stroomverdeling	53
4.2	OZONMETINGEN	55
4.2.1	Invloed van het constructiemateriaal	55
4.2.2	Invloed van de stroomsterkte	55
4.2.3	Invloed van de gastemperatuur	57
4.2.4	Invloed van de verblijftijd	58



4.2.5	Invloed van het vochtgehalte	60
4.2.6	Invloed van TCE-concentratie	61
4.2.7	Modellering ozonvorming	62
4.3	TCE-AFBRAAK	64
4.3.1	Invloed van de stroomsterkte	65
4.3.2	Invloed van de temperatuur	66
4.3.3	Invloed van de verblijftijd	68
4.3.4	Invloed van de instroomconcentratie	69
4.3.5	Invloed van het vochtgehalte	70
4.3.6	Invloed van de ozonconcentratie	72
4.3.7	Onderzoek van de afbraakproducten	73
4.3.8	Modellering TCE-afbraak	74
4.3.8.1	<i>Black box-model</i>	74
4.3.8.2	<i>Insignificante radicaalterminatie</i>	76
4.3.8.3	<i>Significante lineaire radicaalterminatie</i>	77
4.3.8.4	<i>Significante niet-lineaire radicaalterminatie</i>	78
4.3.9	Vergelijking met literatuur	81
4.4	EVALUATIE EN VERDER ONDERZOEK	82
5	BESLUIT	83
6	LITERATUURLIJST	84

## LIJST MET AFKORTINGEN

AOP	Advanced oxidation process
BBT	Best beschikbare techniek
CD	Corona discharge
DBD	Dielectric barrier discharge
EBD	Electron beam discharge
EEDF	Electron energy distribution function
FSCD	Flow stabilised corona discharge
GAD	Gliding arc discharge
GC	Gaschromatograaf
GWP	Global warming potential
HAP	Hazardous air pollutant
HFD	High frequency discharge
IPCR	In-plasma catalysis reactor
KWS	Koolwaterstof
LPGD	Low pressure glow discharge
MWD	Microwave discharge
NGO	Negatieve glimontlading
NTP	Niet-thermisch plasma
ODP	Ozone depletion potential
PBD	Packed bed discharge
PCD	Pulsed corona discharge
PM	Particulair materiaal
POCP	Photochemical ozone creation potential
PPCR	Post-plasma catalysis reactor
PSO	Positieve sproeiontlading
RFD	Radio frequency discharge
SCR	Selective catalytic reduction
SD	Surface discharge
TCE	Trichloorethyleen
TP	Thermisch plasma
VOS	Vluchtige organische stoffen

## LIJST MET FYSISCHE EN CHEMISCHE PARAMETERS

$\beta$	Becker-parameter, specifieke energiedichtheid (vereiste energiedichtheid om de instroomconcentratie met een factor $e$ te verminderen) ( $J.L^{-1}$ )
$C$	Ozonconcentratie (ppm)
$d$	Interelektrodeafstand (m)
$\varepsilon$	Diëlektrische constante (verhouding van de spanning tussen twee elektroden in vacuüm en in het betreffende diëlektricum) (-)
$E_{(1)} = U/d$	Elektrische veldsterkte (spanning over interelektrodeafstand) ( $J.C^{-1}$ , $V.m^{-1}$ )
$E_{(2)} = P/Q$	Energiedichtheid (vermogen over gasdebiet) ( $J.L^{-1}$ ) (ook: $\beta$ , $B$ , $\varepsilon$ , SIE (Specific Input Energy), SED (Specific Energy Density))
$EC$	Energy cost (energievereiste per verwijderde molecule) ( $eV.molecule^{-1}$ )
$E_e$	Elektronenenergie (eV) ( $1 eV = 1,602.10^{-19} J$ )
$E_{(1)}/\eta$	Gereduceerde veldsterkte (verhouding elektrische veldsterkte en gasdichtheid) (Td) ( $1 Td = 10^{-21} V.m^2$ )
$EY$	Energy yield (verwijderde massa per kWh energie-input) ( $g.kWh^{-1}$ )
$G$	Aantal verwijderde moleculen per 100 eV inputenergie (moleculen/100 eV)
$k$	Reactiesnelheidsconstante (aantal reacties in een eenheidsvolume per tijdseenheid) ( $cm^3.s^{-1}$ (2 deeltjes) en $cm^6.s^{-1}$ (3 deeltjes))
$k_B$	Boltzmanconstante ( $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ )
$k_E$	Energieconstante ( $Nm^3.kJ^{-1}$ )
$n$	Aantal onafhankelijke herhalingen
$\eta$	Gasdichtheid (gasmoleculen. $m^{-3}$ )
$\eta_e$	Elektronendichtheid (elektronen. $m^{-3}$ )
$\eta_e/\eta$	Ionisatiegraad (-)
$O$	Ozonproductie ( $mg.s^{-1}$ )
$Re$	Reynoldsgetal (-)
$\tau_{res}$	Verblijftijd (s)
$T_e$	Elektronentemperatuur (K)
$T_g$	Gastemperatuur ( $^{\circ}C$ )
$\nu$	Frequentie (Hz)
$VG$	(Absoluut) vochtgehalte ( $g H_2O.m^{-3}$ lucht)
$\nu_h$	Horizontale snelheid (gasstroom langs pinnen) ( $m.s^{-1}$ )
$\nu_v$	Verticale snelheid (gasstroom door pinnen) ( $m.s^{-1}$ )

# 1 LITERATUURSTUDIE

## 1.1 SITUERING

De huidige tijdsgeest wordt gekenmerkt door een snelle evolutie. Ook de milieusector ontsnapt hier niet aan. Zo zijn een aantal verschuivingen op maatschappelijk vlak duidelijk waar te nemen. De groeiende aandacht voor duurzame ontwikkeling is het meest kenmerkend (Dewulf *et al.*, 2000; Rivero & Del Río, 2000; Dincer, 2002). Duurzame ontwikkeling vertaalt zich ondermeer in een wijzigend juridisch kader met belangrijke consequenties niet in het minst in de bedrijfswereld. Deze is echter op haar beurt continu in beweging wat aanleiding geeft tot het zoeken naar steeds andere, op maat gemaakte oplossingen. Op de hele industriële sector rust vandaag een zware economische druk die de bedrijfswereld ertoe dwingt de meest efficiënte productie- en verwerkingsmethodes te introduceren en die noopt tot een strikte kostenbeheersing. De uitdaging is deze kostenbeheersing niet ten koste te laten gaan van kwaliteit en aldus de milieuveiligheid in gevaar te brengen. Het komt er dus op aan om het hoogste milieurendement te behalen door toepassen van de Best Beschikbare Technieken (BBT). Plasmatechnieken kunnen hierbij een elegant hulpmiddel zijn, onder andere in de “groene chemie”, milieuanalyse en afvalverwerking (Mollah *et al.*, 2000).

Per dag eet de “standaardmens” ongeveer 1 kg voedsel, drinkt hij circa 3 kg water en ademt hij 17 kg lucht in. De luchtkwaliteit is dus van cruciaal belang voor de gezondheid van de mens. Vooral de VOS (Vluchtige Organische Stoffen) zijn hierbij van belang: organische verbindingen die bij 293,15 K een dampspanning hebben van minstens 10 Pa of een vergelijkbare vluchtigheid (EG, 1999). De VOS geven ondermeer aanleiding tot geurhinder, acute of chronische toxiciteit, troposferische ozonvorming, stratosferische ozonafbraak en het broeikas-effect.

Op wetgevend vlak worden de VOS ondermeer in de Europese Solventrichtlijn (EG, 1999) en het Protocol van Göteborg (UNECE, 1999) behandeld. Waar de Europese Solventrichtlijn de belangrijkste solventverbruikers emissiegrenswaarden oplegt, definieert het Protocol van Göteborg een maximale VOS-emissie per land. Voor België werd een reductie tot 144 000 ton/jaar in 2010 opgelegd. Dit werd nog verstrengd door een recente Europese Richtlijn (EG, 2001) tot 139 000 ton/jaar. In het milieu- en natuurrapport Vlaanderen (VMM, 2000) wordt

echter aan de alarmbel getrokken: met de huidige maatregelen en technieken worden de doelstellingen van het Protocol van Göteborg niet gehaald...

Recente reviews (Malik, 1999; Hackam & Akiyama, 2000; Urashima & Chang, 2000; Chang, 2001; McAdams, 2001; Futamura *et al.*, 2002a; Oda, 2003) geven de status weer van niet-thermische plasmatechnologieën (NTP) voor de behandeling van afvallucht met het oog op commercialisatie.

Meer specifiek worden hierbij dikwijls gehalogeneerde VOS (Spiess *et al.*, 2000; Föglein *et al.*, 2003) bestudeerd, vermits deze slecht scoren op 3 traditionele parameters: POCP (Photochemical Ozone Creating Potential), ODP (Ozone Depletion Potential) en GWP (Global Warming Potential), die respectievelijk het vermogen weergeven tot troposferische ozonvorming, stratosferische ozonafbraak en bijdrage tot het broeikaseffect. Verder zijn gechlloreerde organische verbindingen moeilijk te behandelen enerzijds omdat deze componenten dioxineprecursoren zijn bij incineratie en anderzijds omdat er slechts een beperkt aantal microbiële degradatiewegen zijn.

Trichloorethyleen (TCE) wordt dikwijls onderzocht als representatief species. TCE wordt gebruikt als solvent om olie te verwijderen van silicium en andere materialen in de halfgeleiderindustrie (Kohno *et al.*, 1998), als ontvetter in de metaalindustrie en in de textielindustrie bij droogkuis. Er wordt gefocust op TCE omwille van diens structuur en nefaste gevolgen voor mens en milieu (Williams-Johnson *et al.*, 2001). Op basis van dierenproeven en suggestieve, incomplete menselijke data werd gesteld dat TCE vooral schade berokkent aan de lever, de nieren, het hart en het centraal zenuwstelsel en waarschijnlijk ook carcinogeen is (leverkanker, nierkanker, cervixkanker, lymfoma, myeloma).

## 1.2 PLASMAFYSICA

Een plasma (dikwijls “vierde aggregatietoestand” genoemd) is een partieel geïoniseerd gas bestaande uit ongeveer gelijke concentraties positieve en negatieve ladingen (quasi neutraal). Vrije ladingsdragers, die steeds in beperkte mate aanwezig zijn in een neutraal gas (kosmische achtergrondstraling), worden onder invloed van een elektrisch veld versneld en botsen met de aanwezige gasmoleculen. Bij die botsingen worden nieuwe geladen deeltjes gevormd. Op deze manier ontstaat er een lawine van geladen deeltjes (beschreven door de Townsendcoëfficiënt,  $\alpha$ ) die uiteindelijk in evenwicht gebracht wordt door optredende ladingsverliezen, zodat een stabiel plasma ontstaat. Excitatie en het daaropvolgend stralingsverval geven aanleiding tot het karakteristieke licht, ionisatie staan in voor de vorming van nieuwe ionen en elektronen. De dichtheid van de ladingsdragers varieert van  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  in de ionosfeer tot  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  in bliksem.

Er wordt onder andere onderscheid gemaakt tussen evenwichts- en niet-evenwichtsplasma's en er treden ook fysische verschillen op naargelang de polariteit van de elektroden en de werkingsomstandigheden (Raizer, 1991).

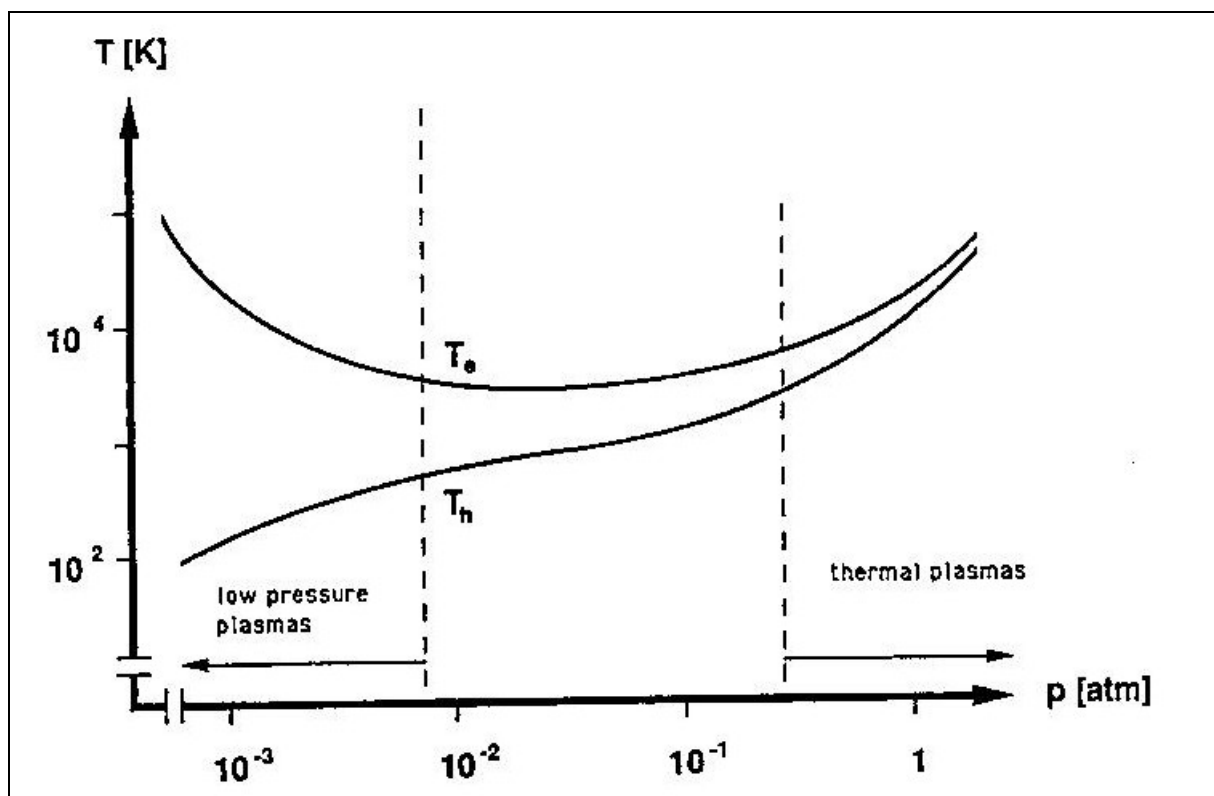
### 1.2.1 Equilibrium versus non-equilibrium plasma's

Plasma's worden gewoonlijk gecreëerd door het instralen van een elektronenbundel of door een elektrische ontlading (inductief of capacitief). Initieel waren glimplasma's een typisch lage druk fenomeen, terwijl bij hoge drukken boogontladingen werden gevormd.

Ten gevolge van het aangelegde potentiaalverschil ondergaan de geladen deeltjes een beweging in het elektrisch veld. De lichtere elektronen bereiken een hogere snelheid dan de zwaardere ionen, terwijl de neutrale gasmoleculen geen directe invloed ondervinden van het elektrisch veld. Door het grote massaverschil tussen elektronen ( $m_e = 9,0186 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ) en ionen ( $m_{\text{ion}} = 5000 - 50\,000 \cdot m_e$ ) is de energietransfer bij binaire elastische botsingen heel inefficiënt waardoor er zich geen evenwicht instelt. De elektronen accumuleren echter voldoende kinetische energie om gasionisatie te onderhouden door de versnelling in het elektrisch veld, terwijl de zwaardere partikels op lage temperatuur blijven. Dit leidt tot thermische isolatie van de elektronen van de atomen en moleculen. De elektronen bezitten dus een hogere gemiddelde energie dan de ionen of bukmoleculen, typisch tussen 3 en 6 eV. Deze toestand wordt niet-thermisch of niet-evenwichtsplasma (NTP) genoemd en wordt gekenmerkt door een lage dissociatiegraad (groot aantal neutrale species) en een typische elektronendichtheid van  $10^{20} \text{ m}^{-3}$ .

Onder atmosferische condities daarentegen hebben de elektronen een kortere levensduur door snelle botsing met de bulkgas moleculen en zorgen op die manier voor een mix van reactieve deeltjes (radicalen, ionen, vrije atomen, metastabiele species, secundaire elektronen). Aldus wordt thermodynamisch evenwicht gecreëerd waarbij alle partikels nagenoeg dezelfde (hoge) temperatuur bezitten: thermische of evenwichtsplasma's (TP).

Een NTP is vanuit thermodynamisch (exergetisch) oogpunt zeer gunstig, vermits (bijna) geen energie verloren gaat in opwarmen van het draaggas. De relatie tussen de temperatuur van het neutrale gas (heavy particle) en de elektrontemperatuur wordt weergegeven in Figuur 1.1 in functie van de totaal druk. De botsingsfrequentie tussen elektronen en atomen/moleculen verhoogt bij verhoogde druk, waardoor de interactiesnelheid toeneemt en het plasma een quasi-evenwichtstoestand bereikt waarbij de elektrontemperatuur en die van het neutrale gas nagenoeg gelijk worden (Mollah *et al.*, 2000). Vermits het chemisch gedrag van beide plasmatypes sterk verschilt, wordt in hetgeen volgt enkel NTP beschouwd.



Figuur 1.1 Typische waarden voor de elektrontemperatuur ( $T_e$ ) en de temperatuur van de zware deeltjes ( $T_h$ ) in functie van de druk (Mollah *et al.*, 2000)

Voor stationaire ontladingen is de NTP-toestand beperkt tot lage druk toepassingen. Het is echter mogelijk om transiënte niet-evenwichtsontladingen bij hoge druk te stabiliseren vermits het een bepaalde tijd en/of botsingen vergt om een evenwichtstoestand te creëren.

Een belangrijke parameter van NTP is dan ook de gereduceerde veldsterkte, gedefinieerd als de verhouding van de elektrische veldsterkte ( $E$ : spanning over interelektrodeafstand:  $V \cdot m^{-1}$  of  $J \cdot C^{-1}$ ) op de gasdichtheid ( $\eta$ : aantal gasmoleculen per volume-eenheid:  $m^{-3}$ ) en uitgedrukt in Townsend (Td), waarbij  $1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ V} \cdot m^2$ . Deze parameter is een maat voor de energie van de elektronen en geeft de verhouding weer van de energiewinst door versnelling ten opzichte van het energieverlies door botsingen.

Voorts wordt als eenheid van energie op atomaire en nucleaire schaal de elektronvolt (eV) gedefinieerd: 1 eV is de potentiële energie van een elektron bij de overbrugging van een potentiaalverschil van 1 V ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 11\,600 \text{ K}$ ).

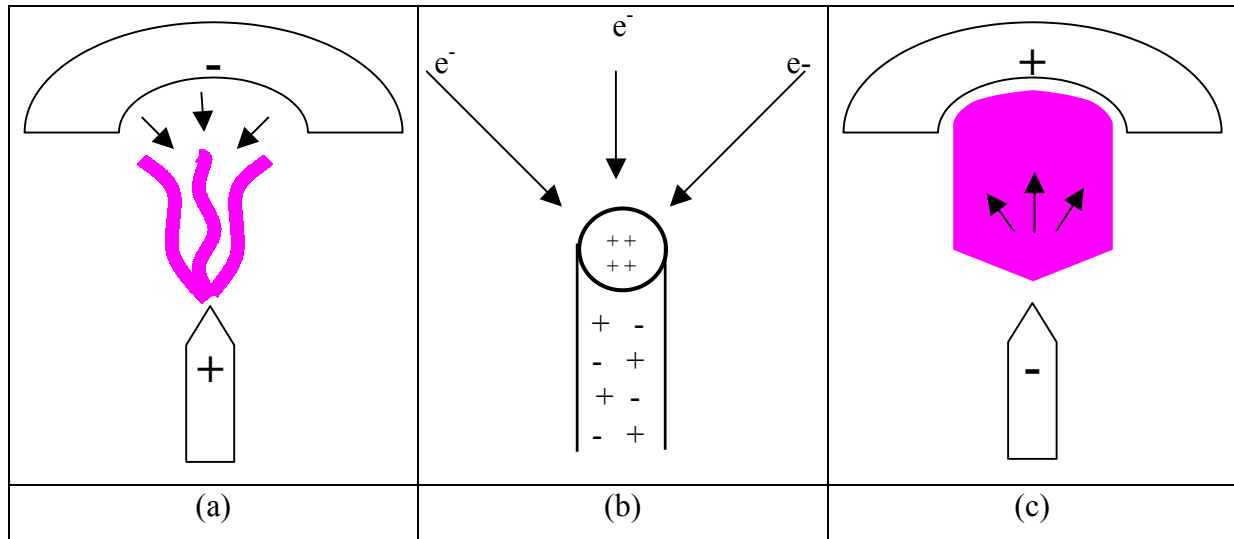
Vermits weinig geweten is omtrent de exacte reactiemechanismen in een plasma wordt deze parameter dikwijls verbonden aan de plasmachemie. De Elektron Energie Distributie Functies (EEDF) definiëren de radicaaltypes geproduceerd in een plasma en de elektrische energievereiste om deze te genereren. Zo stelden Penetrante *et al.* (1997) vast dat in luchtmengsels het optimum voor  $O_2$ -dissociatie rond 5 eV gemiddelde elektronenenergie gelegen is. Hierbij gaat echter nog steeds een groot deel van de inputenergie verloren aan vibrationele excitatie van  $N_2$  (Eichwald *et al.*, 1997). Ontladingsplasma's zijn dus optimaal voor  $O_2$ -dissociatie, terwijl elektronenstraalplasma's optimaal zijn voor  $N_2$ -dissociatie.

Een andere belangrijke fysische parameter is de energiedichtheid  $E$  ( $J \cdot m^{-3}$ ), in de literatuur ook wel  $\beta$ ,  $E$ ,  $\epsilon$ , SED (Specific Energy Density), SIE (Specific Input Energy) genoemd. De energiedichtheid wordt gedefinieerd als het vermogen gedeponerd in het plasma gedeeld door het gasdebiet en uitgedrukt als energie-eenheden per volume-eenheid.

## 1.2.2 Negatieve glimontlading versus positieve sproeiontlading

Er bestaan verschillende operatiemodes voor coronaontladingen (Chang *et al.*, 1991). De gelijkstroom gevoede coronaontladingen kunnen ondermeer ingedeeld worden in 2 types: de positieve sproeiontlading (PSO) en de negatieve glimontlading (NGO), naargelang de polariteit van de elektroden (Figuur 1.2) en het ontladingsregime. Bij het opdrijven van de spanning gaan beide ontladingsvormen over naar de vonkontlading door het optreden van thermische instabiliteiten die zich manifesteren als een insnoering van het homogene plasma tot een dun stroomfilament met een excessieve  $NO_x$ -productie (Yan *et al.*, 1998).





**Figuur 1.2** Schematische voorstelling van de positieve sproeiontlading (a), een positieve streamer in detail (b) en de negatieve glimontlading (c) in de pin-plaat-geometrie

Bij de PSO zullen de elektronen die het gas ioniseren in het hoge (Laplaciaanse) veld rond de pin ogenblikkelijk door deze positieve pin opgenomen worden. De drift van mobiele elektronen laat positieve ladingen achter die op hun beurt elektronen van secundaire lawines aantrekken, die op hun beurt positieve ladingen nalaten, enzovoort. Deze ruimtelading produceert een intens lokaal veld in de regio rond de streamerkop (eigenveld), waardoor de elektronen komende van de kathode sterker worden aangetrokken. Het resultaat is dat een positief ruimteladingsfilament (streamer) naar de kathode toegroeit, waar de veldsterkte laag is, in tegenstelling tot de NGO. Bij deze zal de negatieve pin omringd worden door een dunne laag van positieve ionen. Een elektron komende uit de kathodepin zal slechts een kleine afstand in dit sterke veld afleggen en een grote in het zwakkere veld van de ontlaadingsruimte. Dit heeft ondermeer tot gevolg dat de potentiaal om tot vonkontlading over te gaan in de positieve corona lager is dan bij de negatieve corona. Een kwantitatieve beschrijving van het streamerfenomeen is echter nog niet mogelijk. Via modellering wordt getracht enig inzicht in het fenomeen te verkrijgen (Babaeva & Naidis, 2000). Algemeen wordt aangenomen dat vrije elektronen in de streamerkoppen energieën hebben tot 15 eV, terwijl dit voor de elektronen in het streamerlichaam typisch 1 tot 4 eV bedraagt. Gemiddeld neemt men een elektronenenergie aan van 5 eV en een elektronendichtheid van  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (Eliasson & Kogelschatz, 1991b). De NGO (negatieve glimontlading) is dus eerder een diffuse ontleding, terwijl de PSO (positieve sproeiontlading) eerder een lokaal karakter heeft. Een ander verschil is dat de PSO gepaard gaat met een sterke elektromagnetische ruis (Pekárek *et al.*, 1999).

## 1.3 PLASMATECHNOLOGIE

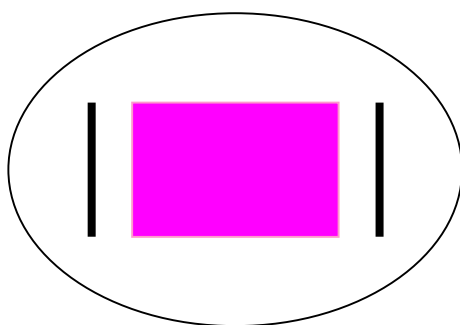
De verschillende mogelijke niet-thermische plasmareactoren worden beschreven naar design en fysische eigenschappen. Daarnaast worden steeds enkele recente toepassingen gegeven.

### 1.3.1 Reactordesign

Vershillende reactortypes en energievoorzieningen werden reeds ontwikkeld om non-equilibriumplasma's te genereren (Conrads & Schmidt, 2000; Bogaerts *et al.*, 2002). Hieronder wordt een classificatie gegeven van de meest onderzochte reactorconcepten. Volgende kleurenconventie wordt aangehouden: zwart duidt de elektroden aan, grijs diëlektrica en paars stelt de ontleding in lucht voor. Verder staat D voor ontleding (discharge) en R voor reactor.

#### 1.3.1.1 Lage Druk Glimontlading (LPGD Low Pressure Glow Discharge)

De stationaire glimontlading is een lage druk ontleding, gewoonlijk tussen vlakke elektroden in een tubulaire reactor (Figuur 1.3), gevoed door gelijkstroom. Vermits de druk typisch minder is dan 10 mbar kan het gereduceerde veld vrij hoog zijn (Tabel 1.1). Deze ontledingsvorm heeft zijn populariteit te danken aan het lage vermogen, maar de extreem lage drukken zijn een belangrijk nadeel voor continue industriële toepassingen.



Figuur 1.3 Dwarsdoorsnede van de LPGR

Tabel 1.1 Karakteristieke parameters van de LPGD, naar Eliasson & Kogelschatz (1991b)

Parameter	Grootteorde
Druk	< 10 mbar
Elektrisch veld	10 V.cm <sup>-1</sup>
Gereduceerd veld	50 Td
Elektronenenergie	0,5-2 eV
Elektronendichtheid	10 <sup>8</sup> -10 <sup>11</sup> cm <sup>-3</sup>
Ionisatiegraad	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-5</sup>

Dergelijke ontledingsvorm wordt vooral toegepast in de analytische chemie (spectrometrie), de micro-elektronica (depositie van dunne deklagen (brandstofcellen, zonnecellen)), het plasma-etsen, ... (Bogaerts, 1999).

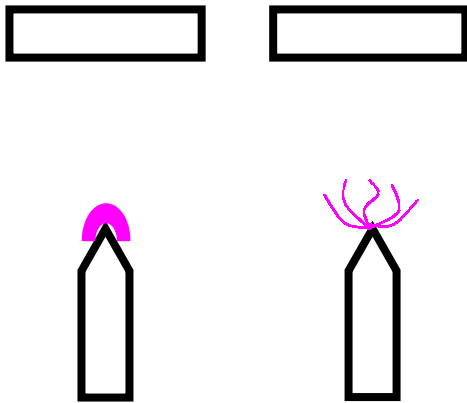
### **1.3.1.2 Hoogfrequente Ontlading (HFD High Frequency Discharge)**

Gelijkaardige ontladingen worden verkregen door gebruik te maken van een hoogfrequente voedingsbron, hetzij inductief, hetzij capacitief gekoppeld. Enkel de vrije elektronen zijn in staat de snelle oscillaties van het elektrisch veld te volgen, althans bij lage druk. Bij atmosferedruk genereren deze eerder TP. De excitatie van deze ontlading kan bekomen worden via radiofrequente (*RFD Radio Frequency Discharge*) of microgolfstromen (*MWD MicroWave Discharge*). Bij RF-stroom (typisch 13,56 MHz) is het gebruik van externe elektroden mogelijk omdat deze doorheen isolatoren kan getransporteerd worden. En voor MG-stroom (typisch 2,45 GHz) bestaan MG-caviteiten (golfgeleiders) voor excitatie. Op die manier worden de elektroden niet blootgesteld aan het plasmamilieue. RF-plasma's zouden elektronenimpactreacties bevorderen tegenover elektronenaanhechting. Behandeling van driedimensionale objecten wordt mogelijk, maar daartegenover staan opschalingsproblemen en een hogere werkingstemperatuur (Bogaerts *et al.*, 2002).

MG-ontladingen werden getest op H<sub>2</sub>S-, CO<sub>2</sub>- en VOS-decompositie en koolwaterstofhervorming (Potapkin *et al.*, 2000). Decompositie van ethyleenoxide in een RF-plasma bij lage druk werd beschreven (Liao *et al.*, 2001). Recent werd een niet-thermische RF-plasmanaald gestabiliseerd bij atmosferedruk met het oog op medische toepassingen zoals precieze plasmachirurgie (verwijderen van (kanker)cellen, reinigen van dentale caviteiten) (Stoffels *et al.*, 2002).

### **1.3.1.3 Coronaontlading (CD Corona Discharge)**

De coronaontlading wordt gevormd door gebruik te maken van een inhomogene elektrodegeometrie (pin/plaat, pin/pin, draad/cilinder, draad/draad, ...) en kent een typische verschijningsvorm naargelang de polariteit (Figuur 1.4). De typische karakteristieken worden weergegeven in Tabel 1.2. De scherpe elektrode zorgt voor een sterk lokaal elektrisch veld dat de ontlading inleidt, wanneer de ionisatieveldsterkte van lucht wordt bereikt. Ionisatie gebeurt enkel rond de corona-elektrode (ionisatieregio), waar de lokale elektrische veldsterkte boven de gemiddelde waarde ligt. Buiten deze regio bewegen ladingen onder invloed van het veld, maar ondergaan geen ioniserende botsingen (driftregio).



Figuur 1.4 Dwarsdoorsnede van de CR

Tabel 1.2 Karakteristieke parameters van de CD, naar Eliasson & Kogelschatz (1991b)

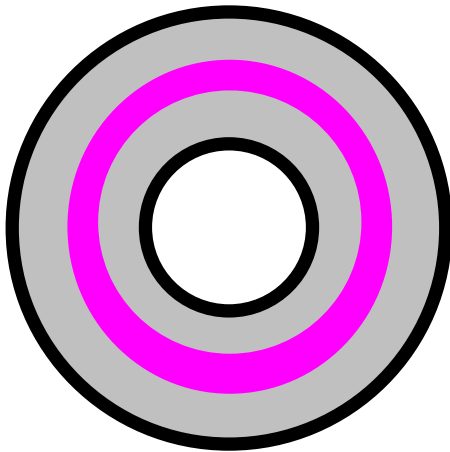
Parameter	Grootteorde
Druk	1 bar
Elektrisch veld	0,5-50 kV.cm <sup>-1</sup>
Gereduceerd veld	2-200 Td, variabel
Elektronenenergie	5 eV, variabel
Elektronendichtheid	10 <sup>13</sup> cm <sup>-3</sup> , variabel
Ionisatiegraad	klein, variabel

De plasmazone kan, bij gelijkstroomvoeding, worden uitgebreid door aanpassing van de pingeometrie en een longitudinale gasstroom rond de pinnen (*FSCD Flow Stabilized Corona Discharge*) (Akishev *et al.*, 2001), door bijkomende transversale gasstroom door de pinnen (Pekárek *et al.*, 1999) en met de volledige gasstroom door de pinnen (Pekárek *et al.*, 2001). Een andere manier om de plasmazone te vergroten bestaat erin te voorzien in een gepulste gelijkstroomvoeding (*PCD Pulsed Corona Discharge*). Pulsduur ( $\mu$ s) en spanningstijgtijd (ns) zijn van cruciaal belang bij het ontwerpen van dergelijke reactoren. Deze laatste techniek leent zich moeilijk tot opschaling: niet-uniforme gasverdeling en verkeerde elektrodeconfiguraties snoeren de positieve streamercorona in tot een beperkte glimcorona rond de scherpe elektrode wat uiteraard zijn weerslag heeft op het ontladingspatroon en de plasmachemie (Yan *et al.*, 1998). Daarnaast is er nog de levensduur en de kostprijs van de pulsgenerator. De kost voor een pulsgenerator met een vermogen van 30 kW wordt geraamd op € 126 000 (Yan *et al.*, 2001a).

Recent werd een gepulst corona-systeem ontwikkeld voor de verwijdering van teercomponenten (naftaleen, toluen, fenol) uit biogas. Problematisch bij het gebruik van biomassa in de energie-industrie is de kwaliteit van het gas. Vergassing leidt ook tot de vorming van zware KWS die mogelijks aanleiding geven tot condensatie en verstopping in stroomafwaartse apparatuur (motoren, filters, ...). Het blijkt mogelijk te zijn deze componenten te verwijderen, maar de energieconsumptie is nog hoog: 20 % van de elektrische output dient te worden gebruikt voor gasreiniging met PCR (Nair *et al.*, 2003). PCR werd ook getest voor de behandeling van typische afvalgasen van verbrandingsinstallaties (Hosokawa, 2000) en van de houtverwerkende industrie (methanol, aceton, dimethylsulfide (DMS) en  $\alpha$ -pineen) (Sobacchi *et al.*, 2003).

### 1.3.1.4 Diëlektrische Barrière Ontlading of Stille Ontlading (DBD Dielectric Barrier Discharge)

Een diëlektricum wordt aangebracht op één (Snyder & Anderson, 1998) of beide (Chae *et al.*, 1999) elektrode(n) (Figuur 1.5) of tussen de elektroden (Figuur 1.6b) in tubulaire of planaire geometrie.



Figuur 1.5 Dwaarsdoorsnede van de DBR

Tabel 1.3 Karakteristieke parameters van de DBD, naar Eliasson & Kogelschatz (1991b)

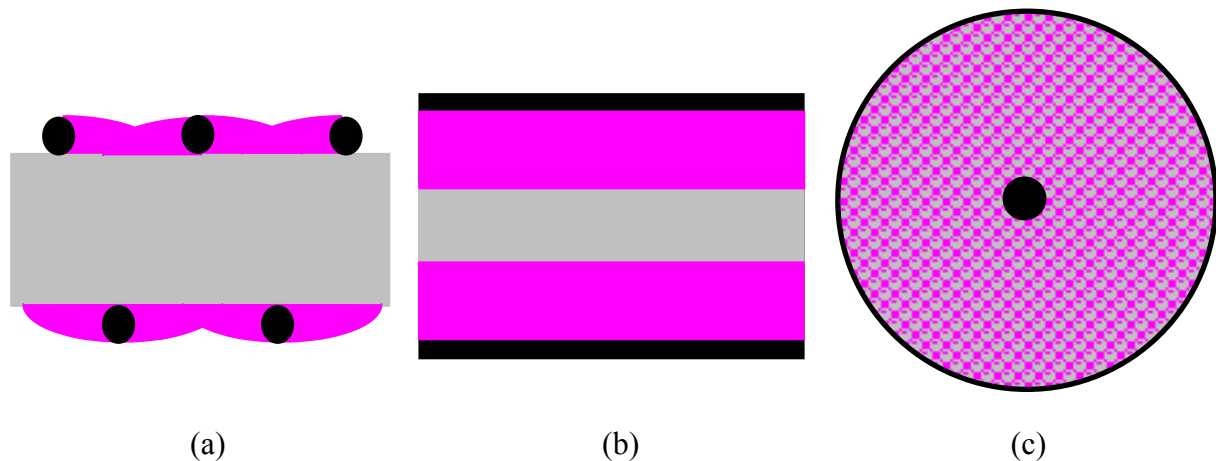
Parameter	Grootteorde
Druk	1 bar
Elektrisch veld	0,1-100 kV.cm <sup>-1</sup>
Gereduceerd veld	1-500 Td
Elektronenenergie	1-10 eV
Elektronendichtheid	10 <sup>14</sup> cm <sup>-3</sup>
Ionisatiegraad	10 <sup>-4</sup>

De isolerende barrière werkt als het ware als een condensator in serie geschakeld met de ontlasting, waardoor zelfpulsatie optreedt. De in de ontlasting gegenereerde ionen overbruggen de interelektroderuimte en verzamelen op het diëlektricum. Deze geaccumuleerde lading genereert een tegengesteld elektrisch veld en dempt de ontlasting. Dit resulteert in een groot aantal micro-ontladingen, statistisch gespreid in ruimte en tijd. De streamers duren typisch een tiental ns en hebben een diameter van circa 100 µm. Door een sinusoïdale spanning (50-500 kHz) of gepulste gelijkspanning wordt het proces herhaald. Diverse materialen komen in aanmerking als diëlektrische barrière, doch meestal maakt men gebruik van glas, kwarts, keramische materialen of polymeren. De temperatuur varieert tussen kamertemperatuur en 150 °C. Verdere karakterisatie wordt weergegeven in Tabel 1.3. Deze systemen zijn eenvoudig op te schalen en compatibel met continue procesvoering. Problematisch is evenwel de hoge drukval door de beperkte interelektroderuimte van typisch enkele mm.

