

## PRIMENA NERAVNOTEŽNIH PLAZMA POSTUPAKA ZA UKLANJANJE $\text{NO}_x/\text{SO}_x$ IZ GASOVITIH PRODUKATA SAGOREVANJA: DIELEKTRIČNO BARIJERSKO PRAŽNENJE

*U radu je dat pregled metoda i tehnika zasnovanih na netermalnim (neravnotežnim) plazmahemijskim procesima, prvenstveno pomoću dielektričnog barijerskog pražnjenja (dBd), za uklanjanja  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  kako pojedinačno tako i istovremeno, iz gasovitih produkata procesa sagorevanja. Analizirani su kriterijumi za primenu ovih tehnika baziranih na što boljem razumevanju reakcija u plazma-hemijskim reaktorima (PHR) za uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$ . Diskutovane su osobine razvijenog plazma-hemijskog reaktora na bazi dielektričnog barijerskog pražnjenja.*

Zagađenje okoline je danas globalni problem. Energija kao osnova svih procesa u prirodi i energetika kao nauka o energiji i tehničkom korišćenju izvora energije predstavlja pojmove usko vezane za ekologiju. Civilizacijski razvoj čoveka uglavnom je tekao uporedo sa razvojem različitih mogućnosti korišćenja energije.

Prirodni i društveni razvoj povezuje energiju kao sredstvo, a zagađenje životne sredine kao posledicu tog razvoja, jer se najveći deo proizvedene energije u svetu dobija procesima sagorevanja fosilnih goriva u čijim se produktima nalaze mnoge toksične komponente koje se dimnim i izduvnim gasovima emituju u atmosferu, i samim tim je zagađuju. Stoga razvoj i primena energetske postrojenja, koji se baziraju na tim procesima, mora se odvijati u razumnom skladu s temeljnim ekološkim zakonima i principima.

Trenutno stanje je takvo da se skoro 90% potreba za energijom ostvaruje procesima sagorevanja [1]. Velike količine produkovanog sumpordioksida, oksida azota, ugljenmonoksida, dima i nesagorelih ugljovodonika iz procesa sagorevanja bitno utiču na ukupan ekosistem izazivajući neravnoteže čije posledice mogu biti katastrofalne. U prirodi se, kao posledica toga, javljaju razne pojave kao što su efekti "kiselih kiša" koje pogubno deluju na šume, efekat staklene bašte ili pak razaranja ozonskog omotača. Čini se da su odbrambeni mehanizmi i kapaciteti prirode bitno pogođeni, pogotovo u industrijski razvijenim zemljama.

Osnovni zagađivači atmosfere koji se stvaraju u procesima sagorevanja su poznati. Danas su, može se reći, poznati i postupci kojima se može postići smanjenje emisije većine toksičnih produkata sagorevanja. Najveće probleme u savremenoj borbi za čistoću vazduha stvaraju azotovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ) i sumporovi oksidi ( $\text{SO}_x$ ). Veštački izvori ovih gasova (prirodni su npr. vulkani) su

razni oblici sagorevanja u atmosferi koji su potrebni da utole potrebe čovečanstva za energijom. Na današnjem nivou tehnološkog razvoja nema komercijalnih tehnologija koje su sposobne da eliminišu "gasove staklene bašte" u koje spadaju  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz gasovitih produkata sagorevanja.

Stoga, verovatno, prioritarna istraživanja koja će, najverovatnije, obeležiti kraj dvadesetog veka, su iznalaženje novih izvora energije i zaštita čovekove okoline. Do pronalaska energetske izvora koji su relativno isplativi a uz to i ne zagađuju okolinu, raspoložive mogućnosti u izboru prihvatljivih aktivnosti su:

- racionalna (smanjenja) upotreba energije (tj. smanjenje obima svih procesa sagorevanja),
- povećanje efikasnosti postrojenja, tj. kontrola parametara sagorevanja u cilju smanjanja emisije svih vrsta polutanata, i
- razvoj metoda (hemijskih i fizičkih) i tehnologija za uklanjanje štetnih komponenti iz gasovitih produkata sagorevanja odnosno u najširem smislu zaštita čovekove okoline.

