

DEKONTAMINACE NEBEZPEČNÉHO VNITŘNÍHO OVZDUŠÍ POMOCÍ INOVATIVNÍ TECHNOLOGIE PLASMICAT

HAZARDOUS INDOOR AIR DECONTAMINATION USING INNOVATIVE PLASMICAT TECHNOLOGY

Jiří Kroužek^{a,b,*}, Pavel Mašín^a, Radek Škarohlíd^b, Veronika Rippelová^b, Michal Dymák^c, Martin Urban^c

^a Dekonta, a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy

^b Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

^c Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i, Kamenná 71, 262 31 Milín

*Korespondující autor. e-mail: jiri.krouzek@dekonta.cz, tel.: +420 724 773 458

Abstrakt

Příspěvek představuje základní parametry inovativní technologie s potenciálem uplatnit se v bezpečnostní oblasti při dekontaminaci vzduchu po rozšíření nebezpečného agens. Technologie Plasmicat využívá unikátního patentovaného postupu založeného na využití mikrovlnného záření při postupné oxidaci vzdušných polutantů s pomocí plazmatu a katalytického systému. Modelové pilotní testy nejprve s běžnými zástupci látek ze skupiny VOCs a prvotní simulace nebezpečného úniku potvrdily efektivitu nového postupu a odhalily základní výkonové parametry a dílčí aspekty příp. budoucího nasazení v praxi. V současnosti vývojový tým připravuje podrobnější testování různých krizových scénářů z oblastí havárií, terorismu, infekcí či požárů, které bude probíhat v nadcházejících měsících za účelem nalezení optimální konfigurace pro budoucí aplikaci technologie v těchto bezpečnostních sférách.

Klíčová slova: CBRN, průmyslová havárie, nízkoteplotní plazma, katalytická oxidace, vnitřní ovzduší, kontaminace vzduchu

Abstract

The contribution introduces characteristics of an innovative technology, which has potential to be implemented in security area in air decontamination after indoor hazardous substance releases. The Plasmicat technology is based on the unique patented process of the application of microwave irradiation in multi-step oxidation of air pollutants using plasma and catalytic system. First, model pilot tests decomposing common VOC representatives, and then initial hazardous release simulations too confirmed the efficiency of new technique and revealed fundamental power parameters or the partial aspects of potential future industrial application of the technology. Currently, research team prepares detailed tests of various crisis scenarios from the field of industrial incidents, terrorism, infections or fires. These tests will be performed in following months and their aim is to search for optimal setup of the future applications.

Keywords: CBRN, industrial accident, low-temperature plasma, catalytic oxidation, indoor air, air pollution

1. ÚVOD

Kontaminace ovzduší není jen problém ochrany životního či pracovního prostředí z perspektivy dlouhodobého negativního působení, ale může se stát také akutní hrozbou pro bezpečnost lidí v případě průmyslových havárií či kriminálních činů spojených s masivním únikem nebezpečných látek zejména ve vnitřním prostředí. Běžné systematicky produkované průmyslové emise anorganických či organických nebezpečných polutantů jsou efektivně minimalizovány nejčastěji tradičními separačními technikami, jako jsou filtry, cyklony, absorbéry, adsorbéry aj., příp. oxidačními postupy zahrnujícími především termické nebo katalytické spalování. Nicméně technická péče o ovzduší proti akutně vysoce nebezpečným incidentům, při nichž se do vnitřního obývaného prostoru uvolní velká masa plynu, par či aerosolů výrazně převyšující bezpečné koncentrační limity pro osoby v bezprostřední blízkosti, ale i v okolí, je z pohledu minimalizace následků výjimečná, spíše založená čistě na prevenci, příp. nějakém krizovém opatření, např. intenzivním odvětrání prostoru. Odvětrání může být v mnoha případech efektivní z různých pohledů, ale neobejde se např. bez aditivních rizik pro okolní prostředí, a ne vždy design ventilačního systému je připraven na veškeré scénáře rozvoje krizových situací. Včasná dekontaminace kontaminovaného vzduchu jako doplněk k hlavním bezpečnostním opatřením může jednak snížit přímé dopady krizové situace, ať už zdravotní či materiální, ale rovněž pomoci dalším záchranným operacím složek IZS a v některých situacích se má potenciál zařadit i mezi preventivní nástroje. Výzkumný tým spol. Dekonta a VŠCHT si dal za úkol vyvinout dekontaminační zařízení využívající moderní intenzivní a komplexní chemickou technologii s řadou prakticky uplatnitelných vlastností, jako jsou vedle efektivity univerzalita, spolehlivost, mobilita, rychlost zásahu apod.