Tabakslucht (particulair materiaal (PM), acetaldehyd, azijnzuur, 2-mercaptoethanol, trimethylamine, stikstofoxide, ammoniak, ...) werd succesvol behandeld in een DBD (Kinoshita *et al.*, 1997). Industriële toepassingen worden gevonden bij ozonproductie,

oppervlaktebehandelingen, CO<sub>2</sub>-lasers, excimeer UV-lampen, VOS-destructie en platte plasma display panelen (Kogelschatz, 2003).

Varianten van de DBR zijn ondermeer de oppervlakteontladingsreactor en de reactor voorzien van diëlektrische deeltjes, als voorgesteld in Figuur 1.6.



**Figuur 1.6** Dwaarsnede van de SDR (a), DBR (b) en PBR (c)

- **Oppervlakteontlading (*SD Surface Discharge*)** (Figuur 1.6a)

Roostervormige elektroden worden aan weerszijden van een diëlektricum aangebracht (Gadri *et al.*, 2000). Er wordt een reactieve, maar beperkte plasmazone gegenereerd. De SDR wordt dikwijls gebruikt om reactieve species te creëren die dan via een gasstroom worden toegevoerd naar de behandelingsruimte. Op die manier wordt depositie op de elektroden voorkomen. Een variant hierop is het inbedden van één van de elektroden in het diëlektricum (Masuda *et al.*, 1995). Dit reactorconcept laat een volumereductie en daarmee gepaard gaande kostprijzverlaging toe. Dit type wordt veel gebruikt voor sterilisatie (Gadri *et al.*, 2000), maar ook voor afbraak van VOS (Masuda *et al.*, 1995).

- **Ontlading rond diëlektrische deeltjes (*PBD Packed Bed Discharge*)** (Figuur 1.6c)

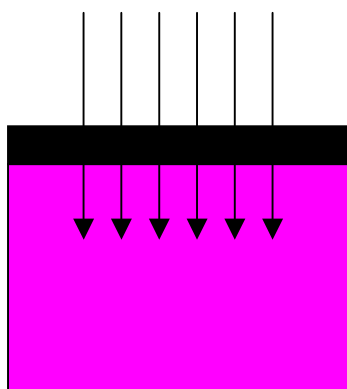
De interelektroderuimte wordt voorzien van pellets van een hoog-diëlektrisch materiaal (keramische materialen als BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> of kwarts). De duur van de micro-ontladingen is gelimiteerd door de oppervlakteladingen verzameld op de diëlektrische oppervlakken. Wanneer bijvoorbeeld een externe wisselstroomspanning wordt aangelegd over de elektroden in radiale richting, worden de bolletjes gepolariseerd. Op die manier wordt een intens elektrisch veld gevormd rond elk contactpunt van de balletjes. Dit resulteert in partiële

ontladingen. Ook hier is de drukval één van de belangrijkste nadelen. Opschaling is evenwel mogelijk door meerdere reactoren parallel te schakelen (Lin & Bai, 2001).

Dit reactortype wordt veel gebruikt voor de verwijdering van VOS (Amirov *et al.*, 2000) en is ondermeer olfactometrisch getest op de verwijdering van geurcomponenten (organische zuren, alcoholen, amines, mercaptaan, indol en skatol) naast NH<sub>3</sub> in varkensstallen (Zhang *et al.*, 1996).

### 1.3.1.5 Elektronenbundel plasma (EBD Electron Beam Discharge)

Een andere manier om een NTP te genereren is hoog energetische elektronenbundels produceren buiten de reactor en deze in de reactor te stralen door een dun Ti-venster (Figuur 1.7). Gedurende de penetratie in de gasstroom zal de elektronenbundel energie verliezen door ioniserende botsingen, wat resulteert in de vorming van secundaire elektronen met een hoge gemiddelde energie van 10-20 eV (Tabel 1.4).



Figuur 1.7 Dwarsdoorsnede van de EBR

Tabel 1.4 Karakteristieke parameters van de EBD (berekend a.d.h.v. gegevens van Koch *et al.* (1995) en Vitale *et al.* (1997a))

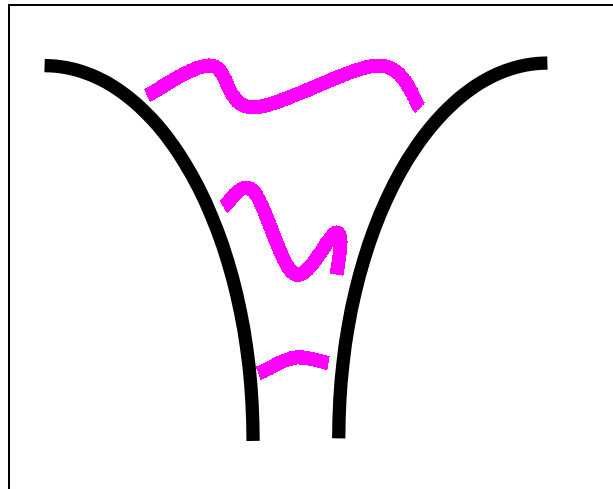
Parameter	Grootteorde
Druk	1 bar
Elektrisch veld	$\leq 2 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$
Gereduceerd veld	0,1-10 Td
Elektronenenergie	10-20 eV
Elektronendichtheid	$10^8$ - $10^{11} \text{ cm}^{-3}$
Ionisatiegraad	$10^{-10}$ - $10^{-7}$

Deze secundaire elektronen zorgen dan op hun beurt voor vorming van radicalen en ionen. Het plasma zal anders reageren dan conventionele ontloadingen (Penetrante *et al.*, 1997): de vorming van elektron-ion-paren is veel efficiënter. Merk op dat de energie van de ingestraalde elektronen typisch 100-300 keV bedraagt in tegenstelling tot de plasma-elektronen (Koch *et al.*, 1995). De grootste tegenwerkingen zijn dan ook de elektronenversneller, het energieverbruik en de kostprijs (Hadidi *et al.*, 1999) maar vooral het ontbreken van een maatschappelijk draagvlak om te werken met radioactieve elektronen ( $\beta$ -straling).

Kim *et al.* (2003a) onderzochten dit reactorconcept voor de afbraak van difenylether.

### 1.3.1.6 Glijdende boog ontleding (GAD Gliding Arc Discharge)

De Glijdende Boog Ontlading bestaat uit 2 of meer divergerende elektroden geplaatst in een snelle gasstroom (Figuur 1.8). Wanneer een voldoende grote gelijkstroom- of wisselstroomspanning wordt aangelegd, treedt doorslag op in het punt met de kleinste interelektrodeafstand. Het plasmafilament wordt dan weggedragen in de richting van de gasstroom ( $> 10 \text{ m.s}^{-1}$ ), terwijl het groter wordt en een reactief en relatief koud plasma genereert. Wanneer het plasmafilament een



Figuur 1.8 Dwarsdoorsnede van de GAR

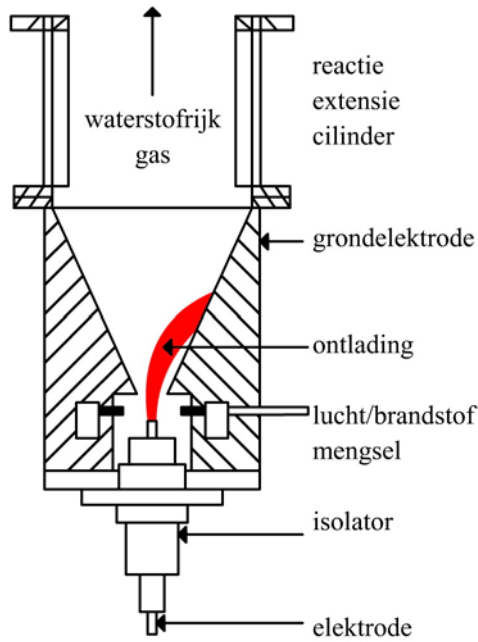
bepaalde lengte bereikt, zal het breken waardoor de stroom wordt onderbroken en het potentiaalverschil weer toeneemt tot een nieuwe doorslag optreedt. De gemiddelde spanning varieert van 0,5 tot 10 kV voor stromen van 0,1 tot 50 A. Initieel treedt thermodynamisch evenwicht op, nadien niet meer. De gastemperatuur zal terugvallen tot 2000-3000 K, terwijl de elektronentemperatuur (11 600 K of 1 eV) behouden blijft. Dit resulteert in een quasi periodiek plasma waarbij het te behandelen gas achtereenvolgens door verschillende ontladingsregio's gaat met verschillende plasmameters (gemiddelde elektronenenergie, gastemperatuur, dissociatiegraad, ...). Tot 45 % van de energie kan rechtstreeks geabsorbeerd worden in endothermische reacties.

Milieutechnische toepassingen zijn ondermeer: luchtreiniging, valorisatie van  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -mengels,  $\text{SO}_2$  reductie tot elementaire S en productie van syngas ( $\text{H}_2$  en  $\text{CO}$ ) uit aardgas (Czernichowski, 1994).

### 1.3.1.7 Niet-thermische plasmatron

Door Bromberg *et al.* (2000) werd recent een niet-thermische, plasmabekrachtigde brandstofomzetter (plasmatron) ontwikkeld, waardoor de levensduur van de elektroden aanzienlijk werd verhoogd en het verbruik verlaagd in vergelijking met conventionele thermische plasmatrons (Figuur 1.9, Tabel 1.5).



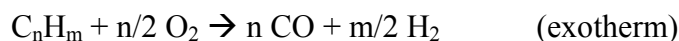


Tabel 1.5 Werkingsparameters van de PLASMATRON, naar Bromberg *et al.* (2000)

Parameter	Grootteorde
Vermogen	50-300 W
Stroomsterkte	15-120 mA
H <sub>2</sub> -productiesnelheid	30-50 L.min <sup>-1</sup>
Hoogte	25 cm
Volume	2 L
Gewicht	3 kg

Figuur 1.9 Schematische voorstelling van de PLASMATRON (Bromberg *et al.*, 2000)

Lucht en brandstof worden continu geïnjecteerd in een plasmaregio gevormd door een ontleding tussen 2 elektroden uit koper of staal. Het apparaat werkt bij atmosferedruk met lucht als het plasmavormend gas. De plasmabron wordt gevolgd door een reactievoortzettingcilinder en eventueel een warmtewisselaar om de inkomende lucht/brandstof te verwarmen. Typische vermogensomzettingen zijn van de grootteorde 60-85 % (verhouding verbrandingswaarde productgas op verbrandingswaarde brandstof). Deze technologie kan aangewend worden bij de omvorming van aardgas, benzine, diesel en moeilijk te hervormen biobrandstoffen tot een waterstofrijk reformaat (syngas). Het plasma vergemakkelijkt de partiële oxidatie van KWS (koolwaterstoffen) met verwaarloosbare roetproductie:



Ook werd het effect van water nagegaan, volgens de watershift reactie:



Merk op dat deze laatste reactie zich minder leent voor mobiele toepassingen omwille van de waterbehoefte.

Tevens worden een aantal problemen geassocieerd met katalytische reformatie verholpen: responstijdlimitaties, gevoeligheid aan brandstofsamenstelling, vergiftiging, roetvorming en het nauw temperatuurbereik.

Op die manier kunnen plasmatrons instaan voor de productie van waterstof voor zowel brandstofvoorbehandeling als uitlaatgasnabehandeling, alsook bij voertuigen aangedreven door brandstofcellen of bij gedecentraliseerde stroomproductie via brandstofcellen.

Merk tot slot nog op dat er wat betreft reactordesign nog een groot aantal overgangsvormen en combinaties mogelijk zijn (Kohno *et al.*, 1998; Schütze *et al.*, 1998; Yan *et al.*, 1998; Gal *et al.*, 1999; Rozoy *et al.*, 1999; Conrads & Schmidt, 2000; Machala *et al.*, 2000; Chang, 2003; Lee & Chang, 2003).

### 1.3.2 Overzicht

In Tabel 1.6 worden de belangrijkste niet-thermische plasmareactoren geëvalueerd naar vermogen, energie-input, elektrische efficiëntie, drukval en behandelbaar gasdebiet.

**Tabel 1.6 Karakterisatie van NTP-technieken volgens Urashima & Chang (2000)**

Plasmatype	Spanning (V)	Stroomsterkte (A)	Frequentie (DC/AC: Hz)	Efficiëntie (%)	Drukval	Debiet (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
EBD	10 <sup>5</sup> -2.10 <sup>8</sup>	10 <sup>-3</sup> -10	DC-100	80-95	Klein	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>
DBD	5.10 <sup>3</sup> -2.10 <sup>4</sup>	10 <sup>-3</sup> -10	10-10 <sup>5</sup>	30-80	Groot	10 <sup>-2</sup> -1
PCD	3.10 <sup>4</sup> -2.10 <sup>5</sup>	10 <sup>-2</sup> -1	10-1000	20-70	Middelmatig	1-10 <sup>2</sup>
FSCD	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	DC	90-95	Middelmatig	1-10 <sup>2</sup>
RFD	100-500	10 <sup>-3</sup> -1	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	50-70	Klein	10 <sup>-2</sup> -10
MWD	100-500	10 <sup>-3</sup> -1	>10 <sup>9</sup>	30-60	Klein	10 <sup>-2</sup> -1

Futamura *et al.* (2002a) geven als eersten een kwantitatieve vergelijking van het stroomgebruik voor 4 reactortypes op pilotschaal (PCR, DBR, PBR en SDR), respectievelijk 4-16 Wh.Nm<sup>-3</sup>, 10-500 Wh.Nm<sup>-3</sup>, 10-30 Wh.Nm<sup>-3</sup> en 10-60 Wh.Nm<sup>-3</sup>. Vercammen (1996) vergeleek de plasmatechnologie met conventionele afvalluchtbehandelingsmethoden, doch de gegevens zijn sterk verouderd voor een technologie in volle ontwikkeling.

## 1.4 (MILIEUTECHNISCHE) PLASMATOEPASSINGEN

Gasontladingen kennen reeds vele industriële toepassingen (Conrads & Schmidt, 2000) waarvan waarschijnlijk de ozonproductie en elektrostatische precipitatie de bekendste en meest gebruikte zijn (Kogelschatz, 2000; Mizuno, 2000; Chang, 2003). Daarnaast worden ontloadingen ook gebruikt in fluorescentielampen, televisieschermen, booglasmachines, IC-productiemateriaal, boogovens, circuitonderbrekers, kopieermachines, laser(printers), ... .

Hieronder worden enkele toepassingen weergegeven van het gebruik van plasmatechnologieën, meer specifiek als milieutoepassingen (Hammer, 1999). Deze lijst is uiteraard niet limitatief.

### 1.4.1 Afvalluchtbehandeling

De steeds strenger wordende emissienormen hebben het onderzoek naar efficiëntere verwijdering van NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, PM (particulair materiaal) en VOS in afvalgasen gemotiveerd. De meest recente technische voorzieningen laten echter niet toe om de emissiegrenswaarden voor 2010 te halen zonder excessieve kosten of grondstoffenverbruik. Plasmatechnologie werd voorgesteld als alternatief. NTP-technologieën gebruikt voor de controle van pollutanten in een gasstroom, hebben een gereduceerde veldsterkte in de buurt van 50-200 Td, wat overeenkomt met een gemiddelde elektronenenergie van 1-5 eV.

#### 1.4.1.1 DeNO<sub>x</sub>, DeSO<sub>x</sub> en DeCO<sub>x</sub>

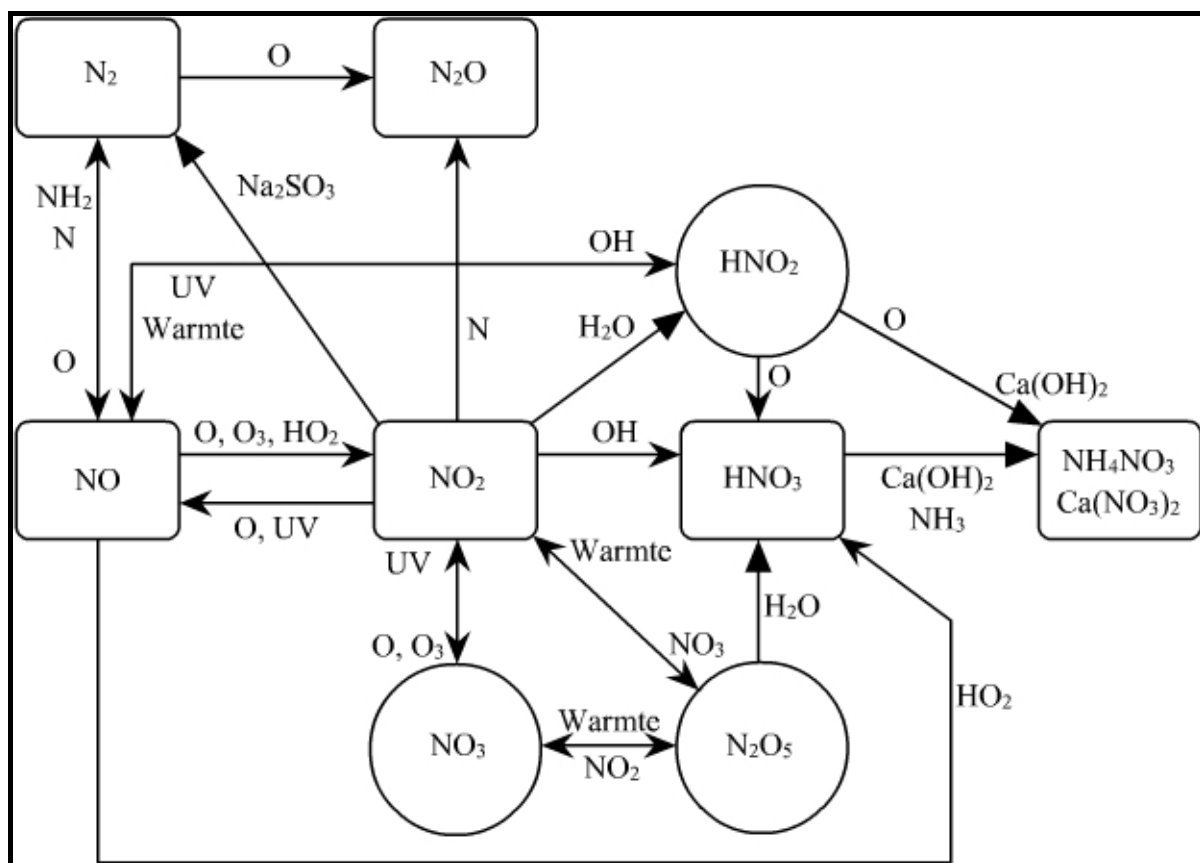
NO<sub>x</sub>- en SO<sub>x</sub>-emissies dragen bij tot de vorming van zure regen en fotochemische smog (door vorming van ozon), CO is toxisch en CO<sub>2</sub> is een broeikasgas. NO<sub>x</sub>-bronnen zijn voornamelijk verbranding van fossiele brandstoffen en benzine- en dieselwagens. Momenteel wordt getracht de NO<sub>x</sub>-emissies onder controle te houden door de temperatuur, verblijftijd en stoichiometrie van de verbranding te controleren en door middel van SCR (Selective Catalytic Reduction). Zwaveloxiden (SO<sub>x</sub>) worden verwijderd in natte scrubbers. Voor CO<sub>2</sub>-emissies bestaat (nog) geen adequate techniek.

#### DeNO<sub>x</sub>

DeNO<sub>x</sub> werd bestudeerd met en zonder additieproducten (NH<sub>3</sub> en KWS) (Mizuno *et al.*, 1995a; Mc Larnon & Mathur, 2000), in droge, halfnatte en natte reactoren (Mizuno *et al.*, 1995b) en met katalysatoren (Shimizu & Oda, 1999). Dit reactorconcept werd recent

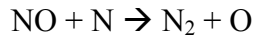
geoptimaliseerd door vernevelen van fijne waterdruppeltjes in de plasmareactor om in te spelen op het dynamisch evenwicht tussen NO en hogere NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, ...) (Ohneda *et al.*, 2002).

Speciale aandacht wordt besteed aan de verwijdering van NO<sub>x</sub>-emissies van dieselmotoren (Rajanikanth & Rout, 2001; Pospíšil *et al.*, 2001; Hammer, 2002; Chae, 2003). Om de conversie van NO<sub>x</sub> tot N<sub>2</sub> te bekomen in een overwegend oxidatief milieu zal het plasma (DBD, PCD, PBD) vaak gekoppeld worden met een selectieve katalytische reductie (SCR) (Kim *et al.*, 2001). Hierbij reageert NO<sub>2</sub> met een gepast reducerend agens (ammonia, ureum of koolwaterstoffen (KWS)) d.m.v. heterogene katalyse (zeolieten X-ZSM-5, X = Na, Ce, Cu, H) of metaaloxides ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>). Francke *et al.* (2000) toonden een synergetisch effect aan. Een veralgemeend processchema wordt weergegeven in Figuur 1.10.



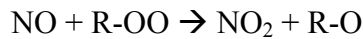
**Figuur 1.10** Typische mechanismen bij DeNO<sub>x</sub> (□: stabiele species, ○: metastabiele species, volle pijlen: heterogene padwegen, halfvolle pijlen: homogene padwegen) naar Kim *et al.* (2002)

Als oxidator wordt voornamelijk ozon genoemd (Fuji & Rea, 2000), naast O en OH (Sun *et al.*, 1996). Nochtans kan ook reductie optreden (Sun *et al.*, 1996, Yan *et al.*, 1999a):



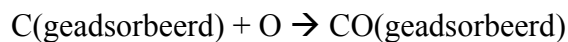
Rechtstreekse reductie van NO tot N<sub>2</sub> treedt niet op als de zuurstofaanwezigheid in het plasma groter is dan 3,6 % (Yan *et al.*, 1999a), hetgeen in typische dieseluitlaatgassen (10–15 %) wordt overschreden (Shimizu & Oda, 1999).

Naast NH<sub>3</sub>-injectie wordt ook dikwijls gebruik gemaakt van KWS die de oxidatie promoten door de vorming van peroxyradicalen (Mizuno *et al.*, 1995a; Niessen *et al.*, 1998; Oda *et al.*, 1998):



Ammonia heeft als voordeel dat het niet in overmaat vereist is. KWS hebben als voordeel dat de brandstof kan aangewend worden als reducerend agens, maar dit is meteen ook een nadeel daar de KWS-vereiste voor 50 % NO<sub>x</sub>-reductie overeenkomt met een toename van de brandstofconsumptie met 4 % (KWS/NO<sub>x</sub>-verhouding van ongeveer 6). Er worden echter geen ongewenste bijproducten gevormd (afgezien van CO<sub>2</sub>).

Een voordeel van plasma ondersteunde selectieve katalytische reductie (PSCR) is de mogelijkheid NO te verwijderen bij temperaturen beneden 200 °C (Shimizu & Oda, 1999), wat gebruik bij de koude start mogelijk maakt. Daarnaast komt nog de tolerantie voor het S-gehalte van de brandstof (SO<sub>2</sub> wordt niet geoxideerd tot SO<sub>3</sub>) en tegelijkertijd kan het fijn stof (PM) voor meer dan 90 % gevangen worden. Nochtans kunnen hoge roetconcentraties de NO-oxidatie vertragen door competitie voor O-radicalen (Hammer, 2002):



Wanneer de reactor van water wordt voorzien, wordt melding gemaakt van 50 % effectieve omzetting tot N<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> en 50 % opname in water als NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Mizuno *et al.*, 1995b).

Een alternatief bestaat erin de NO<sub>x</sub> selectief te absorberen en nadien te reduceren in een NTP met bijvoorbeeld N<sub>2</sub> als draaggas (Gal *et al.*, 1999).

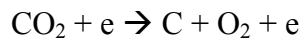
### DeSO<sub>x</sub>

Simultane verwijdering van NO<sub>x</sub> en SO<sub>x</sub> werd reeds gerealiseerd (Akishev *et al.*, 1993; Sun *et al.*, 1996; Van Veldhuizen, 2000; Chen & Mathur, 2002; Chang *et al.*, 2003). Ook hier komt het voornamelijk neer op een verdere oxidatie: SO → SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reactievoorstellen werden onder andere beschreven door Lowke & Morrow (1995) en Sun *et al.* (1996). Er bestaat een synergetisch effect tussen SO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub>: NO-conversie wordt sterk

verbeterd door toevoeging van NH<sub>3</sub> of SO<sub>2</sub>. Injectie van NH<sub>3</sub> moet evenwel verder in de reactor gebeuren om SO<sub>2</sub> de mogelijkheid te laten eerst met NO te reageren en nadien met NH<sub>3</sub> (VanVeldhuizen, 2000). Bityurin *et al.* (2000) beschrijven DeNO<sub>x</sub>- en DeSO<sub>x</sub>-processen door middel van 960 reacties en 80 species.

### **DeCO<sub>x</sub>**

Ook CO<sub>2</sub>-decompositie via niet-thermische plasmatechnologie werd nagegaan (Jogan *et al.*, 1993). Het principe is als volgt (met een verhouding 50-50 % voor beide reacties):



Doch dit gebeurt vooral in thermische omstandigheden (Wang *et al.*, 1999) en wordt niet verder behandeld in deze scriptie.

### **1.4.1.2 DeVOS**

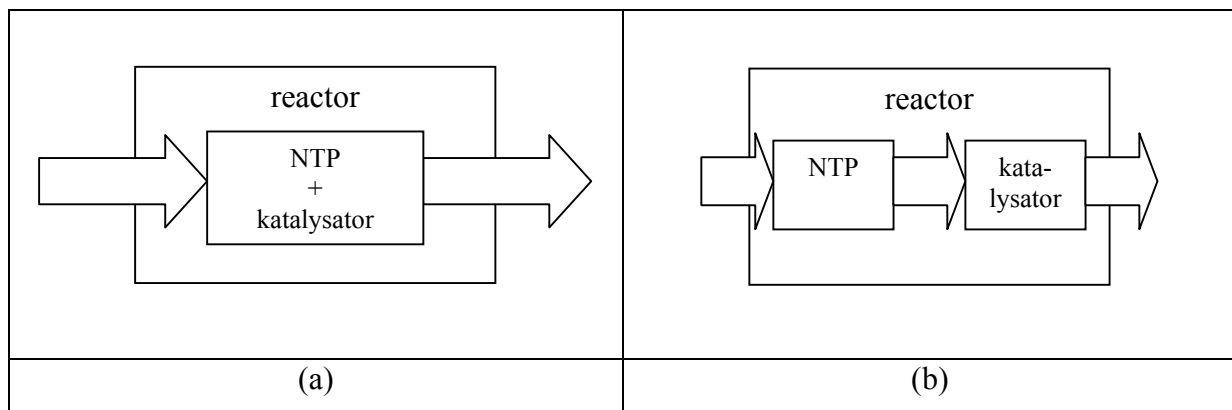
Plasmatechnieken worden vooral (economisch) interessant beschouwd voor het behandelen van lage pollutieconcentraties (typisch beneden 1000 ppm) (Vercammen, 1996). Andere voordelen, naast hoge efficiëntie bij lage concentraties, zijn de mogelijkheid om te werken bij omgevingstemperatuur en druk, geen gevoeligheid voor toxische stoffen, geen regeneratie vereist, een zeer kleine drukval, een laag gewicht en compacte modulaire systemen. Plasmatechnologie voor afvalluchtbehandeling maakt onderdeel uit van de AOP's (Advanced Oxidation Processes), naast bijvoorbeeld het peroxonproces (Dewulf *et al.*, 2001) en heterogene fotokatalyse (Amama *et al.*, 2002). De reactortypes beschreven in een vorige paragraaf kunnen als dusdanig worden aangewend voor VOS-destructie ter vervanging van de klassieke technieken (thermische incineratie (recuperatief of regeneratief), katalytische oxidatie, biologische behandeling, adsorptie, absorptie, condensatie, membraanscheidingstechnieken, ...) (Vercammen, 1996). Hoewel hierover veel literatuur verschenen is, is het haast onmogelijk om de verschillende ontladingstypes met elkaar te vergelijken teneinde de best beschikbare techniek te evalueren. Een overzicht van enkele recente resultaten wordt gegeven in Tabel 1.7. De resultaten moeten echter nog steeds met de nodige omzichtigheid behandeld worden vermits er steeds een verschil is in reactieomstandigheden en vermits er dikwijls geen onderscheid wordt gemaakt tussen decompositie en complete destructie (Jidenko *et al.*, 2002).

**Tabel 1.7** Overzicht van de afbraak van VOS in verschillende reactortypes en onder verschillende reactieomstandigheden (C: instroomconcentratie,  $\eta$ : verwijderingsefficiëntie en E: energiedichtheid)

Molecule	C (ppm)	$\eta$ (%)	E (J.L <sup>-1</sup> )	Ontlading	Referentie
Formaldehyd	100	97	600	DBD	Chang & Lee, 1995
Methanol	400	50	60 – 120 60 – 230	PCD DBD	Hsiao <i>et al.</i> , 1995
Aceton	400	> 90	1613	SD	Oda <i>et al.</i> , 1995
Aceton	800		285 – 3543		
Benzeen	150	63	138 – 671	PCD	Penetrante <i>et al.</i> , 1996
Dichloormethaan	160		46 – 1488		
Methanol	100 – 400		75 – 195		
Tetrachloormethaan	50 – 610	63	310 – 1010	PBD	Tonkyn <i>et al.</i> , 1996
Tetrachloormethaan			13		
Trichloorethaan			124		
Dichloorethaan	1000	63	95	EBD	Vitale <i>et al.</i> , 1997a
Dichlooretheen			7		
Monochloorethaan			116		
Monochlooretheen			19		
Tolueen	125 – 450		99		
Styreen	30 – 190		11		
1,1,1-trichloorethaan	80 – 1000	63	135	PCD	Smulders <i>et al.</i> , 1998
Pentaaan	80 – 1000		185		
Ethyleen	150 – 2500		41		
Styreen	407 – 2441	63	54 – 461	DBD	Anderson <i>et al.</i> , 1999
Vinylchloride	100	90	180	PCD	Kirkpatrick <i>et al.</i> , 2002
Ethylacetaat	5 – 126		47 – 313		
Tolueen	10 – 195	63	44 – 403	DBD	Rudolph <i>et al.</i> , 2002
Aceton	15 – 146		158 – 267		
Vinylchloride	49 – 495		40 – 148		
Perchlooretheen	500 – 1500	63	1500	DBD	Agnihotri <i>et al.</i> , 2003
Tetrachloormethaan			2500		

Aceton	5 – 1000	288		
Dimethylsulfide	5 – 1000	98	180	PCD Sobacchi <i>et al.</i> , 2003
$\alpha$ -pineen	150 – 800	90		

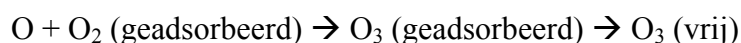
Recent wordt ook veel onderzoek verricht naar hybride systemen, waarbij een plasma ofwel intern (aan of tussen elektroden) ofwel extern (in serie) wordt voorzien van een adsorbens en/of een katalysator (Francke *et al.*, 2000; Malik & Jiang, 2000; Sekiguchi, 2001; Oda *et al.*, 2001; Ogata *et al.*, 2001; Futamura *et al.*, 2002b; Demidiouk *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003b). Beide types worden schematisch voorgesteld in Figuur 1.11. Het effect van gecombineerde behandeling blijkt hoger te zijn dan de som van de individuele stappen.



**Figuur 1.11** Schematische voorstelling van (a) een single-stage IPCR (in-plasma catalysis reactor) en (b) een two-stage PPCR (post-plasma catalysis reactor)

De verbeterde performantie met **adsorptie** wordt verklaard door 2 mechanismen. Primo, er wordt een verhoogde verblijftijd van VOS bekomen door een preferentiële adsorptie en desorptie na destructie. Secundo, door gebruik te maken van een hydrofiel materiaal kunnen hydroxylgroepen via een NTP worden omgezet tot OH-radicalen in het plasma (Song *et al.*, 2002).

Het synergetisch effect bij gebruik van **katalysatoren** wordt enerzijds verklaard door de katalytische oxidatie met ozon geproduceerd in de ontlading en ozonproductie aan de katalysator (die zich als derde deeltje gedraagt):



Anderzijds speelt de vorming van nieuwe katalytisch actieve zones door energie-impact vanuit de ontlading een belangrijke rol (Holzer *et al.*, 2002).



## 1.4.2 Afvalwaterbehandeling

Ozonisatieprocessen krijgen steeds meer de bovenhand over conventionele chlorinatieprocessen. Hierbij is immers geen gebruik van toxische chemicaliën nodig en de bijproducten van ozonvorming zijn onschadelijk voor het milieu. Daarbij komt nog dat ozon een veel sterker en sneller oxidans is dat zorgt voor de vernietiging van organische contaminanten, kleur- en geurcomponenten en micro-organismen (MO), cysten en sporen. De kost daarentegen is echter hoger. Malik *et al.* (2001) stellen daarom in situ onderwaterplasma's voor waarbij de elektrische ontlading plaatsgrijpt onder het wateroppervlak om op die manier ook gebruik te kunnen maken van de kortlevende actieve species (OH, H, O, O<sub>3</sub>, ...). Meer nog: de intense elektrische velden zullen tevens lethaal zijn voor verschillende MO. Voorts wordt ook UV-straling en superkritisch water geproduceerd en ontstaan schokgolven, die helpen bij de afbraak van contaminanten. Verschillende reactorontwerpen werden reeds ontwikkeld, veelal in de pin-plaat- of draad-cylinder-configuratie en gevoed door een gepulste gelijkspanning. Glimontladingen werden gestabiliseerd hetzij met het wateroppervlak als één van de elektroden (Sharma *et al.*, 2000), hetzij met een ondergedompelde elektrode (Fujii & Rea, 2000), hetzij onder water (Sun *et al.*, 2000).

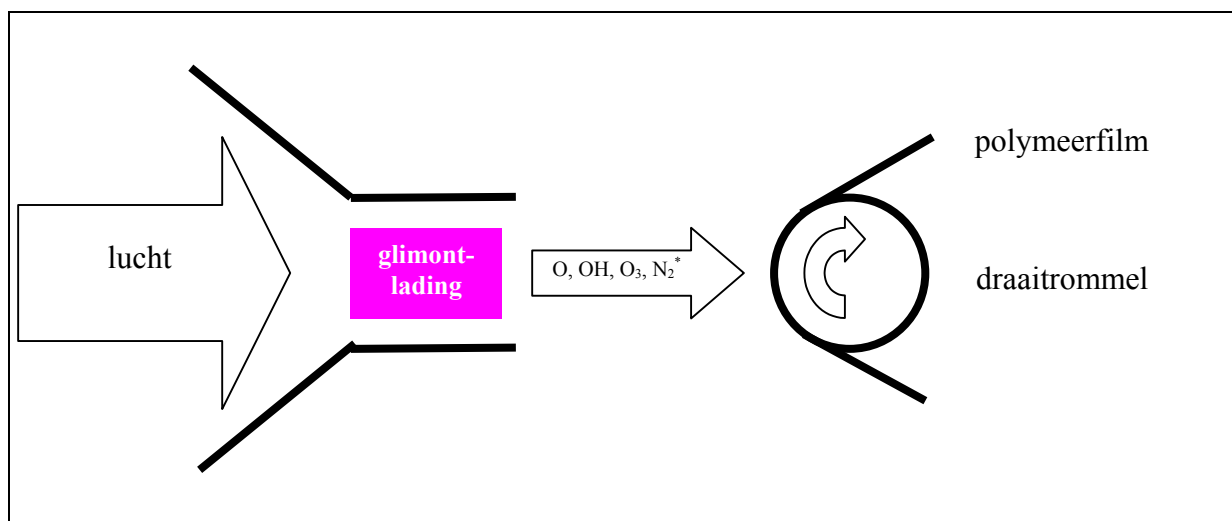
Twee theorieën werden gepostuleerd om het fenomeen te verklaren:

1. de **elektronische theorie**: de vrije elektronen versnellen onder het aangelegde elektrische veld en kunnen botsen met de omgevende moleculen. Hierbij worden deze laatste geïoniseerd, waardoor meer vrije elektronen worden geproduceerd (elektronenlawine) hetgeen leidt tot doorslag in water.
2. de **thermische theorie** (bellentheorie): de stroom in de regio van het sterke veld veroorzaakt opwarming en verdamping van de vloeistof waardoor bellen gevormd worden. Gasdoorslag treedt op in de belletjes en geeft aanleiding tot verdere opwarming en groei van de bellen tot de volledige interelektrodeafstand wordt overbrugd.

Ondergedompelde gepulste coronaontladingen bezitten verder de mogelijkheid om grote gasbellen te verkleinen. Dit gebeurt doordat het elektrisch veld overgaat vanuit water ( $\epsilon = 80$ ) naar lucht ( $\epsilon = 1$ ), zodat het water een elektrische kracht uitoefent op de lucht en zo de bellen breekt. Een andere verklaring kan gevonden worden in de Coulombkrachten werkend op de geladen bel-vloeistof-interfase. Dit heeft zijn voordeel bij aërobe behandeling.

