

PLAZMOVÉ TECHNOLOGIE A DEKONTAMINACE NEBEZPEČNÝCH LÁTEK

PLASMA TECHNOLOGIES AND DECONTAMINATION OF HAZARDOUS SUBSTANCES

Jan Čech^{a*}, Lubomír Prokeš^a, Pavel Šťáhel^a

^aCEPLANT, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37, Brno, Česká republika

*Korespondující autor. e-mail: cech@physics.muni.cz, tel.: +420 549 493 219

Abstrakt

Ochrana osob a prostředí před účinky nebezpečných chemických látek představuje komplexní problematiku, jejíž metodologie i techniky jsou již vysoce rozvinuté. Likvidace nebezpečných látek v koncentrované formě lze efektivně dosáhnout konvenčními metodami – chemickými činidly, či vysokoteplotním rozkladem/oxidací. Prostor pro inovace a použití plazmových technologií však představují zejména situace, kde látka kontaminuje v nízkých koncentracích povrchy, či plynnou fázi. Zejména pak tehdy, kdy vlastnosti kontaminovaných předmětů, či materiálů nejsou kompatibilní s užitím „mokrý“ chemické cesty, či vysokých teplot. V článku budou představeny příklady, výhody/nevýhody použití plazmových technologií pro dekontaminaci/rozklad nebezpečných látek a modelový příklad rozkladu těkavých organických látek (VOC) obsažených v plynném prostředí (odpadní vzdušiny).

Klíčová slova: plazmové technologie, nebezpečné látky, dekontaminace

Abstract

The protection of people and environment against the hazardous substances represents a complex issue, for which the methodology and techniques are already highly developed. The disposal of hazardous substances in concentrated form can be effectively achieved using conventional methods – chemical reagents, or high temperature decomposition/oxidation. The space for innovative plasma technologies can be found in situations, where low-concentration contamination of surfaces or gas occurs. Esp. when the properties of contaminated objects/materials are non-compatible to ‘wet’ chemical and/or high-temperature treatment. In the paper the examples of plasma technologies for decontamination/decomposition of hazardous substances will be discussed as well as their advantages/drawbacks. The model example of VOC decomposition will be presented also (waste gas).

Key words: plasma technology, hazardous substances, decontamination

1. ÚVOD

Téma bezpečného nakládání s nebezpečnými látkami a zejména pak způsoby jejich likvidace je značně široké. Zahrnuje všechny typy CBRN hrozeb a jednotlivé přístupy k řešení těchto problémů musí zohledňovat zejména povahu látek a hrozeb, jež je třeba neutralizovat. Předmětem tohoto článku je pouze úzká oblast technologií založených na využití plazmatu k boji s CBRN hrozbami. Konvenční techniky boje s CBRN hrozbami zde proto nebudou diskutovány. V tomto článku bychom chtěli poskytnout přístupný úvod do problematiky, spíše než její vyčerpávající rešerši. Na několika vybraných příkladech budou představeny možnosti využití plazmatu, jež byly různými výzkumnými skupinami testovány/publikovány. V závěru pak budou prezentovány předběžné výsledky užití plazmových technologií k rozkladu těkavých uhlovodíků (VOC) ve velkých objemech vzdušín, které jsou vyvíjeny v rámci výzkumných projektů skupiny Aplikované plazmochemie na Ústavu fyzikální elektroniky Masarykovy univerzity v Brně.

2. PLAZMA A PLAZMOVÉ TECHNOLOGIE

2.1 Co je vlastně plazma

Vymezení plazmatu, jakožto čtvrtého skupenství hmoty, neposkytuje k pochopení jeho vlastností a potenciálu žádné vodítko. Korektní vědecká definice pak pro nezasvěceného může představovat nesnadno proniknutelnou síť pojmů. Co tedy plazma zjednodušeně je?

Plazma je plyn, který vede elektrický proud, protože obsahuje volné (pohyblivé) nabitě částice. Těmi jsou záporně nabitě elektrony a kladné, či záporně nabitě atomy, či molekuly (ionty). Abychom však o takovém plynu mohli hovořit jako o plazmatu, musí být nabitých částic dostatečné množství na to, aby se z individuálního chování jednotlivých nabitých částic stalo kolektivní chování (navenek jinak elektricky neutrálního) plynu [1].¹

To, že ionizovaný plyn je plazmatem má několik zajímavých a prakticky využitelných důsledků. Zaprvé je možné pomocí elektrických, či magnetických polí dodávat z vnějšku do plazmatu energii. Vlivem vzájemných srážek se pak tato energie může přeměnit na aplikačně zajímavé formy, jak uvidíme později. Navenek se plazma jeví elektricky neutrálně, neboť kladně a záporně nabitě částice nesou v souhrnu stejně velký (a opačný) náboj. V malém měřítku může v plazmatu docházet k aplikačně využitelné nerovnováze náboje. Na jisté krátké vzdálenosti však opět dojde k jejímu „odstínění“. V plazmatu je k dispozici dostatek volně se pohybujících nosičů náboje, které na nerovnováhu/přítomnost nabitých předmětů v plazmatu kolektivně reagují.

Zajímavou vlastností s tím související je fakt, že předměty vložené do plazmatu se samovolně nabíjejí (zpravidla záporně). Mohou za to elektrony, které mají větší pohyblivost než ionty, či neutrální částice, protože jsou asi o 3 řády lehčí. Elektrony tak mohou velmi rychle reagovat na změny lokálního elektrického pole, či vnější elektrická/magnetická pole. A nejen to, tok nabitých částic na povrch předmětů (množství a energii) můžeme výhodně ovlivňovat

¹ Komplexní definici plazmatu a jeho vlastností je možné nalézt v klasických učebnicích fyziky plazmatu, či plazmochemických technologií. Popis v kapitole 2 je založen na následující literatuře [1, 52–57].

elektrickým/magnetickým polem – nejčastěji tak, že na daný předmět, či vodivou podložku pod ním, připojíme vnější zdroj elektrického napětí a vůči plazmatu tak aplikujeme jisté předpětí.