2. POPIS TECHNOLOGIE

Nově vyvinutá technologie sestává ze dvou hlavních dekontaminačních prvků využívajících inovativního mikrovlnného záření, kterými je mikrovlnami generované nízko-teplotní plazma a mikrovlnami asistovaná katalytická oxidace. Oxidace organických polutantů pomocí plazmatu a katalýzy jsou považovány za velmi slibné technologie již po desetiletí [1]. Technologie nízko-teplotního plazmatu je charakterizovaná produkcí vysoce reaktivních elektronů a sekundárně dalších částic (radikály, ionty, fotony) při teplotě celkového média výrazně nižší, než je teplota odpovídající energii těchto částic (tisíce K), umožňující rychlý a neselektivní rozklad organických látek, např. VOCs [2]. Plazma může být aplikováno různými technikami, které určují parametry toho výboje. Mikrovlnami generované plazma představuje objemový proud plazmatu s vysokou hustotou elektronů, vysokou účinností, nižší teplotou, nezávislý na tlaku a plně bezkontaktní [3; 4]. V posledních letech je ve výzkumu věnována značná pozornost aplikaci kombinovaného plazmo-katalytického procesu [5]. Katalytická oxidace je běžnější metoda již aplikovaná v praxi, je založená na tepelné oxidaci organických látek kyslíkem na povrchu katalyzátoru umožňujícím snížit teplotu rozkladu oproti běžnému spalování. Jako katalyzátory se používají ty na bázi ušlechtilých kovů nebo v poslední době na bázi levnějších oxidů přechodných kovů, zejména směsné oxidy na bázi oxidů manganu [6] nebo kobaltu [7] se ukazují, že mají potenciál nahradit velmi drahé Pt či Pd. Rovněž mikrovlnná heterogenní katalýza je v poslední době rychle se rozvíjející oblast výzkumu vzhledem ke specifickým účinkům interakce materiálů s mikrovlnami často vedoucími k intenzifikaci procesů, vyšší výtěžkům reakcí či úspoře energie [8].

S ohledem na tento posun ve vývoji jsme se rozhodli zaměřit pozornost na funkční synergii kombinace aplikace nejnovějších principů mikrovlnného plazmatu a mikrovlnné katalytické oxidace a posunout je do pilotního měřítka v podobě demonstrační jednotky PLASMICAT MCA 2.0. Tento příspěvek představuje tuto unikátní patentovanou technologii spolu s výsledky prvotního testování v poloprovozním měřítku.

Princip technologie a potřebného zařízení je chráněn patentem [9] a užitným vzorem. Vyvinutý funkční vzorek demonstrační poloprovozní jednotky PLASMICAT MCA 2.0 spočívá v aplikaci mikrovlnných systémů komerčně dodávaných firmou MUEGGE založených na 6 kW 2,45 GHz průmyslových generátorech. První je napojen na stejnou firmou vyráběné zdroj 6kW atmosférického plazmatu přes elektronický tuner. Druhý generátor je pak použit pro ohřev katalytického lože v navazujícím reaktoru. Jako nosný plyn mikrovlnného plazmatu ve zdroji je použit přímo první podíl kontaminované vzdušiny o průtoku stovek l/min. Při generování plazmatu tak dochází u tohoto objemového dílu k velmi účinné dekontaminaci, nicméně zařízení je velikostně limitované. Zbýlý podíl vzdušiny je tak veden do připojené plazmochemické komory, kde je zkontaktován s generovaným plazmatickým výbojem. Dochází tak k první reakci i u zbylého podílu vzduchu, efektivita tohoto kroku je závislá na průtoku. Při vyšších průtocích je destrukce kontaminantů iniciována v tomto reaktoru a excitovaná vzdušina je dále vedena do úzce propojeného katalytického reaktoru. Katalyzátor na bázi aluminového nosiče se slabou vrstvou katalyticky vysoce aktivního kovu nebo kovového oxidu a přitom silně interagujícího s mikrovlnami v tomto reaktoru je kromě kontaktu s částečně ionizovaným plynem dále ozařován v efektivním designu mikrovlnami za účelem dosažení potřebné teploty pro rozklad cílového polutantu. Tímto způsobem lze dosáhnout vysoké účinnosti rozkladu i v případě velmi odolného perchlorethylenu a jiných látek za relativně nízké teploty do 300 °C, pro většinu organických polutantů je dostačující i výrazně nižší teplota.