### 1.4.3 Materiaalbehandeling

Recent werd ook een nieuwe techniek voorgesteld voor de oppervlaktebehandeling van polymeerfilms bij atmosferedruk, weergegeven in Figuur 1.12. (Kröpke *et al.*, 2001). Een gelijkstroom glimontlading tussen 2 elektroden in een kanaal met een hoge gasstroom voert ladingsdragers van de plasmazone naar het polymeerooppvlak. Deze techniek heeft als voordelen dat een hogere concentratie aan chemisch actieve deeltjes wordt gegenereerd (hoofdzakelijk O, OH, O<sub>3</sub> en N<sub>2</sub><sup>\*</sup>) en een bijna homogene plasmazone bij 30 W.cm<sup>-3</sup>. Karakteristieke parameters van de opstelling zijn: een gasstroom (lucht) tot 175 m.s<sup>-1</sup>, temperaturen van 25 °C tot 75 °C en, in het geval van dynamische behandeling, een polymeerdraaisnelheid van 22 m.min<sup>-1</sup>. Het polymeer bevindt zich 10 tot 25 mm na de ontladingszone waarin tot 30 kV tussen de elektroden kan worden aangelegd. Op die manier kan het materiaal unieke eigenschappen verkrijgen die niet bereikt kunnen worden met klassieke chemische methoden. De meeste polymeerooppvlakken zijn inert en waterafstotend en hebben een lage oppervlakte-energie. Oppervlaktebehandeling kan worden toegepast om functionele groepen aan het polymeerooppvlak te incorporeren, zonder de bulk te wijzigen. Dit kan leiden tot een betere bevochtigingsgraad, verlijmbaarheid, bedrukbaarheid en kleuropname. Voordelen zijn de snelheid en overbodigheid van chemicaliën. Toepassing in de voedingsindustrie is ook mogelijk: er wordt gebruik gemaakt van gelamineerde kunststoffolies waarbij een goede hechting vereist is tussen de verschillende lagen. Hierbij worden hechtingsmiddelen (met een groot gehalte aan VOS) gereduceerd. Bijkomende troef is de mogelijkheid tot recyclage van het procesgas (Bogaerts *et al.*, 2002).



**Figuur 1.12** Gelijkstroomglimontlading bij atmosferedruk voor de behandeling van polymeerooppvlakken, ontwikkeld door Kröpke *et al.* (2001)

### 1.4.4 Sterilisatie

Ruthberg (2002) maakt ook melding van gepulste ontladingen voor de behandeling van bacteriologisch verontreinigde vloeistoffen. De afdoding van *Esherichia coli* en *Bacillus cereus* werd nagegaan. Volgende relatie werd bekomen:

$$N = N_0 \cdot \exp(-kW)$$

Waarin  $N_0$  de initiële concentratie voorstelt,  $k$  de afdodingsconstante en  $W$  de gemiddelde energie-input. Hieruit werd de grootteorde afgeleid voor volledige sterilisatie van water, circa  $3 \text{ J.mL}^{-1}$ , wat overeenkomt met de energiebehoefte bij decontaminatie door bestraling ( $1-3 \text{ J.mL}^{-1}$ ).

Gadri *et al.* (2000) gebruikten een radiofrequente uniforme glimontlading voor sterilisatie en decontaminatie. Reductie van bacteriën, virussen, fungi en hun sporen met een factor  $10^6$  werd bewerkstelligd in een paar seconden tot een aantal minuten. Een mogelijke toepassing van deze techniek is de bestrijding van het 'sick building syndrome' door middel van oppervlakteontladingen op de filter. De in situ reproducerende micro-organismen, gevangen op de filter in een airco-systeem, worden vernietigd zodat ze niet met de luchtstroom meegevoerd worden.

### 1.4.5 Afvalbehandeling

Van Oost *et al.* (2002) stellen het concept voor van een totaalinstallatie voor de behandeling van 2 grote groepen feedstocks. Ten eerste, afval uit de landbouw, industrie en verbruikersactiviteiten (onder andere afvalwaterzuiveringsslib) en ten tweede, fossiele brandstoffen die van onvoldoende kwaliteit zijn om te verbranden op de conventionele manier (zoals turf, bruinkool met een hoog zwavelgehalte, bitumineuze kool, ...). Het concept bestaat uit een vergassing en een verglazing door middel van een TP. De organische stoffen zouden worden vervluchtigd tot syngas en nabehandeld in een NTP, terwijl de anorganische mineralen zouden worden gesmolten en omgezet in een zwart glas dat kan hergebruikt worden in bouwmaterialen. Materiaalbalansen toonden aan dat 32 % van de input kan worden geconverteerd tot het aggregaat.

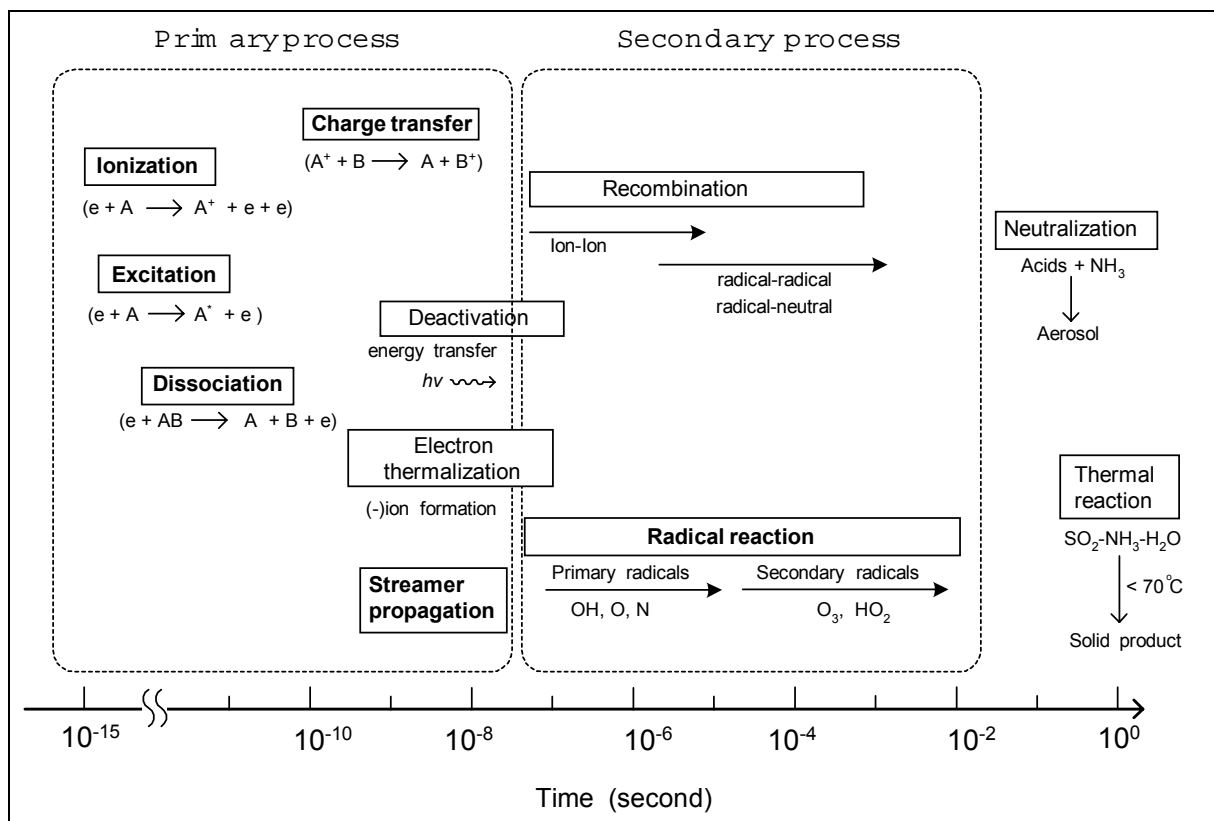
Ruthberg (2002) toonde de economische en ecologische haalbaarheid van gelijkaardige technieken aan.

## 1.5 PLASMACHEMIE

Veel onderzoek gebeurt naar de chemische reacties die optreden in een plasma. Vaak wordt via intensieve modellering getracht een inzicht te verkrijgen in de plasmaprocessen (Bityurin *et al.*, 2000). Hieronder volgt een systematische behandeling van het onderwerp.

### 1.5.1 Algemeen

Het NTP-proces bestaat uit verschillende elementaire processen zoals ionisatie, excitatie, dissociatie, ladingstransfer, aanhechting, recombinatie (radicaal-radicaal, electron-ion, ion-ion), radicaal-neutraal reacties, enzovoort (Eliasson & Kogelschatz, 1991b). Deze kunnen ingedeeld worden in primaire en secundaire processen, gebaseerd op de tijdschaal van de streamerpropagatie. Dit wordt schematisch weergegeven in Figuur 1.13 (Kim *et al.*, 2002).



Figuur 1.13 Tijdschaal van de elementaire processen in een niet-thermisch plasma (Kim *et al.*, 2002)

De primaire processen omvatten ionisatie, excitatie, dissociatie en ladingsoverdracht, met een typische tijdschaal van ca.  $10^{-8}$  s.

De belangrijkste species van de primaire processen zijn radicalen, positieve en negatieve ionen en geëxciteerde moleculen. De efficiëntie hangt sterk af van de energie-inbreng: (gepulste) gelijkstroom, wisselstroom, elektronenbundel, ... .

De secundaire processen hebben betrekking op reacties met de primaire reactieproducten. Sommige radicalaire species zoals  $O_3$  en  $HO_2$  worden ook gegenereerd door radicaal-neutraal-recombinatie. De secundaire processen zijn gewoonlijk vervolledigd binnen  $10^{-3}$  s.

Bij het behandelen van verdunde gasvormige pollutanten (ppmv: parts per million by volume) is het weinig waarschijnlijk dat onmiddellijke decompositie optreedt door botsingen met de energetische elektronen (Urashima & Chang, 2000). Het merendeel van de elektronenenergie wordt overgedragen op de dominante gasmoleculen ( $N_2$  en  $O_2$ ) door inelastische botsingen en leiden tot de vorming van radicalen. De destructie van de pollutant start dus pas nadat de radicalen werden gevormd. Bijgevolg is de totale efficiëntie  $\eta_t$  van een NTP-proces het product van de efficiënties van de primaire processen ( $\eta_p$ ) en de secundaire reacties ( $\eta_s$ ), of:

$$\eta_t = \eta_p \cdot \eta_s$$

Theoretische benaderingen van NTP-processen door fysische (Yamamoto, 1997), chemische (Evans *et al.*, 1993) en elektrochemische (Eichwald *et al.*, 1997; Bityurin *et al.*, 2000) modellen werden gebruikt om het verwijderingsmechanisme te ontcijferen alsook de effectiviteit van NTP te evalueren. Veelal wordt de verwijdering weergegeven als functie van de plasma-energie en niet in functie van de tijd, zoals in de conventionele chemie, vermits de plasmageïnduceerde processen heel snel gebeuren.

Veelgebruikte parameters hierbij zijn de energiekost EC (Energy Cost: eV per verwijderde molecule), de G-waarde (aantal verwijderde moleculen per 100 eV input) en de energieopbrengst EY (Energy Yield: aantal g verwijderd per kWh input):

- $EC = \frac{SIE}{\Delta C}$  (eV/molecule)
- $G = \frac{\Delta C}{SIE}$  (moleculen/100 eV)
- $EY = \frac{\Delta C \cdot m}{SIE}$  (g/kWh)

Hierbij is SIE de energiedichtheid,  $\Delta C$  de verwijderde hoeveelheid pollutant en m de moleculaire massa van de component. Meestal wordt ook teruggerekend naar normaalomstandigheden (0 °C, 101325 Pa, 0 %).

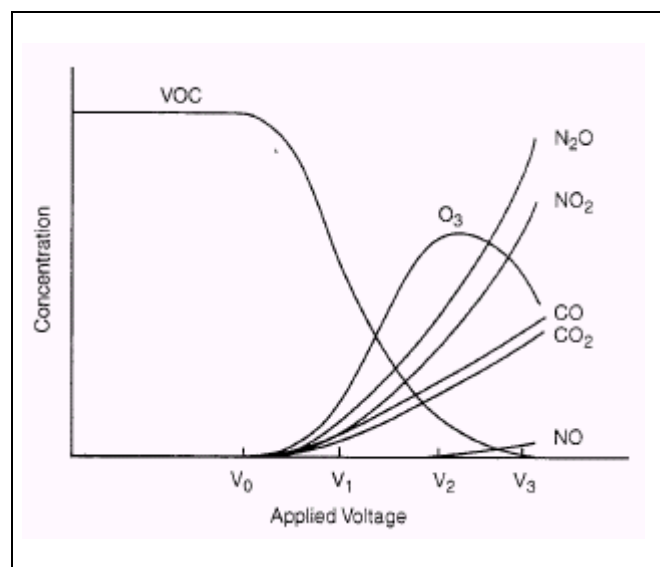
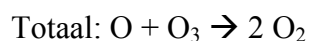
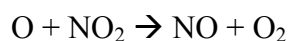
Kim *et al.* (2002) merkten echter op dat deze performantieparameters variëren met de specifieke energiedichtheid SIE (Specific Input Energy: energie-input per eenheid gasvolume ( $\text{kJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ )). Zo zullen de EY en de G-waarde dalen bij toename van SIE, terwijl EC zal toenemen. Hieruit zou kunnen besloten worden dat de performantie van het proces het best is bij de laagste SIE, terwijl de verwijderingsefficiënties hier laag zijn. Kim *et al.* (2002) stellen dan ook een nieuwe parameter voor, namelijk de energieconstante  $k_E$  ( $\text{Nm}^3\cdot\text{kJ}^{-1}$ ), die niet beïnvloed wordt door de SIE. De voorgestelde parameters leggen uiteraard het reactiemechanisme niet bloot maar geven wel nuttige informatie omtrent engineeringaspecten (opschalingscapaciteit).

## 1.5.2 VOS-afbraak

Een groot voordeel van NTP ligt onder andere in de mogelijkheid tot het simultaan afbreken van verschillende pollutanten (Ogata *et al.*, 2002a; Sobacchi *et al.*, 2003). Dikwijls is echter onvoldoende energie aanwezig om te voorzien in complete oxidatie van de VOS, wat vaak aanleiding geeft tot bijproducten. De bijproducten kunnen ingedeeld worden in organische en anorganische.

### 1.5.2.1 Anorganische bijproducten

De concentratie aan anorganische bijproducten ligt significant hoger dan de organische. Figuur 1.14 geeft een typisch verloop van de gevormde anorganische bijproducten als functie van de aangelegde spanning. Bij het opdrijven van de energiedichtheid wordt NO gevormd en treedt volgende reactie op, waardoor de  $\text{O}_3$ -concentratie daalt (Eliasson & Kogelschatz, 1991a):



**Figuur 1.14** Typische concentraties aan anorganische bijproducten bij VOS-decompositie (Yamamoto, 1997)

De vorming van CO (en organische bijproducten) leidt tot CO<sub>2</sub>-selectiviteiten kleiner dan 1. Typische literatuurwaarden bedragen 0,3 – 0,7 (Holzer *et al.*, 2002).

Yamamoto (1997) stelt een strategie voor om de ongewenste anorganische bijproducten te reduceren waarbij een onderscheid wordt gemaakt tussen zachte en harde plasma's. Deze worden respectievelijk gekarakteriseerd door een lage spanning met een lange verblijftijd en vice versa. Yamamoto (1997) stelt vast dat een zacht plasma significant minder anorganische bijproducten genereert in vergelijking met een hard plasma. Tegelijkertijd neemt de VOS-decompositie toe. Hierdoor wordt het mogelijk de NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> en O<sub>3</sub>-concentratie te reduceren en de VOS-destructie te verbeteren door het vermogen en de verblijftijd af te stellen.

Door Ogata *et al.* (1999a, 1999b, 1999c, 2000, 2001, 2002b) worden een aantal mechanismen voorgesteld om in te spelen op de anorganische bijproducten bij afbraak van benzeen in lucht in een PBR met BaTiO<sub>3</sub>-balletjes ( $\epsilon = 4000$ ,  $d = 2$  mm). Ogata *et al.* (1998) stelden hierbij eveneens vast dat ook de roosterzuurstof uit BaTiO<sub>3</sub> een belangrijke rol speelt bij de oxidatieprocessen, ondermeer bij de vorming van CO en N<sub>2</sub>O. Een overzicht van de resultaten wordt gegeven in Tabel 1.8.

**Tabel 1.8** Overzicht van de invloed van parametervariaties op de verwijderingsefficiëntie van benzeen en de vorming van anorganische bijproducten in een PBR

Aanpassing	$\eta_{\text{benzeen}}$	CO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	N <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>	Referentie (Ogata <i>et al.</i> )
BaTiO <sub>3</sub> : $\epsilon$ 870 $\rightarrow$ 15 000	↑	CO/CO <sub>2</sub> =	↑	↑	↓	1999a
Intern Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↑	CO/CO <sub>2</sub> ↓	↓	↓	↑*	1999b
Intern Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ag/Cu/Ni	↑	CO/CO <sub>2</sub> ↓	↓	↓	↑*	1999c
+ H <sub>2</sub> O-damp	↓	CO/CO <sub>2</sub> ↓	↑	↓	↓*	2000
Intern zeoliet	↑	CO/CO <sub>2</sub> ↑	↓	=	↑*	2001
AC: $\nu$ 50 $\rightarrow$ 1000 Hz	↓	CO <sub>x</sub> ↓ ( $\sim \eta$ )	=	=	geen	
Interelektrode glaslaag	↑	CO <sub>x</sub> ↓	↓	↓	↑	2002b
Glaslaag + AC: $\nu$ 50 $\rightarrow$ 1000 Hz	↓	CO <sub>x</sub> ↓	geen	↓	↓	

\* Zhang *et al.* (1996) rapporteerden dat O<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub> gegenereerd worden door competitieve reacties

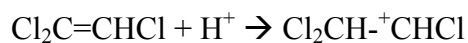
### 1.5.2.2 Organische bijproducten

De vorming van organische bijproducten hangt af van het type schadelijke luchtpolluent (HAP: Hazardous Air Pollutant), de reactor, de energie-input, het achtergrondgas, de verblijftijd en de vochtigheidsgraad. Weinig is echter geweten over de plasmachemie (Fridman & Rusanov, 1994). Verscheidene modellen werden reeds ontwikkeld om de plasmachemie te simuleren.

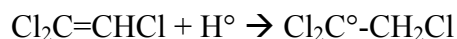
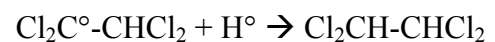
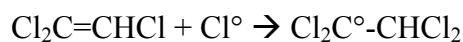
Bij de decompositie van TCE in lucht in een NTP werd over volgende bijproducten, naast CO<sub>2</sub> en HCl, gerapporteerd: COCl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O, ClO, CHOCl, Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> en CCl<sub>4</sub> (Evans *et al.*, 1993; Koch *et al.*, 1995; Oda *et al.*, 1996; Anderson *et al.*, 1999; Kirkpatrick *et al.*, 2002).

Futamura & Yamamoto (1997) onderzochten het afbraakmechanisme van TCE in een PBR en PCR door middel van GC-MS en stelden 2 reactiemechanismen voor.

Als het chloride wordt vrijgesteld i.p.v. het chloorradicaal, kan het reageren met kleine hoeveelheden water in de reactor en zo waterstofchloride vormen. In dit geval geeft protonadditie aan TCE, gevolgd door chloride additie enkel 1,1,2,2-tetrachloorethaan:



Er werd echter vastgesteld dat 20-25 % van het 1,1,1,2-isomeer van tetrachloorethaan wordt gevormd zelfs in aanwezigheid van 2 % water in de gasstroom, zodat het radicalair mechanisme als dominant wordt aanzien bij TCE-afbraak:



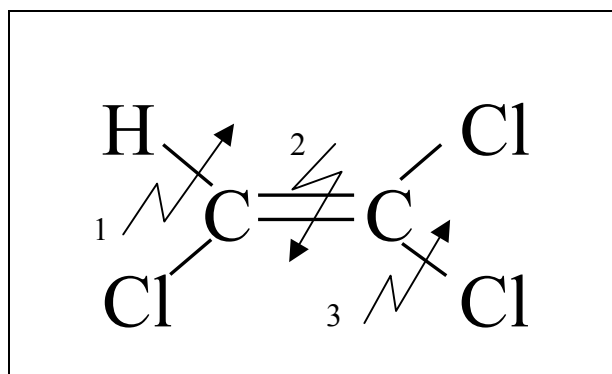
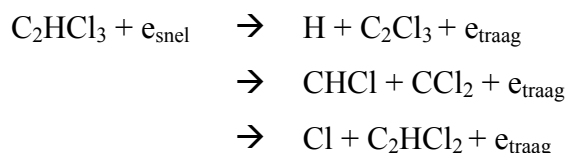
De meeste auteurs (Yamamoto *et al.*, 1992; Masuda *et al.*, 1995; Kohno *et al.*, 1998; Anderson *et al.*, 1999; Machala *et al.*, 2000; Spiess *et al.*, 2000; Cal & Schlupe, 2001) maken melding van de vorming van polymeren en organische bijproducten in de reactor, vermits in de reactor niet voldoende energie voorhanden is voor complete oxidatie. Het zou gaan om een complex mengsel van water, zuren, harsen en koolstof (Masuda *et al.*, 1995). Anderson *et al.* (1999) stelden bij de afbraak van styreen in een DBD vast dat bij lage temperatuur (100 °C)



het product een polymeervorm was, terwijl bij hoge temperatuur (300 °C) amorfe koolstof werd gevormd. Machala *et al.* (2000) meldden de vorming van een niet-toxisch amorf condensaat gebaseerd op aminozuren bij de afbraak van cyclohexanon.

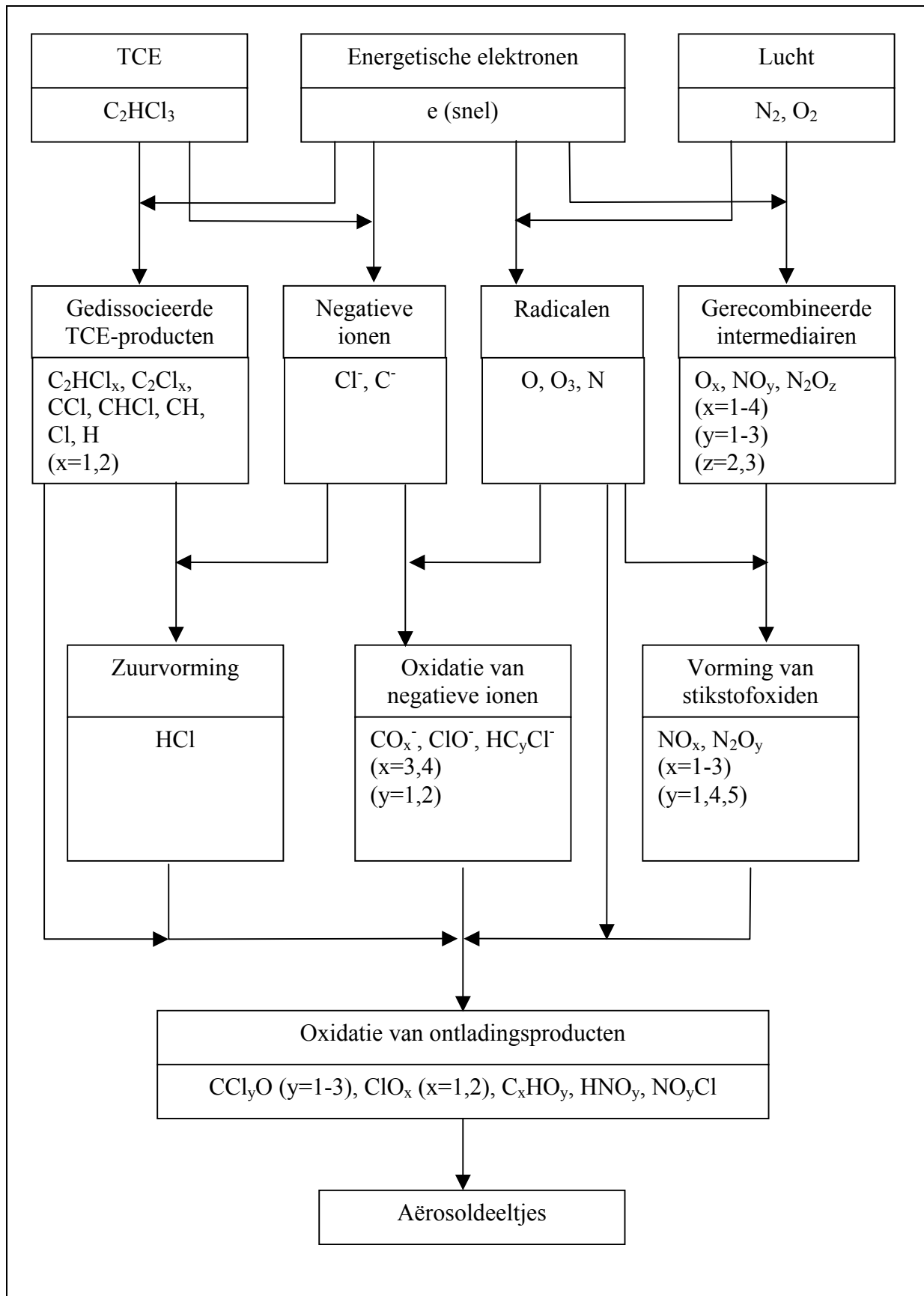
### 1.5.2.3 Afbraakmechanisme

In een coronaontlading worden drie mogelijke elektronimpactreacties op TCE vooropgesteld, voorgesteld in Figuur 1.15 (Urashima & Chang, 2000). Deze 3 reacties kunnen uitgeschreven worden als volgt:



**Figuur 1.15** Directe impact van elektronen bij TCE-destructie volgens Urashima & Chang (2000)

De te overwinnen bindingsenergieën bij deze reacties bedragen respectievelijk 4,3 eV (1), 6,3 eV (2) en 3,5 eV (3). De kans dat deze directe reacties daadwerkelijk optreden is quasi nihil aangezien de TCE-concentratie meestal zeer klein is (grootteorde ppm). De probabiliteit voor botsing met een draaggasmolecule is veel groter. Op die manier wordt de afbraak van TCE indirect bewerkstelligd via radicalisatie, ionisatie en excitatie. Futamura *et al.* (1997) stelden vast dat ethyleen makkelijker werd afgebroken dan ethaan en leidden hieruit af dat het decompositieproces gebeurt via de geëxciteerde toestanden. Ondanks het feit dat de dubbele binding veel sterker is dan de enkele binding, is de excitatie-energie voor ethyleen ( $\pi, \pi^*$ ) lager is dan deze voor ethaan ( $\sigma, \sigma^*$ ). Een gelijkaardig effect werd opgetekend voor TCE en TCA met een analoge verklaring. Vitale *et al.* (1997b) verklaren dit effect dan weer vanuit autokatalytische reacties. Een mogelijk afbraakmechanisme voor TCE in droge lucht wordt voorgesteld in Figuur 1.16 en is gebaseerd op 162 reacties (Urashima & Chang, 2000).

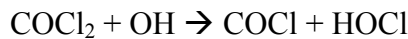
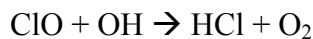
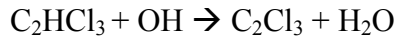


**Figuur 1.16** Mechanisme voor de afbraak van TCE in droge lucht in een coronaontlading, gebaseerd op 162 reacties, voorgesteld door Urashima & Chang (2000)

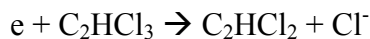
Hierbij moet worden opgemerkt dat de invloed van water in de luchtstroom niet werd ingecalculleerd. OH-radicalen kunnen gevormd worden via 3 mechanismen (Penetrante *et al.*, 1997):

- Elektronaanhechting:  $e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^- + \text{OH}$
- Directe dissociatie door elektronenimpact:  $e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow e + \text{H} + \text{OH}$
- Dissociatie door O:  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$

Deze OH-radicalen kunnen dan op hun beurt reageren met TCE volgens (Evans *et al.*, 1993):



Andere reactiemechanismen die wel rekening houden met positieve ionen, vochtgehalte en mogelijke feedbackmechanismen worden in de literatuur beschreven. Er worden echter vaak onenigheden teruggevonden omtrent de afbraakmechanismen (Vitale *et al.*, 1997a) ondermeer door de grote hoeveelheid aan species en de uitgebreide reactiemogelijkheden in het plasma (Donò *et al.*, 1997). Evans *et al.* (1993) beschrijven de destructie van TCE via DBD in een Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-mengsel a.d.h.v. 97 species en 385 reacties. Koch *et al.* (1995) stellen gelijkaardige modellen op voor TCE-afbraak in een EBR. Vitale *et al.* (1997a) beschrijven de TCE-decompositie in een EBR vereenvoudigd aan de hand van 40 reacties en 9 reactieve species, uitgaande van dissociatieve elektronaanhechting, als bij Koch *et al.* (1995):

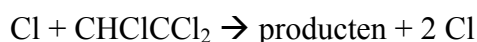
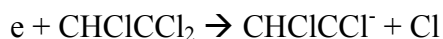


Kohn *et al.* (1998) daarentegen stellen dat TCE in een coronareactor dissocieert via directe elektronenimpact:



Dissociatieve elektronimpactreacties met O<sub>2</sub>-moleculen worden ook gebruikt om O-radicaalreacties in te leiden (Hsiao *et al.*, 1995), terwijl Evans *et al.* (1993) dan weer uitgaan van ladingstransfer en dissociatieve recombinitie om deze radicalen te vormen.

Rosocha & Korzekwa (2000) stellen vereenvoudigd dat dergelijke O- of OH-radicalen aanvallen op de dubbele binding. Dit breekt de binding tot een enkele binding en bindt O of OH aan het minst gechlorerde C-atoom (sterische hindering). In de aanwezigheid van O<sub>2</sub> kan het gevormde radicaal verder instaan voor destructie of productie van nieuwe radicalen. Vitale *et al.* (1997b) beschouwen dan weer een autokatalytisch proces met chloorradicalen, waarbij :



Kortom, er is weinig eensgezindheid wat betreft de exacte afbraakprocessen in een NTP.

## 2 DOELSTELLINGEN

In het kader van het onderzoek naar AOP (Advanced Oxidation Processes) voor afvalluchtbehandeling werd een niet-thermische plasmareactor (NTP) gebouwd aan de Onderzoeksgroep voor Plasmatechnologie van de Faculteit Toegepaste Wetenschappen (FTW). Deze reactor werd geconstrueerd en geoptimaliseerd voor de negatieve corona (in de glimontladingsvorm). In samenwerking met de Onderzoeksgroep voor Milieuchemie en – technologie van de Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen (FLTBW), werd de reactor geëvalueerd naar destructie-efficiëntie voor verschillende Vluchtige Organische Stoffen (VOS) in verschillende omstandigheden.

Weinig is echter geweten over de werking van de reactor in de sproeiiontladingsvorm (positieve corona), die verkregen wordt door een polariteitswissel tussen pinnen en plaat door te voeren. Een eerste opdracht bestaat er dan ook in deze ontlading te stabiliseren en te karakteriseren aan de hand van de stroomspanningscurven en de stroomverdeling over het plasma in functie van verschillende parameters. Er zal tevens getracht worden de gelijkenissen en verschillen tussen beide ontladingsvormen te verklaren.

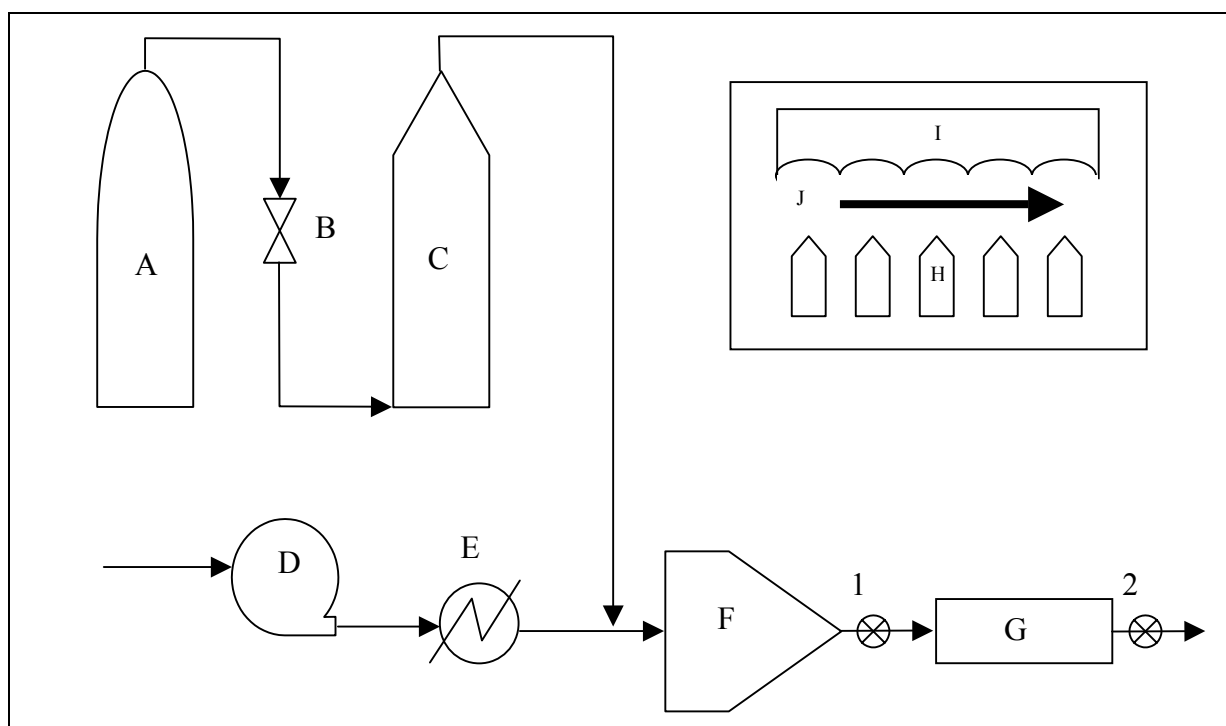
Na stabilisatie en karakterisatie van het plasma, zal de ozonproductie bestudeerd worden aan de hand van een parameterstudie en een model. Tevens zal onderzocht worden of deze ozonmetingen kunnen gebruikt worden als indicator voor de plasmachemie in het algemeen en de TCE-verwijderingscapaciteit in het bijzonder.

Tot slot zal de verwijdering van TCE onderzocht worden door middel van een analoge parameterstudie. Hierbij zal de invloed van de stroomsterkte, de verblijftijd, het vochtgehalte, de gastemperatuur en de TCE-concentratie op de verwijderingsefficiëntie en -snelheid onderzocht worden. Deze parameterstudie heeft tot doel een beter inzicht te verkrijgen in de plasmawerking. De experimentele resultaten zullen worden geïmplementeerd in een model en getoetst worden aan literatuurbedata.

### 3 MATERIAAL EN METHODEN

#### 3.1 PROEFOPZET

De proefopstelling wordt schematisch voorgesteld in Figuur 3.1. De verschillende onderdelen worden hieronder in meer detail besproken. De foto's werden genomen met een digitale camera (Olympus Camedia C-2020Z).



**Figuur 3.1** Schematische voorstelling van de proefopstelling: A= gasfles, B= debietregelaar, C= doorborrelkolom, D= ventilator, E= verwarmingselement, F= mengkamer, G= plasmareactor, 1 en 2 zijn monsternamepunten (inzet= detail plasmareactor: H= pin, I= plaat, J= doorstroomrichting)

De volledige opstelling werd gasdicht bevonden. Zonder plasma waren in- en outputconcentraties van trichloorethyleen (TCE) gelijk binnen de meetfout (input =  $111 \pm 6$  ppm (n = 3), output =  $108 \pm 4$  ppm (n = 3)).

##### 3.1.1 Gasfles, debietregelaar en doorborrelkolom

TCE werd gedoseerd a.d.h.v. een doorborrelkolom. Perslucht (Air Liquide, Alphagaz 1) werd door een kolom gestuurd, gevuld met TCE. De perslucht werd gedoseerd met een debietregelaar (MKS Instruments, 1559 AX-020L-SV), weergegeven in Figuur 3.2. De debieten werden gevarieerd van 1,0 tot 5,0 SLM (Standaard Liter per Minuut). De

doorborrelkolom heeft een binnendiameter van 56,3 mm en een hoogte van 1640,0 mm. De kolom is uitgerust met een gesinterde glasplaat en een peilglas waarin het vloeistofniveau van de te doseren stof kan worden afgelezen. Experimenten werden uitgevoerd met de temperatuur van de watermantel variërend van  $25,0 \pm 0,5$  °C tot  $75,0 \pm 0,5$  °C. De temperatuur van de watermantel bepaalt de temperatuur en dus de dampspanning van het TCE aanwezig in de doorborrelkolom. Gedurende een experiment werd de watermantel op constante temperatuur gehouden met een verwarmingselement (Haake-C1). De doorborrelkolom en de aanvoerleiding werden bovendien geïsoleerd met een mantel van 10,0 mm geëxtrudeerd polyethyleen (Climasnap). De belaste lucht werd gemengd met de buitenluchtstroom in de mengkamer.