2.2 Plazma a plazmové technologie

Proč by ale plazma mělo být technologicky zajímavé, či v některých oblastech dokonce nezastupitelné? Odpověď je skryta ve způsobu, jakým plazma vytváříme a ve vnitřní struktuře plynu, který jej tvoří. Plazma totiž nepředstavuje pouze směs nabitých částic zvláštního chování. Představuje „energetický koktejl“, jehož potenciál můžeme využít. V důsledku složitých vnitřních procesů a vnějších vazeb se dodaná energie může v plazmatu přelévat mezi jednotlivými částicemi (elektrony, ionty, atomy, molekulami) i jejich vnitřními (excitovanými) stavy. V procesech disociace a rekombinace je možné z nereaktivních sloučenin vytvářet vysoce reaktivní částice, jako jsou ozon, OH radikály, atomární kyslík apod. [2]. Nabité (reaktivní) částice můžeme snadno ovlivňovat elektrickým/magnetickým polem [3]. Můžeme dokonce vytvářet excitované dimery chemicky látek (excimery), které nelze získat jinak, než ve stavu termodynamické nerovnováhy reakcí excitovaných částic (např. nestabilní a vysoce excitované molekuly jako Ar_2^* , I_2^* , $XeCl^*$). Energii (excitovaných) částic můžeme předat při srážce s jinou částicí, např. pro štěpení chemických vazeb [4]. Při ztrátě energie excitovaných částic zářením pak hrají významnou roli právě excimery umožňující vysoce efektivní generaci i velmi tvrdého a úzkopásmového UV záření [2]. A významnou roli hrají též povrchy, s nimiž je plazma v kontaktu.

V plazmatu tak můžeme navodit aplikačně výhodné termodynamicky nerovnovážné stavy. Elektrony s vysokou kinetickou energií, částice s vysokou energií ukrytou v jejich excitovaných stavech (typicky jednotky i desítky eV) a vysoce reaktivní radikály. To je pestrý arzenál pro iniciaci chemických a fyzikálních reakcí, které by za daných podmínek (teplota, tlak, koncentrace) probíhaly pomalu, či vůbec (viz např. [5]).

Způsobem a podmínkami, za jakých plazma vytváříme, můžeme cíleně ovlivnit, kam dodanou energii nasměrujeme, jak ji využijeme. Ačkoliv nejnámějším je velmi horké plazma hvězd, které se snažíme napodobit pro fúzní energetiku, je z hlediska aplikací nejzajímavějším způsobem generace plazmatu elektrický výboj v plynu. Energie je zde dodávána prostřednictvím elektrické energie, což umožňuje snadnou manipulaci s parametry plazmatu prostřednictvím volby parametrů elektrického napájení. Klíčové je složení výbojové atmosféry, které nám poskytuje „ingredience“ pro požadované plazmo-chemické reakce. Dále je velice významným parametrem pro generaci plazmatu tlak plynu, v němž výboj zapalujeme. Ten neovlivňuje jen napětí, které je potřeba k zapálení výboje, ale i stupeň nerovnovážnosti plazmatu (distribuci energie mezi elektrony a těžké částice), či homogenitu plazmatu [6–8].

Tlak plynu rozhoduje významnou měrou také o chemickém složení generovaného plazmatu (se zvyšujícím se tlakem roste pravděpodobnost vícenásobných srážek částic [2]) a v neposlední řadě také o technologické náročnosti celého systému. Ačkoliv je generace plazmatu a řízení jeho parametrů za nízkých tlaků podstatně snazší, nepřináší pouze výhody. Nízký tlak znamená málo částic plynu. Při tlaku typicky 1-10 Pa to znamená o 4-5 řádů méně částic, které jsou k dispozici pro zamýšlené interakce. Pakliže je cílem např. rozklad plynné fáze, je tlak plynů důležitým vstupním parametrem pro rychlost požadovaných procesů. Na druhou stranu užití nízkotlakého výboje umožňuje preciznější kontrolu nad celým procesem.

Při výběru technologie – využití nízkotlakých, či vysokotlakých výbojů pro konkrétní aplikaci, je zřejmě zásadním parametrem ekonomika instalace a provozu. Využití nízkotlakých výbojů vyžaduje pořízení a provoz nákladných vakuových aparatur a vyžaduje práci ve vsázkovém režimu, na druhou stranu poskytuje dobrou kontrolu nad plazmovými procesy [6]. Je tak opodstatněné u aplikací s vysokou přidanou hodnotou – typicky v mikroelektronickém průmyslu. Pro kontinuální procesování při vyšších rychlostech [9] a snazší technologickou implementovatelnost do stávajících procesů (s cílem nízkých celkových nákladů) se proto vyvíjejí plazmové technologie pracující za atmosférického tlaku.

3. PŘÍKLADY PLAZMOVÝCH TECHNOLOGIÍ UŽITÝCH V CBRN OBLASTI

3.1 Základní dělení plazmových technologií z hlediska aplikací

Plazmové technologie pro dekontaminaci/dekompozici nebezpečných látek můžeme klasifikovat z různých hledisek, např. dle vlastností použitého zdroje plazmatu – výboje, podmiňující použitelnost pro danou konkrétní aplikaci. V zásadě nejjednodušší je dělení na:

- i) Vysokoteplotní, resp. nízkoteplotní;
- ii) Vysokotlaké, resp. nízkotlaké;

Pro volbu vysoko/nízkoteplotní technologie je klíčová povaha předmětu, který je třeba ošetřit. Pakliže se jedná např. o likvidaci bojové chemické látky jako takové, nepředstavuje teplota plynu ve výboji přesahující i několik tisíc stupňů Celsia limitující faktor.² Nízkoteplotní plazma je naopak možné využít i pro dekontaminaci citlivých povrchů a zařízení, jako bojové techniky, či elektroniky [11], kde je vhodné tepelné namáhání povrchů co nejvíce zredukovat. Typickým příkladem vysokoteplotní plazmové technologie je svažování obloukovým výbojem, u něž je generované teplo požadovaným produktem. Typickým příkladem nízkoteplotní technologie je generace ozonu dielektrickým bariérovým výbojem [2], kde je pro maximalizaci výtěžnosti klíčové směřovat energii do plazmochemických reakcí generujících ozon a udržet velmi nízkou teplotu procesu, která zabrání rychlému rozkladu ozonu zpět na kyslík.