Vedle těchto hlavních chemicko-technologických prvků je systém vybaven rekuperací energie, která umožňuje prokazatelně dosažení vysoké účinnosti až do průtoků 2,5 m³/min při aplikaci pouhých 12 kW mikrovlnné energie (příkon jednotky max. 20 kW). Jednotka dále zahrnuje dva chladicí vodní okruhy pro chlazení mikrovlnných generátorů a zdroje plazmatu a lze ji dovybavit přídatnými separačními technikami (adsorpce, absorpce), fotokatalyzátorem či zvlhčovacím zařízením. Systém vyniká potřebou pouze elektrické energie ke své funkci a malého množství pracovního či tlakového vzduchu. Provoz a jeho řízení je plně automatizovatelné, kdy je nutné efektivně řídit průtoky dílčích objemů vzdušiny ve spojení s výkonem a odrazem mikrovln dle vývoje teploty v reaktoru, jednotka je dálkově ovladatelná. Technologie může být poháněna vlastním ventilátorem, popř. připojena na externí zdroj hnané kontaminované vzdušiny. Zařízení i přes komplexnost vybavení je dobře mobilní díky kompaktní podobě.

2.1. Vývoj technologie

Technologie prošla během svého vývoje celou řadou experimentálních či teoretických činností. V první fázi bylo nutné zvláště vyvíjet plazmatickou část zařízení a zaměřit pozornost v laboratorním měřítku na mikrovlnami asistovanou katalytickou oxidaci, kdy testování nejprve sledovalo interakce různých materiálů s mikrovlnami a posléze i dekontaminaci vybraných matric s modelovými zástupci VOCs, zejména rozpouštědly. Upscale technologie bylo nutné doprovodit vývojem složitého matematického aparátu využívajícího multifyzikální systém COMSOL, jehož výsledky přinesly základní parametry designu katalytického reaktoru ve větším

měřítka. Vývoj plazmatické části byl spíše provázen po technické stránce, na konci této fáze bylo provedeno prvotní testování efektivity plazmochemické oxidace modelových polutantů z řad VOCs, jenž odhalilo základní limity tohoto dekontaminačního kroku z pohledu kapacity a výkonu, čímž podtrhlo význam a potenciál synergie s druhým katalytickým krokem dekontaminace. Po této fázi odděleného vývoje obou částí technologie došlo k funkčnímu propojení reaktorů a aplikaci prvního komerčního katalyzátoru založeného na Pd nanoseném na peletkách oxidu hlinitého (alumina). Během prvotních poloprovozních testů nové kombinované technologie vyvstalo několik nevýhod a problémů zařízení, včetně kapacitních limitů, kdy kýžený synergický účinek nebyl jednak pozorován a taktéž nedošlo k výraznému zvýšení dekontaminačního výkonu a kapacity jednotky oproti jednotlivým částem. Nebylo totiž efektivně nadimenzováno katalytické lože, které neumožňovalo využít plného výkonu mikrovlnných generátorů. Zvýšení kapacity katalytického lože bylo však s ohledem na ekonomickou stránku doprovázeno snahou o vývoj nového katalytického systému na bázi levnějších směsných oxidů kobaltu a manganu, které jsou již prvkem poslední verze technologie.

2.2. Dekontaminace VOCs

Testování sestavené funkční jednotky v rámci ověření technologie probíhalo nejprve s připravenou modelovou směsí různých běžných zástupců VOCs, které reprezentovaly hlavní chemické struktury – aromatické, alifatické, halogenované, polární apod., mezi testovanými polutanty byly hexan, heptan, benzen, toluen, xylen, hexan, cyklohexan, ethylacetát, butanol, chloroform, perchlorethylen. Koncentrace v generované vzdušnině se pohybovaly v řádech stovek ppm, v součtu VOCs až nižších tisíc ppm. Kontaminace byla dávkována peristaltickým čerpadlem do vyhřáté nádoby pod dusíkem, kde docházelo k intenzivnímu odparu, tento proud byl následně definovaně přimícháván k proudu vzduchu hnaného ventilátorem do technologie. Účinnost dekontaminace byla posuzována dle porovnání analýzy vzorku vzduchu odebraného na vstupu do technologie a na výstupu z katalytického reaktoru.