Doskorašnja manje uspešna borba za značajno smanjenje emisije štetnih produkata iz procesa sagorevanja mogla bi se objasniti nedovoljnim poznavanjem mehanizama i kinetike njihovog stvaranja. Stoga se danas u svetu borba protiv njih odvija u dva pravca. Jedan je da se intenzivnim naučnoistraživačkim radom u potpunosti osvetle mehanizmi nastajanja  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$  u procesima sagorevanja a drugi je da se korišćenjem rezultata ovih istraživanja razvijaju i stalno unapređuju metode i tehnike za kontrolu njihove emisije. Sve metode i tehnike se mogu podeliti na dve grupe i to:

- metode u toku trajanja procesa sagorevanja [2-6], koje u suštini predstavljaju modifikaciju tj. modelovanje procesa sagorevanja sa ciljem da se u što većoj meri onemogući nastajanje  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$ . Ova grupa "metoda" je veoma brojna, ali najprihvatljivije i najzastupljenije su: višestepeno sagorevanje, recirkulacija dimnih gasova, konstrukcija novih tipova gorionika, pulzaciono sagorevanje, kontrola parametara sagorevanja (temperatura

sagorevanja, koeficijenta viška vazduha, vremena za državanja, mešanje goriva i vazduha,...) kao i njihove kombinacije, i

– metode nakon završetka procesa sagorevanja [7–10], su ustvari postupci i tehnike uklanjanja  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$  iz već formiranih gasovitih produkata sagorevanja, ali pre nego se oni emituju u atmosferu. Ova grupa metoda deli se na dve grupe i to:

a) hemijske metode od kojih su najpoznatije i najprihvatljivije selektivna katalitička i neselektivna katalitička redukcija  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  u kombinaciji sa vlažnim i suvim skruberima kao i sa čvrstim sorbentima i,

b) fizičke metode koje su poznate pod zajedničkim imenom netermalne (ili neravnotežne) plazmene metode za kontrolu zagađenja vazduha. Kao eksperimentalne tehnike, u ovim metodama, primenjuju se elektronski snopovi i impulsna koronska i barijerska strimerska električna gasna pražnjenja na protok gasova iz procesa sagorevanja.

U poslednjih 20–30 godina odvija se intenzivan naučnoistraživački rad, u svim vodećim svetskim laboratorijama, sa ciljem da se što bolje razumeju i osvetle mehanizmi i kinetika stvaranja  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$  u procesima sagorevanja. Kroz brojna fundamentalna istraživanja, u najmanju ruku, do sada je izučena većina kvalitativnih međuzavisnosti koje se javljaju u hemijskim reakcijama koje prate njihovo formiranje [11–13].

Gasovi  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$  nastaju u najrazličitijim procesima visokotemperaturnog sagorevanja u vazduhu na atmosferskom pritisku, pa su stoga glavni izvori njihove emisije u suštini i najveći korisnici procesa sagorevanja kao što su termoelektre, toplane, industrijske peći, industrija za proizvodnju cementa, transportna sredstva (motori sa unutrašnjim sagorevanjem) itd. Povišene koncentracije ovih komponenti u atmosferi predstavljaju ozbiljnu pretnju ne samo čoveku nego i celom ekosistemu. Kada se to zna, jasno je da njihovu koncentraciju treba svesti na najmanju moguću meru. Uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz gasovitih produkata sagorevanja je već danas dostižno primenom rezultata savremenih istraživanja.

Hemijskim metodama odgovaraju visoka temperatura (na stotine Celzijusovih stepeni) izlaznih gasova za reakcije vezivanja a fizičke se uspešno primenjuju na niskim temperaturama, do 400K, u istim gasovima. Za hemijske metode se tvrdi [14,15] da traže velika investiciona ulaganja, znatan reprodukcioni materijal, prekide u radu i da postoji problem uklanjanja i deponovanja istaloženih soli, gipsa itd. Hemijske metode su specifične i različite za  $\text{SO}_x$  i  $\text{NO}_x$ .

Fizičke metode i tehnike odlikuju se istovremenim (doduše neselektivnim) uklanjanjem  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$ , upotrebom isključivo električne energije i eventualno vodene pare kao repromaterijala. Konačni produkti su ili normalni sastojci atmosfere ili industrijski korisni produkti. U principu, investiciona ulaganja u ovom slučaju su niža.