(a)

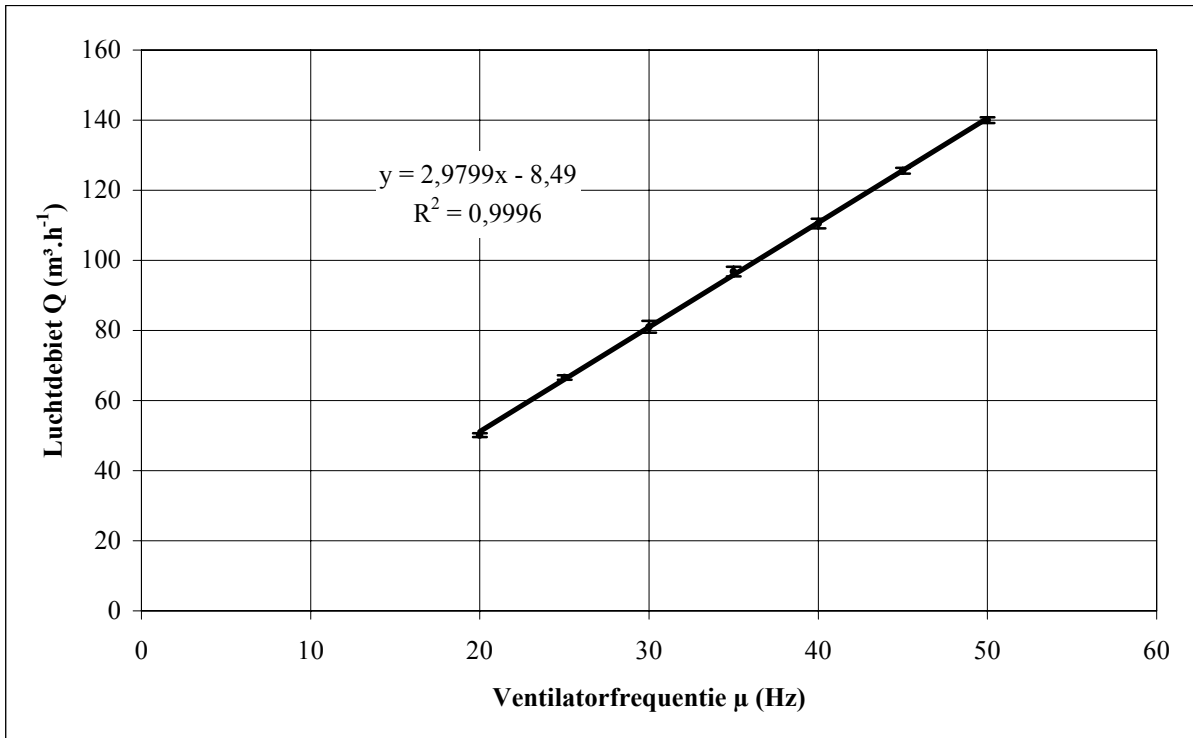


(b)

Figuur 3.2 De debietregelaar (a) en de uitleeseenheid (b)

### 3.1.2 Ventilator en mengkamer

De ventilator (Ventomatic CMT31M) zuigt buitenlucht aan via een PVC-leiding met een diameter van 160,0 mm. Het debiet is stabiel regelbaar via een frequentieregelaar (Siemens Micromaster, 0,0-50,0 Hz) van 50 tot  $141 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Figuur 3.3 geeft de kalibratiecurve van de ventilator voor de gebruikte proefopstelling. Aanpassing van de installatie door het inbrengen van een ventilator in de mengkamer om de instroomvariaties te reduceren, had geen invloed op deze kalibratiecurve. Het debiet werd gemeten met een luchtsnelheidssonde met vleugelrad (Figuur 3.5) via minuutgemiddelde metingen. De turbulentie van de stroming in de afvoerleiding werd nagegaan d.m.v. het Reynoldsgetal voor het laagste debiet bij 20 °C:  $Re = 7727$  ( $Re > 2000$  voor turbulentie in cilindrische buizen). Het debiet werd dan berekend d.m.v. de semi-empirische 1/7-machtsbetrekking van Prandtl uitgaande van de centrale snelheid in de afvoerbuis. De betrekking werd experimenteel geverifieerd.



**Figuur 3.3** Kalibratiecurve van de ventilator (de foutenvlaggen geven het 68%-betrouwbaarheidsinterval gebaseerd op 3 onafhankelijke minuutgemiddelde metingen)

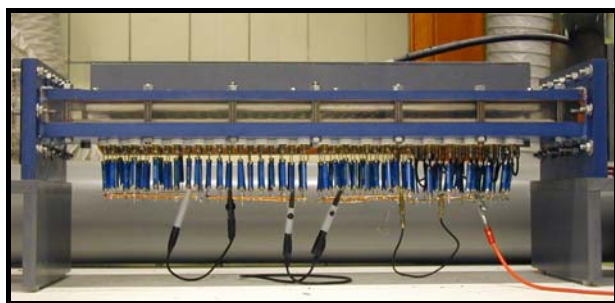
De mengkamer heeft een inwendig volume van 27,0 L. In de mengkamer is een ventilator (SYSTEM PAPST-P46550N 200V/50Hz) en een rooster aangebracht met openingen met een diameter van 2,0 mm. Op die manier bedraagt het open oppervlak ongeveer 25 % van het totale roosteroppervlak. De luchtstroom beladen met TCE wordt in de buitenluchtstroom geïnjecteerd op 100,0 mm voor de mengkamer. Vanuit de mengkamer wordt het gasmengsel door een rechthoekige plexiglas leiding naar de plasmabron gestuurd.

### 3.1.3 Verwarming

De inkomende luchtstroom wordt verwarmd met een verwarmingselement, geregeld door een rheotor (ADB Type RT 20/25 P) met een maximaal vermogen van 2,2 kW. Het verwarmingselement bestaat uit 2 transversaal gepositioneerde spiraalvormige weerstandsdraden die zich bevinden tussen de ventilator en de mengkamer.

### 3.1.4 Plasmabron

De plasmabron is geconstrueerd in de multi-pin-plaat-configuratie en wordt gevoed d.m.v. een watergekoelde hoogspanningsbron. Beide worden voorgesteld in Figuur 3.4.



(a)



(b)

**Figuur 3.4 De plasmareactor (a) en de hoogspanningsbron (b)**

De bron bestaat uit een plaat (100 kommetjes) en 100 pinnen, elk belast met een weerstand van 1,5 M $\Omega$ . Deze ballastweerstand moeten er voor zorgen dat de differentiële weerstand van het circuit steeds positief blijft en zullen bovendien de maximale stroom limiteren die door de stroombron moet worden afgeleverd bij doorslag tussen de elektroden. Boven iedere pin is in de plaat een bolvormig kuiltje uitgefreesd. De plaat is vervaardigd uit roestvrij staal. De pinnetjes waren initieel uit koper, maar werden vervangen door roestvrijstalen equivalenten. Het totale inwendige volume van de plasmareactor bedraagt 888,0 cm<sup>3</sup>. Tussen de 2 elektroden wordt een sterk elektrisch veld aangelegd d.m.v. een hoogspanningsbron (met maximaal vermogen: 40 kV/100 mA). De polariteitswisselingen werden doorgevoerd door de positieve hoogspanning ofwel aan de pinnen ofwel aan de plaat aan te sluiten. De plaat werd dagelijks gereinigd, enerzijds mechanisch (boormachine met speciale kop), anderzijds chemisch (solventmengsel). De pinnen werden maandelijks ultrasoon gereinigd en bijgevoerd indien nodig. De weerstanden werden vervangen indien nodig.

De uiteindelijk behandelde lucht werd afgevoerd naar de schouw via een PVC-buis met inwendige diameter 153,0 mm.



## 3.2 FYSISCH ANALYSES

### 3.2.1 Meting van temperatuur en relatieve vochtigheid

De temperatuur en de relatieve vochtigheid van het gasmengsel werd gemeten op circa 100 mm voor de inlaat van de plasmakamer. De metingen gebeurden met een Testo 445 (ISO-9001 gecertificeerd), met een combisonde NTC (Testo, 1999), weergegeven in Figuur 3.5. Deze heeft een meetbereik van  $-20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  tot  $+180,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  voor de temperatuur en van 0 tot 100 % voor de relatieve vochtigheid. De respectievelijke nauwkeurigheden bedragen 2 % en  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $0,0\text{--}50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  buiten dit interval. Praktisch werden de relatieve vochtigheid (%) en de temperatuur ( $^{\circ}\text{C}$ ) opgemeten, waaruit dan het absoluut vochtgehalte ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) werd berekend m.b.v. de dampspanning (Weast *et al.*, 1984) en de ideale gaswet. De temperatuur na de reactor werd gemeten met een conventionele thermometer.



**Figuur 3.5** Het klimaatmeetapparaat met vleugelradsonde en temperatuur- en vochtigheidsvoeler

### 3.2.2 Meting van het gasdebiet

Voor het bepalen van de kalibratiecurve werd het debiet gemeten met een klimaatmeetapparaat Testo 445 met vleugelradsonde (Figuur 3.5) op voldoende grote afstand van de reactor waar de luchtstroom stationair was. De sonde heeft een meetbereik van  $0,6$  tot  $20,0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en een nauwkeurigheid van  $0,2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 3.2.3 Meting van stroom en spanning

Zowel de stroom, de spanning als de weerstanden werd gemeten met digitale multimeters (ITC-958 en ITC-996). De fout op de stroommetingen bedraagt  $0,01\text{ mA}$ , die van de spanningsmetingen  $0,1\text{ kV}$ . De stroomverdeling over de pinnen werd bepaald met een hoogspanningsprobe (HP 34111A) met een verhouding  $1000:1$  en een ingangsimpedantie van  $10\text{ M}\Omega$  (Figuur 3.6).



**Figuur 3.6** Hoogspanningsprobe en digitale multimeters

### 3.3 CHEMICALIËN EN ANALYSEMETHODEN

#### 3.3.1 Gebruikte chemicaliën

Er werden experimenten uitgevoerd met trichloorethyleen (TCE) (Aldrich, 99,5+ %). In Tabel 3.1 worden de Henrycoëfficiënt (25,0 °C) en de dampspanningen bij verschillende temperaturen (Weast *et al.*, 1984) weergegeven.

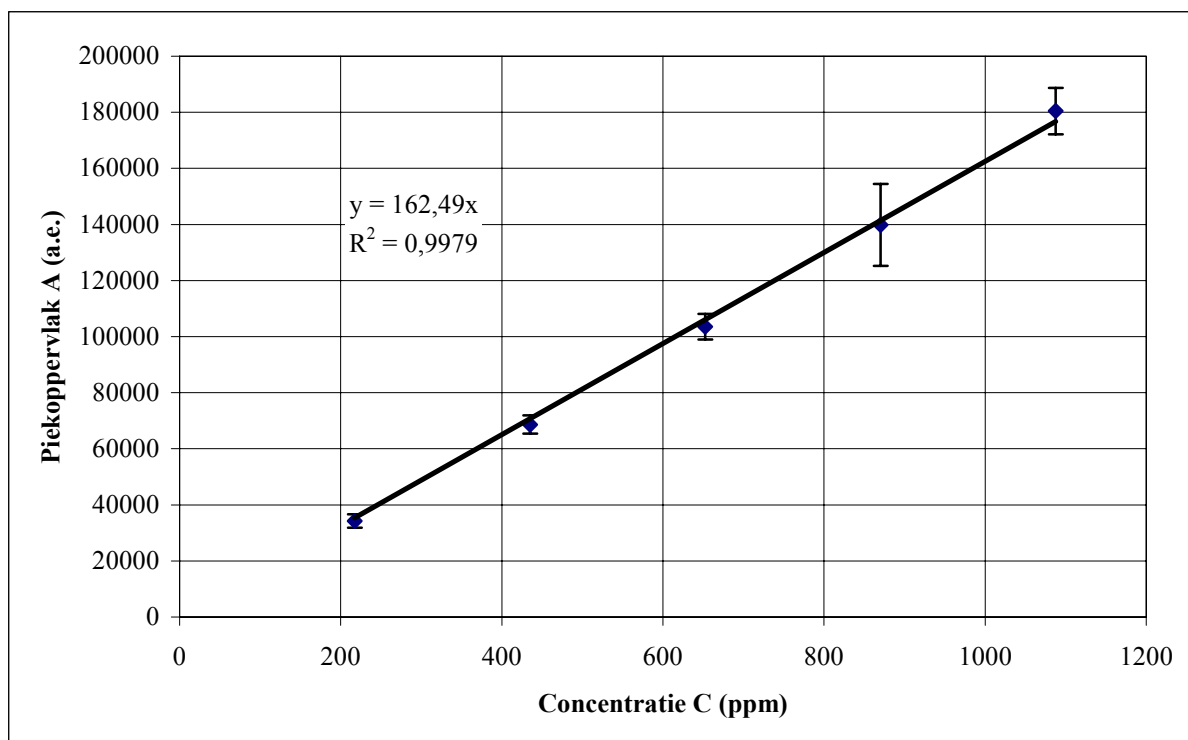
**Tabel 3.1** De Henrycoëfficiënt bij 25,0 °C en de dampspanning bij 0,0; 25,0; 50,0 en 75,0 °C van TCE (Weast *et al.*, 1984)

Verbinding	Henrycoëfficiënt (mol.m <sup>-3</sup> /mol.m <sup>-3</sup> )		Dampspanning (Pa)		
	25,0 °C	0,0 °C	25,0 °C	50,0 °C	75,0 °C
TCE	0,351	2,73.10 <sup>3</sup>	9,91.10 <sup>3</sup>	2,86.10 <sup>4</sup>	6,93.10 <sup>4</sup>

#### 3.3.2 Gaschromatografische analyse

##### 3.3.2.1 Kalibratieprocedure

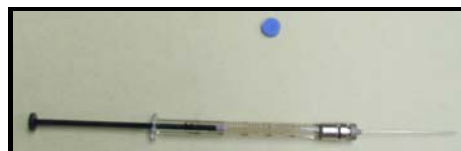
Voor de kalibratie van de gaschromatograaf (GC) werd gebruik gemaakt van een twee-fasensysteem (Dewulf *et al.*, 1996). Een stockoplossing wordt bereid door injectie van 250,0 µl TCE in 10,0 ml methanol. Van deze stockoplossing wordt 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 en 50,0 µl geïnjecteerd in penicillineflesjes met een volume van 118,0 ml waar 100,0 ml water is ingebracht. De penicillineflesjes worden luchtdicht afgesloten (Mininert Valves) en vervolgens in een warmwaterbad op 25,0 °C gehouden. Na minimaal 12 uur wordt dan een headspace-monster geïnjecteerd. Een kalibratiecurve wordt weergegeven in Figuur 3.7. De 68%-betrouwbaarheidsintervallen werden steeds bepaald aan de hand van 3 onafhankelijke metingen.



**Figuur 3.7** Kalibratiecurve voor detectie van TCE met de GC (de foutenvlaggen geven het 68%-betrouwbaarheidsinterval gebaseerd op 3 onafhankelijke herhalingen)

### 3.3.2.2 *Monstername*

Gasmonsters werden genomen met gasspuiten, 500,0  $\mu$ L Hamilton Luer Lock syringe (Type 1750 TLL), voorgesteld in Figuur 3.8. Voor elke meting van de afbraakefficiëntie werden drie monsters voor de plasmabron (punt 1, Figuur 3.1) en drie monsters voor



**Figuur 3.8** Een gasspuit met septum

de schouw (punt 2, Figuur 3.1) genomen. De gasspuiten werden afgesloten met septa en overgebracht van de Onderzoeksgroep Plasmafysica (FTW) naar het Labo voor Milieuchemie en -technologie (FLTBW) waar de monsters in de GC werden geïnjecteerd. De invloed van de transportprocedure werd elders getest (Vertriest, 2002) (zonder transport =  $89 \pm 4$  ppm ( $n = 3$ ), met transport =  $92 \pm 6$  ppm ( $n = 3$ )). De fout werd geminimaliseerd door de injectie uit te voeren binnen het kwartier na monstername.

### 3.3.2.3 Gaschromatograaf

De monsters werden geanalyseerd op een GC, Chrompack 9002 (Figuur 3.9), uitgerust met een capillaire kolom CP-SIL-5 CB-MS (Chrompack, 100 % polydimethylsiloxaan, lengte 50,0 m, inwendige diameter 0,32 mm, filmdikte 1,2  $\mu\text{m}$ ), een vlamionisatie detector (FID: luchtdebiet: 300  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , waterstofdebiet: 30  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en een integratiesysteem van Cecil Data Control Instruments (Cecil Instruments Ltd.). De oventemperatuur werd ingesteld op 80  $^{\circ}\text{C}$ , de injectietemperatuur bedroeg 220  $^{\circ}\text{C}$ .



Figuur 3.9 De gaschromatograaf

### 3.3.3 Ozonmetingen

De ozonconcentraties werden opgemeten met een ozonmeter (API Model 450, Figuur 3.10), waarvan de aanzuigleiding zich in de afvoerbuis net na de reactor bevond. Het aanzuigdebiet werd ingesteld op 1,5  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  vermits de ozondetector ook hiervoor werd gekalibreerd door Envitec n.v.. De detectie van ozonmoleculen is gebaseerd op



Figuur 3.10 De ozonmeter

de absorptie van UV-licht bij een golflengte van 254 nm. Er wordt hierbij gebruik gemaakt van een kwiklamp, zodanig ontworpen dat ze licht emitteert met een golflengte van 254 nm. Het UV-licht straalt in een holle kwartsbuis die alternerend gevuld wordt met het monstergas en het referentiegas (zonder ozon). Dit resulteert in de intensiteitsverhouding  $I/I_0$ , waaruit de ozonconcentratie wordt berekend d.m.v. de Lambert-Beer vergelijking (API, 1999):

$$C_{O_3} = -\frac{10^9}{\alpha \cdot L} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{29,92}{P} \cdot \ln \frac{I}{I_0}$$

Waarin: I: intensiteit van de lichttransmissie doorheen het monstergas

$I_0$ : intensiteit van de lichttransmissie doorheen het referentiegas (zonder ozon)

$\alpha$ : absorptiecoëfficiënt ( $308 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  bij STP (standaard temperatuur en druk))

L: weglengte (cm)

T: temperatuur (K)

P: druk (in. Hg)

$C_{O_3}$ : ozonconcentratie (ppb)

De gemeten achtergrondconcentratie (zonder plasmabehandeling) bedroeg nergens meer dan 0,03 ppm en werd bijgevolg verwaarloosd.

## 4 RESULTATEN EN BESPREKING

In de eerste plaats werd getracht een positieve sproeiontlading te stabiliseren. Vervolgens zal het plasma gekarakteriseerd worden door een onderzoek naar de invloed van verschillende parameters: gassamenstelling, luchtvochtigheid, temperatuur, energiedichtheid en verblijftijd. De invloed van deze parameters op de ozonproductie zal eveneens worden bestudeerd. En tot slot zal het plasma onderzocht worden op efficiëntie van TCE-afbraak. De bekomen resultaten zullen getoetst worden aan een model voorgesteld door Yan *et al.* (2001b) en het verband tussen ozonproductie en TCE-verwijdering zal worden nagegaan.

In hetgeen volgt wordt volgende kleurenconventie aangehouden: gegevens omtrent de negatieve glimontlading (NGO) worden voorgesteld in rood en data aangaande de positieve sproeiontlading (PSO) worden blauw gekleurd.

### 4.1 PLASMAKARAKTERISTIEKEN

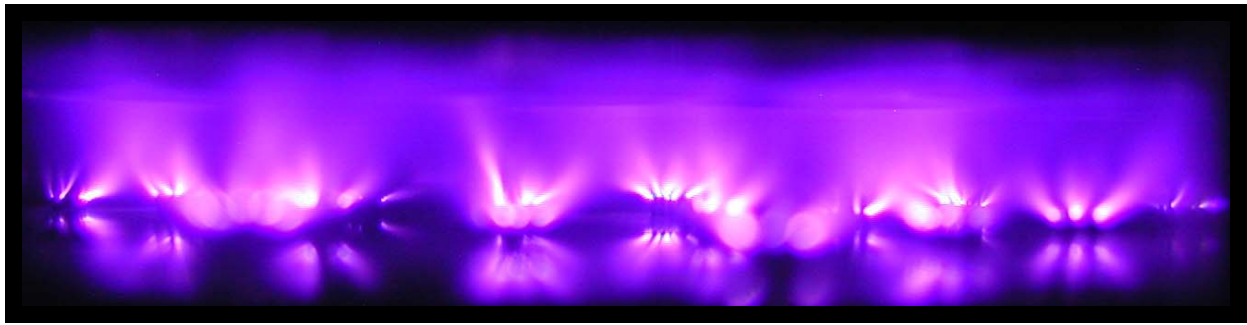
Om een beter inzicht te krijgen in de fundamentele verschillen tussen een NGO en een PSO, worden beide ontladingsvormen eerst fysisch bestudeerd en geanalyseerd. Hierbij worden de stroomspanningscurven en de stroomverdelingen nader onderzocht.

#### 4.1.1 Stroomspanningscurven

Deze curven worden bekomen door de spanning aangelegd over de plasmazone uit te zetten ten opzichte van de stroom doorheen de plasmazone. Deze curven geven informatie over de ontladingsvorm waarin het plasma zich bevindt bij een bepaalde parametercombinatie. Tevens wordt informatie verstrekt over de plasma-impedantie.

##### 4.1.1.1 Oxidatie van koperen anodepinnen

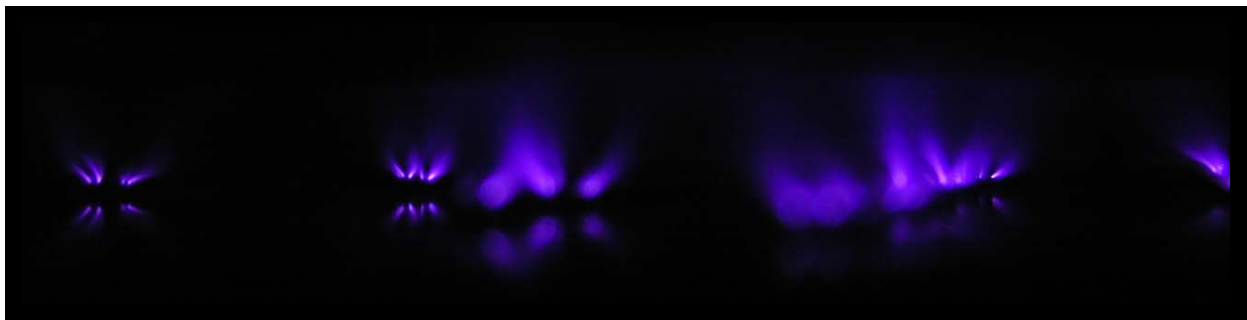
Bij de aanvang van de metingen met omgekeerde polariteit (PSO) werd vastgesteld dat de sproeiontlading steeds minder intens straalde. Dit werd gevolgd door een reductie van de actieve plasmazone met de creatie van dode volumes tot er uiteindelijk geen sprake meer was van een plasma. Dit wordt visueel voorgesteld in Figuur 4.1. Een gelijkaardig effect voor de NGO werd niet opgetekend, deze bleef onveranderd voor- en nadat oxidatie werd vastgesteld.



(a)



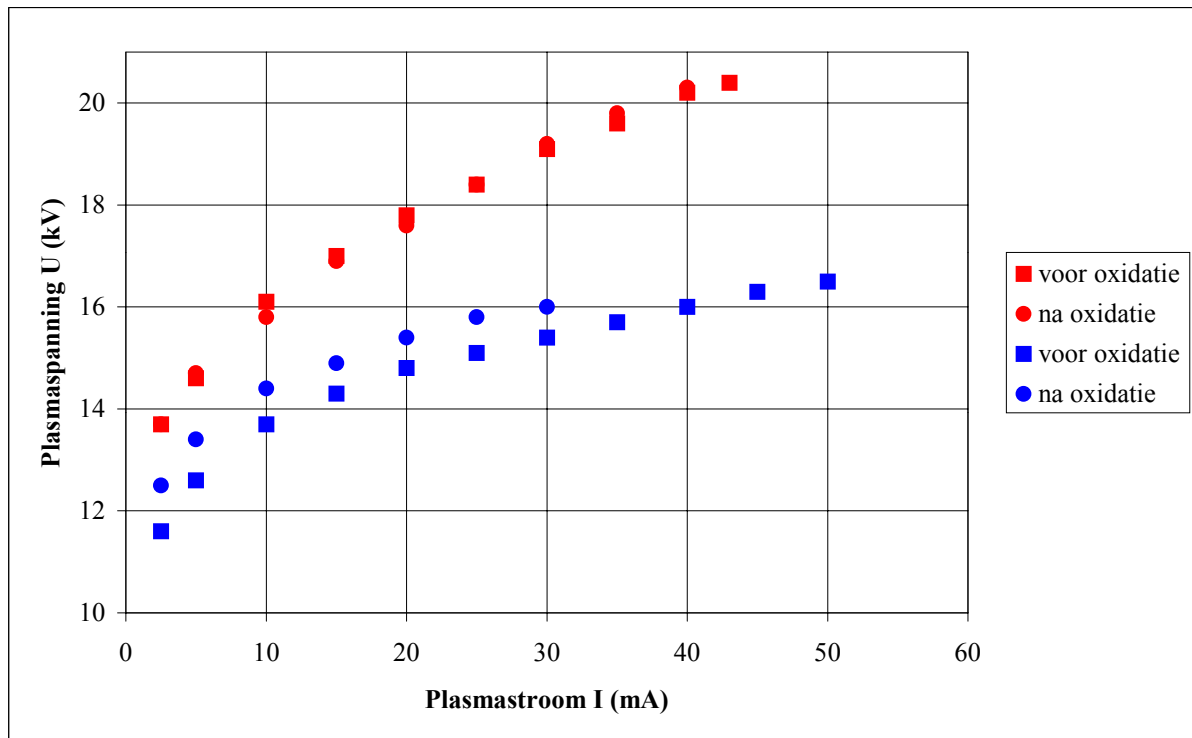
(b)



(c)

**Figuur 4.1** Zijaanzicht van de PSO in lucht met koperen anodepinnen vóór oxidatie (a) en ná oxidatie (b en c) in dezelfde omstandigheden (temperatuur 30 °C, stroomsterkte 30 mA, verblijftijd 0,033 s en vochtgehalte 5,6 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht), met uitzondering van (c) waar de stroomsterkte beduidend lager lag en het plasma reeds instabiliteiten vertoonde

Dit effect had ook zijn weerslag op de stroomspanningscurven, zoals weergegeven in Figuur 4.2, althans voor de PSO. Er trad een verschuiving op in de richting van hogere spanningen en tevens werd een sterke reductie van de maximale stroomsterkte opgetekend. Deze vaststelling wordt verklaard door het sterkere oxidatief karakter van de PSO in vergelijking met de NGO (grosso modo een verdubbeling van de ozonproductie), weergegeven in Figuur 4.9. Hierdoor trad oxidatie van de pintoppen op wat zich manifesteerde als een groene tip (koperoxide) op een rode pin (koper) en de resistiviteit verhoogde. Jouve *et al.* (2002) stelden reeds vast dat oxidatie van zowel kathodes als anodes voorkomt. Oxidatie is echter altijd veel sterker aan de anodes dan aan de kathodes. Daarbij komt nog dat in deze coronaontlading de pin de meest cruciale elektrode is (veldsterkte).



**Figuur 4.2** Stroomspanningscurven van de NGO (rood) en de PSO (blauw) voor en na oxidatie van de koperen pintoppen, bij een gastemperatuur van 30 °C, een absoluut vochtgehalte van 5,6 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht en een verblijftijd van 0,033 s

De spanning zal dus groter moeten zijn om eenzelfde stroomsterkte te bekomen. Tegelijkertijd is de maximaal haalbare stroomsterkte (vooraleer instabiliteit optreedt) lager, althans voor de PSO. Waarom een gelijkaardig effect niet optrad bij de NGO, wordt gezocht in de plasmanatuur. Blijkbaar worden streamers moeilijker gevormd ter hoogte van geoxideerde pinnen. De PSO blijkt dus uitermate gevoelig te zijn aan de toestand en geometrie van de pinnen. Er werd geopperd dat positieve ionen die in de NGO op de pinnen botsen zouden zorgen voor een reinigingseffect. Dit bleek echter niet zo te zijn, daar de PSO na een 3 uur durende NGO hier geen enkele invloed van ondervond.

Om aan deze problematiek te verhelpen, werd ervoor geopteerd over te gaan tot het gebruik van roestvrij stalen pinnen. Zo wordt in hetgeen volgt steeds impliciet roestvrij staal constructiemateriaal verondersteld voor de pinnen, tenzij uitdrukkelijk anders vermeld.

Merk tevens op dat de PSO met de koperen anodepinnen minder uniform is dan bij de inox pinnen (vergelijk Figuur 4.1 met Figuur 4.7), te wijten aan slijtage van de pinnen.



#### 4.1.1.2 *Secundaire lucht door holle kathode/anode-pinnen*

Pekárek *et al.* (1999) meldden dat een beperkte stroom secundaire lucht door holle pinnen een extra stabilisatie kan teweegbrengen door de drift van de gevormde ionen te vertragen. Het voordeel van een transversale luchtstroom (door de pinnen) naast een longitudinale zou kunnen bestaan uit het feit dat de luchtstroming het plasma minder wegdrijft van de elektroden zodat de turbulente diffusie in de goede richting verloopt. Dit zou ook toelaten te werken bij lagere longitudinale luchtstromen. De gasstroom beïnvloedt de verdeling van de ladingsdragers rond de actieve elektrode. Als de richting van het extern elektrisch veld samenvalt met de snelheidsvector van de luchtstroom (PSO), dan zal de beweging van negatieve ionen tegen de richting van het veld worden vertraagd. Wanneer nu de gasstroom hoger wordt dan de snelheid van de ionen, kan het mogelijk zijn deze te stoppen, zodat een accumulatie optreedt in de ontladingsruimte. En vice versa bij de NGO (Raizer, 1991).

Dit effect werd echter niet bevestigd binnen het huidige reactorconcept. Waarschijnlijk lag het secundaire luchtdebiet door de pinnen te laag. Berekeningen met de basisdata van Pekárek *et al.* (1999) toonden aan dat een verhouding verticale/horizontale snelheid  $v_v/v_h \sim 6$  gebruikt werd in dat bepaald reactordesign. In een éénmalig experiment was het mogelijk 4 pinnen te lokaliseren waar bij voorkeur doorslag optrad. Een transversale luchtstroom van ongeveer  $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  werd door die 4 holle pinnen (diameter 1,7 mm) gestuurd bij een longitudinale gasstroom van ongeveer  $100 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ . Op die manier kon een verhouding  $v_v/v_h \sim 15$  worden bekomen. Doorslag kon worden verplaatst naar andere pinnen. Dit experiment bleek echter niet herhaalbaar en bijgevolg kon niet achterhaald worden of het hier enkel om een effect ging van de verticale gasstroom, dan wel om een andere invloed.

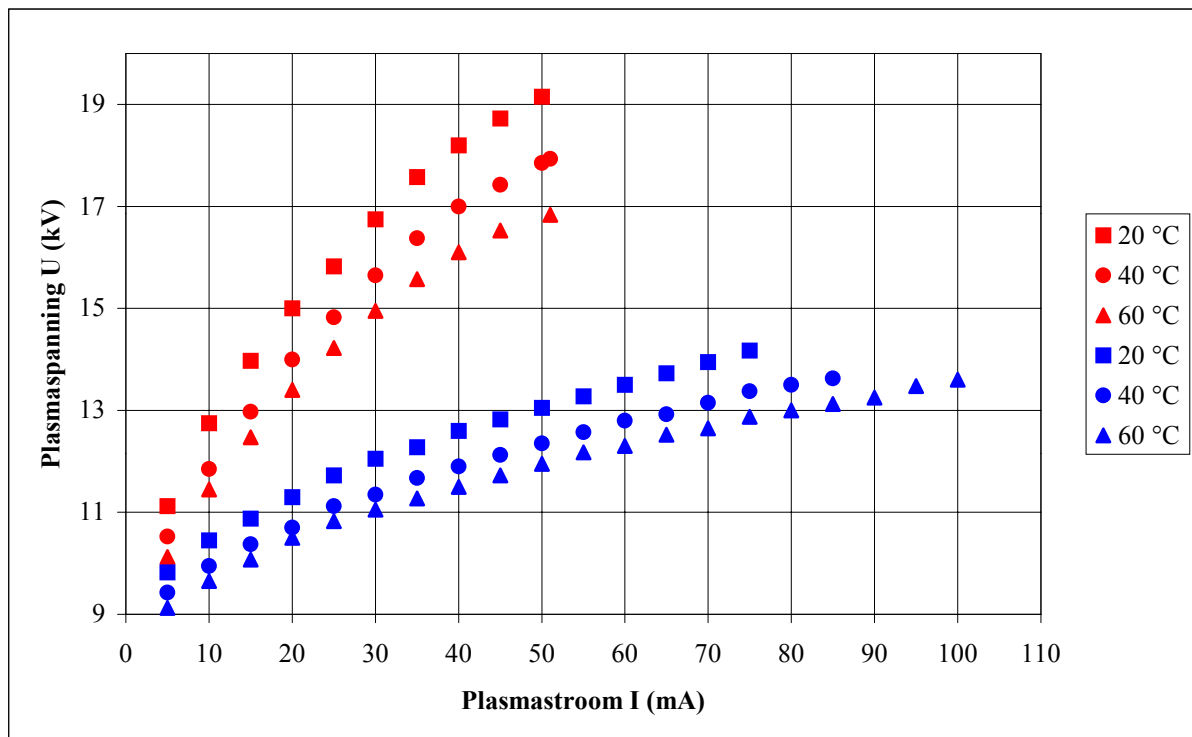
Yan *et al.* (1999b) gebruikten  $\text{CO}_2$ -injecties om een streamercorona te stabiliseren. Ook hier is de verticale snelheid tientallen keren groter dan de horizontale snelheid. De invloed van  $\text{CO}_2$  blijft evenwel onverklaarbaar. Energieoverdracht en ladingstransfer zouden worden verbeterd en de thermische capaciteit en conductiviteit van  $\text{CO}_2$  zou groter zijn in vergelijking met  $\text{N}_2$  en  $\text{O}_2$ , waardoor de elektroden beter worden gekoeld. Daarnaast zouden de uit  $\text{CO}_2$  gevormde ionen een andere mobiliteit hebben dan deze gevormd uit  $\text{N}_2$  en  $\text{O}_2$ .

#### 4.1.1.3 Invloed van het constructiemateriaal

De invloed van het constructiemateriaal van de pinnen werd minimaal bevonden. Twee verschillende materialen werden onderzocht: koper en roestvrij staal. Merk hierbij op dat de plaat in beide gevallen vervaardigd is uit roestvrij staal. In beide gevallen werd een lichte verschuiving van de stroomspanningscurven naar lagere spanningen vastgesteld. Dit kan verklaard worden door het feit dat de “nieuwe” roestvrij stalen pinnen oplichtten in 8 spots, terwijl de “oude” koperen pinnen maximaal een 4-tal spots vertoonden. Waarschijnlijk ligt slijtage aan de grondslag van deze vaststelling.

#### 4.1.1.4 Invloed van de gastemperatuur

De invloed van de gastemperatuur werd onderzocht door de ingaande gasstroom te verwarmen. Er werd een significante invloed van de temperatuur vastgesteld binnen het bereik 20 tot 60 °C, voorgesteld in Figuur 4.3.



**Figuur 4.3** Stroomspanningscurven van de NGO (rood) en de PSO (blauw) voor 3 verschillende temperaturen van de ingaande gasstroom, bij een verblijftijd van 0,033 s en een absoluut vochtgehalte van  $2,6 \text{ g H}_2\text{O.m}^{-3}$  lucht

Een temperatuurstoename resulteert in beide gevallen in een verschuiving van de stroomspanningscurven naar lagere ontladingspanning. De PSO manifesteert hierbij nog een

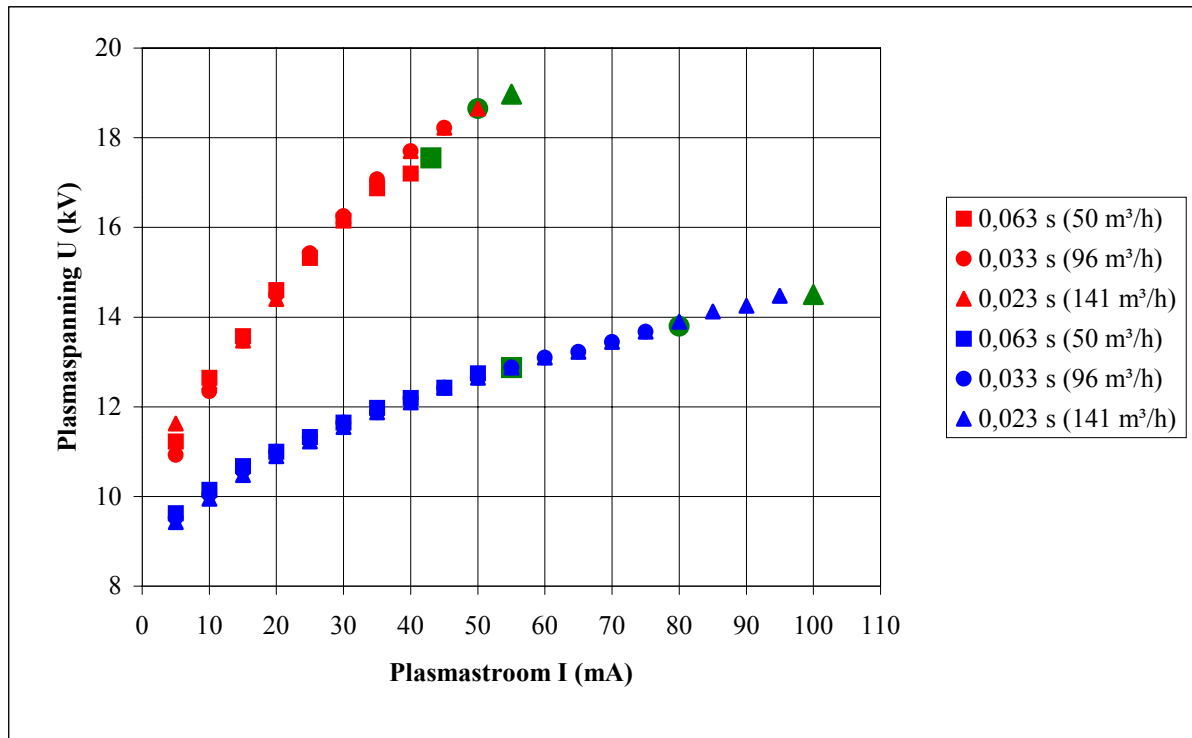
duidelijke verschuiving naar hogere stroomsterkten: van 75 mA bij 20 °C naar 100 mA bij 60 °C. De temperatuursinvloed kan worden toegeschreven aan de balans van de gereduceerde veldsterkte. Bij toenemende gastemperatuur zal de gasdichtheid verlagen. Om in deze omstandigheden eenzelfde gereduceerde veldsterkte (elektrische veldsterkte op gasdichtheid) te behouden, moet bijgevolg de elektrische veldsterkte (spanning op interelektrodeafstand) dalen. De elektronen verwerven immers de hogere energie vanuit de temperatuurstoename, waardoor de drijvende spanning lager kan zijn.