V rámci této testovací kampaně byla technologie provozována v různých režimech lišících se výkony jednotlivých technologických mikrovlnných prvků (1,5 až 6 kW), včetně provozu jich samostatných, různým průtokem vzduchu a dosahovanou teplotou na výstupu z technologie, která nejvíce reprezentuje teplotu v reaktoru. Tyto tři hlavní charakteristiky jsou zcela úzce provázané, nelze tak plně proměřit všechny možnosti, např. nízkým výkonem logicky nelze dosáhnout dostatečné teploty, podobně pak při vysokých průtocích byla značně cílová teplota ovlivněna. Nutno podotknout, že v rámci monitoringu provozních parametrů bylo sledováno několik bodů v reaktoru pomocí senzorů z optických vláken a IČ senzorů.

Rozsáhlou sadu naměřených dat interpretuje stručně následující tab. 1, která představuje pro jednotlivé chemické struktury jakožto skupiny látek výkonové charakteristiky technologie. Z pohledu rizikových látek pro krizové scénáře je nejvíce relevantní první zmíněná skupina reprezentovaná kyslíkatými strukturami, jejich funkční skupiny zvyšují polaritu vazeb a v důsledku snižují potřebnou efektivní teplotu rozkladu. Tyto látky reprezentují pravděpodobně největší počet rizikových látek, podobně se budou chovat řada dusíkatých látek, či organofosfáty nebo sirné sloučeniny, které však nebyly testovány, jedná se tak o předpoklad. S rostoucí pevností vazeb ve struktuře molekul dochází ke zvýšení nároků na účinný rozklad v podobě teploty a tedy i nižšího průtoku. Efektivita technologie byla prokázána i pro

perzistentní tetrachlorethylen, nicméně pouze za průtoku nižším než 500 l/min, který poskytuje rozkladu takové látky dostatečnou dobu zdržení. Pro řadu látek byla za určitých okolností efektivní rovněž aplikace samotného technologického prvku, ať už plazmochemického nebo katalytického, jejich spojení pak významně navyšuje kapacitu zařízení.

Tabulka 1: Odhad výkonových dekontaminačních charakteristik technologie pro různé chemické struktury dle naměřených dat z testování.

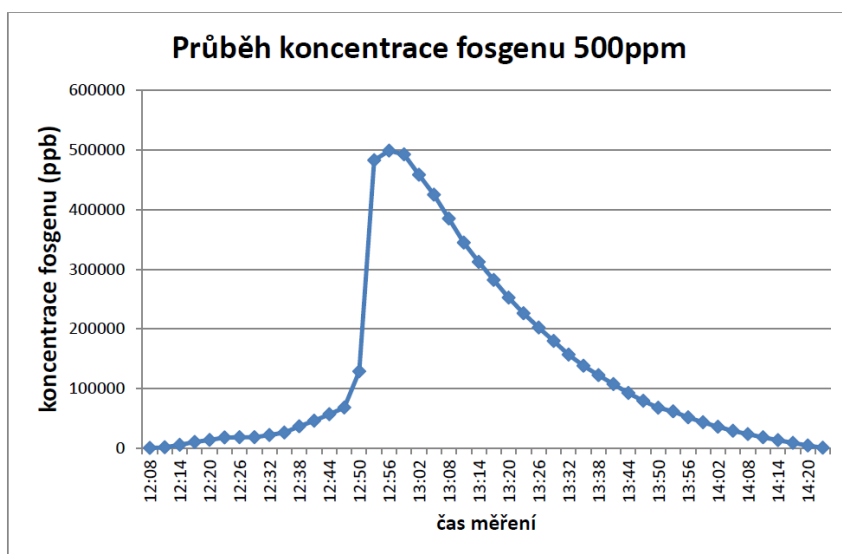
Skupina kontaminantů	Plazmicat MCA – 2.0	poznámka
S kyslíkatou funkční skupinou (zastoupeny ethylacetátem)	min. 2 m ³ /min 100 - 150 °C	i pouze jeden tech. krok
Aromatické struktury (toluen),	max. 1,5 m ³ /min 250 – 300 °C	pro jeden tech. krok max. 1 m ³ /min
Alifatické uhlovodíky (hexan)	max. 1 m ³ /min min. 300 °C	pro jeden tech. krok max. 0,5 m ³ /min
Halogenované alkany (chloroform)	max. 1 m ³ /min min. 300 °C	pro jeden tech. krok max. 0,5 m ³ /min
Halogenované ethyleny (perchlorethylen)	cca 0,5 m ³ /min min. 350 °C	jeden krok max. účinnost cca 70 %