Osobenost netermalnog plazmenog postupka je stvaranje (u dovoljno velikim zapreminama na atmosferskom pritisku) dovoljno visokih srednjih energija elektrona (visoke elektronske temperature) u gasu (neutrali i joni) niske temperature. Takvi elektroni su sposobni da pobuđuju, disosuju i jonizuju gasne molekule iz toka gasova za sagorevanje. Srednje energije elektrona reda 3–5 eV su potrebne za kidanje hemijskih veza. Srednje energije reda 5–10 eV su potrebne za disocijaciju molekula i za stvaranje hemijski aktivnih radikala u gasnoj fazi. Srednje energije elektrona preko 15 eV su potrebne za procese jonizacije u gasu. Stvoreni radikali sposobni su da reaguju sa gasnim komponentama koje želimo da uklonimo. Neravnotežna stanja plazme mogu se dobiti samo impulsnom pobudom, odnosno održavati repetitivnom impulsnom pobudom.

Treba uočiti da se nepoželjni gasni konstituenti uklanjaju *indirektno* pomoću primarno stvorenih radikala u plazmi. U vrlo retkim slučajevima (npr. uklanjanje  $\text{CCl}_4$  iz vazdušnog toka u nekim tehnološkim procesima) uklanjanje se vrši *direktno*, sudarima sa elektronima zahvaljujući ekstremno velikoj brzini reakcije za disocijativni zahvat elektrona [16].

U stacionarnim izvorima, kiseli krajnji produkti uklanjanja  $\text{N}_x\text{O}_y/\text{SO}_x$  su prihvatljivi jer se kiseline u gasnom toku mogu pouzdano sakupiti i odložiti. U mobilnim izvorima, uklanjanje  $\text{N}_x\text{O}_y$  je poželjnije pomoću redukcije NO jer se krajnji produkti mogu ispuštati direktno u atmosferu. Međutim, teorijski opisana i laboratorijski potvrđena visoka efikasnost uklanjanja  $\text{N}_x\text{O}_y$  pomoću oksidacije omogućava upotrebu ovog metoda i na mobilnim izvorima [17].

U ovom tekstu neće se analizirati slučajevi prikrivenog kombinovanja hemijskih i fizičkih metoda, kao što je uvođenje amonijaka u plazmahemijske reaktore da bi se povećala efikasnost uklanjanja  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$ . Ovakvi postupci "ugrađuju" loše osobine hemijskih metoda (visoke troškove i problem sakupljanja i odlaganja nepoželjnih amonijumovih soli) u fizičke metode. Mnogi slični postupci su se neslavno završili jer su predstavljali pokušaj svedenja naučnog problema (razumevanja plazmahemijskih reakcija) na tehničko-tehnološki problem sa empirijskim rešenjem.

Za bilo koji razmatrani metod moraju se primeniti jedinstveni kriterijumi analize "cena/dobit":

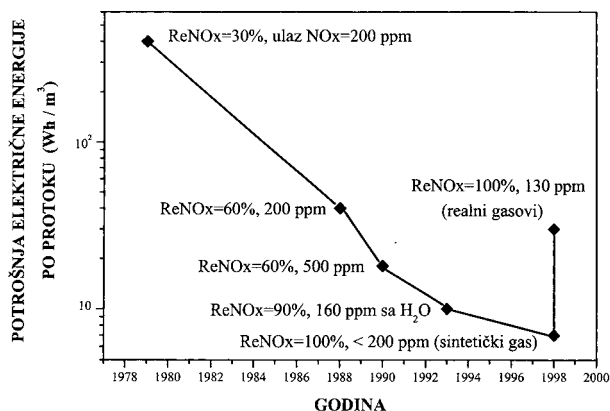
- efikasnost uklanjanja zagađivanja,
- potrošnja energije za uklanjanje,
- potrošnja aditiva za uklanjanje,
- sastav konačnih produkata,
- ukupna cena sistema,
- godišnja cena rada sistema po toni uklonjenog zagađivača,
- mogućnost nadgrađivanja,
- dobavlјivost