Het verschil in (maximale) stroomsterkte tussen PSO en NGO wordt verklaard door de meer egale stroomverdeling van de PSO (Figuur 4.8) en door het feit dat de stabiliteitsgrens van de PSO minder sterk afgeijnd is dan bij de NGO.

De temperatuur aan de inlaat werd vergeleken met de uitlaattemperatuur bij maximale stroomsterkte. Voor de NGO daalde deze gradiënt van 24 over 18 naar 12 °C, terwijl deze voor de PSO nagenoeg constant bleef: 24, 22 en 23 °C. Het effect bij de PSO is te wijten aan de toename in de maximale stroomsterkte want wanneer de temperatuursgradiënt bij bijvoorbeeld 75 mA werd vergeleken voor de 3 instroomtemperaturen, werd eenzelfde dalende trend vastgesteld: van 24 over 17 naar 13 °C. Dit zou erop wijzen dat de Joulewarmte door interactie van actieve deeltjes (Eichwald *et al.*, 1997; Chen & Davidson, 2003) afneemt bij de NGO en de PSO. Wanneer de ingangstemperatuur wordt verhoogd, worden de moleculen reeds rotationeel en vibrationeel geëxciteerd. Deze excitatieniveaus zitten reeds vervat in de instroomtemperatuur. Het saturatie-effect kan worden verklaard wanneer aangenomen wordt dat de omstandigheden voor superelastische botsingen aanwezig zijn. Bij een superelastische botsing (Adamovich & Rich, 1997) tussen een elektron en een atoom, zal het elektron een grotere energie verkrijgen dan ervoor, terwijl het atoom een lagere energie verkrijgt (desexcitatie). Het atoom draagt als het ware energie over op het botsende elektron, in tegenstelling tot inelastische botsingen.

#### 4.1.1.5 Invloed van de verblijftijd

De verblijftijd in de plasmakamer werd gevarieerd van 0,023 tot 0,063 s, door het gasdebiet aan te passen van  $141 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  tot  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . De stroomspanningscurven voor 3 verblijftijden worden weergegeven in Figuur 4.4.

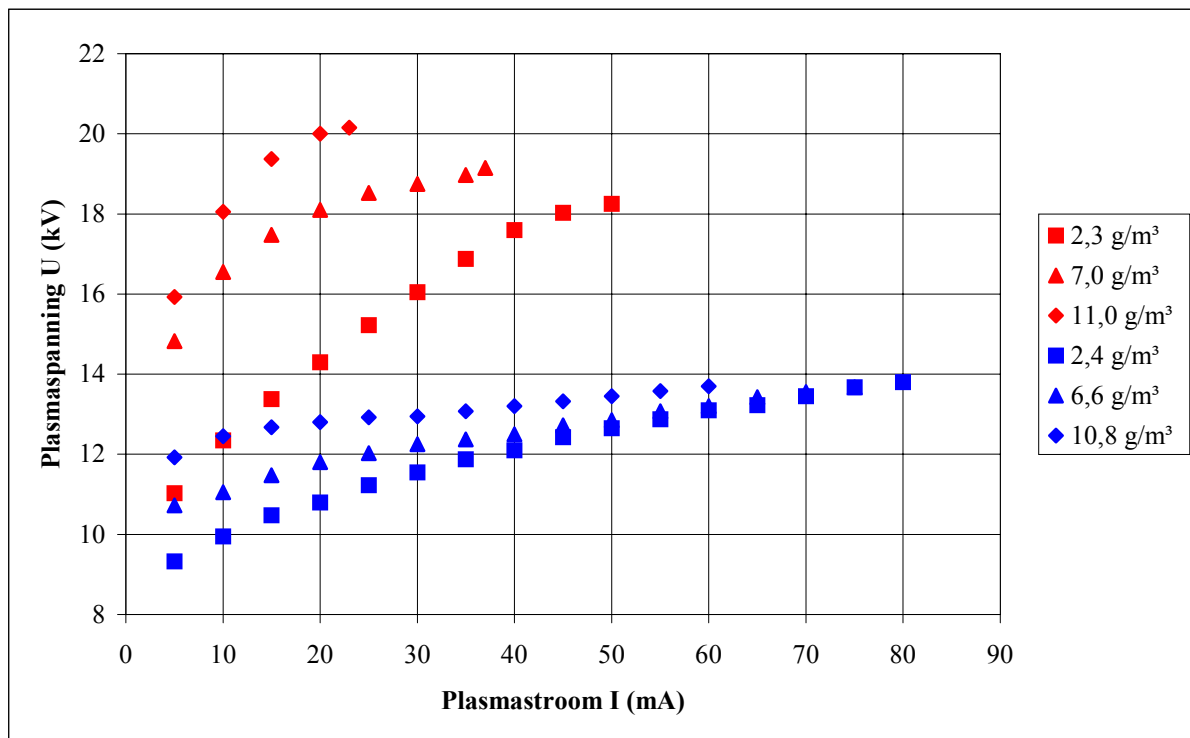


**Figuur 4.4** Stroomspanningscurven van de NGO (rood) en de PSO (blauw) voor 3 verschillende verblijftijden, bij een absoluut vochtgehalte van  $3,1 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$  lucht en een temperatuur van  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (groene punten duiden maxima aan)

Binnen het beschouwde interval wordt geen significante afwijking gevonden op het verloop van de stroomspanningscurven. Wel wordt een effect vastgesteld op de maximaal haalbare plasmastroom alvorens instabiliteit optrad. Voor de NGO daalt de maximale stroomsterkte van  $55 \text{ mA}$  naar  $43 \text{ mA}$ . Dit effect was des te meer uitgesproken bij de PSO: van  $100 \text{ mA}$  naar  $55 \text{ mA}$ . Door de afnemende stroomsnelheden worden de thermische instabiliteiten minder goed afgevoerd, waardoor er sneller wordt overgegaan tot de instabiele vonkontlading (Akishev *et al.*, 2001). Omdat de PSO reeds gekenmerkt wordt door een sterk lokaal karakter (plasmakanaaltjes) is dit effect hier des te uitgesprokener en gaat het plasma bij relatief lagere stroomsterkten over naar de vonkontlading. Andere mogelijke verklaringen zijn de minder scherpe stabiliteitsgrens en de egalere stroomverdeling bij de PSO (Figuur 4.8).

#### 4.1.1.6 Invloed van het vochtgehalte

De invloed van het vochtgehalte op de ontleding wordt weergegeven in Figuur 4.5. Er werd een uitgesproken effect vastgesteld op de plasmastabiliteit. Tegelijkertijd dient te worden opgemerkt dat dit een externe parameter was die met het huidige reactorconcept niet beïnvloedbaar was. Drie absolute vochtgehalten werden bestudeerd voor iedere ontladingsvorm.



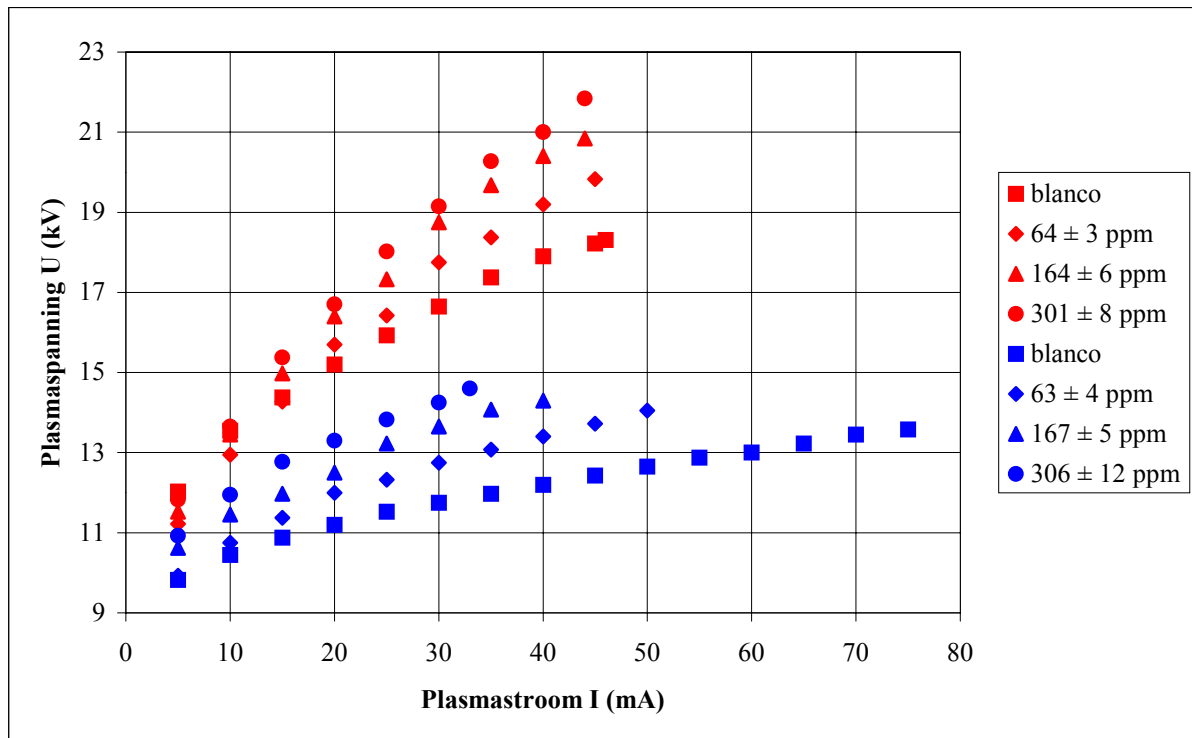
**Figuur 4.5** Stroomspanningscurven van de NGO (rood) en de PSO (blauw) voor 3 verschillende absolute vochtgehalten, bij een verblijftijd van 0,033 s en een temperatuur van 30 °C

Er wordt zowel een toename van de plasmaspanning als een afname van de maximale stroomsterkte vastgesteld, beide meer uitgesproken in het geval van de NGO. Beide effecten kunnen verklaard worden door het elektronenvangend effect van H<sub>2</sub>O-moleculen. Het hiermee gepaard gaande elektronenverlies (lagere stroomsterkte) wordt gecompenseerd door de elektronenproductie op te drijven en dus de spanning te verhogen.

Gadri *et al.* (2000) stelden vast dat de glimontlading heel gevoelig was aan vocht in de luchtstroom. De relatieve vochtigheid diende beneden 14 % te liggen om een uniforme ontlading te verkrijgen. Hogere vochtgehalten leidden tot de vorming van filamentaire structuren. Mogelijk worden dergelijke structuren bij de PSO minder opgemerkt omwille van het statistische karakter.

#### 4.1.1.7 Invloed van TCE-concentratie

Figuur 4.6 geeft de stroomspanningscurves weer voor 3 verschillende instroomconcentraties aan TCE en 1 blanco, bij eenzelfde verblijftijd in de reactor (0,033 s).

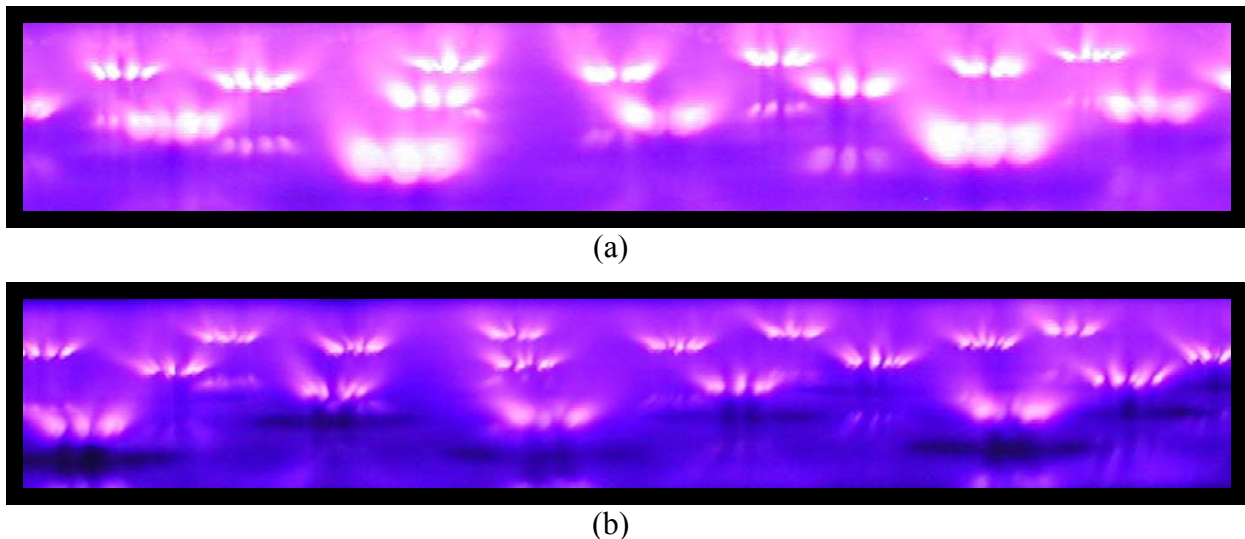


Figuur 4.6 Stroomspanningscurves van de NGO (rood) en de PSO (blauw) voor 3 verschillende TCE-concentraties en een blanco, bij een absoluut vochtgehalte van  $4,3 \text{ g H}_2\text{O.m}^{-3}$  lucht, een verblijftijd van 0,033 s en een temperatuur van  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (de fout geeft het 68%-betrouwbaarheidsinterval gebaseerd op 3 onafhankelijke herhalingen)

De stroomspanningscurves verschuiven naar hogere plasmaspanningen bij toenemende TCE-dosering en de maximaal haalbare stroomsterkte daalt van 46 mA (blanco) tot 44 mA ( $301 \pm 8$  ppm) voor de NGO. TCE-dosering blijkt echter nefast voor de stabiliteit van de PSO: de maximale stroomsterkte daalt van 75 mA (blanco) tot 33 mA ( $306 \pm 12$  ppm). De toename in plasmaspanning wordt verklaard vanuit het elektronegatief karakter van TCE en afbraakproducten. Dit zorgt voor een elektronenvangend effect en bijgevolg moet de gereduceerde veldsterkte worden opgedreven om voldoende secundaire elektronen te genereren. Dit geschiedt door de spanning op te drijven. De uitgesproken invloed op de maximale stroomsterkte heeft mogelijk te maken met de stroomverdeling. Bij TCE-dosering werden grote schommelingen in stroomsterkte door de pinnen vastgesteld. De oorzaak kan te wijten zijn aan de vorming van bijproducten in de vorm van een aerosol die een nefaste invloed hebben op de plasmastabiliteit. Naast de TCE-concentratie hebben ook polariteit,

verblijftijd,  $O_3$ -concentratie en vochtgehalte een belangrijke invloed op aërosolvorming (Laan & Mirme, 2000). Mogelijke aërosolvorming werd echter niet nagegaan wegens tijdgebrek. Een indicatie wordt evenwel gegeven door de filter in de ozonmeter die beduidend sneller diende te worden vervangen bij experimenten met de PSO. Verder onderzoek is dus aangewezen. Nog een andere verklaring is de erosie van de pinnen onder het elektronen- en ionenbombardement. Ook de minder scherpe stabiliteitsgrens bij de PSO kan een partiële verklaring zijn of de depositie van polymeren op de plaat na NGO-behandeling en de ermee gepaard gaande oppervlakteartefacten.

Net als bij de NGO (Vertriest, 2002) trad een visueel waarneembaar effect op bij een toenemende TCE-dosering bij de PSO. De lichtemissie uit de ontladingsruimte werd sterk gereduceerd en de streamernatuur kwam duidelijker naar voor. Dit wordt geïllustreerd aan de hand van Figuur 4.7.

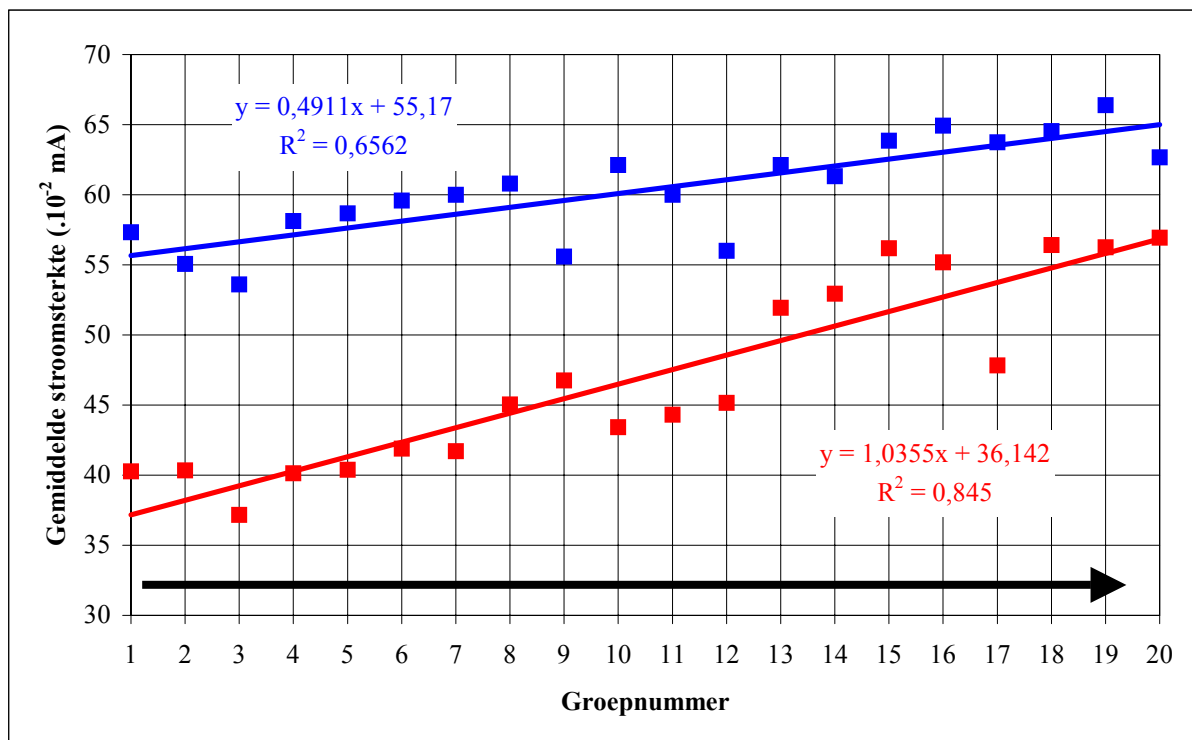


**Figuur 4.7** Zijaanzicht van de PSO bij een stroomsterkte van 50 mA in lucht zonder TCE-belasting (a) en met  $63 \pm 4$  ppm TCE-dosering (b) bij een absoluut vochtgehalte van  $4,3 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$  lucht, een temperatuur van  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  en een verblijftijd van  $0,033 \text{ s}$

Wat hier wordt weergegeven is eigenlijk een integratie in ruimte en tijd van de optredende streamers vermits de belichtingstijd van de camera veel groter was dan de typische streamerduur. De streamernatuur kan zich dan ook manifesteren als een min of meer homogene opvulling van het reactorvolume, rekening houdend met de resolutie van het menselijk oog. Dit werd ondermeer bewerkstelligd door de luchtstroom tijdens de experimenten.

### 4.1.2 Stroomverdeling

De stroomverdeling geeft de distributie weer van de stroomsterkte over de 100 pinnen. Deze verdeling van de stroom werd gemeten voor zowel de NGO als de PSO. In het geval van de NGO werd hiervoor de spanning over de weerstanden gemeten waaruit rechtstreeks de stroom door de pinnen kon worden berekend, rekening houdend met de ballastweerstand van 1,5 MΩ. Voor de PSO werd de spanning over het plasma en de spanning over het geheel (plasma en pinnen) gemeten. Beide werden dan van elkaar afgetrokken om de stroom door de pinnen te bepalen. De metingen gebeurden bij een grote stroomsterkte (gradiënt). De resultaten worden weergegeven in Figuur 4.8. Hierbij werden de honderd pinnen opgedeeld in 20 groepen van 5 pinnen. Het belang van deze ruimtelijke verdeling situeert zich vooral in de stabilisatie van het plasma. Thermische instabiliteiten worden preferentieel gevormd op plaatsen met een hoge stroomsterkte. De stroomsterkte dient bijgevolg des te gelijkmatiger verdeeld te worden. Er werd visueel vastgesteld dat bij de PSO de plasma-instabiliteiten niet zozeer op het eind van de reactor optraden, dan wel random verspreid, dit in tegenstelling tot de NGO.



Figuur 4.8 De stroomverdeling over de honderd kathode/anode-pinnen voor de NGO (rood) en de PSO (blauw) in gelijkaardige omstandigheden (verblijftijd van 0,033 s, temperatuur van 30 °C, absoluut vochtgehalte van 4,8 g H<sub>2</sub>O.m<sup>3</sup> lucht), zonder TCE-belasting en de totale stroom door de pinnen bedroeg 60 mA (14 kV) in het geval van de PSO en 47 mA (19 kV) in het geval van de NGO (de pijl geeft de richting van de luchtstroom weer)



De stroomgradiënt verloopt steiler in het geval van de NGO (richtingscoëfficiënt  $\approx 1$ ) in vergelijking met de PSO (richtingscoëfficiënt  $\approx 0,5$ ). Deze laatste zou zich dus beter lenen tot opschaling van de reactor door het uitbreiden van het aantal pinnen en platen, de drukval buiten beschouwing gelaten. Onmiddellijk moet hierbij worden opgemerkt dat de stroom doorheen de pinnen echter niet volledig stabiel was, maar fluctueerde in de tijd, wat de random doorslagfenomenen bij de PSO verklaart, daar de gradiënt niet al te steil is. Er werd ook getracht een analoog profiel op te stellen na TCE-dosering. Het bleek echter onmogelijk te zijn een stabiele meting te verkrijgen in het bijzonder voor de PSO. Het effect van TCE-dosering op de NGO werd reeds elders beschreven (Vertriest, 2002).

De gradiëntvorming wordt verklaard vanuit de activiteit van het plasma en de weerslag op de plasmatemperatuur en plasma-impedantie. Gedurende de experimenten bedroeg de temperatuur aan de reactoruitlaat  $48\text{ }^{\circ}\text{C}$  voor zowel NGO als PSO ten opzichte van  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aan de inlaatzijde, tengevolge van een toename aan reactieve species aan de uitlaatzijde in vergelijking met de inlaatzijde en de ermee gepaard gaande Joulewarmte (Eichwald *et al.*, 1997). Deze temperatuursgradiënt in de reactor heeft zijn weerslag op de gereduceerde veldsterkte heersend in het plasma aan in- en uitlaatzijde. De gereduceerde veldsterkte aan de uitlaatzijde zal hoger zijn door de lagere gasdichtheid. Dit geeft aanleiding tot een hoger ionisatietempo en een groter aantal secundaire elektronen.

Er dient te worden opgemerkt dat deze temperatuursgradiënt voor de PSO en de NGO nagenoeg gelijk is in bovenstaande omstandigheden, terwijl de PSO nochtans een hogere plasmastroom manifesteerde (70 mA) in vergelijking met de NGO (47 mA). Dit onderbouwt weerom de streamerhypothese. Het plasma bestaat uit fijne reactieve kanaaltjes gespreid in ruimte en tijd en afgewisseld door “koelere” zones. Al deze individuele ontladingen staan min of meer los van elkaar, zoals wordt aangetoond in Lichtenberg-figuren (Eliasson & Kogelschatz, 1991a).

Deze vaststelling verklaart ondermeer waarom de positieve sproeiontlading (schijnbaar) hogere stroomsterkten toelaat. De zwakkere helling duidt immers op een meer egale stroomverdeling. De discrepantie in maximale stroomsterkte aan de uitlaat (57 mA voor de NGO en 63 mA voor de PSO) is te wijten aan de stabiliteitsgrenzen van beide ontladingstypes. Zo werd de stroomverdeling bij de NGO niet aan de uiterste stabiliteitsgrens opgemeten om vonkontlading te vermijden. Daarbij komt nog dat deze stabiliteitsgrens minder scherp afgelijnd is bij de PSO.

## 4.2 OZONMETINGEN

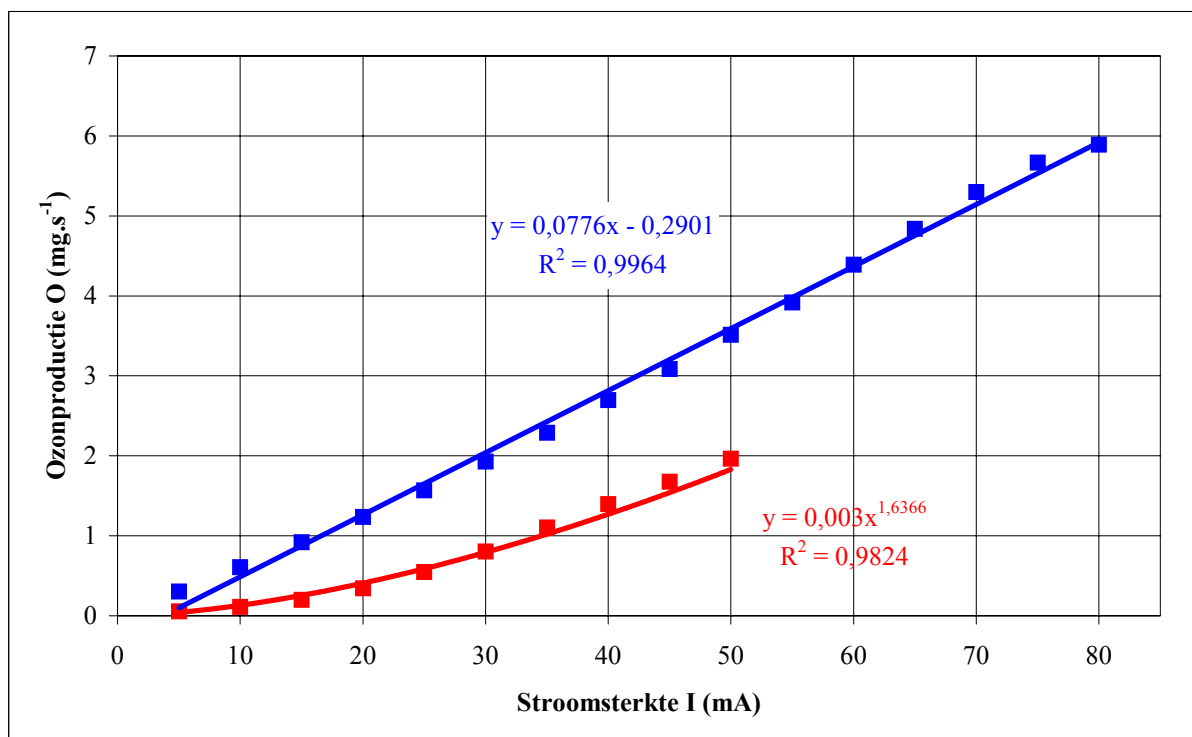
Dit deel behandelt de ozonproductie in functie van het constructiemateriaal, de stroomsterkte, de gastemperatuur, de gassamenstelling, de verblijftijd en het vochtgehalte. De ozonmetingen worden uiteindelijk gerelateerd aan de energiedichtheid in het plasma. De achtergrondconcentratie overschreed nooit 0,03 ppm en werd bijgevolg verwaarloosd. Verder werd nergens meer dan 0,2 % van de instromende  $O_2$  omgezet in  $O_3$ , zodat  $O_2$  niet kan beschouwd worden als limiterend agens.

### 4.2.1 Invloed van het constructiemateriaal

Er werd nagenoeg geen effect vastgesteld te wijten aan het constructiemateriaal. De ozonproductie was niet significant verschillend voor koperen of roestvrij stalen pinnen, zowel voor de NGO als de PSO.

### 4.2.2 Invloed van de stroomsterkte

De ozonproductie voor de PSO en de NGO in functie van de stroomsterkte wordt weergegeven in Figuur 4.9, bij een verblijftijd van 0,033 s.

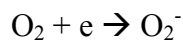


Figuur 4.9 Ozonproductie in de NGO (rood) en de PSO (blauw) als functie van de stroomsterkte, bij een verblijftijd van 0,033 s, een temperatuur van 30 °C en een absoluut vochtgehalte van 2,4 g  $H_2O \cdot m^{-3}$  lucht

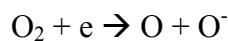
Een eerste vaststelling is dat bij de PSO een lineair verband vastgesteld wordt tussen ozonproductie en stroomsterkte, terwijl de NGO eerder een exponentieel verloop kent. Dit feit wordt verklaard doordat de negatief gepolariseerde ontlading pas bij circa 20 mA overgaat van de coronatoestand in de eigenlijke glimontladingstoestand en het hele reactorvolume volledig opvult. De stijging is uiteraard te wijten aan de hogere elektronendichtheid bij toenemende stroomsterkte, waarbij de stroomsterkte een maat is voor het aantal elektronen. Hierbij komt nog de toename in gereduceerde veldsterkte, als maat voor de gemiddelde elektronenenergie. Meer en energetischer elektronen zorgen op hun beurt voor meer zuurstofionen en/of –radicalen en dus meer ozon.

Een tweede vaststelling is dat de ozonproductie van de PSO grofweg een factor twee hoger is dan bij de NGO, terwijl de gereduceerde veldsterkte een factor anderhalf kleiner is. Merk echter wel op dat de gereduceerde veldsterkte met de nodige voorzichtigheid dient te worden geïnterpreteerd daar de elektronenenergiedistributie in de PSO gecompliceerd is vermits het elektrische veld sterk niet-uniform is in de ruimte en tevens tijdsafhankelijk is (Penetrante *et al.*, 1997). Zo oefent het eigenveld bij de PSO lokaal een belangrijke invloed uit (Eliasson & Kogelschatz, 1991a; Raizer, 1991). De verklaring voor de hogere ozonproductie in de PSO wordt gezocht in de plasmachemie.

Volgens Tamon *et al.* (1996) treedt bij lagere elektronenenergieën vooral volgende reactie op:



Terwijl hogere elektronenenergieën vooral resulteren in:



Daarbij komt nog dat in de PSO positieve ionen in de streamerkop voorkomen, zodat:

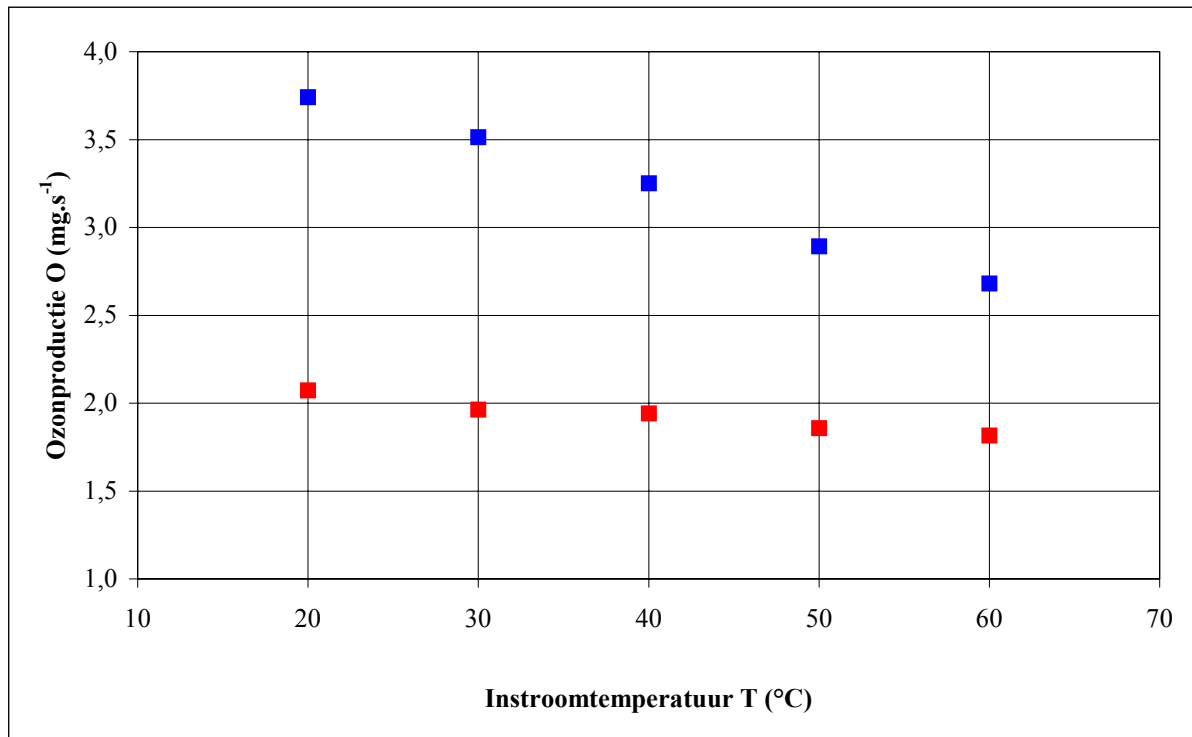


kan doorgaan, die een grotere reactiesnelheidsconstante ( $k = 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ; Chang *et al.*, 1991) heeft in vergelijking met andere reacties en dus de dominante ozonproductie in de PSO kan verklaren.

Dhainaut *et al.* (2002) suggereren dat de ozonvormingsreacties plaatsvinden buiten de ontladingszones (tussen de micro-ontladingen in een DBD). Vermits de PSO eveneens filamentair van aard is, met afwisselend plasma en non-plasma-zones, kan dit mogelijks ook een verklaring zijn voor de hogere ozonvorming bij de PSO. De exacte verklaring hiervoor is echter nog onbekend.

### 4.2.3 Invloed van de gastemperatuur

Figuur 4.10 geeft een illustratie van het effect van de temperatuur op de ozonproductie. De metingen gebeurden in gelijkaardige omstandigheden voor PSO en NGO en door de ingaande gasstroom te verwarmen van 20 °C tot 60 °C.



**Figuur 4.10** Ozonproductie in de NGO (rood) en de PSO (blauw) als functie van de temperatuur van de ingaande gasstroom, bij een verblijftijd van 0,033 s, een absoluut vochtgehalte van 2,6 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht en een stroomsterkte van 50 mA

Temperatuurstoename blijkt de ozonproductie te doen dalen. Voor de NGO wordt een daling van 12 % vastgesteld. De PSO manifesteert een daling van 28 %. In beide ontladingsvormen bleef de gereduceerde veldsterkte echter min of meer constant. Bij de NGO was de gereduceerde veldsterkte 61 Td bij 20 °C en 60 Td bij 60 °C en bij de PSO 41 Td bij 20 °C en 42 Td bij 60 °C. Dit effect dient dan ook verklaard te worden vanuit de reactiekinetiek voor ozon. Een greep uit de vorming- en afbraakmechanismen voor ozon en hun temperatuursafhankelijke reactiekinetiek wordt weergegeven in Tabel 4.1 (Chang *et al.*, 1991).