Zásadním hlediskem výběru nízko/vysokotlaké technologie je prostá manipulace s kontaminovanými předměty. Tj. zda bude možné dané předměty fyzicky umístit do vakuové komory, zda je nutné provést dekontaminaci v poli (a tedy případně transportovat komplexní a citlivou vakuovou aparaturu), zda je dané předměty možné umístit do vakua (např. živé organismy) apod. Nízkotlaké technologie zpravidla umožňují procesovat i velice komplexní 3D struktury, ovšem za cenu delšího času, příp. zvýšených nákladů. Naproti tomu technologie pracující za atmosférického tlaku poskytují možnosti jednodušší škálovatelnosti, vyšší rychlosti procesování a často jsou dostatečně flexibilní a robustní i pro transport a nasazení v poli. Nevýhodou je, že nesnadno procesují složitější 3D povrchy. Charakteristické rozměry generovaného plazmatu klesají se zvyšujícím se tlakem [8]. Za atmosférického tlaku je „dosah“ generovaného výboje ve vzduchu typicky v řádu milimetrů, až několika málo centimetrů pro tzv. plazmové trysky. Pro vyšší homogenitu a „dosah“ se pak výboje generují ve vzácných plynech, což však zvyšuje provozní náklady a může být limitujícím faktorem jejich nasazení.

² V případě tepelné dekontaminace předmětů se např. v [10] uvádí, že doba 15 minut při teplotě 1000 °F (cca 540 °C) by měla být dostatečná pro neutralizaci chemických bojových látek (CWA).

Jako v případě konvenčních technologií, tak také v případě plazmových technologií je důležitým hlediskem ekonomická náročnost provozu technologie. V případě plazmových technologií jsou významnými provozními náklady spotřeba elektrické energie a spotřeba pracovního plynu. V případě elektrické energie je často užívaným parametrem specifická vstupní energie (SIE – *specific input energy*) potřebná k dekontaminaci/rozkladu daného množství nebezpečné látky. Účinnost plazmového rozkladu je komplexní parametr, závisící nejen na druhu látky, ale i na její koncentraci v pracovním plynu, pracovním režimu výboje aj. [12]. Mimo technologií založených na vzduchu, jako pracovním plynu, tvoří nezanedbatelnou nákladovou položkou pracovní plyny užívané pro generování plazmatu. Často se jako pracovních plynů užívá vzácných plynů, zejména pro výhody snadné generace plazmatu za nižších budících napětí (a tedy i značného zjednodušení napájecích generátorů). Užití argonu, či dokonce helia, a to při průtocích jednotek až desítek litrů za minutu provozu plazmové technologie může být finančně značně zatěžující – 1000 l plynu (při spotřebě 5.5 l/min cca 3 hodiny provozu) představuje pro argon nízké čistoty (svařovací) asi 250 Kč, pro helium obdobné čistoty pak asi o jeden řád více (dle průzkumu cen na webu 09/2018).

3.2 Vybrané příklady plazmových technologií v oblasti CBRN ochrany

Technologie plazmových dekontaminací, či rozkladů byly již úspěšně testovány na mnoha nebezpečných látkách z kategorie CBRN ochrany – dekontaminace povrchů kontaminovaných jak chemickými, tak biologickými agens, a i v oblasti dekontaminace povrchů zasažených radioaktivním materiálem bylo dosaženo zajímavých výsledků (viz níže). V [13] jsou tyto technologie zmíněny jako nové a nastupující a jejich výzkum je předmětem výzkumného zájmu mnoha skupin. Mnoho detailů a srovnání lze nalézt v přehledových článcích, ať už se jednalo o chemické [14], biologické [14, 15], či radioaktivní hrozby [16–18]. Samostatnou oblastí zájmu, kde se prolíná boj proti chemickým i biologickým hrozbám je též oblast bezpečnosti potravin [19, 20] a oblast medicínských aplikací – sterilizace [21], či boj s patogeny [22]. Pro obecný širší přehled plazmových technologií a jejich aplikací je možné nahlédnout např. zde [23].

Vysoce rozvinutou oblastí pro nasazení plazmových technologií je likvidace odpadu, zejména pak nebezpečných látek [24, 25]. Zde jsou úspěšně využívány zejména plazmové technologie generující vysokoteplotní plazma [26]. Jako vysoce účinné se při výzkumu ukázaly plazmové hořáky (plasma torch) buzené mikrovlnnými generátory – např. pro dekompozici chlorovaných i fluorovaných sloučenin (fosgen [27], chloroform [28], tetrafluormetan [29], trichloretylen a tetrachlormetan [12], či SF₆ a NF₃ [30]). Sledovaným parametrem těchto studií byly kromě účinnosti též produkty rozkladu. Vhodnou volbou parametrů procesu a zařazením pračky plynu (scrubber) je možné dosáhnout velmi vysokého (až téměř 100%) stupně oxidace/mineralizace rozkládaných látek.

Příklad vývoje technologie pro vysokoobjemovou likvidaci skladových zásob bojových chemických látek je možné nalézt např. v [31], kde byla testována technologie vysokoteplotního mikrovlnného plazmového hořáku stabilizovaného vstřikováním uhlovodíků (kerosen). Mechanismem destrukce je vysokoteplotní oxidace, kdy mikrovlnný hořák při příkonu 1.2 kW a průtoku řádově 50-90 l vzduchu/minutu dosahuje teploty cca 6500 K. Dimethyl methylsulfonát bylo možné takto kompletně destruovat rychlostí 1 gal/hod (necelé 4 litry/hod).

Oblastí s velkým zájmem o využití plazmových technologií je dekontaminace povrchů kontaminovaných chemickými látkami, či nebezpečnými mikroorganismy/patogeny. Předmětem výzkumu jsou jak technologie založené na vyfukovaném plazmatu (plazmové trysky, klouzavý obloukový výboj, vyfukovaný obloukový výboj), či dielektrických bariérových výbojích. Důležitou vlastností testovaných výbojů je fakt, že se jedná o plazmata s nízkou teplotou v plazmovém kanálu (zpravidla několik málo set °C, často i blízko teploty okolí). V případě dielektrických bariérových výbojů [32] je nízké teploty dosaženo zabráněním přechodu výboje do obloukového. Jejich nevýhodou je malý efektivní dosah (daný způsobem generace) – užívají se proto zejména pro modifikaci rovinných povrchů. V případě plazmových trysek (plasma jet) je možné jejich efektivní dosah prodloužit až na několik cm prouděním pracovního plynu skrze úzkou trysku, zpravidla však za použití vzácných plynů (He, Ar). Zejména pokud je nosným plynem helium, je výhodou relativně nízké zápalné napětí (typicky jednotky kV) a z toho plynoucí výhody snazší konstrukce budících generátorů a vysokonapěťových izolací.