i niz manje značajnih zahteva. Uz efikasnost uklanjanja, poseban naglasak je na potrošnji energije i vrsti, upotreblјivosti i deponovanju krajnjih produkata. Mi će-

mo dosledno navoditi ove parametre u tekstu koji sledi. Početkom 90' u SAD-u je postavljen cilj da se razvije i demonstrira tehnologija za kontrolu emisije  $\text{SO}_2$  iz termoelektrana koja bi postigla 50–70 % uklanjanja  $\text{SO}_2$  sa cenom od 500–1000 \$ po toni emitovanog  $\text{SO}_2$  [18]. Do 1998 godine, dopuštene koncentracije  $\text{N}_x\text{O}_y$  (prvenstveno  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ ) iz izduva dizel motora (za korišćenje u Kaliforniji) moraju se smanjiti na manje od 50% postojećih vrednosti, na manje od 100 ppm [19]. Na primer, dizel motor snage 74 kW pri izduvu 1 litar po sekundi po konjskoj snazi sadrži 500 ppm  $\text{NO}$ . Uz zadovoljenje zahtevanog uslova, proces uklanjanja  $\text{NO}$  sme potrošiti manje od 10 % snage motora (što odgovara potrošnji energije manjoj od 44 kWh/kg  $\text{NO}$  uklonjenog). Reaktor takođe mora biti lak, sa minimalnim održavanjem i bez veće proizvodnje nuz produkata.

### RAZVOJ FIZIČKIH METODA I EKSPERIMENTALNIH TEHNIKA

Ekperimentalne tehnike za obradu izduvnih gasova iz sagorevanja u plazma-hemijskom reaktoru (u daljem tekstu: PHR) prošle su dug put od empirijskih primena koronskih pražnjenja (vrlo neefikasnih) tokom 70'-ih, preko primene elektronskih snopova (velika investicija, nepouzdanost i prekidi u radu ali bitno poboljšanje efikasnosti uklanjanja  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$ ) tokom 80' do primene dielektričnog barijerskog pražnjenja (u daljem tekstu: dBd) početkom 90' [20]. Tehnika dBd se pokazuje kao visokoefikasna i jeftina u realizaciji i radu a nedavna detaljna modeliranja plazmahemijskih reakcija u izduvnim gasovima ukazuju na nju kao optimalnu za primenu. Početkom 70-tih godina, prve empirijske probe sa koronskim pražnjenjima za redukciju  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  pokazivale su visoku neefikasnost [15]. Potrošnja električne energije od 400  $\text{Wh}/\text{m}^3$  protoka bila je potrebna za 30–40 % redukcije ulaznih 200 ppm  $\text{NO}_x$ . Krajem 80-tih, efikasnost je znatno poboljšana (60 % redukcije za potrošnju od oko 40  $\text{Wh}/\text{m}^3$  protoka sa početnih 200 ppm  $\text{NO}$ ). 1990 godine, u impulsnim koronskim pražnjenjima demonstrirano je uklanjanje 50 %  $\text{NO}$  početne koncentracije 300–500 ppm uz utrošak 12–15  $\text{Wh}/\text{m}^3$  protoka [21]. Eksperimenti iz 1993 godine sa dielektričnim barijerskim pražnjenjem dostigli su oko 90 % redukcije  $\text{NO}_x$  za početnu koncentraciju  $\text{NO}$  od 45 ppm u gasnoj smeši 71 %  $\text{N}_2$ –9.5 %  $\text{CO}_2$ –4 %  $\text{O}_2$ –19 %  $\text{H}_2\text{O}$  pri 353 K uz potrošnju od oko 10  $\text{Wh}/\text{m}^3$  protoka. Ovo odgovara utrošku od 38 kWh/kg uklonjenog  $\text{NO}$ . Korišćeni PHR imao je klasičnu konstrukciju sa nehomogenim poljima ali vrlo brzom impulsnom pobudom (1kV/ns). Kada se koncentracija kiseonika smanji na oko 0.5 %, za 90 % uklonjenog  $\text{NO}$  bilo je potrebno čak 96 kWh/kg  $\text{NO}$  [22]. Nedavna merenja, iz 1998 godine, sa dBd PHR pod dobro kontrolisanim uslovima pokazuju 100 % uklanjanje  $\text{NO}_x$  kako u sintetičkim smešama tako i u realnim izduvnim gasovima iz dizel električnog agregata [26]. Prema očekivanju, energetska efikasnost uklanjanja  $\text{NO}_x$  se bitno razlikuje u sintetičkim i realnim izduvnim gasovima.