**Tabel 4.1** Temperatuursafhankelijke reactiekinetiek voor ozonvorming en -afbraak naar Chang *et al.* (1991)

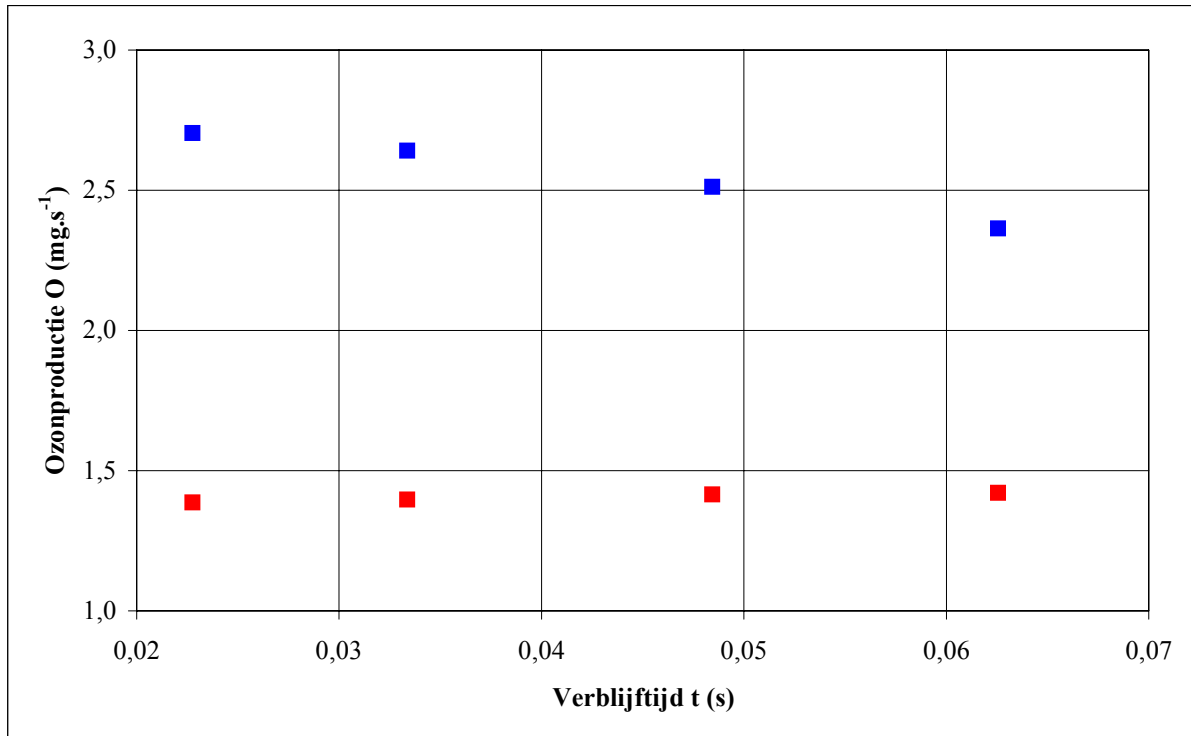
Proces	Reactie	$k_2$ deeltjes ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
		$k_3$ deeltjes ( $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ )
PRODUCTIE	$\text{O} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{-35} \cdot \exp(970/T)$
	$\text{O}^* + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$6,9 \cdot 10^{-34} \cdot (T/300)^{-2}$
	$\text{O}^* + \text{O}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$6,2 \cdot 10^{-34} \cdot (T/300)^{-2}$
CONSUMPTIE	$\text{O}_3 + \text{O}^* \rightarrow 2 \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2218/T)$
	$\text{O}_3 + \text{O}_2^* \rightarrow \text{O} + 2 \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2400/T)$
	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1300/T)$
	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2450/T)$

Hierbij stelt  $k$  de temperatuursafhankelijke reactiesnelheidscoëfficiënt voor en geeft het aantal reacties weer in een eenheidsvolume per tijdseenheid. Ozonvorming wordt dus gereduceerd door toenemende gastemperatuur. Daarbij komt nog dat de ozondestructie wordt versterkt. Dhainaut *et al.* (2002) stelden echter vast dat de afbraakprocessen pas effectief invloed uitoefenen vanaf temperaturen boven 600 K (in een DBD). Hieruit kan besloten worden dat de afbraakreacties weinig invloed hebben op de ozonconcentratie, daar de temperatuur nergens 70 °C overschreed.

Eigenlijk zijn 2 parameters van belang. Enerzijds is er het temperatuur-effect als hierboven geschetst, anderzijds is er de ozonconcentratie zelf (limiterend reagens). Dit laatste aspect verklaart dan ook de sterkere daling bij de PSO, die gekenmerkt wordt door een initieel hogere ozonconcentratie.

#### 4.2.4 Invloed van de verblijftijd

De verblijftijd in de reactor werd gevarieerd van 0,023 tot 0,063 s. De ozonconcentratie (ppm) nam lineair toe met de verblijftijd in de plasmareactor voor zowel de NGO als de PSO, althans binnen het onderzochte interval. De toename in concentratie is te wijten aan de daling van het behandelde volume. Wanneer echter de ozonproductie wordt uitgezet in functie van de verblijftijd krijgt men een ander verloop dat tevens een andere interpretatie vergt. Figuur 4.11 illustreert dit effect voor de NGO en de PSO.

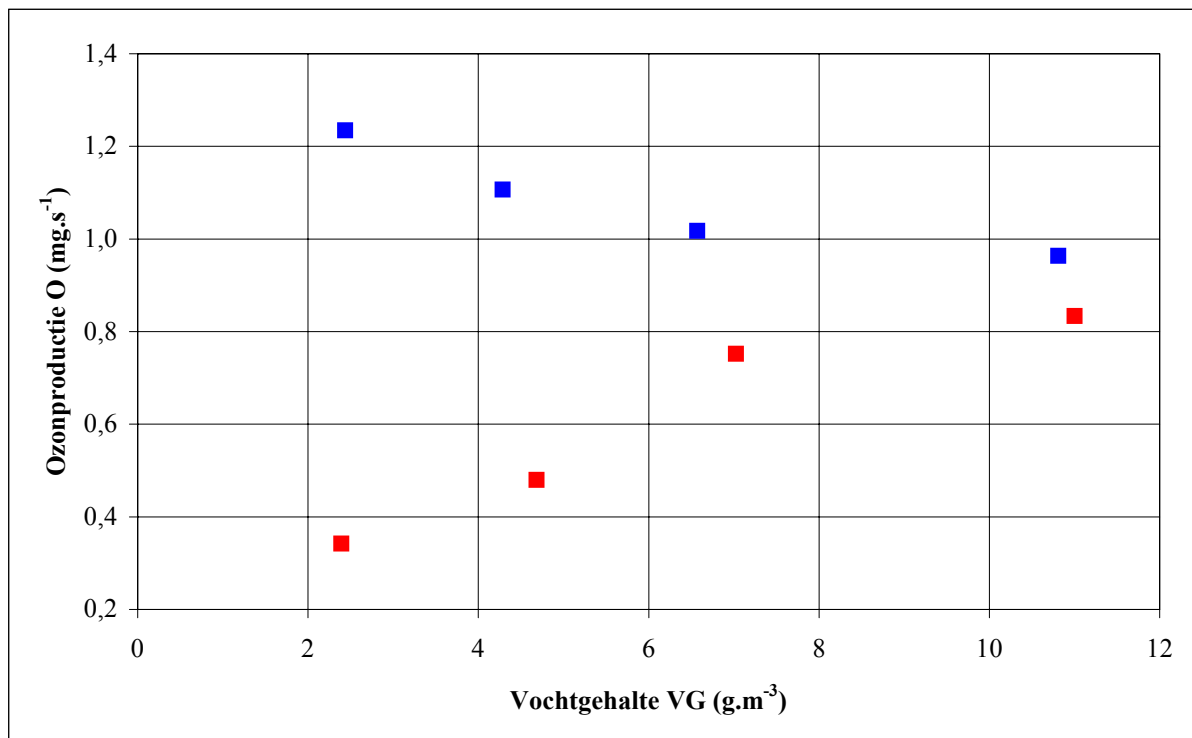


**Figuur 4.11** Ozonproductie in de NGO (rood) en de PSO (blauw) als functie van de verblijftijd, bij een gastemperatuur van 30 °C, een stroomsterkte van 40 mA en een absoluut vochtgehalte van 3,1 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht

Zo wordt voor de NGO inderdaad een constante waarde bekomen voor de ozonproductie, zodat het verdunningseffect nodige en voldoende verklaring is. De ozonproductie bleek niet afhankelijk te zijn van de gassnelheid vermits de karakteristieke tijd voor ozonproductie van de orde 0,01 ms is, terwijl die voor de ozonafbraak groter is dan de verblijftijd (Chen & Davidson, 2003). De PSO gedraagt zich evenwel anders. Een duidelijke daling (27 %) in ozonproductie wordt vastgesteld. Mogelijks zorgt de snellere gasstroom voor extra turbulentie en verandert de typische streamernatuur in een meer homogeen plasma (uitwaaieren van de streamers). Dit heeft waarschijnlijk invloed op de plasmachemie door bijvoorbeeld het volume ingenomen door het sterke eigenveld te vergroten bij een snellere gasstroom. Meer reactieve species resulteren dan ook in een hogere ozonproductie bij kortere verblijftijden.

### 4.2.5 Invloed van het vochtgehalte

De ozonproductie in functie van het vochtgehalte wordt afgebeeld in Figuur 4.12. Vermits het vochtgehalte een externe parameter was, werd op verschillende dagen de ozonproductie gemeten bij een bepaalde stroomsterkte en een bepaald luchtdebiet voor zowel de NGO als de PSO.

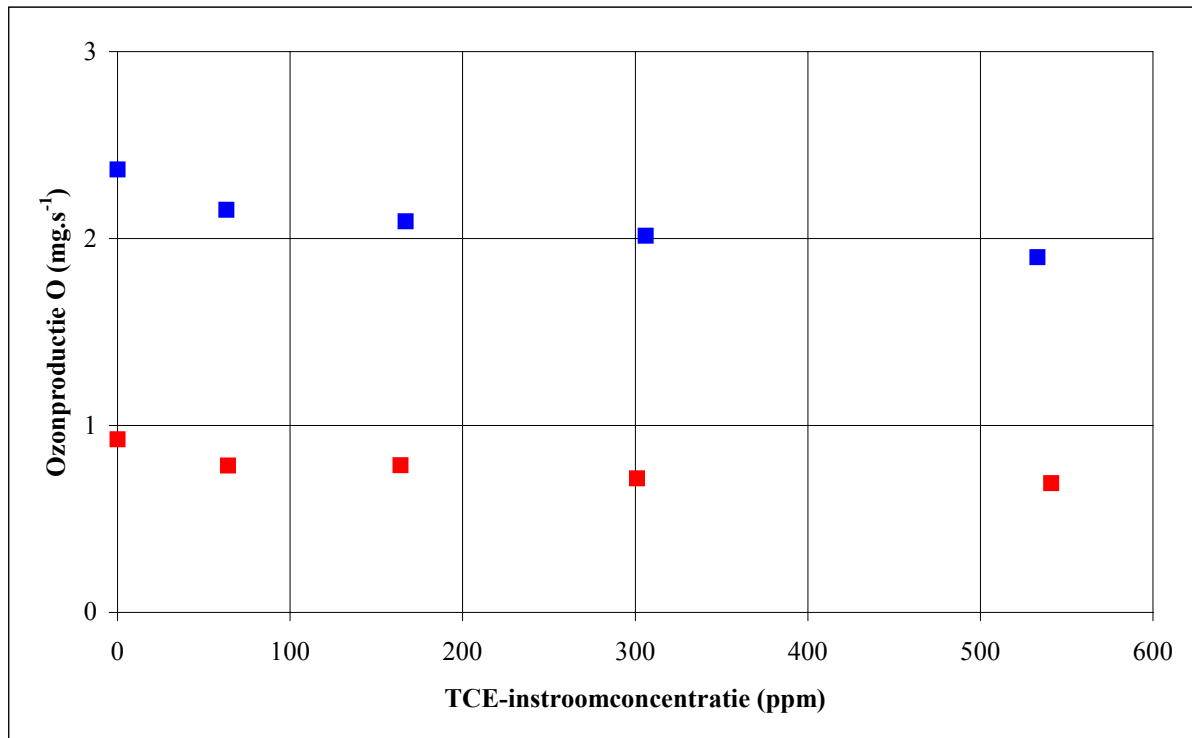


**Figuur 4.12** Ozonproductie in de NGO (rood) en de PSO (blauw) als functie van het absoluut vochtgehalte, bij een verblijftijd van 0,033 s, een temperatuur van 30 °C en een stroomsterkte van 20 mA

Een duidelijk verschillend effect wordt vastgesteld voor de NGO en de PSO. De NGO vertoont een duidelijke toename van de ozonproductie (144 %) in functie van een toenemend vochtgehalte, terwijl de PSO een dalende trend aangeeft (22 %). Dit is een heel opmerkelijk resultaat daar zowel de energiedichtheid als de gereduceerde veldsterkte in beide gevallen een stijgende trend vertonen. Bij de NGO stijgt  $E/\eta$  van 46 Td tot 64 Td en bij de PSO van 34 Td naar 41 Td. De NGO volgt duidelijk het verloop van de gereduceerde veldsterkte. De PSO doet dat niet en dit effect wordt in alle metingen teruggevonden. Dit is waarschijnlijk omwille van de streamernatuur van de PSO. Clustervorming ( $M^+(\text{OH}_2)_n$ ,  $M^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ) zorgt ervoor dat ionen minder mobiel zijn en moeilijker beschikbaar voor reactie. De hypothese van de ozonproductie aanhoudend (zoals voorgesteld onder 4.2.2), leidt dit tot een daling in de ozonproductie daar de positieve ionen in de PSO een belangrijke rol spelen. Mogelijks is de verklaring ook te wijten aan beginnende pinerosie.

#### 4.2.6 Invloed van TCE-concentratie

TCE werd gedoseerd in 4 concentraties, naast een blanco meting. Voor de NGO:  $64 \pm 3$  ppm,  $164 \pm 6$  ppm,  $301 \pm 8$  ppm,  $541 \pm 17$  ppm ( $n = 3$ ) en voor de PSO:  $63 \pm 4$  ppm,  $167 \pm 5$  ppm,  $306 \pm 12$  ppm,  $533 \pm 16$  ppm ( $n = 3$ ). De bekomen meetresultaten worden weergegeven in Figuur 4.13.



**Figuur 4.13** Ozonproductie in de NGO (rood) en de PSO (blauw) als functie van de instroomconcentratie aan TCE, bij een verblijftijd van 0,033 s, een temperatuur van 30 °C, een absoluut vochtgehalte van 4,3 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht en een stroomsterkte van 30 mA

Toename in TCE-concentratie leidt zowel bij de NGO als de PSO tot een daling in ozonproductie, respectievelijk met 25 % en 20 %. De gereduceerde veldsterkte stijgt echter van 54 Td tot 63 Td voor de NGO en van 38 Td tot 47 Td voor de PSO, omwille van de hogere plasmaspanning die diende te worden aangelegd om een gelijkaardige stroomsterkte te verkrijgen bij hogere TCE-doseringen. Verklaringen voor deze waarnemingen zijn onder andere het elektronenvangend (elektronegatief) karakter van TCE, waardoor minder elektronen beschikbaar zijn voor O<sub>3</sub>-productie. Ook indirecte invloed via competitie-reacties kan voorkomen, zoals bijvoorbeeld voor O-radicalen gebruikt bij de TCE-oxidatie:

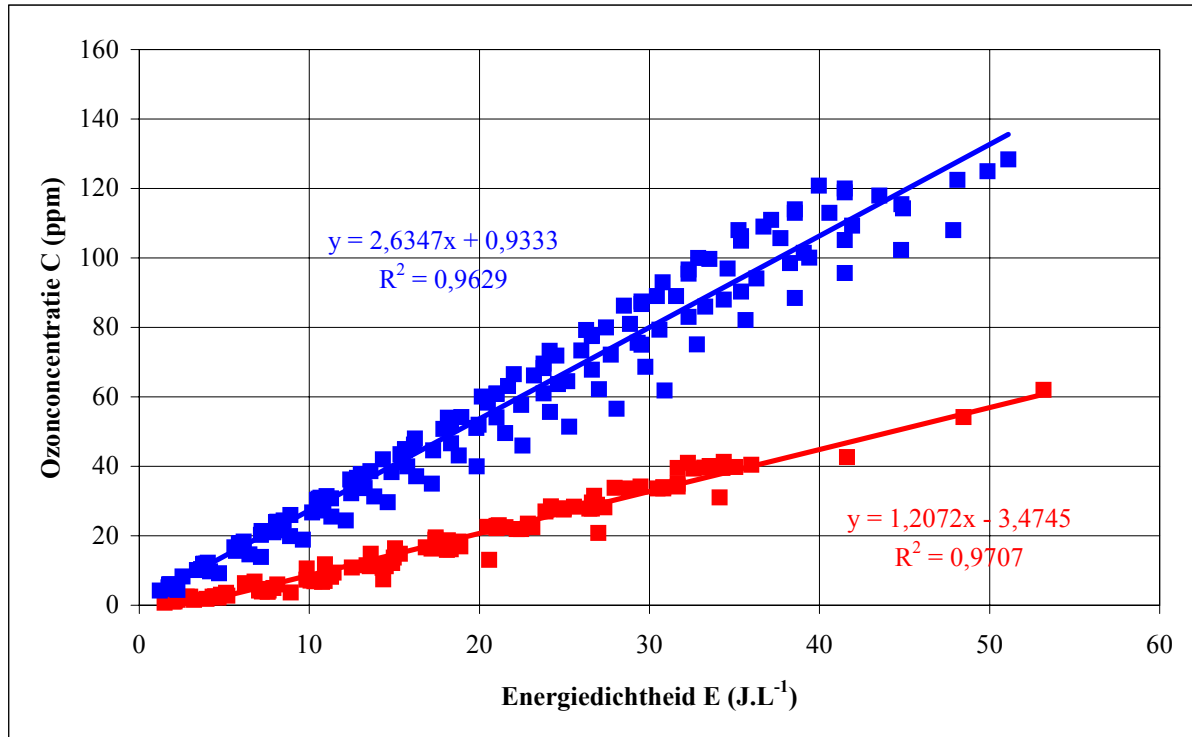


Hierbij stelt M een derde deeltje voor.



### 4.2.7 Modelling ozonvorming

Naar analogie met Šimek & Člupek (2002) kan de ozonconcentratie ingeschat worden door gebruik te maken van de energiedichtheid van het plasma, zoals geïllustreerd wordt in Figuur 4.14 voor alle voorgaande metingen.



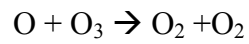
**Figuur 4.14** Overzicht van de ozonproductie in functie van de energiedichtheid voor de NGO (rood) en de PSO (blauw)

De NGO volgt een nagenoeg perfect lineair verband, terwijl de PSO een grotere spreiding manifesteert. Deze spreiding heeft ondermeer te maken met de schommelingen in de ozonconcentraties, stroomsterkten en spanningen die groter werden bij grotere energiedichtheden. Deze waren aan grotere variaties onderhevig in vergelijking met de NGO omwille van het statistische karakter van de PSO. Verder komt hierbij nog de sterkere afhankelijkheid van andere parameters als geschetst in voorgaande paragrafen.

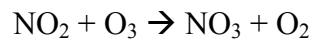
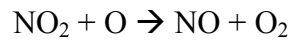
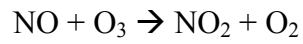
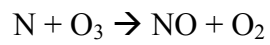
De energiedichtheid blijkt een goede maat te zijn voor de ozonproductie, in het bijzonder bij de NGO.

Toename in energiedichtheid betekent evenwel niet een ongelimiteerde toename in ozonproductie omdat vrije elektronen en zuurstofatomen de ozonmoleculen efficiënt vernietigen volgens (Šimek & Člupek, 2002):





Ook andere species, geproduceerd bij hogere energiedichtheden reduceren de ozongehaltes, bijvoorbeeld N en  $\text{NO}_x$ :



Dergelijke effecten werden evenwel niet vastgesteld binnen het geteste interval. De hier voorgestelde verbanden lenen zich niet tot extrapolatie naar hogere energiedichtheden.

### 4.3 TCE-AFBRAAK

Dit deel behandelt de afbraak van TCE in functie van verschillende procesparameters. Via modellering zal getracht worden de bekomen resultaten te verklaren. Merk echter op dat de meetomstandigheden niet optimaal waren.

Tot hier traden geen (noemenswaardige) problemen op met betrekking tot de plasmastabiliteit. Het bleek echter steeds moeilijker te worden een PSO met 100 anodepinnen te stabiliseren. Een verklaring wordt gezocht in de erosie van de pintoppen door het elektronen- en ionenbombardement en het agressief plasmamilieau. Babaeva & Naidis (2000) meldden dat het Laplaciaanse veld aan de pintop sterk gereduceerd wordt (factor 3) wanneer de kromming afneemt met een factor 5. Verder werd vastgesteld dat de streamer aan de stompe elektrode dunner en korter is dan aan de scherpe. En bijgevolg beslaat het sterke veld bij een scherpe elektrode een groter volume en produceert sneller radicalen. Simulatie toonde aan dat de scherpe anode bijna 10 keer sneller radicalen produceert in vergelijking met de stompe. Kortere en smallere streamers en de daarmee gepaard gaande plasma-instabiliteiten, konden visueel worden vastgesteld. De stroom zal bij voorkeur de makkelijkste weg zoeken (Wetten van Kirchoff) en dus enkel doorvloeien bij de scherpste (i.e. de minst aangetaste) pinnen. Dergelijk effect treedt blijkbaar niet of minder op bij de NGO.

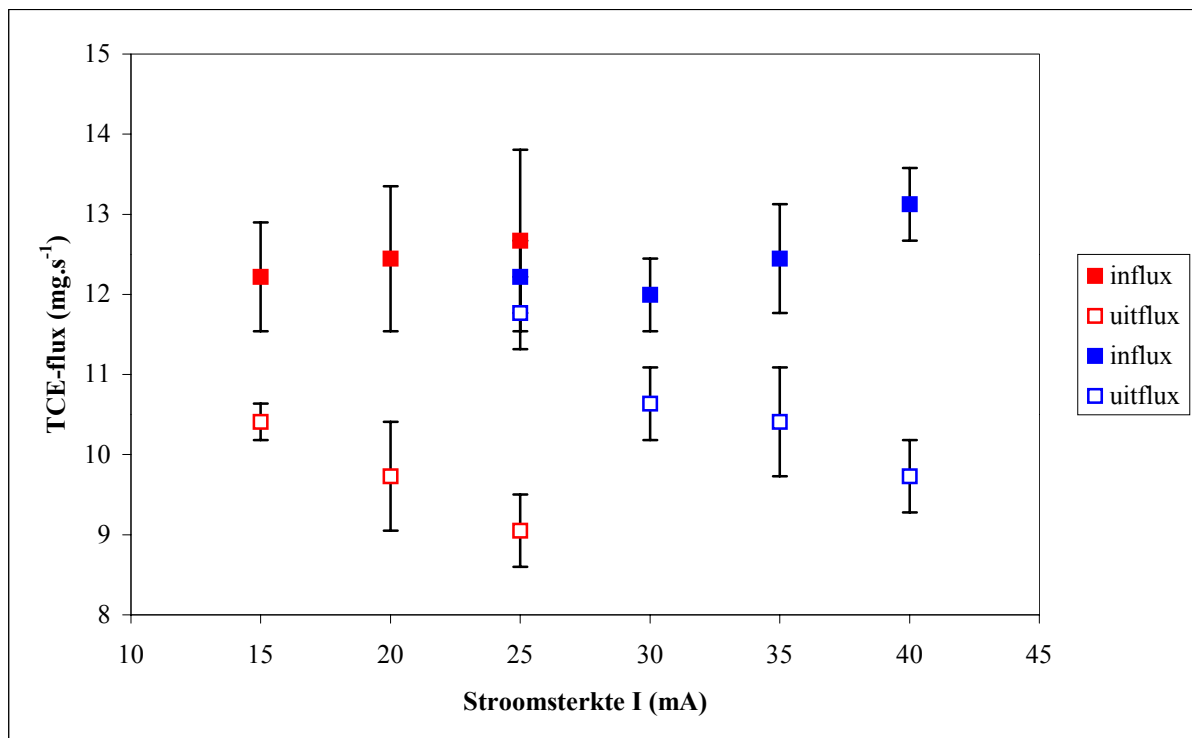
Elektrodesputtering door elektronenbombardement in een positieve coronaontlading werd beschreven door Akishev *et al.* (1999). Dit zou gepaard gaan met het uitzenden van zachte X-straling. Dit laatste werd echter weerlegd door Aints *et al.* (2001) die de foto-ioniserende straling uitsluitend toeschrijft aan het geëxciteerde gas. De vorming van deze “Brehmstrahlung” is onmogelijk in negatieve coronae omwille van de lage energie van de elektronen die de planaire anode raken (lage veldsterke).

Hierbij komt nog het sterke effect van het vochtgehalte (Gadri *et al.*, 2002). Vermits buitenlucht werd aangezogen, was er een sterke afhankelijkheid van de weersomstandigheden. In de toekomst dient dus waarschijnlijk te worden gezocht naar duurzamere materialen voor de elektroden. Er wordt hierbij gedacht aan zeldzame metalen (hafnium, thalium, tungsteen), keramische materialen of coatings in edelmetaal (zilver, goud), zoals dikwijls vermeld wordt in de literatuur.

De hiernavolgende resultaten dienen dan ook met de nodige omzichtigheid te worden geïnterpreteerd. In hetgeen volgt werden de fouten steeds bepaald aan de hand van 3 onafhankelijke herhalingen tenzij uitdrukkelijk anders vermeld.

### 4.3.1 Invloed van de stroomsterkte

Door een combinatie van pinerosie en een hoog vochtgehalte was het onmogelijk de stroomsterkte voldoende te variëren bij zowel de NGO als de PSO bij lagere verblijftijden. Verder kon geen PSO meer worden verkregen bij lagere stroomsterkten, beneden 20 mA. Om de stroomsterkte toch enigszins te variëren, werd het luchtdebiet verhoogd tot de maximaal haalbare  $141 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , waardoor de verblijftijd evenwel daalde tot 0,023 s. Tevens werd de TCE-instroom laag gehouden. De resultaten worden getoond in Figuur 4.15.



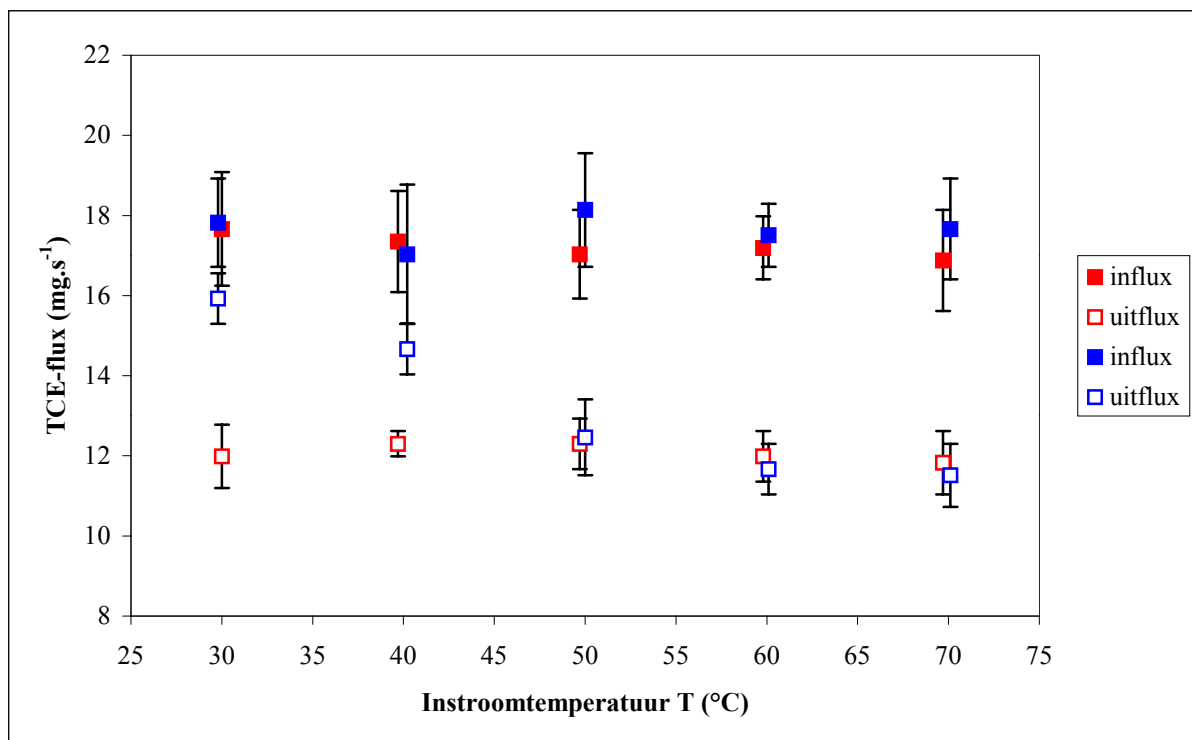
**Figuur 4.15** TCE-verwijdering in de NGO (rood) en de PSO (blauw) in functie van de stroomsterkte, bij een verblijftijd van 0,023 s, een absoluut vochtgehalte van  $12,0 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$  lucht, een temperatuur van  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  en een TCE-instroomconcentratie van  $55 \pm 4 \text{ ppm}$  ( $n = 21$ ) (de foutenvlaggen geven het 68%-betrouwbaarheidsinterval bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen)

Opvoeren van de stroomsterkte resulteert in een toename in verwijderingsnelheid. Voor de NGO stijgt de verwijderingsefficiëntie van  $15 \pm 6 \%$  (15 mA) tot  $29 \pm 10 \%$  (25 mA) en bij de PSO van  $4 \pm 8 \%$  (25 mA) tot  $26 \pm 8 \%$  (40 mA). Deze trend wordt vanzelfsprekend geïnduceerd door de toename van het aantal elektronen in het plasma, uitgedrukt via de stroomsterkte. Daarbij komt nog de invloed van de gereduceerde veldsterkte, als maat voor de elektronenenergie. Voor de NGO stijgt deze van 63 Td tot 68 Td en bij de PSO van 43 Td tot 48 Td. Dit geeft aanleiding tot energetischer elektronen. Superpositie van beide effecten verklaart deze waarnemingen. Nochtans is het moeilijk definitieve uitspraken te doen omwille

van de grote spreiding op de verwijderingsefficiënties veroorzaakt door de lage instroomconcentraties en lage verwijderingsefficiënties.

### 4.3.2 Invloed van de temperatuur

De TCE-afbraak werd onderzocht bij 5 temperaturen in het interval [30 °C, 70 °C]. De resultaten worden weergegeven in Figuur 4.16. Door de plasma-activiteit steeg de temperatuur aan de uitlaat ten opzichte van de inlaat. Dit verschil was maximaal 8 °C in het geval van de NGO en 2 °C bij de PSO.



**Figuur 4.16** TCE-verwijdering in de NGO (rood) en de PSO (blauw) in functie van de temperatuur van de ingaande gasstroom, bij een verblijftijd van 0,033 s, een absoluut vochtgehalte van 11,6 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht, een stroomsterkte van 20 mA en een TCE-instroomconcentratie van 111 ± 8 ppm (n = 30) (de foutenvlaggen geven het 68%-betrouwbaarheidsinterval bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen)

De NGO vertoont geen significant temperatuurseffect, zoals ook werd vastgesteld door Vertriest (2002). De verwijderingsefficiëntie blijft nagenoeg constant: 32 ± 10 % (30 °C) tot 30 ± 9 % (70 °C). De PSO daarentegen vertoont een uitgesproken temperatuurseffect en kan bij 70 °C zelfs concurreren met de NGO. De verwijderingsefficiëntie stijgt significant van 11 ± 7 % (30 °C) tot 35 ± 9 % (70 °C) bij de PSO. Merk op dat hierbij abstractie wordt gemaakt van de energie-input om de gasstroom te verwarmen.

Hsiao *et al.* (1995) toonden aan dat NTP (PCD en DBD) meer efficiënt VOS verwijderen als de procestemperatuur toeneemt. Dit fenomeen werd verklaard door een toegenomen kinetische reactiesnelheid van O-radicalen bij verhoogde temperaturen. Voor TCE werd echter het omgekeerde vastgesteld. Dit effect werd toegeschreven aan een toegenomen competitie voor de decompositie van de bijproducten dichlooracetylchloride (DCAC) en fosgeen.

Sobacchi *et al.* (2003) geven 2 mogelijke verklaringen voor de snellere decompositiekinetiek bij hogere ontladingstemperaturen en/of de meer effectieve generatie van actieve oxiderende species in de coronaontlading.

Primo, als de temperatuur stijgt, stijgt het gereduceerde elektrische veld eveneens wat een toename in de elektronenenergie betekent.

Hier werd echter een daling van de gereduceerde veldsterkte vastgesteld met toenemende temperatuur. Bij de NGO daalde deze van 75 tot 56 Td en bij de PSO van 48 tot 43 Td. Dit wijst erop dat de daling in plasmaspansing meer doorweegt dan de daling in gasdichtheid, vermits werd gemeten bij constante stroomsterkte. Deze verklaring gaat bijgevolg niet op.

Secundo, ozonvorming (inefficiënte gasoxideerder) wordt onderdrukt bij hoge temperaturen (Figuur 4.10) zodat de concentratie aan O- en OH-radicalen kan toenemen en er minder competitie optreedt. Algemeen geldt voor de temperatuursafhankelijke reactiekinetiek (Rosocha & Korzekwa, 2000):

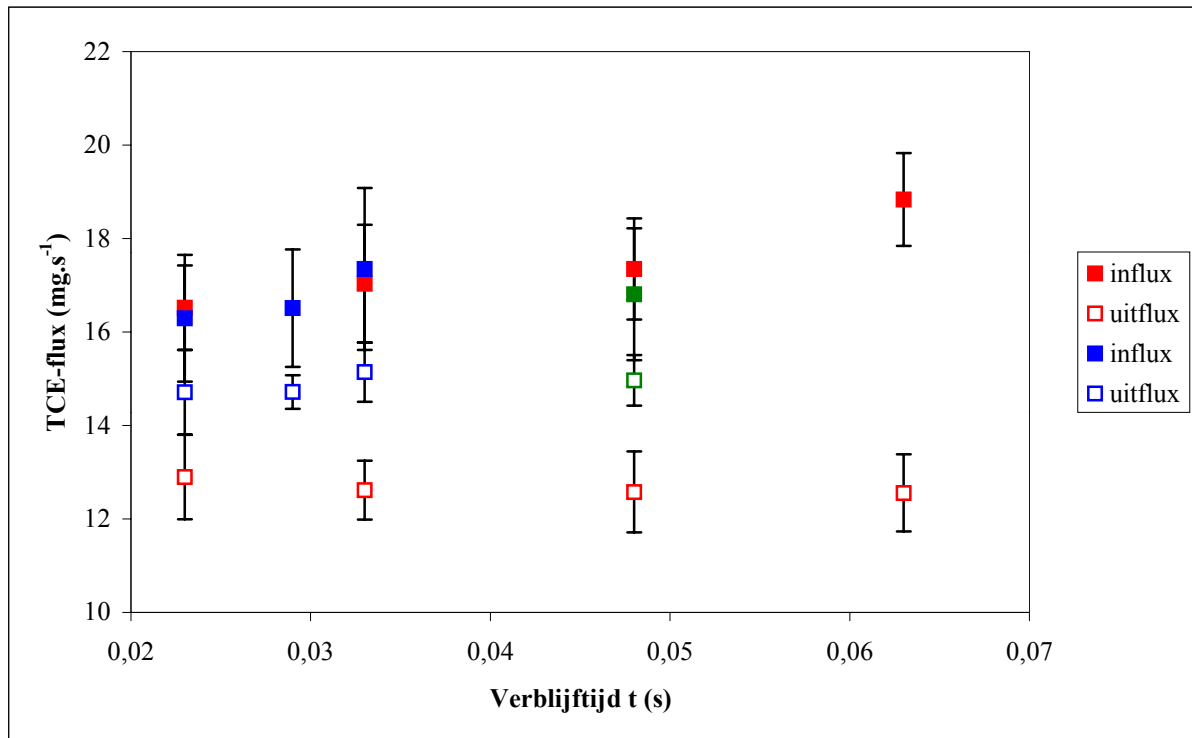
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right)$$

Hierin stelt  $k$  de reactiesnelheidsconstante voor ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $T_a$  de activatie-energie in temperatuurseenheden (K),  $T$  de temperatuur (K) en  $A$  is een evenredigheidsconstante.

Tot slot merken Penetrante *et al.* (1997) op dat een temperatuursverhoging de reactiesnelheid verbetert als de destructie gedomineerd wordt door radicaalreacties. De temperatuur heeft echter geen effect als de destructie bepaald wordt door onmiddellijke interactie met de elektronen. Dit zou echter een onwaarschijnlijk verschil in plasmachemie inhouden. De daling in ozonvorming lijkt dan ook de meest aanneembare verklaring.

### 4.3.3 Invloed van de verblijftijd

De invloed van de verblijftijd werd onderzocht door de ventilatorfrequentie aan te passen, zonder de TCE-dosering te variëren. Op die manier bleef de TCE-flux nagenoeg constant. Metingen werden uitgevoerd daar waar stabilisatie mogelijk bleek. De resultaten worden voorgesteld in Figuur 4.17.