Za atmosférického tlaku byly plazmové jety testovány pro dekontaminaci chemických i biologických agens. V práci [11] byl použit heliový plazmový jet (250 W, 92 litrů He/min, 150 °C) se vzdáleností ke kontaminovanému povrchu 0,5 cm. Takto bylo možné dekontaminovat cca 10 cm²/min. Na simulantu antraxu došlo po 30 sekundách k redukci o 7 řádů, v případě simulantu HD pak o 5 řádů (pro He + O₂), což je výrazně kratší čas, než je efektivní doba působení chemických činidel, která je dle [11] typicky 30 minut. V práci [33] byl studován rozklad DMMP (simulantu nervového plynu GB) na povrchu hliníku – dekontaminace 99,99% bylo dosaženo po 10 minutách při užití He+O₂ jako pracovního plynu.

Antimikrobiální efekt argonového jetu na teplotně citlivém povrchu PE fólie byl demonstrován v [34], při příkonu 10–60 W a průtoku několika litrů argonu/minutu byla teplota substrátu mezi 35–95 °C. Délka plazmového kanálu byla cca 30 mm při průměru cca 8 mm. Plazmové jety generované ve vzácných plynech usnadňují díky nízkému zápalnému napětí konstrukci různých prostorových modifikací plazmového dekontaminátoru, včetně např. kompaktního flexibilního pole miniaturních heliových plazmových jetů [35].

Technologie plazmových jetů za sníženého tlaku byla úspěšně testována pro dekontaminaci agentů VX, GD a HD na Al substrátech [36]. Podmínky plazmové aplikace byly: nosný plyn He + 10% O₂, resp. H₂, teplota 70 °C, tlak 30 Torr, doba dekontaminace 1 mg/cm² 2 minuty (HD, GD), resp. až 16 minut (VX). Pro zvětšení dekontaminované plochy a doby života O a H radikálů byl výboj generován za sníženého tlaku. Pro úsporu spotřeby He (desítky litrů/min) byl pracovní plyn ve vakuové nádobě recyklován.

Při studiích rozkladu chemických látek plazmatem se ukázalo, že účinnost rozkladu je možné znatelně zvýšit přidáním katalyzátorů do plazmového systému. Při pouhém „přímém“ působení plazmatu na rozkládané látky nemusí být do reakcí zapojeny všechny vytvořené reaktivní látky – přidáním katalyzátoru přidáme do systému další reaktivní povrchy, využívající jak emitované záření plazmatu, tak např. generovaný ozon (katalýza, fotokatalýza) – viz. např. [37, 38]. Výhodnou kombinací katalyzátorů a plazmatu je konfigurace tzv. „packed bed“ reaktoru, která využívá práškových katalyzátorů a bariérových výbojů generovaných v plynových mezerách práškového katalyzátoru [39].

Dalším typem nízkoteplotního plazmatu studovaného pro rozklad nebezpečných látek, či likvidaci biologických hrozeb je vyfukovaný oblouk, zejména tzv. klouzavý oblouk (glid arc) [14]. Příkladem užití na fosfor obsahující simulanty (triethylfosfát) je práce [40], kde bylo dosaženo rychlosti rozkladu 3.4×10^{-4} mol/h při příkonu 2,4 kW – ve vodném roztoku byla látka opakovaně vstříkována do plazmatu a recirkulována.

Specifickou oblastí výzkumného zájmu je transfer aktivních produktů plazmových výbojů do kapalného prostředí a využití takto vytvořených chemických látek pro následnou dekontaminaci/dezinfekci povrchů (tzv. plazmatem aktivovaná voda – PAW) – např. užití pro rozklad perfluorovaných sloučenin [41], organických barviv [42], Bisfenolu A ve vodě [43], či dezinfekce povrchů vodou aktivovanou klouzavým obloukem [44].

Dalším zajímavou oblastí vývoje plazmových technologií je čištění povrchů zamořených radioaktivními látkami [16, 45]. Specifické využití vysokoteplotního plazmového hořáku pro dekontaminaci radioaktivním materiálem zamořeného betonu bylo reportováno v [46]. Zde se jednalo dekontaminaci abrazí povrchu betonu, zasaženého do hloubky až několika cm, vysoce výkonnou plazmovou tryskou (25 kW, 4 tis. K). Odloučený radioaktivní materiál byl proudem plynu unášen k následnému zpracování (uzavřený systém). Zajímavým využitím plazmových technologií při zpracování radioaktivního odpadu je např. „plazmová filtrace“ [18], kde při interakci nabitých částic v plazmatu s elektrickým a magnetickým polem dochází k jejich separaci dle hmotnosti – „centrifugálnímu“ efektu. Technologie původně vyvíjená pro vojenské využití (separace izotopů) zde nalézá čistě mírové uplatnění při účinné separaci radioaktivního odpadu [18]. Cílem takových plazmových „úprav“ je redukce množství odpadu, které je finálně třeba bezpečně uložit.

Samostatnou oblastí může být např. dekontaminace/likvidace patogenů – ať již v potravinářském průmyslu – mikrobiální kontaminace, degradace chemických reziduí [19], v lékařských aplikacích [22], či obecně nebezpečných patogenů [47, 48].

Na závěr bych rád uvedl zajímavé využití výbojů pro detekci látek na zasažených površích. V práci [49] bylo použito pulzní mikroplazma pro vzorkování netěkavých bojových chemických látek z kontaminovaných povrchů – jejich desorpci a ionizaci s následnou analýzou na hmotnostním spektrografu.