Slika 1. Napredak u efikasnosti primene netermalnih plazmenih metoda za uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz gasova sagorevanja [15,21,22]  
Figure 1. Cost / Benefit progres for removal of  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  using non-thermal plasmas [15,21,22]

Detaljnije o ovim merenjima biće reči u daljem tekstu. Svi pomenuti rezultati su sažeto prikazani na Slici 1 i pokazuju napredak u primeni netermalnih plazmenih postupaka za uklanjanje  $\text{NO}_x$ . Ovi eksperimentalni rezultati nisu zasnovani na prethodno razrađenim modelima i dubljem razumevanju procesa u PHR.

Tokom 70 godina, eksperimenti na primeni plazmenih metoda za uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz gasovitih produkata sagorevanja bili su sporadični uz malo znanja o vrstama radikala i brzinama niza reakcija. Tokom 80 godina, najveće investicije za istraživanje uklanjanja  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  odlazile su u rešavanje tehničko-tehnoloških problema realizacije plazmahemijskih reaktora na elektronskim snopovima. Znatno manje pažnje se poklanjalo razjašnjavanju plazmahemijskih reakcija u takvim reaktorima. Postojalo je dosta nesaglasnosti oko objavljenih podataka za preseke i brzine mnogih reakcija. Realizovana pilot postrojenja za uklanjanja  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz gasova sagorevanja (SAD, Nemačka, Japan) nisu opravdala uložena sredstva jer nisu izdržala analizu "cena/dobit".

Krajem 80 i početkom 90 godina, počinje preusmeravanje ogromnog fonda znanja, metoda i eksperimentalnih tehnika iz fizike plazme sa vojnih na civilne programe. Delom i prema razvoju metoda za uklanjanje štetnih sastojaka iz gasova svih tipova sagorevanja i štetnih gasova iz hemijsko tehnoloških procesa. Počinje temeljno preispitivanje podataka o reakcijama i gasnim vrstama u gasovima iz sagorevanja (lista od preko 700 reakcija data je u referenci [23]) i podstiče se proveravanje spornih rezultata. Prvo je posvećena pažnja manje komplikovanom problemu, uklanjanju  $\text{SO}_2$  komponente, kroz modeliranje procesa i laboratorijsku proveru rezultata modeliranja u dBd PHR [24–26]. Tokom 1995 i 1996 godine došlo je do bitnog pomaka u razumevanju i modeliranju procesa za kontrolu i uklanjanje  $\text{N}_x\text{O}_y$  iz gasova sagorevanja [19, 27, 28, 30–32]. U laboratorijskim uslovima demonstrirana je upotreba dBd PHR kao efikasne metode za uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  u određenim uslovima

rada i rezultati merenja su upoređeni sa rezultatima modeliranja [33].