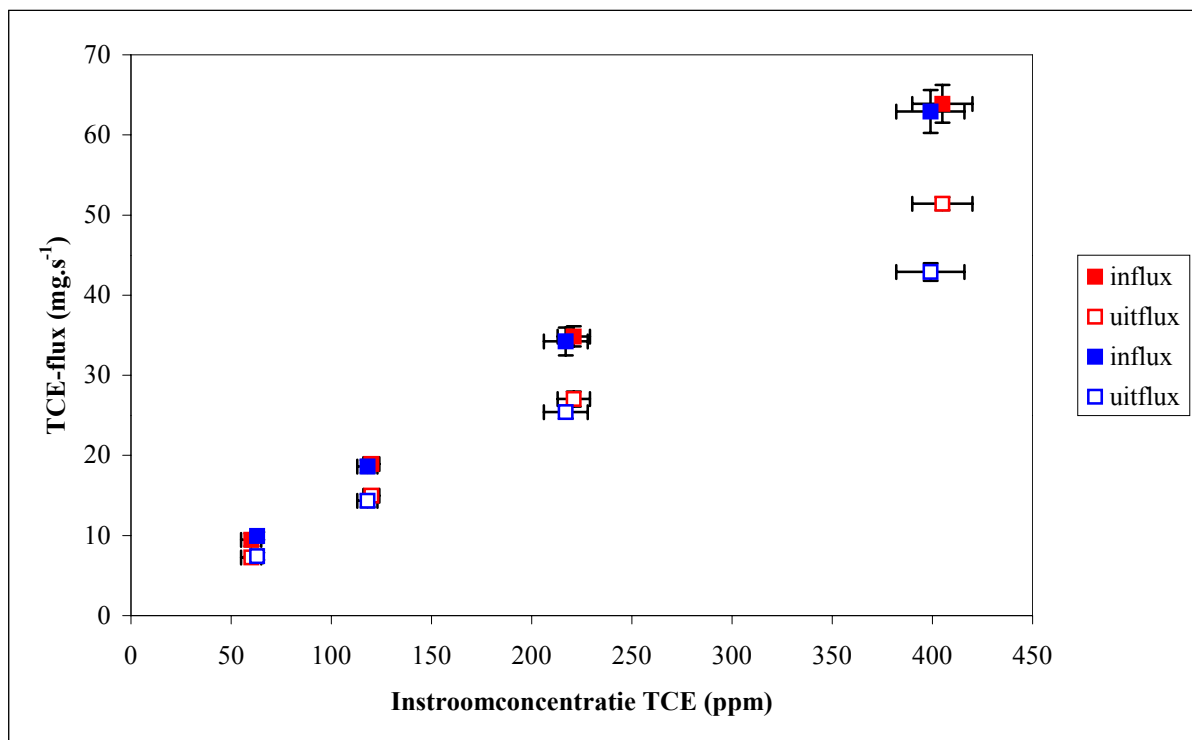


**Figuur 4.17** TCE-verwijdering in de NGO (rood) en de PSO (blauw) in functie van de verblijftijd, bij een temperatuur van 40 °C, een absoluut vochtgehalte van 11,7 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht, een stroomsterkte van 20 mA (met uitzondering van de PSO-meting bij 0,048 s waar de maximaal haalbare stroomsterkte 10 mA bedroeg, weergegeven in groen) en een TCE-influx van 17 ± 1 mg.s<sup>-1</sup> (n = 24) (de foutenvlaggen geven het 68%-betrouwbaarheidsinterval bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen)

De verwijderingsnelheid blijkt onafhankelijk te zijn van de verblijftijd. De NGO manifesteert een licht stijgende trend. Er kon nochtans geen significante invloed worden vastgesteld, rekening houdend met de betrouwbaarheidsintervallen. De verwijderingsefficiënties bij de NGO vertoonden volgend verloop: 22 ± 8 % (0,023 s) tot 33 ± 7 % (0,063 s). Bij de PSO werd geen enkele invloed vastgesteld: 10 ± 10 % (0,063 s) tot 13 ± 11 % (0,033 s), waarschijnlijk omwille van de afhankelijkheid van de instroomconcentratie (Figuur 4.18). Omwille van de foutenvlaggen blijven dergelijke verklaringen louter hypothetisch. Vermits de stroomspanningscurven weinig invloed ondervinden van de gasstroom, bleef ook de gereduceerde veldsterkte nagenoeg gelijk (45 Td bij de PSO tegenover 70 Td bij de NGO).

#### 4.3.4 Invloed van de instroomconcentratie

Omwille van stabilisatieproblemen bij de lagere gastromen werd de temperatuur verhoogd tot 50 °C om in te spelen op het plasmagedrag van de PSO (Figuur 4.3). De metingen werden uitgevoerd met TCE-concentraties van  $62 \pm 4$  ppm,  $119 \pm 5$  ppm,  $219 \pm 10$  ppm en  $402 \pm 16$  ppm ( $n = 6$ ). Hogere waarden werden bewust vermeden omwille van stabilisatieredenen. Figuur 4.18 geeft de resultaten weer.



**Figuur 4.18** TCE-verwijdering in de NGO (rood) en de PSO (blauw) in functie van de instroomconcentratie, bij een temperatuur van 50 °C, een absoluut vochtgehalte van  $11,4 \text{ g H}_2\text{O.m}^{-3}$  lucht, een stroomsterkte van 20 mA en een verblijftijd van 0,033 s (de foutenvlaggen geven het 68%-betrouwbaarheidsinterval bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen)

De verwijderingsnelheid nam toe, zowel voor de NGO als voor de PSO, terwijl de verwijderingsefficiëntie geen significant effect aangaf. Van  $23 \pm 9 \%$  ( $60 \pm 5$  ppm) tot  $20 \pm 4 \%$  ( $405 \pm 15$  ppm) voor de NGO en van  $25 \pm 7 \%$  ( $63 \pm 3$  ppm) tot  $32 \pm 5 \%$  ( $399 \pm 17$  ppm) voor de PSO. De gereduceerde veldsterkte steeg van 57 Td tot 62 Td in de NGO en van 42 Td tot 48 Td bij de PSO van de laagste tot de hoogste instroomconcentratie.

Meer TCE-verwijdering bij hogere TCE-concentratie kan verklaard worden vanuit een toename in de botsingskans en de inductie van secundaire destructie van TCE door fragmentatieionen en -radicalen gevormd uit de initiële TCE-decompositie (Futamura & Yamamoto, 1997; Vitale *et al.*, 1997b).



### 4.3.5 Invloed van het vochtgehalte

Het vochtgehalte was een externe parameter die binnen het huidige reactorconcept niet te variëren was. Door (weers)omstandigheden was het onmogelijk metingen uit te voeren met verschillende vochtgehalten. Om toch enig inzicht te verkrijgen in de mogelijke effecten, wordt een literatuuroverzicht gegeven in Tabel 4.2 voor verschillende componenten en ontladingstypes. De data omtrent TCE zijn niet weergegeven.

**Tabel 4.2 Literatuurdata met betrekking tot de invloed van het vochtgehalte op de destructie van VOS (negatieve invloed (-), positieve invloed (+), geen invloed (=), TCE-data in vet)**

Molecule	Ontlading	Invloed vochtgehalte	Referentie
<b>Trichloorethyleen</b>	<b>DBD</b>	-	<b>Evans <i>et al.</i>, 1993</b>
Formaldehyd	DBD	-	Chang & Lee, 1995
<b>Trichloorethyleen</b>	<b>EBD</b>	=	<b>Koch <i>et al.</i>, 1995</b>
Tetrachloormethaan		-	
Ammoniak, Waterstofsulfide	DBD	-	Chang & Tseng, 1996
Tetrachloormethaan	PBD	-	Tonkyn <i>et al.</i> , 1996
<b>Trichloorethyleen</b>	<b>PBD</b>	-	<b>Futamura &amp; Yamamoto, 1997</b>
Tolueen, Methylethylketon, Xyleen	DBD	+	Lee & Chang, 1998
p-cumeen	DBD	-	Chae <i>et al.</i> , 1999
	PBD	-	
Methaan	DBD	+	Chang & Huang, 1999
Freon 21	DBD	= / -	Spiess <i>et al.</i> , 2000
Vinylchloride	PCD	=	
Benzeen	PBD	-	Ogata <i>et al.</i> , 2000
Benzeen	DBD	- / +	Cal & Schluep, 2001
<b>Trichloorethyleen,</b>	<b>PBD</b>		
Methylbromide,	<b>DBD</b>	-	<b>Futamura <i>et al.</i>, 2001</b>
Tetrafluormethaan	<b>PCD</b>		
<b>Trichloorethyleen</b>	<b>PCD</b>	=	<b>Kirkpatrick <i>et al.</i>, 2002</b>
1,1,1-trichloorethaan	DBD	-	Agnihotri <i>et al.</i> , 2003

Difenyloether	EBD	=	Kim <i>et al.</i> , 2003a
Trichloorethyleen	EBD	+	Nichipor <i>et al.</i> , 2003

Uit Tabel 4.2 blijkt dat nogal wat onenigheden te vinden zijn in de literatuur wat betreft het vochtgehalte, zelfs wanneer enkel de TCE-gegevens worden beschouwd.

De **positieve invloed** kan verklaard worden door de aanwezigheid van zeer reactieve O- en OH-radicalen in het plasma, fragmentatieproducten van H<sub>2</sub>O, die hogere reactiesnelheden blijken te hebben dan bijvoorbeeld O<sub>3</sub> (Chang & Chang, 1997; Kohno *et al.*, 1998).

De **nadelige invloed** van het vochtgehalte wordt op verschillende manieren verklaard:

- het elektronenvangend effect van water (Tonkyn *et al.*, 1996) en de daarmee gepaard gaande daling van de gereduceerde veldsterkte, waardoor naast het elektronenaantal tevens de elektronenenergie daalt (Chang & Lee, 1995; Chang & Tseng, 1996)
- de verhoogde aanhechting van elektronen aan O<sub>2</sub> onder invloed van water met een frequentie van ongeveer  $1,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  voor vochtige lucht ten opzichte van  $0,8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  voor droge lucht (Penetrante *et al.*, 1997):  

$$e + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$$
- de interceptie van de intermediären ClO of Cl, die instaan voor verdere oxidatie van TCE, door OH-radicalen (terugkoppelingsmechanisme) (Evans *et al.*, 1993)
- de daling van de O-concentratie volgens (Agnihotri *et al.*, 2003):  

$$e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$$

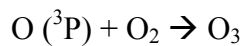
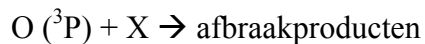
$$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$$

$$H_2O + O(^1D) \rightarrow OH + OH$$
- clustervorming (Koch *et al.*, 1995; Donò *et al.*, 1997; Penetrante *et al.*, 1997) met positieve en negatieve ionen, bijvoorbeeld O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, waardoor de stabiliteit verhoogt en bijgevolg de elektronenconcentratie en de beschikbaarheid van zuurstofionen vermindert
- als de negatieve lading in het plasma verhoogt door dergelijk effect moet de positieve ook verhogen (balans) wat betekent dat de elektronenconcentratie nog verder vermindert (Koch *et al.*, 1995)
- ook kan in de aanwezigheid van water door reactie met luchtstikstof HNO<sub>3</sub> worden gevormd dat in competitie treedt met de VOS voor elektronen (Koch *et al.*, 1995)

Verschillende auteurs (Spiess *et al.*, 2000; Ogata *et al.*, 2000; Cal & Schluep, 2001; Agnihotri *et al.*, 2003; Nichipor *et al.*, 2003) stellen echter steeds een vermindering van de CO-productie (hogere CO<sub>2</sub>-selectiviteit) vast ten gevolge van de meer complete oxidatie bij hogere OH-concentraties.

#### 4.3.6 Invloed van de ozonconcentratie

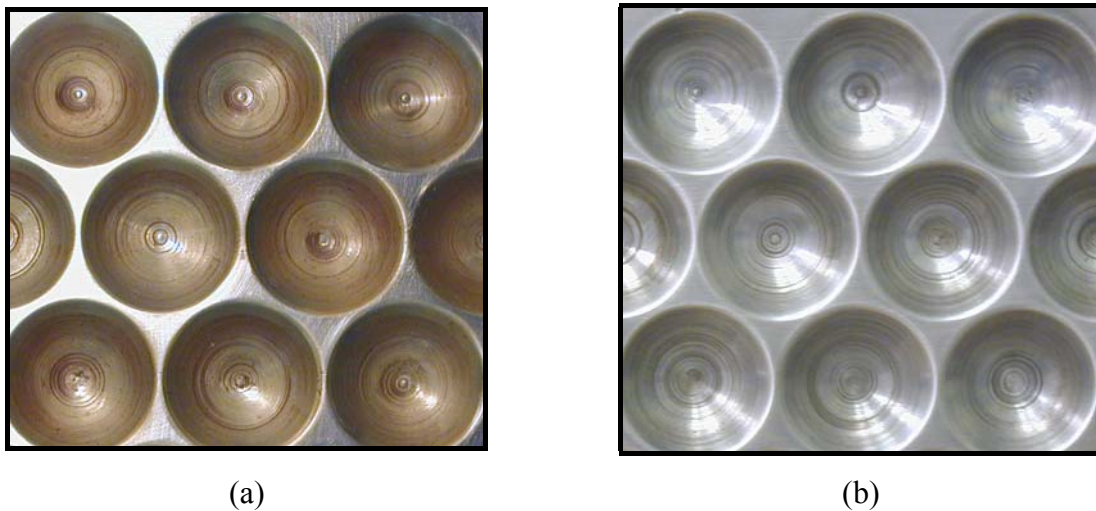
Rudolph *et al.* (2002) stelden vast dat O<sub>3</sub> betrokken is bij de afbraak van bepaalde VOS, zoals vinylchloride, terwijl andere VOS (ethylacetaat, toluen) voornamelijk werden afgebroken door hydroxylradicalen gevormd bij de injectie van water. Rudolph *et al.* (2002) veronderstelden eenzelfde effect voor andere organische moleculen met een dubbele binding. Uit de waarnemingen van de TCE-afbraak in de NGO en de PSO kan besloten worden dat O<sub>3</sub> waarschijnlijk niet bijdraagt tot de destructie van TCE. De PSO, met een aanzienlijk hogere O<sub>3</sub>-productie vertoonde een significant lagere verwijderingsefficiëntie. Dit lijkt er op te duiden dat TCE geen ozon consumeert, maar eerder de ozonproductie onderdrukt. Ook de vaststelling dat simultaan een hoge ozon- en TCE-concentratie aan de uitlaat voorkomen, wijst in die richting (Tamon *et al.*, 1996; Oda *et al.*, 2001). Het probleem met ozonvorming is dat het in competitie treedt met de oxidatie van de pollutant X, bijvoorbeeld volgens:



Dit is een mogelijke verklaring voor de minder goede prestaties van de PSO bij hoge ozonconcentraties en de betere werking bij hogere temperaturen waar minder ozon wordt gevormd.

### 4.3.7 Onderzoek van de afbraakproducten

Bij de afbraak van TCE werden geen gasvormige organische bijproducten gedetecteerd. Wel werd depositie van een kleverige substantie op de plaat vastgesteld, althans in het geval van de NGO. Dergelijke depositie wordt vaak vastgesteld (Yamamoto *et al.*, 1992; Masuda *et al.*, 1995; Kohno *et al.*, 1998; Anderson *et al.*, 1999; Machala *et al.*, 2000; Spiess *et al.*, 2000; Cal & Schluep, 2001). Bij de PSO kwam dergelijke depositie niet voor, hetgeen visueel wordt weergegeven in Figuur 4.19. Staalname van de afgezette polymeren voor analyse bleek niet mogelijk.



**Figuur 4.19** Depositie op de plaat na de behandeling van ongeveer 150 g TCE in een NGO (a) en een PSO (b) na een 2 uur durende behandeling bij een temperatuur van circa 30 °C, een stroomsterkte van circa 30 mA, een absoluut vochtgehalte van circa 5,1 g H<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup> lucht, een TCE-instroomconcentratie van circa 138 ± 35 ppm (n = 6) en een verblijftijd in de plasmareactor van 0,033 s

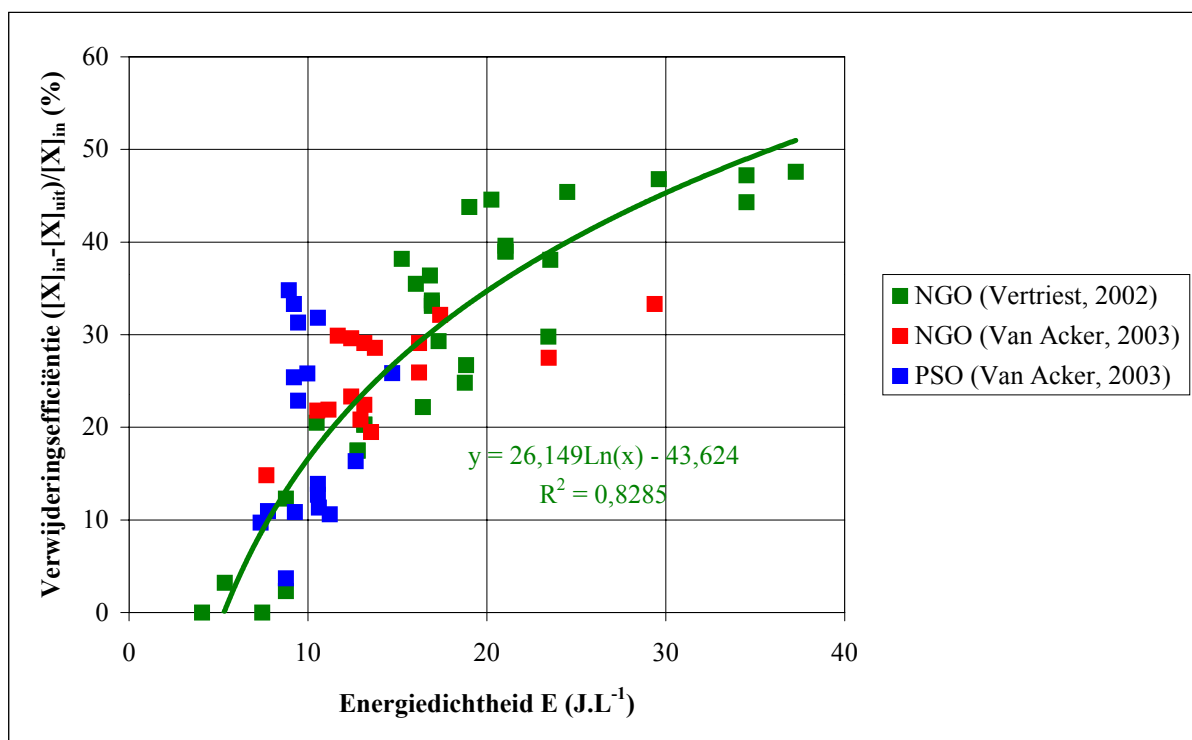
Mogelijke verklaringen zijn: de lage verwijderingsefficiëntie bij de PSO en de omgekeerde polariteit, waardoor de mobiele elektronen (en negatieve ionen) naar de anodepinnen worden gedreven i.p.v. naar de plaat. Anderzijds kunnen mogelijke gevormde polymeren in de reactor worden meegevoerd met de luchtstroom als aërosol. Verder onderzoek naar aërosols (PM) in de luchtstroom lijkt aangewezen (Laan & Mirme, 2000).

### 4.3.8 Modelling TCE-afbraak

Dit deel behandelt de afbraak van TCE in functie van specifieke procesparameters. Dergelijke modellering is vooral van belang vanuit het oogpunt van opschaling. Merk op dat de meetresultaten van Vertriest (2002) voor de NGO steeds werden verwerkt vermits de meetomstandigheden bij de hier gepresenteerde metingen niet optimaal waren, waardoor de energiedichtheid onvoldoende kon gevarieerd worden. Deze resultaten worden steeds in groen weergegeven.

#### 4.3.8.1 Black box-model

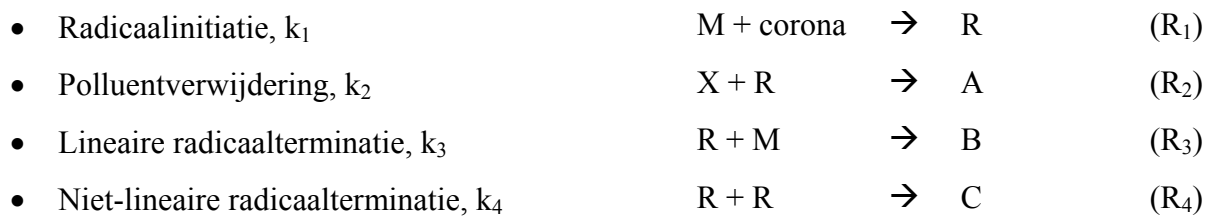
In de eerste plaats kan de verwijderingsefficiëntie worden uitgezet als functie van de energiedichtheid van het plasma. Het gaat hierbij om een black box-model, waarbij uitspraken kunnen gedaan worden over de output als de input gekend is, maar zonder dat exact geweten is wat er gebeurt in het plasma. Figuur 4.20 geeft dergelijk model weer, benaderd door een logaritmisch verloop.



**Figuur 4.20** Modelling uitgaande van een black box-model in functie van de energiedichtheid (de foutenvlaggen werden bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen, maar worden voor de duidelijkheid niet weergegeven, gemiddeld geldt een relatieve fout van 30 % voor de NGO en 50 % voor de PSO)

Er wordt een vrij goede overeenkomst bekomen tussen model en experiment (determinatiecoëfficiënt van 83 %). De energiedichtheid blijkt een goede maateenheid te zijn voor de verwijderingsefficiëntie.

Yan *et al.* (2001b) stellen een vereenvoudigd globaal model voor, verbonden aan de plasmachemie en het reactor design. Er wordt uitgegaan van volgende reactiekinetiek bij coronaontladingen:



Hierin zijn:

- $R$ ,  $X$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  en  $M$  respectievelijk radicaal, pollutent, bijproducten en matrixgas componenten
- $k_2$ ,  $k_3$  en  $k_4$  de reactiesnelheidsconstanten
- $k_1$  de radicaalopbrengst i.f.v. de corona vermogendichtheid  $P$  (gemiddeld vermogen over reactorvolume)

Verder wordt verondersteld dat de concentraties uniform verdeeld zijn in de reactor en dat de radicalen uniform gevormd worden gedurende de verblijftijd  $\tau_{\text{res}}$ . Er geldt dan voor de kinetiek van radicaal  $R$  en pollutent  $X$ :

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 \cdot P - k_2 \cdot [X][R] - k_3 \cdot [M][R] - 2 \cdot k_4 \cdot [R]^2$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_2 \cdot [X][R]$$

De concentratie aan radicalen kan geschat worden door een quasi-stationaire toestand (tussen radicaalvorming en radicaalverlies) te veronderstellen:

$$k_1 \cdot P - k_2 \cdot [X][R] - k_3 \cdot [M][R] - 2 \cdot k_4 \cdot [R]^2 = 0$$

$$\text{of: } [R] = \frac{-(k_2 \cdot [X] + k_3 \cdot [M]) + \sqrt{(k_2 \cdot [X] + k_3 \cdot [M])^2 + 8 \cdot k_4 \cdot k_1 \cdot P}}{4 \cdot k_4}$$

Uit experimenten is gebleken dat de verwijderingsefficiëntie van pollutanten meestal is terug te brengen tot 3 gevallen: lineaire, exponentiële of kwadratische functie van de corona-energiesdichtheid.

#### 4.3.8.2 Insignificante radicaalterminatie

Hierbij wordt verondersteld dat reacties R<sub>3</sub> en R<sub>4</sub> geen belangrijke rol spelen of dat ze heel traag verlopen t.o.v. reactie R<sub>2</sub>, aldus:

$$[R] = \frac{k_1 \cdot P}{k_2 \cdot [X]}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1 \cdot P$$

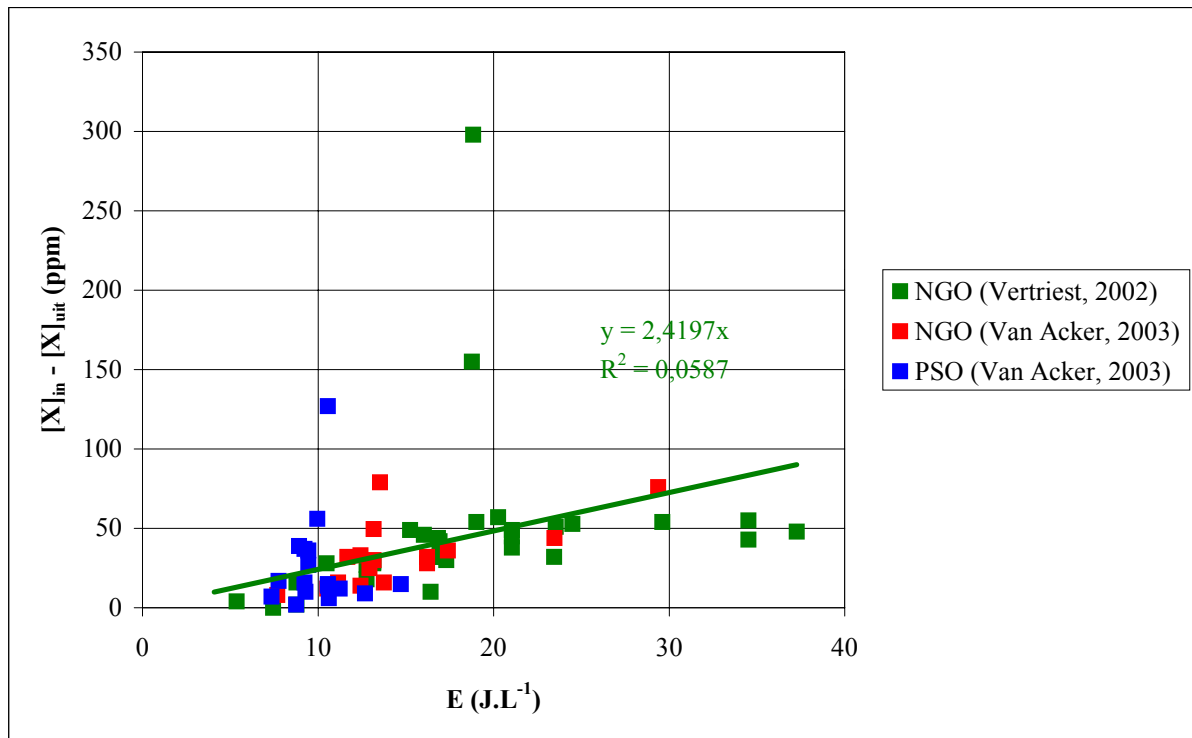
Of, na integratie over de verblijftijd  $\tau_{\text{res}}$ :

$$[X]_{\text{in}} - [X]_{\text{uit}} = k_1 \cdot E \quad \text{met} \quad E = P \cdot \tau_{\text{res}}$$

Waarin  $[X]_{\text{in}}$  en  $[X]_{\text{uit}}$  respectievelijk verwijzen naar de in- en uitgangconcentratie en E de energiesdichtheid voorstelt.

Hieruit blijkt dat de verwijderde hoeveelheid pollutant recht evenredig is met de energiesdichtheid. Dan is de energieopbrengst of de G-waarde, gedefinieerd als “verwijderde moleculen per 100 eV corona-energie”, een constante.

De gevonden meetresultaten toetsen aan het model levert Figuur 4.21. Het model slaagt er blijkbaar niet in de verwijdering nauwkeurig te beschrijven (determinatiecoëfficiënt van 6 %). Dit valt te verklaren vanuit de instroomconcentratie. Wanneer de hogere instroomconcentraties buiten beschouwing worden gelaten, kan een determinatiecoëfficiënt van 55 % worden bekomen. Er kan besloten worden dat significante radicaalterminatie waarschijnlijk wel optreedt.



Figuur 4.21 Modellerung uitgaande van insignificante radicaalterminatie (de foutenvlaggen werden bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen, maar worden voor de duidelijkheid niet weergegeven, gemiddeld geldt een relatieve fout van 30 % voor de NGO en 50 % voor de PSO)

#### 4.3.8.3 Significante lineaire radicaalterminatie

Bij hogere energiedichtheden, zal de radicaalconcentratie toenemen en aanleiding geven tot significante radicaalterminaties. Hier wordt verondersteld dat reactie  $R_3$  domineert:

$$[R] = \frac{k_1 \cdot P}{k_3 \cdot [M]}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{k_2 \cdot k_1 \cdot P}{k_3 \cdot [M]} \cdot [X]$$

Of, na scheiding van de veranderlijken en integratie over de verblijftijd  $\tau_{res}$ :

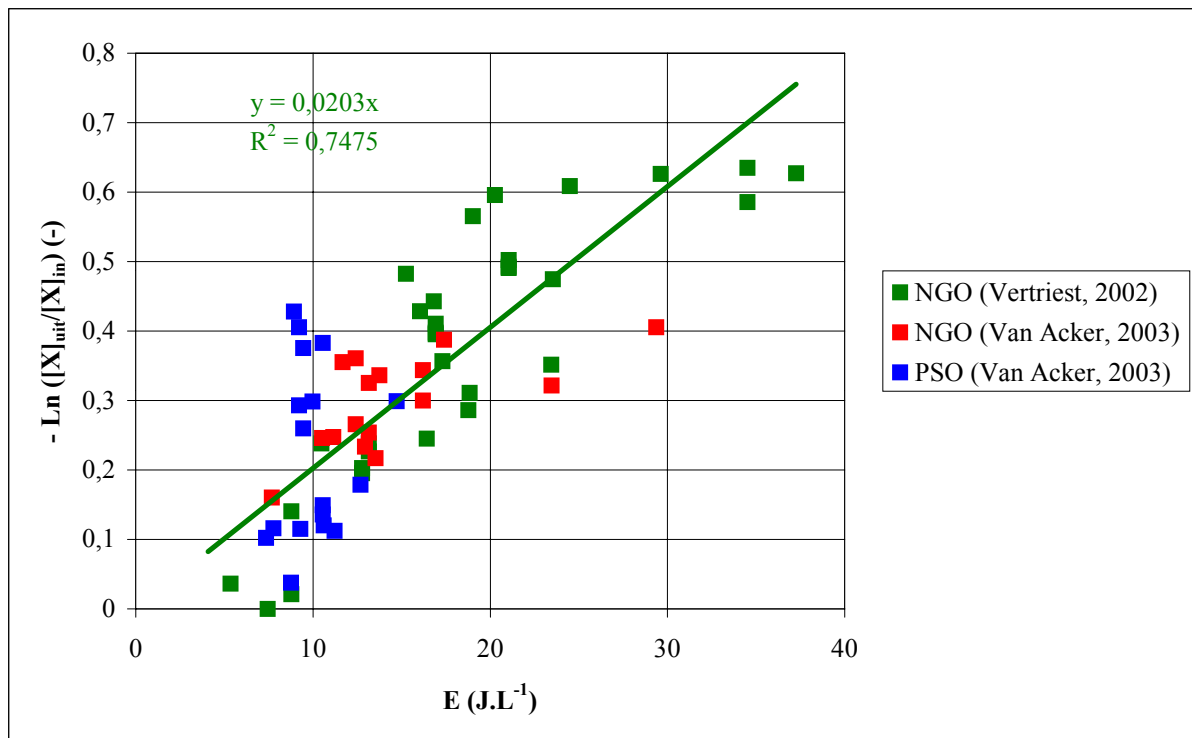
$$\frac{[X]_{uit}}{[X]_{in}} = \exp\left(-\frac{E}{\beta}\right) \quad \text{met} \quad \beta = \frac{k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot k_1}$$

Hierbij stelt  $\beta$  de Becker-parameter of specifieke energiedichtheid voor die de energie-input weergeeft om de pollutantconcentratie met een factor  $e$  (63 %) te verminderen.



Rosocha & Korzekwa (2000) leidden dezelfde vergelijking af met een complex chemisch-kinetisch model onder de veronderstelling van een lage verwijderingsgraad.

Figuur 4.22 geeft de toetsing weer van de dataset aan het voorgestelde model. Een determinatiecoëfficiënt van 75 % lijkt aanvaardbaar. Eigenlijk is dit een weerspiegeling van wat reeds werd vastgesteld in het black box-model (Figuur 4.20).



Figuur 4.22 Modellerings uitgaande van significante lineaire radicaalterminatie (de foutenvlaggen werden bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen, maar worden voor de duidelijkheid niet weergegeven, gemiddeld geldt een relatieve fout van 30 % voor de NGO en 50 % voor de PSO)

#### 4.3.8.4 Significante niet-lineaire radicaalterminatie

Er wordt verondersteld dat reactie  $R_4$  de dominante reactie is m.b.t. de radicaalconcentratie.

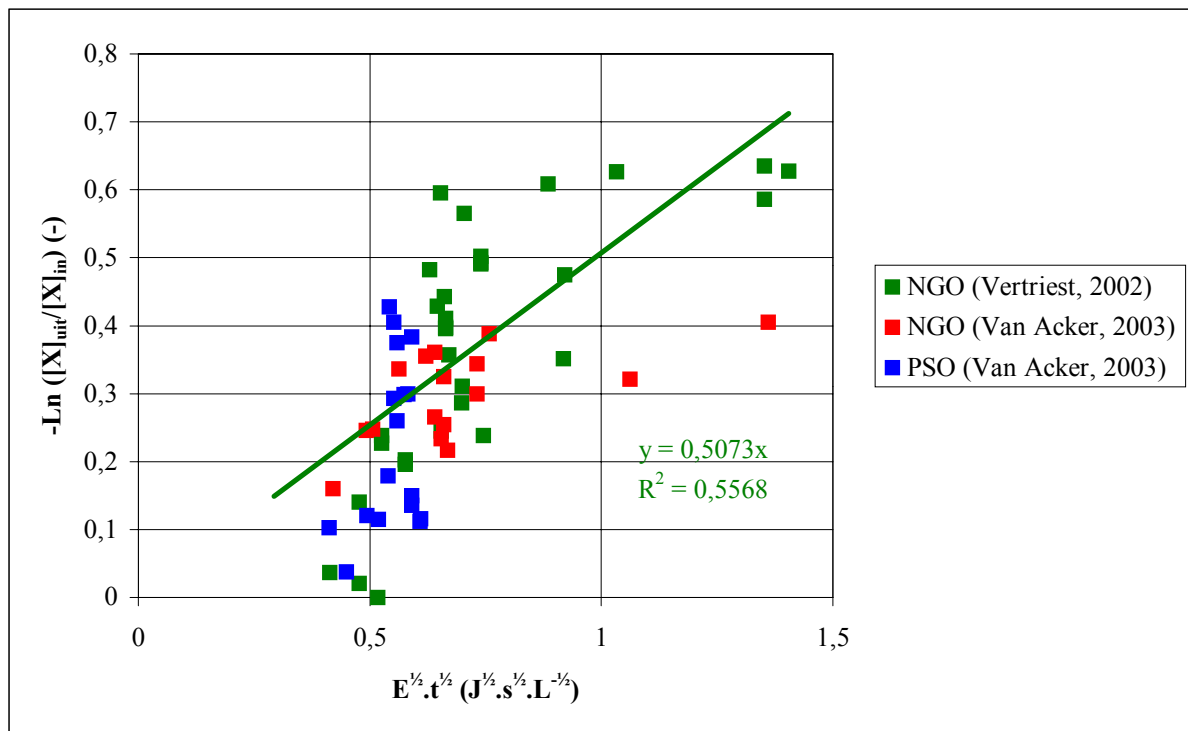
$$[R] = \sqrt{\frac{k_1}{2 \cdot k_4}} \cdot \sqrt{P}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2 \cdot k_4}} \cdot \sqrt{P} \cdot [X]$$

Of, na scheiden van de veranderlijken en integratie over de verblijftijd  $\tau_{res}$ :

$$\frac{[X]_{\text{uit}}}{[X]_{\text{in}}} = \exp\left(-k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2 \cdot k_4}} \cdot \sqrt{E} \cdot \sqrt{\tau_{\text{res}}}\right)$$

Weerom werden de experimentele resultaten getoetst aan dit model (Figuur 4.23). Het model wordt minder waarschijnlijk beschouwd omwille van de lagere determinatiecoëfficiënt van 56 %, in vergelijking met de lineaire radicaalterminatie.



**Figuur 4.23** Modelling uitgaande van niet-lineaire radicaalterminatie (de foutenvlaggen werden bepaald a.d.h.v. 3 onafhankelijke herhalingen, maar worden voor de duidelijkheid niet weergegeven, gemiddeld geldt een relatieve fout van 30 % voor de NGO en 50 % voor de PSO)

Geen enkel model slaagt erin de dataset volledig nauwkeurig te beschrijven. De toestand van significante lineaire radicaalterminatie heeft echter een determinatiecoëfficiënt van 75 % en geeft dus een vrij goede benadering van de efficiëntie. De specifieke energiedichtheid kan bij benadering bepaald worden uit de lineaire regressierechte en bedraagt  $49 \text{ J.L}^{-1}$ , maar is louter theoretisch vermits nergens 63 % verwijderingsefficiëntie werd behaald. De afwijking is te verklaren vanuit de plasmachemie door de afwijking van eerste orde reactiekinetiek. Zo toonden Vitale *et al.* (1997b) een autokatalytisch effect aan bij de destructie van TCE in een EBR. Anderson *et al.* (1999) zoeken de afwijking dan weer in de polymeerdepositie.

Het onderscheid tussen zachte en harde plasma's als voorgesteld door Yamamoto (1997) wordt hier niet gemaakt en kan mogelijk een verklaring zijn voor de afwijking van de hier gepresenteerde metingen. Zo kan de energiedichtheid op 2 onafhankelijke manieren worden gevarieerd. Ten eerste door het debiet (de verblijftijd) aan te passen. Ten tweede door de stroomsterkte (het vermogen) aan te passen. Vermits dit laatste door omstandigheden vrij beperkt was, diende de verblijftijd te worden gevarieerd, hetgeen mogelijk een vertekend beeld geeft.

Verder kan de grote afwijking ten opzichte van het model voor de PSO worden toegeschreven aan de verschillende werkingsomstandigheden om de PSO te kunnen stabiliseren, wat de vergelijkingsbasis wegneemt. Zo is het temperatuurseffect duidelijk waarneembaar.

In de meeste gerapporteerde gevallen over de afbraak van VOS in luchtmengsels is de reactie die O converteert naar O<sub>3</sub> de belangrijkste lineaire radicaalterminatiereactie:



Indien de PSO een ander mechanisme volgt, gaat deze reactie inderdaad niet op, waardoor de discrepantie tussen beide ontladingsvormen kan worden verklaard.

Merk tot slot nog op dat de veronderstelling van niet-lineaire radicaalterminatie ook een determinatiecoëfficiënt heeft van 56 % (Figuur 4.23). Dit kan er op wijzen dat de werkelijkheid zich ergens tussen strikt lineaire en niet-lineaire radicaalterminatie bevindt.

### 4.3.9 Vergelijking met literatuur

De energiedichtheid kan onafhankelijk van het reactortype worden gebruikt om de verschillende performanties te vergelijken. Tabel 4.3 geeft een overzicht voor TCE-verwijdering in verschillende ontladingstypes. De specifieke energiedichtheid geeft de energiedichtheid weer bij een verwijderingsefficiëntie van 63 %. Vermits deze waarde niet steeds expliciet werd vermeld, wordt telkens de verwijderingsefficiëntie weergegeven bij de gerapporteerde energiedichtheid. Merk hierbij echter op dat een extra verwijdering voorbij 90 % zorgt voor een sterke toename in energie-input.