4. VYUŽITÍ ROTAČNÍCH VÝBOJŮ K ROZKLADU NEBEZPEČNÝCH LÁTEK VE VZDUCHU

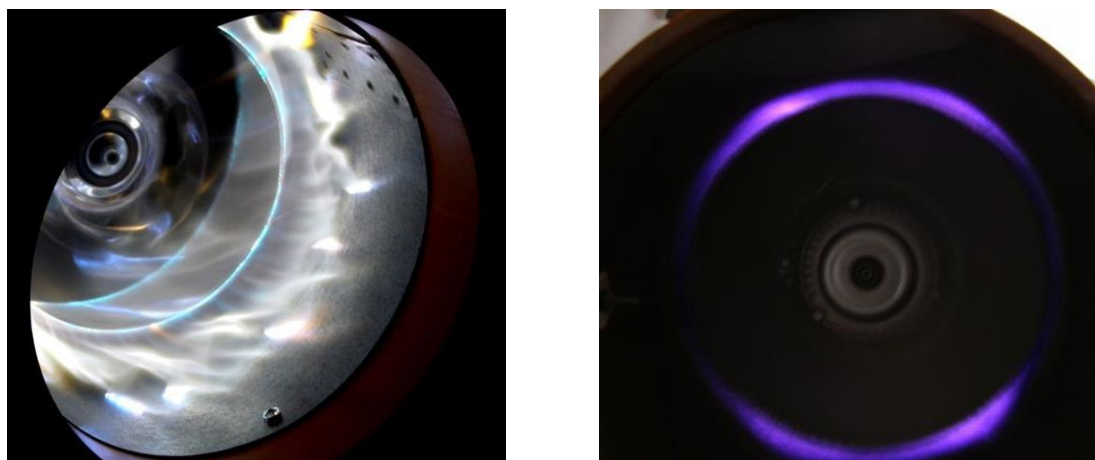
Při aplikaci plazmových technologií k úpravě kontaminovaného plynu, typicky vzduchu (viz. např. [50, 51]), je důležitým parametrem pro jejich průmyslovou adopci dostatečná výkonová kapacita a propustnost systému. V ideálním případě by měly umožnit práci in-line v rámci stávajících ventilačních systémů, tj. umožňovat zpracovávat kontaminovaný plyn objemovou rychlostí stovek m³/hod a vyšších. Pro snadnou rozšiřitelnost stávajících ventilačních systémů by zároveň měly mít minimální tlakový spád, tj. klást minimální odpor proudění plynu ventilačním systémem. V rámci aplikačních projektů na Ústavu fyzikální elektroniky MU jsou vyvíjeny plazmové jednotky pro dekontaminaci odpadních vzdušnin, které tyto požadavky splňují. Jsou založeny na principu rotačních výbojů (rotujícího klouzavého oblouku a rotujícího bariérového výboje, viz obr. 1) s aktivním prouděním plynu plazmovou jednotkou. Tyto dva koncepty jsou principiálně odlišné v typu generovaného plazmatu. V případě rotujícího

klouzavého oblouku (RKO) je výboj generován ve formě jednotlivých dlouhých výbojových kanálů spojujících vnitřní rotující elektrodu a vnější trubkovou elektrodu. Plazma je soustředěno v horkém kanálu o délce až několika desítek cm rotujícího ve výbojovém prostoru společně s budící elektrodou. Výbojový kanál má dobu života desítky ms a nejteplejší část výboje dosahuje i tisíce °C. V případě rotujícího bariérového výboje (RBV) je výboj tvořen vysokým počtem krátkých plazmových kanálků s dobou života desítky ns, které jsou generované mezi rotující elektrodou a vnější elektrodou. Díky dielektrické bariéře (izolantu) vložené mezi výbojové elektrody se zde nemůže výboj rozvinout do obloukového výboje, a proto je teplota v plazmových kanálkách RBV podstatně (řádově) nižší než v případě RKO. Odlišné jsou také koncentrace generovaných reaktivních molekul, jako NO, O₃ i rozdělení energie elektronů ve výboji interagujících s rozkládanými chemickými látkami. V případě RKO je generováno významné množství NO_x, zatímco v případě RBV je významným produktem ozon.

Vlastní standardizované plazmové jednotky jsou zabudovány do trubkových profilů o průměru 30 cm s vnější trubkovou elektrodou a vnitřní rotující elektrodou tvaru ventilátoru. Zóna plazmové dekompozice je v aktivní výbojové zóně po obvodu vnější trubkové elektrody, kam je směřováno proudění kontaminovaného plynu, a v úplavu za touto aktivní zónou. Pro uvedené testy bylo využito uzavřeného okruhu s vnitřním objemem cca 300 l a průtokem plazmovou jednotkou cca 200 m³/hod. Výboj byl buzen vysokonapěťovým generátorem s amplitudou cca 1-10 kV. Dodávaný výkon byl cca 1200 W při frekvenci 5 kHz v případě RKO, resp. 230 W při frekvenci cca 50 kHz v případě RBV.