### MEHANIZAM STRIMERSKOG PROBOJA U dBd

Ako se impulsni napon dovede na elektrode pokrivene dielektrikom, polarizacija molekula u dielektriku prenosi skoro sav napon na međuelektrodno rastojanje. Kada napon koji raste dostigne određenu vrednost sa (stohastički raspoređenih) mesta sa površine dielektrika uz katodu kreću lavine elektrona. Lavine nastaju zbog vrlo strmog rasta koeficijenta jonizacije (verovatnoće jonizacije elektronskim sudarima) od lokalne jačine električnog polja. Zbog ogromne razlike u mobilnosti elektrona i jona (zbog odnosa masa) lavina se sastoji od "čela" (mnoštva elektrona) koje velikom brzinom putuje ka anodi i zaostalih jona u "repu" lavine koji se sporo kreću ka katodi. Stvaraju se vrlo jaka lokalna električna polja od ovako razdvojenog prostornog naelektrisanja, koja su suprotnog smera od spoljašnjeg električnog polja koje stvara lavinu. Zato se jačina električnog polja između "čela" i "repa", u "kanalu" strimera, smanjuje. Strimer je kasniji stadijum razvoja lavine kada lokalno stvoreno prostorno naelektrisanje "čela" dostigne visoke gustine. Putujući velikim brzinama (rastojanja od nekoliko milimetara "čelo" prelazi za reda 10 ns), prostorna naelektrisanja stižu na odgovarajuće elektrode pokrivene dielektrikom. Prostorno naelektrisanje, sakupljeno na dielektriku, stvara električno polje suprotnog smera od spoljašnjeg polja. Zato se, lokalno, električno polje između anode i katode ("kanal" strimera je spojio elektrode) na tom mestu smanjuje ispod vrednosti koja može da uzrokuje stvaranje nove lavine. Sve se odvija na atmosferskom pritisku i veliki broj molekula gasa udara o površinu dielektrika. Posle kratkog vremena udari rasturaju sakupljeno prostorno naelektrisanje na površini dielektrika i između elektroda se ponovo formira jačina električnog polja određena spoljašnjim napajanjem elektroda. Ako je ono trenutno dovoljno veliko, stvoreni su uslovi za razvoj nove lavine i ciklus se ponavlja sve dok spolja nanet napon na elektrodama ne padne ispod neke vrednosti. To je kraj tog impulsa električne pobude.

Dielektrično barijersko pražnjenje (barijera je dielektrik) predstavlja "šumu" ovakvih pojedinačnih strimera koja se stohastički (po mestu i vremenu) razvija u međuelektrodnoj oblasti u toku impulsne električne pobude. Svaki strimer ima prečnik reda desetina do stotina mikrometara a trajanje mu je reda desetinu nanosekundi. Broj strimera po jedinici površine elektroda zavisi od obrade i stanja te površine, prirode korišćenog dielektrika i sastava gasne smeše koja protiče između elektroda. Optimalni dielektrik mora da zadovolji niz električnih, mehaničkih i termičkih uslova kao i uslove hemijske stabilnosti u gasnoj smeši u radu.

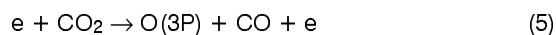
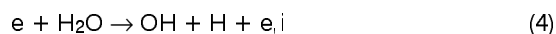
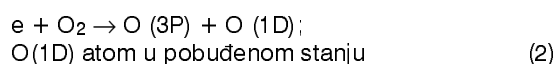
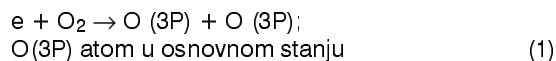
Prosečno, po kvadratnom centimetru površine elektroda razvija se nekoliko desetina strimera (pri repetitiji između nekoliko desetina Hz do nekoliko kHz) sa

međusobnim rastojanjem od nekoliko milimetara prosečno.

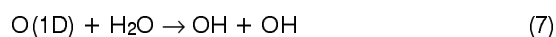
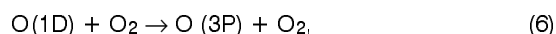
Netermalni plazmeni postupci pomoću dBd tehnike zasnivaju se na stvaranju radikala u gasu pomoću elektrona iz "čela" strimera. Ovo su neravnotežni (netermalni) procesi koji daju visoke (lokalne) energije ("temperature") elektrona i male energije ("temperature") neutrala i jona. Netermalni plazmeni postupci uklanjanja NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> pomoću dBd se odvijaju na atmosferskom pritisku i niskim temperaturama, do najviše 400 K. Objasnenje strimerskog proboja u dBd bilo je neophodno radi razumevanja veze koja postoji između strimera i plazmahemijskih reakcija.