**Tabel 4.3 Vergelijking van literatuurgegevens voor TCE-decompositie in verschillende NTP (C: instroomconcentratie,  $\eta$ : verwijderingsefficiëntie en E: energiedichtheid)**

Reactortype	C (ppm)	$\eta$ (%)	E (J.L <sup>-1</sup> )	Referentie
DBR	500	63 > 90	12 25	Evans <i>et al.</i> , 1993
DBR, PCR	160	50	10 – 60	Hsiao <i>et al.</i> , 1995
SDR	400	> 90	269	Oda <i>et al.</i> , 1995
SDR	83 – 1000	93 – 99	943 – 16 985	Oda <i>et al.</i> , 1996
EBR PCR	100	63	3 16	Penetrante <i>et al.</i> , 1996
EBR	100 – 3000	63	7	Vitale <i>et al.</i> , 1997a
PBR	1020 – 1110	90	4020	Yamamoto, 1999
PBR		> 99	1800	
DBR PCR	1000	92 > 99	1800 150	Futamura <i>et al.</i> , 2001
PCR	1000	90	180	Kirkpatrick <i>et al.</i> , 2002
FSCR	130	47	35	Vertriest, 2002
DBR	?	63	33	Agnihotri <i>et al.</i> , 2003

Vergelijking met de literatuur leert dat de gasstroomgestabiliseerde ontlading gelijkaardig presteert. Door de snelle gasstroom en daarmee gepaard gaande korte verblijftijd is het echter onmogelijk voldoende hoge verwijderingsefficiënties te behalen. Het in serie schakelen van een aantal van dergelijke reactoren biedt hier mogelijk soelaas (Yan *et al.*, 2001b).

#### 4.4 EVALUATIE EN VERDER ONDERZOEK

Hoewel de PSO initieel veelbelovend leek (hoge stroomsterkten, hoge ozonconcentraties), traden naderhand verscheidene problemen op (pinerosie, vochtgehalte). Waarschijnlijk zal in de toekomst naar duurzamere constructiematerialen of coatings moeten gezocht worden. Ook het drogen van de aangezogen buitenlucht is wenselijk. Voorts zou actief kool kunnen gebruikt worden als nabehandeling om de restfractie aan VOS te verwijderen.

Verder onderzoek naar de PSO lijkt aangewezen. Temeer daar er in dit geval weinig geweten is over de ideale pingeometrie, het optimale constructiemateriaal, de optimale interelektrodeafstand en de specifieke werkingsparameters (ondermeer de optimale horizontale gassnelheid, verticale gassnelheid, uitbreiding van het aantal pinnen door de egalere stroomverdeling). Kortom, een optimalisatie van de reactorkamer voor de PSO is wenselijk, zodat ondermeer metingen bij hogere energiedichtheden kunnen worden uitgevoerd.

Voorts zijn hybride plasma's met bijvoorbeeld (foto)katalysatoren ( $\text{TiO}_2$ ) (Amama *et al.*, 2002) een interessant onderzoeksonderwerp daar het geproduceerde UV-licht op die manier extra wordt benut. Daarnaast zou ook de geproduceerde ozon kunnen aangewend worden als oxidansprecursor ( $\text{O} (^3\text{P})$ ) in de aanwezigheid van gepaste katalysatoren ( $\text{MnO}_2$ ) (Futamura *et al.*, 2002).

## 5 BESLUIT

Een gasstroom gestabiliseerd sproeiontladingsplasma (PSO) bij atmosferedruk in de multi-pin-plaat-configuratie werd gestabiliseerd en gekarakteriseerd aan de hand van stroomspanningscurven. Bij vergelijking met de negatieve glimontlading (NGO) werd vastgesteld dat bij de PSO de plasmaspanning lager was, terwijl hogere stroomsterkten werden bereikt. Dit wordt verklaard vanuit de plasmanatuur (streamers) en de egalere stroomverdeling bij de PSO. Tevens werd de ozonproductie verdubbeld in een PSO. De verklaring hiervoor wordt gezocht in de verschillen in grootte en verdeling van het elektrisch veld in beide ontladingen. Een ander constructiemateriaal was noodzakelijk daar oxidatieverschijnselen optraden. Koper werd vervangen door roestvrij staal. Maar ook hier zorgden het elektronen- en ionenbombardement waarschijnlijk voor het eroderen van de pintoppen en de daarmee gepaard gaande plasma-inhomogeniteit en –instabiliteit. Bij het doseren van TCE in de ontlading diende een grotere spanning te worden aangelegd om eenzelfde stroomsterkte te verkrijgen. Dit wordt verklaard vanuit het elektronenvangend effect van TCE. Water had een gelijkaardig effect, maar bleek echter minder nefast te zijn voor de PSO, omwille van het statistisch karakter van deze ontlading.

Nochtans zorgde het gecombineerde effect van pinerosie en hoog vochtgehalte ervoor dat de ontladingen slechts in een beperkt interval konden worden gestabiliseerd, waardoor weinig significante effecten konden worden aangetoond. Een opmerkelijk resultaat is evenwel de verbetering van TCE-destructie in de PSO bij temperatuurstoename. De PSO manifesteerde lagere verwijderingsefficiënties dan de NGO, behalve bij een temperatuur boven 50 à 60 °C, waar de PSO kon concurreren met de NGO. Hierbij wordt evenwel abstractie gemaakt van de vereiste energie-input om het instromende gas te verwarmen. Het effect dient waarschijnlijk te worden gezocht in de complexe plasmachemie, onder andere in de afname in ozonproductie bij temperatuurstoename.

Ozonproductie en TCE-destructie bleken afhankelijk van de energiedichtheid van het plasma. Het geproduceerde ozon bleek echter niet bij te dragen tot de afbraak van TCE daar de PSO werd gekenmerkt door een grote ozonproductie en een lage TCE-destructie. Het probleem met ozonvorming is dat het in competitie treedt met de oxidatie van de pollutant.

Een optimalisatie van de reactorkamer voor de PSO is wenselijk. De PSO heeft waarschijnlijk een groter potentieel indien de productie van ozon kan worden omgezet in destructie van TCE, mogelijks door toevoegen van een geschikte katalysator, in of na de reactor.

## 6 LITERATUURLIJST

ADAMOVICH, I.V. & RICH, J.W. (1997). The effect of superelastic electron-molecule collisions on the vibrational energy distribution function. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30, 1741-1745.

AGNIHOTRI, S., CAL, M.P. & PRIEN, J. (2003). Destruction of 1,1,1-trichloroethane (TCA) using Non-Thermal Plasma (NTP). *Journal of Environmental Engineering* (ingediend voor publicatie).

AINTS, M., KUDU, K., HALJASTE, A. & PLANK, T. (2001). Origin of photoionizing radiation in corona discharges in air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 905-908.

AKISHEV, Y.S., DERYUGIN, A.A., KOCHETOV, I.V., NAPARTOVICH, A.P. & TRUSHKIN, N.I. (1993). DC glow discharge in air flow at atmospheric pressure in connection with waste gases treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26, 1630-1637.

AKISHEV, Y., GOOSENS, O., CALLEBAUT, T., LEYS, C., NAPARTOVICH, A. & TRUSHKIN, N. (2001). The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 1-8.

AKISHEV, Y.S., GRUSHIN, M.E., DERYUGIN, A.A., NAPARTOVICH, A.P., PAN'KIN, M.V. & TRUSHKIN, N.I. (1999). Self-oscillations of a positive corona in nitrogen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32, 2399-2409.

AMAMA, P.B., ITOH, K. & MURABAYASHI, M. (2002). Gas-phase photocatalytic degradation of trichloroethylene on pretreated TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 321-330.

AMIROV, R.H., ASINOVSKY, E.I. & SAMOILOV, I.S. (2000). Ferroelectric Packed Bed Reactor for Non-Thermal Plasma Treatment of Effluent Gas. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 405-427.

ANDERSON, G.K., SNYDER, H. & COOGAN, J. (1999). Oxidation of Styrene in a Silent Discharge Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19, 131-151.

API (1999). Instruction Manual Single/Multi-Channel Ozone Monitor Model 450/450 NEMA. San Diego, API, 54 p.

BABAEVA, N.Y. & NAIDIS, G.V. (2000). Modeling of Streamer Propagation. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 21-48.

BITYURIN, V.A., POTAPKIN, B.V. & DEMINSKY, M.A. (2000). Chemical Activity of Discharges. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 49-117.

BOGAERTS, A. (1999). The glow discharge: an exciting plasma! *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1375-1384.

BOGAERTS, A., NEYTS, E., GIJBELS, R. & VAN DER MULLEN, J. (2002). Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 609-658.

BROMBERG, L., COHN, D.R., RABINOVICH, A. & ALEXEEV, N. (2000). Hydrogen Manufacturing Using Low Current, Non-Thermal Plasma Boosted Fuel Converters. PSFC-JA-00-39, Cambridge, USA, 5 p.

CAL, M.P. & SCHLUEP, M. (2001). Destruction of Benzene with Non-Thermal Plasma in Dielectric Barrier Discharge Reactors. *Environmental Progress*, 20, 151-156.

CHAE, J.-O. (2003). Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment. *Journal of Electrostatics*, 57, 251-262.

CHAE, J.-O., MOON, S.-I., SUN, H.-S., KIM, K.-Y., VASSILIEV, V.A. & MIKHOLAP, E.M. (1999). A Study of Volatile Organic Compounds Decomposition with the Use of Non-Thermal Plasma. *KSME International Journal*, 13, 647-655.



CHANG, M.B. & CHANG, C.-C. (1997). Destruction and Removal of Toluene and MEK from Gas Streams with Silent Discharge Plasmas. *AIChE Journal*, 43, 1325-1330.

CHANG, M.B. & HUANG, C.P. (1999). Oxidative Conversion of Methane via Plasma Processing with Dielectric Barrier Discharges. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 4, 333-338.

CHANG, M.B. & LEE, C.C. (1995). Destruction of Formaldehyde with Dielectric Barrier Discharge Plasmas. *Environmental Science & Technology*, 29, 181-186.

CHANG, M.B. & TSENG, T.D. (1996). Gas-Phase Removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> with Dielectric Barrier Discharges. *Journal of Environmental Engineering*, 122, 41-46.

CHANG, J.-S. (2001). Recent development of plasma pollution control technology: a critical review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2, 571-576.

CHANG, J.-S. (2003). Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems. *Journal of Electrostatics*, 57, 273-291.

CHANG, J.-S., LAWLESS, P.A. & YAMAMOTO, T. (1991). Corona Discharge Processes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19, 1152-1166.

CHANG, J.-S., URASHIMA, K., TONG, Y.X., LIU, W.P., WEI, H.Y., YANG, F.M. & LIU, X.J. (2003). Simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from coal boiler flue gases by DC corona discharge ammonia radical shower systems: pilot plant tests. *Journal of Electrostatics*, 57, 313-323.

CHEN, J. & DAVIDSON, J.H. (2003). Ozone Production in the Negative DC Corona: The Dependence of Discharge Polarity. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23, 501-518.

CHEN, Z. & MATHUR, V.K. (2002). Nonthermal Plasma for Gaseous Pollution Control. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 2082-2089.

CONRADS, H. & SCHMIDT, M. (2000). Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 9, 441-454.

CZERNICHOWSKI, A. (1994). Gliding arc. Applications to engineering and environment control. *Pure & Applied Chemistry*, 66, 1301-1310.

DEMIDIUK, V., MOON, S.-I., CHAE, J.-O. & LEE, D.-Y. (2003). Application of a Plasma-Catalytic System for Decomposition of Volatile Organic Compounds. *Journal of the Korean Physical Society*, 42, S966-S970.

DEWULF, J., PONNET, D. & VAN LANGENHOVE, H. (1996). Measurement of atmospheric monocyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated C<sub>1</sub>- and C<sub>2</sub>-hydrocarbons at ng.m<sup>-3</sup> concentration levels. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 62, 289-301.

DEWULF, J., VAN LANGENHOVE, H., DE SMEDT, E. & GUENS, S. (2001). Combination of advanced oxidation processes and gas absorption for the treatment of chlorinated solvents in waste gases. *Water Science and Technology*, 44, 173-180.

DEWULF, J., VAN LANGENHOVE, H., MULDER, J., VAN DEN BERG, M.M.D., VAN DER KOOI, H.J. & DE SWAAN ARONS, J. (2000). Illustrations towards quantifying the sustainability of technology. *Green Chemistry*, 2, 108-114.

DHAINAUT, M., ODIC, E., GOLDMAN, M., GOLDMAN, A. & KARIMI, C. (2002). Dependence of the oxidation properties of a dielectric barrier discharge in air on the plasma and gas temperatures. *HAKONE VIII International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Contributed Papers Volume 1*, Pühajärve, Estonia, 21-25 July, 171-175.

DINCER, I. (2002). The role of exergy in energy policy making. *Energy Policy*, 30, 137-149.

DONÒ, A., PARADISI, C. & SCORRANO, G. (1997). Abatement of Volatile Organic Compounds by Corona Discharge. A study of the Reactivity of Trichloroethylene Under Atmospheric Pressure Ionization Conditions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11, 1687-1694.

EICHWALD, O., YOUSFI, M., HENNAD, A. & BENABDESSADOK, M.D. (1997). Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases. *Journal of Applied Physics*, 82, 4781-4794.

EG (1999). RICHTLIJN 1999/13/EG VAN DE RAAD van 11 maart 1999 inzake de beperking van de emissie van vluchtige organische stoffen ten gevolge van het gebruik van organische oplosmiddelen bij bepaalde werkzaamheden en in installaties. Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen, L85, 1-22.

EG (2001). RICHTLIJN 2001/81/EG VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD van 23 oktober 2001 inzake nationale emissieplafonds voor bepaalde luchtverontreinigende stoffen. Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen, L309, 22-30.

ELIASSON, B. & KOGELSCHATZ, U. (1991a). Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19, 309-323.

ELIASSON, B. & KOGELSCHATZ, U. (1991b). Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19, 1063-1077.

EVANS, D., ROSOCHA, L.A., ANDERSON, G.K., COOGAN, J.J. & KUSHNER, M.J. (1993). Plasma remediation of trichloroethylene in silent discharge plasmas. *Journal of Applied Physics*, 74, 5378-5386.

FÖGLEIN, K.A., SZÉPVÖGLYI, J. & DOMBI, A. (2003). Decomposition of halogenated methanes in oxygen-free gas mixtures by the use of a silent electric discharge. *Chemosphere*, 50, 9-13.

FRANCKE, K.-P., MIESSNER, H. & RUDOLPH, R. (2000). Plasmacatalytic processes for environmental problems. *Catalysis Today*, 59, 411-416.

FRIDMAN, A.A. & RUSANOV, V.D. (1994). Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry. *Pure & Applied Chemistry*, 66, 1267-1274.

FUJII, T. & REA, M. (2000). Treatment of NO<sub>x</sub> in exhaust gas by corona plasma over water surface. *Vacuum*, 59, 228-235.

FUTAMURA, S., EINAGA, H. & ZHANG, A. (2001). Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 37, 978-985.

FUTAMURA, S. KABASHIMA, H. & EINAGA, H. (2002a). Application of Nonthermal Plasma to Chemical Reactions. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 45, 329-341.

FUTAMURA, S. & YAMAMOTO, T. (1997). Byproduct Identification and Mechanism Determination in Plasma Chemical Decomposition of Trichloroethylene. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 33, 447-453.

FUTAMURA, S., ZHANG, A.H., EINAGA, H. & KABASHIMA, H. (2002b). Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants. *Catalysis Today*, 72, 259-265.

FUTAMURA, S., ZHANG, A.H. & YAMAMOTO, T. (1997). The dependence of nonthermal plasma behavior of VOCs on their chemical structures. *Journal of Electrostatics*, 42, 51-62.

GADRI, R.B., ROTH, J.R., MONTIC, T.C., KELLY-WINTENBERG, K., TSAI, P. P.-Y., HELFRITCH, J., FELDMAN, P., SHERMAN, D.M., KARAKAYA, F. & CHEN, Z. (2000). Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP). *Surface and Coatings Technology*, 131, 528-542.

GAL, A., KURAHASHI, M. & KUZUMOTO, M. (1999). An energy-consumption and byproduct-generation analysis of the discharge nonthermal plasma-chemical NO-reduction process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32, 1163-1168.

HACKAM, R. & AKIYAMA, H. (2000). Air Pollution Control by Electrical Discharges. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7, 654-683.

HADIDI, K., COHN, D.R., VITALE, S. & BROMBERG, L. (1999). Economic study of the tunable electron beam plasma reactor for volatile organic compound treatment. *Journal of the Air & Waste management Association*, 49, 225-228.

HAMMER, T. (1999). Application of Plasma Technology in Environmental Techniques. *Contributions to Plasma Physics*, 39, 441-462.

HAMMER, T. (2002). Non-thermal plasma application to the abatement of noxious emissions in automotive exhaust gases. *Plasma Sources Science and Technology*, 11, A196-A201.

HOLZER, F., ROLAND, U. & KOPINKE, F.-D. (2002). Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds Part 1. Accessibility of the intra-particle volume. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, 163-181.

HOSOKAWA, S. (2000). Application of PPCP for Exhaust Gases from Incineration Plants (PPCP: Pulse Corona Induced Plasma Chemical Process). In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 377-404.

HSIAO, M.C., MERRIT, B.T., PENETRANTE, B.M., VOGTLIN, G.E. & WALLMAN, P.H. (1995). Plasma-assisted decomposition of methanol and trichloroethylene in atmospheric pressure air streams by electrical discharge processing. *Journal of Applied Physics*, 78, 3451-3456.

JIDENKO, N., PETIT, M. & BORRA, J.P. (2002). Volatile Organic Compounds Depollution by Dielectric Barrier Discharge in Porous Media. HAKONE VIII International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Contributed Papers Volume 2, Pühajärve, Estonia, 21-25 July, 364-368.

JOGAN, K., MIZUNO, A., YAMAMOTO, T. & CHANG, J.-S. (1993). The Effect of Residence Time on the CO<sub>2</sub> Reduction from Combustion Flue Gasses by an AC Ferroelectric Packed Bed Reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 29, 876-881.

JOUVE, G., GOLDMAN, A., GOLDMAN, M. & SEVERAC, C. (2002). Electrochemical Phenomena at the Plane Electrodes of Point-to-Plane Air Corona Gaps Operated in Glow Regimes. HAKONE VIII International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Contributed Papers Volume 1, Pühajärve, Estonia, 21-25 July, 3-7.

KIM, H.-Y., HAKODA, T. & KOJIMA, T. (2003a). Decomposition of gas-phase diphenylether at 473 K by electron beam generated plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 473-481.

KIM, H.-Y., LEE, Y.-H., OGATA, A. & FUTAMURA, S. (2003b). Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition. *Catalysis Communications*, 4, 347-351.

KIM, H.-Y., PRIETO, G., TAKASHIMA, K., KATSURA, S. & MIZUNO, A. (2002). Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal. *Journal of Electrostatics*, 55, 25-41.

KIM, H.-Y., TAKASHIMA, K., KATSURA, S. & MIZUNO, A. (2001). Low-temperature NO<sub>x</sub> reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 604-613.

KINOSHITA, K., FUJIYAMA, Y., KIM, H.-Y., KATSURA, S. & MIZUNO, A. (1997). Control of tobacco smoke and odors using discharge plasma reactor. *Journal of Electrostatics*, 42, 83-91.

KIRKPATRICK, M.J., FINNEY, W.C. & LOCKE, B.R. (2002). Chlorinated Organic Compound Removal by Gas Phase Pulsed Streamer Corona Electrical Discharge with Reticulated Vitreous Carbon Electrodes. HAKONE VIII International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Contributed Papers Volume 2, Pühajärve, Estonia, 21-25 July, 369-373.

KOCH, M., COHN, D.R., PATRICK, R.M., SCHUETZE, M.P., BROMBERG, L., REILLY, D., HADIDI, K., THOMAS, P. & FALKOS, P. (1995). Electron Beam Atmospheric Pressure Cold Plasma Decomposition of Carbon Tetrachloride and Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, 29, 2946-2952.

KOGELSCHATZ, U. (2000). Ozone Generation and Dust Collection. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 315-344.

KOGELSCHATZ, U. (2003). Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23, 1-46.

KOHNO, H., BEREZIN, A.A., CHANG, J.-S., TAMURA, M., YAMAMOTO, T., SHIBUYA, A. & HONDA, S. (1998). Destruction of Volatile Organic Compounds Used in a Semiconductor Industry by a Capillary Tube Discharge Reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 34, 953-966.

KRÖPKE, S., AKISHEV, Y.S. & HOLLÄNDER, A. (2001). Atmospheric pressure DC glow discharge for polymer surface treatment. *Surface and Coatings Technology*, 142, 512-516.

LAAN, M. & MIRME, A. (2000). Aerosols and Corona Discharges. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 193-220.

LEE, H.M. & CHANG, M.B. (1998). Destruction of VOCs via Silent Discharge Plasmas. *Chemical Engineering & Technology*, 21, 987-989.

LEE, H.M. & CHANG, M.B. (2003). Removal of Gaseous Acetaldehyde via a Silent Discharge Reactor Packed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Beads. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 6, 48-54.

LIAO, W.T., LEE, W.J., CHEN, C.Y. & SHIH, M. (2001). Decomposition of Ethylene Oxide in the RF Plasma Environment. *Environmental Technology*, 22, 165-173.

LIN, C.-H. & BAI, H. (2001). Energy-Effectiveness of Nonthermal Plasma Reactors for Toluene Vapor Destruction. *Journal of Environmental Engineering*, 127, 648-654.

LOWKE, J.J. & MORROW, R. (1995). Theoretical Analysis of Removal of Oxides of Sulfur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 23, 661-671.

MACHALA, Z., MORVOVÁ, M., MARODE, E. & MORVA, I. (2000). Removal of cyclohexanone in transition electric discharges at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, 3198-3213.

MALIK, M.A. (1999). Application of Cold Plasma Techniques for Toxic VOCs Destruction. *The Nucleus*, 36, 69-80.

MALIK, M.A., GHAFAR, A. & MALIK, S.A. (2001). Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 10, 82-92.

MALIK, M.A. & JIANG, X.-Z. (2000). Catalyst assisted destruction of trichloro ethylene and toluene in corona discharges. *Journal of Environmental Sciences*, 12, 7-11.

MASUDA, S., HOSOKAWA, S., TU, X. & WANG, Z. (1995). Novel Plasma chemical technologies – PPCP and SPCP for control of gaseous pollutants and air toxics. *Journal of Electrostatics*, 34, 415-438.

MCADAMS, R. (2001). Prospects for non-thermal atmospheric plasmas for pollution abatement. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 2810-2821.

MCLARNON, C.R. & MATHUR, V.K. (2000). Nitrogen Oxide Decomposition by Barrier Discharge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2779-2787.

MIZUNO, A. (2000). Electrostatic Precipitation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7, 615-624.



MIZUNO, A., SHIMIZU, K., CHAKRABARTI, A., DASCALESCU, L. & FURUTA, S. (1995a). NO<sub>x</sub> Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma. IEEE Transactions on Industry Applications, 31, 957-963.

MIZUNO, A., SHIMIZU, K., MATSUOKA, T. & FURUTA, S. (1995b). Reactive Absorption of NO<sub>x</sub> Using Wet Discharge Plasma Reactor. IEEE Transactions on Industry Applications, 31, 1463-1468.

MOLLAH, M.Y.A., SCHENNACH, R., PATSCHEIDER, J., PROMREUK S. & COCKE D.L. (2000). Plasma chemistry as a tool for green chemistry, environmental analysis and waste management. Journal of Hazardous Materials, B79, 301-320.

NAIR, S.A., PEMEN, A.J.M., YAN, K., VAN GOMPEL, F.M., VAN LEUKEN, H.E.M., VAN HEESCH, E.J.M., PTASINSKI, K.J. & DRINKENBURG, A.A.H. (2003). Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges. Fuel Processing Technology, 84, 161-173.

NICHIPOR, H., DASHOUK, E., YACKO, S., CHMIELEWSKI, A., ZIMEK, Z., SUN, Y. & VITALE, S. (2003). The kinetics of 1,1-dichloroethene (CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) and trichloroethene (HCIC=CCl<sub>2</sub>) decomposition in dry and humid air under the influence of electron beam. Nukleonika, 48, 45-50.

NIESSEN, W., WOLF, O., SCHRUF, R. & NEIGER, M. (1998). The influence of ethene on the conversion of NO<sub>x</sub> in a dielectric barrier discharge. Journal of Physics D: Applied Physics, 31, 542-550.

ODA, T. (2003). Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air. Journal of Electrostatics, 57, 293-311.

ODA, T., KATO, T., TAKAHASHI, T. & SHIMIZU, K. (1998). Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Nonthermal Plasma Processing with Additives and Catalyst. IEEE Transactions on Industry Applications, 34, 268-272.

ODA, T., KUMADA, A., TANAKA, K., TAKAHASHI, T. & MASUDA, S. (1995). Low temperature atmospheric pressure discharge plasma processing for volatile organic compounds. *Journal of Electrostatics*, 35, 93-101.

ODA, T., TAKAHASHI, T. & KOHZUMA, S. (2001). Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Using Nonthermal Plasma Processing-Frequency and Catalyst Effects. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 37, 965-970.

ODA, T., YAMASHITA, R., TAKAHASHI, T. & MASUDA, S. (1996). Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichlorotrifluoroethane and Trichloroethylene. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 32, 227-232.

OGATA, A., ITO, D., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S., GAL, A. & YAMAMOTO, T. (2002a). Effect of coexisting components on aromatic decomposition in a packed-bed plasma reactor. *Applied Catalysis A: General*, 236, 9-15.

OGATA, A., ITO, D., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. (2001). Removal of Dilute Benzene Using a Zeolite-Hybrid Plasma Reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 37, 959-964.

OGATA, A., MIYAMAE, K., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & TEZUKA, M. (2002b). Decomposition of Benzene in Air in a Plasma Reactor: Effect of Reactor Type and Operating Conditions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, 537-552.

OGATA, A., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. (1998). Methane Decomposition in a Barium Titanate Packed-Bed Nonthermal Plasma Reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18, 363-373.

OGATA, A., SHINTANI, N., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. (1999a). Decomposition of Benzene Using a Nonthermal Plasma Reactor Packed with Ferroelectric Pellets. *IEEE Transactions on Industry Applications* , 35, 753-759.

OGATA, A., SHINTANI, N., YAMANOUCHI, K., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. (2000). Effect of Water Vapor on Benzene Decomposition Using a Nonthermal-Discharge Plasma Reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20, 453-467.

OGATA, A., YAMANOUCHI, K., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. (1999b). Decomposition of Benzene Using Alumina-Hybrid and Catalyst-Hybrid Plasma Reactors. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 35, 1289-1295.

OGATA, A., YAMANOUCHI, K., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. (1999c). Oxidation of Dilute Benzene in an Alumina Hybrid Plasma Reactor at Atmospheric Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19, 383-394.

OHNEDA, H., HARANO, A., SADAKATA, M. & TAKARADA, T. (2002). Improvement of NO<sub>x</sub> removal efficiency using atomisation of fine droplets into corona discharge. *Journal of Electrostatics*, 55, 321-332.

PEKÁREK, S., KŘÍHA, V., ŠIMEK, M., BÁLEK, R. & HANITZ, F. (1999). Hollow needle-to-plate electrical discharge at atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology*, 3, 513-518.

PEKÁREK, S., KŘÍHA, V., POSPÍŠIL, M. & VIDEN, I. (2001). Multi hollow needle to plate plasmachemical reactor for pollutant decomposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, L117-L121.

PENETRANTE, B.M., BRADSLEY, J.N. & HSIAO, M.C. (1997). Kinetic Analysis of Non-Thermal Plasmas Used for Pollution Control. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 5007-5017.

PENETRANTE, B.M., HSIAO, M.C., BRADSLEY, J.N., MERRIT, B.T., VOGTLIN, G.E. & WALLMAN, P.H. (1996). Electron Beam and pulsed corona processing of volatile organic compounds in gas streamers. *Pure & Applied Chemistry*, 68, 1083-1087.

POSPÍŠIL, M., VIDEN, I., ŠIMEK, M. & PEKÁREK, S. (2001). Application of plasma techniques for exhaust aftertreatment. *International Journal of Vehicle Design*, 27, 306-314.

POTAPKIN, B.V., RUSANOV, V.D. & JIVOTOV, V.K. (2000). Microwave Discharges for the Environment Protection. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 345-375.

RAIZER, Y.P. (1991). *Gas Discharge Physics*. Berlin, Springer-Verlag, 449 p.

RAJANIKANTH, B.S. & ROUT, S. (2001). Studies on nitric oxide removal in simulated gas compositions under plasma-dielectric/catalytic discharges. *Fuel Processing Technology*, 74, 177-195.

RIVERO, R. & DEL RÍO, R. (2000). An advanced Technological Strategy for Energy and the Environment. *Strategic Planning for Energy and the Environment*, 19, 9-24.

ROSOCHA, L.A. & KORZEKWA, R.A. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Atmospheric-Pressure Dielectric-Barrier and Pulsed-Corona Electrical Discharges. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 245-278.

ROZOY, M., POSTEL, C. & PUECH, V. (1999). NO removal in a photo-triggered discharge reactor. *Plasma Sources Science and Technology*, 8, 337-348.

RUDOLPH, R., FRANCKE, K.-P. & MIESSNER, H. (2002). Concentration Dependence of VOC Decomposition by Dielectric Barrier Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, 401-412.

RUTHBERG, P.G. (2002). Some plasma environmental technologies developed in Russia. *Plasma Sources Science and Technology*, 11, A159-A165.

SCHÜTZE, A., JEONG, J.Y., BABAYAN, S.E., PARK, J., SELWYN, G.S. & HICKS, R.F. (1998). The atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26, 1685-1694.

SEKIGUCHI, H. (2001). Catalysis Assisted Plasma Decomposition of Benzene Using Dielectric Barrier Discharge. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79, 512-516.

SHARMA, A.K., JOSEPHSON, G.B., CAMAIONI, D.M. & GOHEEN, S.C. (2000). Destruction of Pentachlorophenol Using Glow Discharge Plasma Process. *Environmental Science & Technology*, 34, 2267-2272.

SHIMIZU, K. & ODA, T. (1999). DeNO<sub>x</sub> Process in Flue Gas Combined with Nonthermal Plasma and Catalyst. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 35, 1311-1317.

ŠIMEK, M. & ČLUPEK, M. (2002). Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35, 1171-1175.

SMULDERS, H.W.M., VAN HEESCH, E.J.M. & VAN PAASEN, S.V.B. (1998). Pulsed Power corona discharges for air pollution control. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26, 1476-1484.

SNYDER, H.R. & ANDERSON, G.K. (1998). Effect of Air and Oxygen Content on the Dielectric Barrier Discharge Decomposition of Chlorobenzene. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26, 1695-1699.

SOBACCHI, M.G., SAVELIEV, A.V., FRIDMAN, A.A., GUTSOL, A.F. & KENNEDY, L.A. (2003). Experimental Assessment of Pulsed Corona Discharge for Treatment of VOC Emissions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23, 347-370.

SONG, Y.-H., KIM, S.-J., CHOI, K.-I. & YAMAMOTO, T. (2002). Effects of adsorption and temperature on a nonthermal plasma process for removing VOCs. *Journal of Electrostatics*, 55, 189-201.

SPIESS, F.-J., CHEN, X., BROCK, S.L., SUIB, S.L., HAYASHI, Y. & MATSUMOTO, H. (2000). Destruction of Freons by the Use of High-Voltage Glow Plasmas. *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 11111-11120.

STOFFELS, E., FLIKWEERT, A.J., STOFFELS, W.W. & KROESEN, G.M.W. (2002). Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials. *Plasma Sources Science and Technology*, 11, 383-388.

SUN, B., SATO, M. & CLEMENTS, J.S. (2000). Oxidative Processes Occuring When Pulsed High Voltage Discharges Degrade Phenol in Aqueous Solution. *Environmental Science & Technology*, 34, 509-513.

SUN, W., PASHAIE, B., DHALI, S.K. & HONEA, F.I. (1996). Non-thermal plasma remediation of SO<sub>2</sub>/NO using a dielectric-barrier discharge. *Journal of Applied Physics*, 79, 3438-3444.

TAMON, H., SANO, N. & OKAZAKI, M. (1996). Influence of Oxygen and Water Vapor on Removal of Sulfur Compounds by Electron Attachment. *AIChE Journal*, 42, 1481-1486.

TESTO (1999). Handleiding Klimaatmeetapparaat TESTO 445/645 Versie 1.20. Ternat, Testo, 44 p.

TONKYN, R.G., BARLOW, S.E. & ORLANDO, T.M. (1996). Destruction of carbon tetrachloride in a dielectric barrier/packed-bed corona reactor. *Journal of Applied Physics*, 80, 4877-4886.

URASHIMA, K. & CHANG, J.-S. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from Air Streams and Industrial Flue Gases by Non-Thermal Plasma Technology. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7, 602-614.

UNECE (1999). Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone. Göteborg, Sweden, 30 November.

VAN OOST, G., LEYS, C., JOOS, M., VAN HEESCH, B., HRABOVSKÝ, M. & ŠUNKA, P. (2002). Plasma based total treatment of waste and low-grade fuels. *Czechoslovak Journal of Physics*, 52, D784-D793.

VAN VELDHUIZEN, E.M. (2000). Combined Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Using Pulsed Corona Discharges. In: Van Veldhuizen, E.M. (ed.). *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. New York, Nova Science Publishers, 221-244.

VERCAMMEN, K. (1996). Destruction of volatile organic compounds in flue gases by non-thermal plasma processing. *Afstudeerwerk, Brussel, GAS Menselijke Ecologie*, 65 p.

VERTRIEST, R. (2002). Atmosferische glimontlading als behandeling van afvalgassen beladen met organische micropolluenten. *Afstudeerwerk, Gent, Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen*, 113 p.

VITALE, S.A., HADIDI, K., COHN, D.R. & BROMBERG, L. (1997a). Evaluation of the reaction rate constants for chlorinated ethylene and ethane decomposition in attachment-dominated atmospheric pressure dry-air plasmas. *Physics Letters A*, 232, 447-455.

VITALE, S.A., HADIDI, K., COHN, D.R. & FALKOS, P. (1997b). The effect of a Carbon-Carbon Double Bond on Electron Beam-Generated Plasma Decomposition of Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 17, 59-78.

VMM (2000). MIRA-S 2000 Milieu- en natuurrapport Vlaanderen: scenario's (Samenvatting). Leuven-Apeldoorn, Garant, 54 p.

WANG, J.-Y., XIA, G.-G., HUANG, A., SUIB, S.L., HAYASHI, Y. & MATSUMOTO, H. (1999). CO<sub>2</sub> Decomposition Using Glow Discharge Plasmas. *Journal of Catalysis*, 185, 152-159.

WEAST, R.C., ASTLE, M.J. & BEYER, W.H. (ed.) (1984). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 64<sup>th</sup> edition. Boca Raton, CRC Press.

WILLIAMS-JOHNSON, M.M., ASHIZAWA, E. & DE ROSA, C.T. (2001). Trichloroethylene in the Environment: Public Health Concerns. Human and Ecological Risk Assessment, 7, 737-753.

YAN, K., HUI, H, CUI, M., MIAO, J., WU, X., BAO, C. & LI, R. (1998). Corona Induced Non-Thermal Plasmas: Fundamental Study and Industrial Applications. Journal of Electrostatics, 44, 17-39.

YAN, K., KANAZAWA, S., OHKUBO, T. & NOMOTO, Y. (1999a). Oxidation and Reduction Processes During NO<sub>x</sub> Removal with Corona-Induced Nonthermal Plasma. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 19, 421-443.

YAN, K., VAN HEESCH, E.J.M., PEMEN, A.J.M. & HUIJBRECHTS, P.A.H.J. (2001a). Elements of pulsed corona induced non-thermal plasmas for pollution control and sustainable development. Journal of Electrostatics, 51, 218-224.

YAN, K., VAN HEESCH, E.J.M., PEMEN, A.J.M. & HUIJBRECHTS, P.A.H.J. (2001b). From Chemical Kinetics to Streamer Corona Reactor and Voltage Pulse Generator. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 21, 107-137.

YAN, K., YAMAMOTO, T., KANAZAWA, S., OHKUBO, T., NOMOTO, Y. & CHANG, J.-S. (1999b). Control of Flow Stabilized Positive Corona Discharge Modes and NO Removal Characteristics in Dry Air by CO<sub>2</sub> Injections. Journal of Electrostatics, 46, 207-219.

YAMAMOTO, T. (1997). VOC Decomposition by Nonthermal Plasma Processing – A New Approach. Journal of Electrostatics, 42, 227-238.

YAMAMOTO, T. (1999). Optimization of nonthermal plasma for the treatment of gas streams. Journal of Hazardous Materials, B67, 165-181.

YAMAMOTO, T., RAMANATHAN, K., LAWLESS, P.A., ENSOR, D.S., NEWSOME, J.R., PLAKS, N. & RAMSEY, G.H. (1992). Control of Volatile Organic Compounds by an ac Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulsed Corona Reactor. IEEE Transactions on Industry Applications, 28, 528-534.



ZHANG, R., YAMAMOTO, T. & BUNDY, D.S. (1996). Control of Ammonia and Odors in Animal Houses by a Ferroelectric Plasma Reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 32, 113-117.