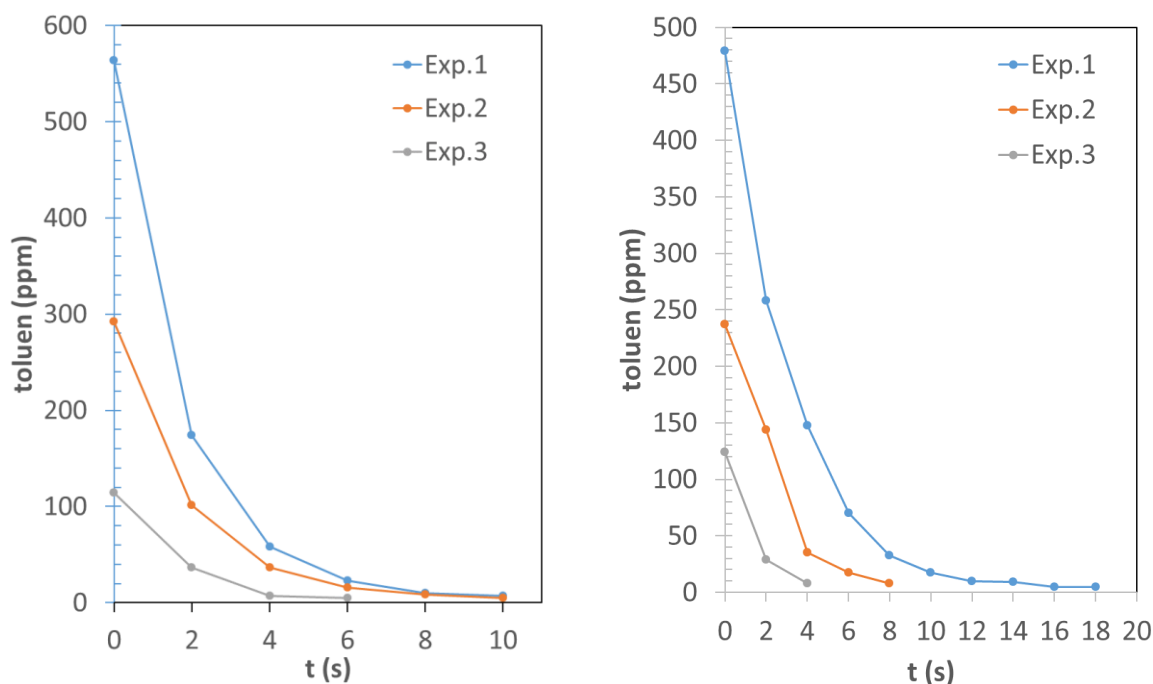
Na grafech na obr. 2 jsou vidět typické křivky plazmové dekompozice modelového VOC (toluenu) pro RKO a RBV. Plazmový rozklad byl sledován vzorkováním plynů a jejich analýzou na chromatografu GC-MS Agilent 7890B a plynovém analyzátoru Innova 1412. Proces rozkladu toluenu byl monitorován také pomocí sledování koncentrací CO₂ a celkového množství uhlovodíků (TOC). Oba typy plazmových jednotek účinně rozkládaly toluen, avšak díky odlišné plazmo-chemii obou typů výbojů můžeme usuzovat na rozdílné procesy a produkty rozkladu. V případě RBV předpokládáme, že finálním produktem je CO₂. V případě RKO jsou kromě CO₂ přítomny také další oxidační produkty, které však nebylo možné identifikovat s použitými detektory.

Obrázek 1: Rotující klouzavý obloukový výboj (vlevo) a rotující bariérový výboj (vpravo)



Obrázek 2: Rozklad toluenu (pro 3 různé počáteční koncentrace) pomocí:

Rotujícího klouzavého obloukového výboje (vlevo) a rotujícího bariérového výboje (vpravo)



5. SHRNUTÍ

Plazma představuje komplexní prostředí, v němž se nacházejí neutrální i nabitě částice, chemicky reaktivní částice (jako ozon, OH, atomární kyslík apod.), částice nesoucí vysokou energii (vysokoenergetické elektrony, excitované částice) a též fotony s širokým rozsahem energií. V plazmatu je tak možné iniciovat celou škálu plazmo-chemických reakcí, které je možné využít v aplikacích – plazmových technologiích. A to i za podmínek, které by iniciaci chemických reakcí standardní cestou neumožňovaly – např. kvůli nízké teplotě. energii pro plazmo-chemické reakce, interakce s povrchy apod. je totiž možno dodat prostřednictvím kinetické energie částic z plazmatu (či fotonů). I reaktivní částice, které vstupují do plazmo-chemických reakcí, jsou často v energeticky vybuzených stavech a tyto reaktivní částice je nadto možné vytvářet přímo v plazmatu i z nereaktivních plynných prekurzorů. Volbou pracovních podmínek (např. pracovní plyn, tlak, dodávaná energie) můžeme v širokém rozsahu ladit procesy v plazmatu a selektivnost reakcí plazmatu s danými povrchy/látkami.

V kontextu diskutovaných technologií pro boj s CBRN hrozbami představují plazmové technologie široce studovanou alternativu ke klasickým chemickým, či termálním technikám. Použití plazmových technologií je možné jak pro přímý rozklad nebezpečných látek, tak pro ošetření kontaminovaných povrchů. Zde se jako zajímavé jeví zejména hledisko šetrnosti použitých plazmových technologií vůči zasaženým předmětům a technologiím. Plazmové technologie také řadíme mezi tzv. „suché procesy“ (protiklad k „mokrým“ chemickým procesům). Ošetření je možné provádět cíleně – lokálně, reaktivní prostředí je možné vytvářet

v daném čase a místě a doba potřebná pro ošetření může být i kratší než v případě „chemických“ metod. Není nutné užití roztoků chemikálií a teplota při plazmovém ošetření může být dostatečně nízká i pro tak citlivé povrchy, jakými jsou polymerní fólie.

Potenciál plazmových technologií na poli CBRN hrozeb je široký. Plazmové technologie prokázaly účinnost jak při dekontaminaci/destrukci nebezpečných chemických látek, včetně bojových plynů, tak při likvidaci nebezpečných patogenů/sterilizaci povrchů apod. Jako klíčový aspekt pro adaptaci plazmových technologií se tak jeví zejména hledisko nákladů na jejich pořízení a provoz – zejména v kontextu konvenčních technologií, či přidané hodnoty umožňující rozšíření spektra CBRN protiakcí ve srovnání s konvenčními technologiemi.

Poděkování

Tento výzkum byl podpořený v rámci projektů: CZ.1.05/2.1.00/03.0086 financovaného z Evropského fondu pro regionální rozvoj, LO1411 (NPU I) financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy, CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004703 Operační program Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost.

Použitá literatura

- [1] CHEN FRANCIS F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 1984
- [2] ELIASSON, Baldur a Ulrich KOGELSCHATZ. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1991, **19**(6), 1063–1077
- [3] BOEUF, Jean-Pierre. Tutorial: Physics and modeling of Hall thrusters. *Journal of Applied Physics*. 2017, **121**(1), 011101
- [4] ELIASSON, B a U KOGELSCHATZ. Electron impact dissociation in oxygen. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. 1986, **19**(8), 1241–1247
- [5] KRUGER, C. H. Nonequilibrium effects in thermal plasma chemistry. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1989, **9**(4), 435–443
- [6] SCHUTZE, A, JY JEONG, S.E. BABAYAN, G.S. SELWYN a R.F. HICKS. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1998, **26**(6), 1685–1694
- [7] KUNHARDT, E.E. Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2000, **28**(1), 189–200
- [8] ČECH, J., Z. BONAVENTURA, P. ŠTAHEL, M. ZEMÁNEK, H. DVOŘÁKOVÁ a M. ČERNÁK. Wide-pressure-range coplanar dielectric barrier discharge: Operational characterisation of a versatile plasma source. *Physics of Plasmas*. 2017, **24**(1), 013504
- [9] ČERNÁK, M, D KOVÁČIK, J RÁHEL', P ŠTAHEL, A ZAHORANOVÁ, J KUBINCOVÁ, A TÓTH a L' ČERNÁKOVÁ. Generation of a high-density highly non-equilibrium air plasma for high-speed large-area flat surface processing. *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2011, **53**(12), 124031
- [10] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Review of Thermal Destruction Technologies for Chemical and Biological Agents Bound on Materials. *Office of Research and Development - National Homeland Security Research Center*. 2015, (October), 103.
- [11] HERRMANN, H W, I HENINS, J PARK a G S SELWYN. Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ). *Physics of Plasmas*. 1999, **6**(5), 2284–2289
- [12] RUBIO, S.J., M.C. QUINTERO a A. RODERO. Application of microwave air plasma in the destruction of