### PLAZMAHEMIJSKE REAKCIJE

Plazmahemijski procesi u plazmi mogu se grubo podeliti u dve grupe. Prvu grupu čine vrlo brzi procesi stvaranja radikala pomoću sudara molekula sa elektroničkim dovoljno visokih energija. Moguće je vrlo brzo nestajanje nekih od ovih radikala, kako ćemo pokazati. Osobnost ove grupe reakcija je zavisnost brzine ovakvih reakcija od lokalne jačine električnog polja u gasu i gasnog sastava. Prethodnu grupu procesa prati druga grupa relativno sporijih procesa u kojima radikali stupaju u reakciju sa molekulima u gasovima iz procesa sagorevanja. Osobnost ove grupe reakcija je veća ili manja temperaturna zavisnost njihovih brzina reakcije. Dominantni procesi prve grupe su primarni izvori radikala, po pravilu, disocijacijom elektronskim sudarima. Za osnovne komponente N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gasovitih produkata sagorevanja, osnovne reakcije za proizvodnju radikala su:



(Ovde i na dalje u tekstu nećemo navoditi vrednosti brzina reakcija i odgovarajućih preseka već ćemo ih samo relativno porediti. Vrednosti se mogu naći u citiranim referencama). Primer brzog nestanka radikala je atom kiseonika u pobuđenom stanju O(1D), koji nestaje brže nego što drugi radikali mogu da reaguju sa molekulima. Atom u pobuđenom stanju, O(1D), nestaje kroz dve reakcije:



Poslednja reakcija je ekstremno brza u gasovima sa dosta vodene pare i daje čak dva OH radikala. Računarske simulacije [33] pokazuju da na atmosferskom pri-

tisku u smeši 80 %N<sub>2</sub>-6 %O<sub>2</sub>-5 %H<sub>2</sub>O-9 %CO<sub>2</sub> najveća zbirna dobit radikala O(3P), N, OH se postiže za jačine redukovano električnog polja E/N = 150-300 Td (E/N je električno polje podeljeno sa gustinom čestica gasa i predstavlja osnovnu veličinu za skaliranje jer određuje energiju dobijenu od polja između dva sudara; 1Td = 10E<sup>-21</sup>Vm<sup>2</sup>) što je mnogo više od jačine redukovano električnog polja za običan proboj u vazduhu, E/N = 110 Td. Drugu grupu procesa čine reakcije teških čestica, reakcije između radikala i molekula i samih molekula i vremenski se dešavaju tokom vremena znatno posle prekida inicijalnog impulsnog proboja (strimera). Vrlo interesantan rezultat najnovijih modeliranja plazmahemijskih procesa pokazuje da joni (kao bitne komponente plazme) nisu posebno hemijski aktivni u procesu uklanjanja N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [17]. Iako brojni i raznovrsni, kao na primer N<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, itd. i klasterski joni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O) i H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> itd. joni imaju koncentracije reda 1ppm ili manje. Zato je i doprinos reakcija pozitivnih i negativnih jona u stvaranju neutralnih gasnih vrsta mali ili zanemarljiv (na današnjem nivou razumevanja problema).

#### UKLANJANJE SO<sub>x</sub> POMOĆU dBd PHR

Gasoviti produkti iz sagorevanja fosilnih goriva sadrže SO<sub>x</sub> (SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) i reda veličine 10 % (po zapremini) CO<sub>2</sub>. Tu je i uvek prisutni NO<sub>x</sub> i O<sub>2</sub> u raznim koncentracijama, zavisno od ložišta i kontrole sagorevanja. Koncentracija N<sub>2</sub> je 70 - 80 %, a sadržaj vodene pare može značajno da varira. Uklanjanje SO<sub>x</sub> se (prvenstveno SO<sub>2</sub>), vrši u netermalnim plazmenim postupcima pomoću procesa oksidacije. Proces je visokoefikasan ako postoji visoka vlažnost u gasovima iz procesa sagorevanja. U tim uslovima strimerski proboji u dBd proizvode OH radikale koji uspešno oksidišu SO<sub>2</sub> do sumporne kiseline pomoću reakcija:



i

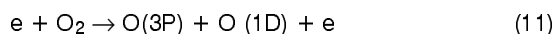


Sumporna kiselina se lako kondenzuje u gasnom toku jer ima niski ravnotežni pritisak pare pa formira u toku aerosole i sitne kapi ("kisela magla"). Ova "kisela magla" se vrlo efikasno uklanja iz gasnog toka pomoću drugih postupaka.