2.3. Simulace úniku nebezpečné látky

V dalším kroku tohoto výzkumu byla provedena série pilotních ověřovacích testů na pracovišti SÚJCHBO vybaveném zabezpečenými prostory pro testování i velmi nebezpečných agens. V rámci těchto testů byla sledována dekontaminace fosgeny a amylacetátu, jakožto zástupce, resp. simulantu chemického vysoce toxického agens. V rámci těchto testů došlo uměle k rozšíření chemické látky v uzavřeném prostoru ocelového válce o objemu 60 m³, přičemž technologie byla umístěna ve druhém 120 m³ válci bez kontaminace. Posléze byl vzduch z válce odsáván pomocí ventilátoru do jednotky Plazmicat verze MCA 2.0. V případě testování rozkladu fosgeny byl vzduch přímo rozptýlen ve válci z tlakové láhve na předdefinovanou koncentraci stanovenou ručním PID detektorem (stovky ppm). V případě amylacetátu, který již není za normálních podmínek v plynném skupenství, bylo nutné na varné desce ve válci teplem zvýšit těkavost za účelem kontaminace prostoru, který byl navíc míchán přídavnými ventilátory. Dekontaminace byla monitorována jednak analýzou pomocí fotoionizačního detektoru, nicméně ten nebylo možné aplikovat na výstupu z technologie z důvodu jeho interference s dalšími složkami tohoto proudu (např. oxidy dusíku). Pomocí PID byl tedy monitorován průběh koncentrace v kontaminovaném prostoru, zatímco na výstupu z technologie byl fosgen monitorován pomocí detekčních trubiček, v případě pentyacetátu byly odebrány vzorky a analyzovány offline v laboratoři pomocí GC-FID.

Průběh jednoho z testů dekontaminace prostoru z hlediska koncentrace na PID je uveden na obr. 1, přičemž nebyl fosgen na výstupu ani jedinkrát detekován během testů, a to jak při plném výkonu a maximálním zatížení průtokem vzduchu, tak ani ve chvíli snižování výkonu při tomto maximálním průtoku, tj. při nižší teplotě (<150 °C) nebo dokonce za použití pouze jednoho

z technologických prvků. Rychlost dekontaminace prostoru tak plně odpovídá kapacitě vyvinutého zařízení, aplikován byl průtok necelých 2 m³/min. V případě testu s pentylacetátem úbytek koncentrace z prostoru nebyl tak rychlý, neboť se jedná o méně těkavou látku, po jejím odpaření při kontaminaci pravděpodobně docházelo k intenzivní kondenzaci a ulpívání kontaminace na površích jak válce, tak i potrubních cest a pokles měřené koncentrace v kontaminovaném prostoru i na vstupu do technologie byl pomalejší. Na výstupu byla znovu potvrzena vysoká efektivita i za plného zatížení technologie, kontaminace byla detekována pouze v prvním odebraném vzorku následovaném po zvýšení průtoku na maximum, posléze ale již byly naměřené koncentrace pod detekčním limitem. V tomto testu byl aplikován průtok 1,5 m³/min a teploty 250 °C.