- trichloroethylene and carbon tetrachloride at atmospheric pressure. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, **186**(1), 820–826
- [13] FATAH, Alim A, Richard D ARCILESI JR., Adam K JUDD, Lauriel E O'CONNOR, Charlotte H LATTIN a Corrie Y WELLS. *Guide for the Selection of Chemical and Biological Decontamination Equipment for Emergency First Responders*. B.m.: U.S. Department of Homeland Security Preparedness Directorate Office of Grants and Training Systems Support Division 810 7th Street, NW Washington, DC 20531. 2007
- [14] NAITALI, Murielle, Jean-Marie HERRY, Bogdan HNATIUC, Eugen HNATIUC, Marie Noelle BELLON-FONTAINE a Jean-Louis BRISSET. Decontamination of chemical and microbial targets using gliding electrical discharge. In: *Biological and Environmental Applications of Gas Discharge Plasmas*. B.m.: Nova Science Publishers, 2010, s. 282
- [15] MOREAU, M., N. ORANGE a M.G.J. FEUILLOLEY. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances*. 2008, **26**(6), 610–617
- [16] FUJIWARA, Kazutoshi, Shizue FURUKAWA, Kazuo ADACHI, Tadashi AMAKAWA a Hiromi KANBE. A new method for decontamination of radioactive waste using low-pressure arc discharge. *Corrosion Science*. 2006, **48**(6), 1544–1559
- [17] KIM, Yong-Hwan, Yoon-Ho CHOI, Ji-Hun KIM, Jongkyu PARK, Won-Tae JU, Kwang-Hyun PAEK a Y.S. HWANG. Decontamination of radioactive metal surface by atmospheric pressure ejected plasma source. *Surface and Coatings Technology*. 2003, **171**(1–3), 317–320
- [18] GUEROULT, Renaud, David T. HOBBS a Nathaniel J. FISCH. Plasma filtering techniques for nuclear waste remediation. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, **297**(2015), 153–159
- [19] CHIZOBA EKEZIE, Flora-Glad, Da-Wen SUN a Jun-Hu CHENG. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. *Trends in Food Science & Technology*. 2017, **69**, 46–58
- [20] SCHOLTZ, Vladimir, Jarmila PAZLAROVA, Hana SOUSKOVA, Josef KHUN a Jaroslav JULAK. Nonthermal plasma — A tool for decontamination and disinfection. *Biotechnology Advances*. 2015, **33**(6), 1108–1119
- [21] LAROUCI, M. a F. LEIPOLD. Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2004, **233**(1–3), 81–86
- [22] O'CONNOR, N., O. CAHILL, S. DANIELS, S. GALVIN a H. HUMPHREYS. Cold atmospheric pressure plasma and decontamination. Can it contribute to preventing hospital-acquired infections? *Journal of Hospital Infection*. 2014, **88**(2), 59–65
- [23] BOGAERTS, Annemie, Erik NEYTS, Renaat GIJBELS a Joost VAN DER MULLEN. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002, **57**(4), 609–658
- [24] HEBERLEIN, Joachim a Anthony B. MURPHY. Thermal plasma waste treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008, **41**(5), 053001
- [25] OPALIŃSKA, Teresa, Bartłomiej WNEK, Artur WITOWSKI, Rafał JUSZCZUK, Małgorzata MAJDAK a Stanilav BARTUSEK. The pyrolytic-plasma method and the device for the utilization of hazardous waste containing organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, **318**, 282–290
- [26] SAMAL, Sneha. Thermal plasma technology: The prospective future in material processing. *Journal of Cleaner Production*. 2017, **142**, 3131–3150
- [27] HONG, Y.C., H.S. UHM, H.S. KIM, M.J. KIM, S.H. HAN, S.C. KO a S.K. PARK. Decomposition of phosgene by microwave plasma-torch generated at atmospheric pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005, **33**(2), 958–963
- [28] KAMGANG-YOUBI, Georges, Karine POIZOT a Florent LEMONT. Inductively coupled plasma torch efficiency