Obrázek 1: Znárodnění průběhu simulace úniku fosgenu v uzavřeném prostoru

I přes pozitivní výsledky z pohledu potvrzení potenciálu technologie je nutné nahlížet na tyto pilotní testy kriticky. Metodika testů z časových a dalších praktických důvodů zcela nezohlednila reálné parametry příp. krizové situace. Jednalo se pouze o modelový příklad, jehož dimenzace pravděpodobně je poměrně vzdálená mnoha reálným cílovým stavům. Z tohoto důvodu byl připraven navazující projekt do programu SECTECH, který svým zaměřením podporuje zavedení inovativních technologií do praxe. V rámci tohoto projektu je v plánu provést dalších několik sérií pilotních testů, kdy se ale řešitelský tým bude také systematicky s pomocí matematických modelů zabývat přímo rozvojem různých krizových scénářů tak, aby bylo možné je posléze simulovat v sice zmenšeném měřítku (pro nižší kapacitu prototypu), ale v reálných parametrech (zejména vývoje koncentrací). V rámci tohoto projektu se řešitelský tým pokusí co nejvíce pokrýt široké možnosti uplatnění technologie. Cílem těchto testů bude prokázat spolehlivě efektivitu technologie při nasazení v různých bezpečnostních oblastech.

3. ZÁVĚR

V rámci řešení komplexního výzkumného projektu byla vyvinuta unikátní technologie s velkým potenciálem zařadit se mezi bezpečnostní technologie jak v rámci soukromé sféry, tak i IZS. O tomto potenciálu rozhodnou další pilotní testy technologického zařízení při simulovaných havarijních stavech. V poslední době se prudce rozvíjející chemický, farmaceutický, materiálový aj průmysl mohou přinášet nová rizika, menší či větší, pro které tak

je k dispozici nový postup snižující následky příp. havárie. Jelikož technologie principiálně míří na organické kontaminace, ale ze statistik vyplývá, že mnohem častějším činitelem havarijních úniků v průmyslu jsou spíše anorganické látky (chlor, amoniak), což vyplývá z četnosti jejich uplatnění, bude v rámci navazujícího projektu technologie také doplněna o další prvek ke zvýšení univerzality zařízení. Aktuálně se rovněž vývojový tým zabývá řešením produkce vedlejších kontaminantů, které, ač nikoli tak významně, ale přesto mohou být rizikové, např. oxidy dusíku, chlorované aj. V poslední době se objevují další zajímavé typy pro zavedení technologie v bezpečnostní oblasti, např. dekontaminace náplně neoznačených starých tlakových lahví.

Poděkování

Výzkum byl podpořen Ministerstvem vnitra ČR z projektu VI20172020091 Programu bezpečnostního výzkumu ČR 2015-2020 a navazujícího projektu VB01000054 programu SECTECH.

Použitá literatura

- [1] KAMAL, M. S., S. A. RAZZAK AND M. M. HOSSAIN Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmospheric Environment*, 2016, 140, 117-134.
- [2] VANDENBROUCKE, A. M., R. MORENT, N. DE GEYTER AND C. LEYS Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195, 30-54.
- [3] HO, G. S., H. M. FAIZAL AND F. N. ANI Microwave induced plasma for solid fuels and waste processing: A review on affecting factors and performance criteria. *Waste Manag*, 2017, 69, 423-430.
- [4] LEONELLI, C. AND T. J. MASON Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(9), 885-900.
- [5] TRINH, Q. H. AND Y. S. MOK Environmental plasma-catalysis for the energy-efficient treatment of volatile organic compounds. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(3), 735-748.
- [6] MIAO, L., J. WANG AND P. ZHANG Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde. *Applied Surface Science*, 2019, 466, 441-453.
- [7] LIOTTA, L. F., H. WU, G. PANTALEO AND A. M. VENEZIA Co₃O₄ nanocrystals and Co₃O₄-MO_x binary oxides for CO, CH₄ and VOC oxidation at low temperatures: A review. *Catalysis Science and Technology*, 2013, 3(12), 3085-3102.
- [8] HORIKOSHI, S. AND N. SERPONE *Microwaves in catalysis: methodology and applications*. Edition ed.: John Wiley & Sons, 2015. ISBN 3527338152.
- [9] KROUŽEK, J., MAŠÍN, P., RIPPELOVÁ, V., ŠKAROHLÍD, R., HENDRYCH, J., DURČÁK, V., Způsob odstraňování akutně toxických látek ze vzdušín, zejména při havarijních situacích, a zařízení k provádění tohoto způsobu. Patent CZ 308959, 2021