- at atmospheric pressure for organo-chlorine liquid waste removal: Chloroform destruction in oxidative conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, **244–245**, 171–179
- [29] XIE, Hongduan, Bing SUN a Xiaomei ZHU. Abatement of perfluorocompounds with microwave plasma in atmospheric pressure environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, **168**(2–3), 765–769
- [30] KIM, J.H., C.H. CHO, D.H. SHIN, Y.C. HONG a Y.W. SHIN. Abatement of fluorinated compounds using a 2.45GHz microwave plasma torch with a reverse vortex plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, **294**, 41–46
- [31] CHO, S. C., H. S. UHM, Y. C. HONG, Y. G. PARK a J. S. PARK. Elimination of dimethyl methylphosphonate by plasma flame made of microwave plasma and burning hydrocarbon fuel. *Journal of Applied Physics*. 2008, **103**(12), 123303
- [32] KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma chemistry and plasma processing*. 2003, **23**(1), 1–46
- [33] KIM, Dan Bee, B. GWEON, S.Y. MOON a W. CHOE. Decontamination of the chemical warfare agent simulant dimethyl methylphosphonate by means of large-area low-temperature atmospheric pressure plasma. *Current Applied Physics*. 2009, **9**(5), 1093–1096
- [34] BRANDENBURG, R., J. EHLBECK, M. STIEBER, T. V. WOEDTKE, J. ZEYMER, O. SCHLÜTER a K.-D. WELTMANN. Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure Rf-Driven Plasma Jet. *Contributions to Plasma Physics*. 2007, **47**(1–2), 72–79
- [35] KONESKY, Gregory. Cold plasma decontamination using flexible jet arrays. In: Augustus W. FOUNTAIN III a Patrick J. GARDNER, ed. *CBRNE Sensing XI*. 2010, s. 76651P
- [36] HERRMANN, H.W., G.S. SELWYN, Ivars HENINS, JAEYOUNG PARK, Mark JEFFERY a J.M. WILLIAMS. Chemical warfare agent decontamination studies in the plasma decon chamber. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2002, **30**(4), 1460–1470
- [37] VANDENBROUCKE, Arne M., Rino MORENT, Nathalie DE GEYTER a Christophe LEYS. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, **195**(x), 30–54
- [38] GHORBANI SHAHNA, Farshid, Abdulrahman BAHRAMI, Iraj ALIMOHAMMADI, Rassuol YARAHMADI, Babak JALEH, Mastaneh GANDOMI, Hossein EBRAHIMI a Kamal AD-DIN ABEDI. Chlorobenzene degeradation by non-thermal plasma combined with EG-TiO₂/ZnO as a photocatalyst: Effect of photocatalyst on CO₂ selectivity and byproducts reduction. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, **324**, 544–553
- [39] ENGELING, Kenneth W, Juliusz A KRUSZELNICKI, Mark J. KUSHNER a John E FOSTER. Time-resolved evolution of micro-discharges, surface ionization waves and plasma propagation in a 2-dimensional packed bed reactor. *Plasma Sources Science and Technology*. 2018 (doi:10.1088/1361-6595/aad2c5)
- [40] PASCAL, Sarah, David MOUSSA, Eugen HNATIUC a Jean-Louis BRISSET. Plasma chemical degradation of phosphorous-containing warfare agents simulants. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **175**(1–3), 1037–1041
- [41] JOVICIC, Vojislav, Muhammad KHAN, Ana ZBOGAR-RASIC, Nataliia FEDOROVA, Alexander POSER, Peter SWOBODA a Antonio DELGADO. Degradation of Low Concentrated Perfluorinated Compounds (PFCs) from Water Samples Using Non-Thermal Atmospheric Plasma (NTAP). *Energies*. 2018, **11**(5), 1290
- [42] HSIEH, Kevin, Huijuan WANG a Bruce R. LOCKE. Analysis of a gas-liquid film plasma reactor for organic compound oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, **317**, 188–197
- [43] DAI, Fei, Xiangru FAN, Gunnar R. STRATTON, Christopher L. BELLONA, Thomas M. HOLSEN, Bernard S. CRIMMINS, Xiaoyan XIA a Selma MEDEDOVIC THAGARD. Experimental and density functional theoretical study of the effects of Fenton's reaction on the degradation of Bisphenol A in a high voltage plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, **308**, 419–429

- [44] KAMGANG-YOUBI, Georges, Jean-Marie HERRY, Thierry MEYLHEUC, Samuel LAMINSI a Murielle NAÏTALI. Microbial decontamination of stainless steel and polyethylene surfaces using GlidArc plasma activated water without chemical additives. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2018 (doi:10.1002/jctb.5608)
- [45] HICKS, Robert F. *Atmospheric-Pressure Plasma Cleaning of Contaminated Surfaces*. 1999 (final report, U.S. Department of Energy)
- [46] MORILLON, C, G PILOT, recherche et développement OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. DIRECTION GÉNÉRALE SCIENCE a E C COMMISSION. *Décontamination du béton par fusion superficielle à l'aide d'un nouveau brûleur associé à un plasma: (étude de faisabilité)*. B.m.: Office des publications officielles des Communautés européennes, 1989
- [47] DOMITROVIC, R., S. SOUTH, D. SHERMAN a K. KELLY-WINTENBERG. Inactivation of airborne bacterial endospores with OAUGDP. In: *The 31st IEEE International Conference on Plasma Science, 2004. ICOPS 2004. IEEE Conference Record - Abstracts*. B.m.: IEEE, 2001, s. 411–411
- [48] SORGE, Korey, J.R. ROTH, K. KELLY-WINTENBERG, T.C. MONTIE, P. TSAI a L. WADSWORTH. Broad spectrum killing of microorganisms with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP). In: *25th Anniversary, IEEE Conference Record - Abstracts. 1998 IEEE International Conference on Plasma Science (Cat. No.98CH36221)*. B.m.: IEEE, 1998, s. 288
- [49] IWAI, Takahiro, Ken KAKEGAWA, Mari AIDA, Hisayuki NAGASHIMA, Tomoki NAGOYA, Mieko KANAMORI-KATAOKA, Hidekazu MIYAHARA, Yasuo SETO a Akitoshi OKINO. Development of a Gas-Cylinder-Free Plasma Desorption/Ionization System for On-Site Detection of Chemical Warfare Agents. *Analytical Chemistry*. 2015, **87**(11), 5707–5715
- [50] KELLY-WINTENBERG, Kimberly, D.M. SHERMAN, P.P.-Y. TSAI, R.B. GADRI, Fuat KARAKAYA, ZHIYU CHEN, J.R. ROTH a T.C. MONTIE. Air filter sterilization using a one atmosphere uniform glow discharge plasma (the volfilter). *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2000, **28**(1), 64–71
- [51] DOBSLAW, Daniel, Andreas SCHULZ, Steffen HELBICH, Christine DOBSLAW a Karl Heinrich ENGESSER. VOC removal and odor abatement by a low-cost plasma enhanced biotrickling filter process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017, **5**(6), 5501–5511
- [52] MARTIŠOVITŠ VIKTOR. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006
- [53] LIEBERMAN, M. A. a Allan J. LICHTENBERG. *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2nd vyd. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2005
- [54] REECE ROTH, J. *Industrial Plasma Engineering*. Bristol and Philadelphia: Taylor & Francis, 2001
- [55] BELLAN, Paul M. *Fundamentals of plasma physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [56] BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of plasma physics*. 3rd. Sao José dos Campos: National Institute for Space Research, 2003
- [57] GRILL, Alfred. *Cold plasma in materials fabrication: from fundamentals to applications*. New York: IEEE Press, 1994