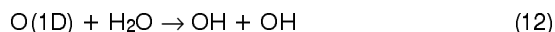
Razjasnićemo malo detaljnije šta se krije iza ovog na izgled banalno jednostavnog procesa. (Na ovom mestu nećemo detaljno opisati 360 reakcija sa 74 vrste već samo osnovne rezultate modeliranja [24]). Na vremenskoj skali procesa, stvaranje radikala se odvija u toku strimerskog proboja dok se osnovne reakcije oksidacije SO<sub>2</sub> sa OH u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odvijaju u toku više desetina mikrosekundi posle strimerskog proboja. Što je početna koncentracija SO<sub>2</sub> veća (1000 ppm), procesi u okolini traju duže, što je manja (300 ppm), kraće. Izvori OH radikala u vlažnom gasnom protoku tretiranom u dBd su disocijacija molekula H<sub>2</sub>O pomoću sudara sa elektronom



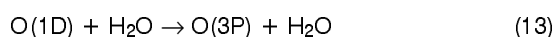
(što je nešto manje efikasan proces proizvodnje OH radikala), i disocijacija molekula O<sub>2</sub> sudarom sa elektronom



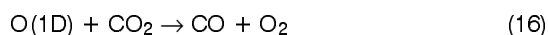
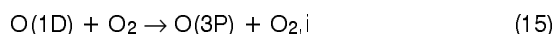
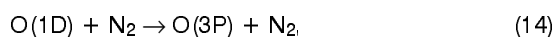
koja ima za tri reda veličine veći koeficijent brzine reakcije od prethodne. Uz to, dobijamo ekstremno reaktivan radikal (ranije pomenut) O(1D) koji sa molekulom vode daje čak dva OH radikala



Ova reakcija ima za dva reda veličine veći koeficijent brzine reakcije od direktne elektronske disocijacije molekula H<sub>2</sub>O. Reakcija istih početnih radikala:

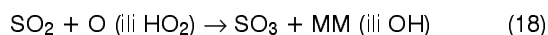
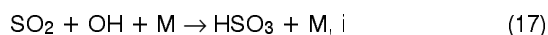


ima za više od red veličine manji koeficijent brzine reakcije i zajedno sa ,

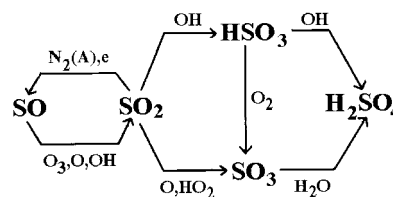


predstavlja samo jedan od načina za uklanjanje O(1D) radikala. Iako su koncentracije N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> u gasovima iz procesa sagorevanja veće ili uporedive sa H<sub>2</sub>O, reakcija koja daje dva OH radikala dominira zahvaljujući izuzetno velikom koeficijentu brzine reakcije. Ova reakcija uspešno iskoristi H<sub>2</sub>O molekul pre nego što on odreaguje sa drugim konstituentima. Analize pokazuju da za izuzetno uspešno korišćenje O(1D) radikala treba oko 16% H<sub>2</sub>O u smeši gasova u dBd PHR [24]. Doprinos stvaranju OH radikala drugim mehanizmima (u kojima učestvuje dominantno prisutni N<sub>2</sub> i njegovi potomci, jonizovani i pobuđeni atomi azota) je beznačajan, u okviru par procenata.

Sudare sa elektronom u strimerskom probuju trpi i SO<sub>2</sub> koji se redukuje u SO ali okolni O<sub>2</sub>, OH i (ranije) stvoreni O<sub>3</sub> ga povratnim reakcijama ponovo vraćaju u SO<sub>2</sub> kao što je prikazano na levoj strani Slike 2. Sumpordioksid se može oksidisati na dva načina:



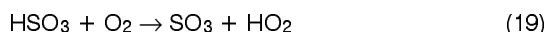
tako da SO<sub>3</sub> sa H<sub>2</sub>O formira konačno sumpornu kiselinu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ako su koncentracije kiseonika u gasovima u re-



Slika 2. Osnovne putanje plazmahemijskih reakcija za uklanjanje SO<sub>2</sub> iz gasova sagorevanja [24]

Φιγυρε 2. Schematic of dominant direct chemical reaction pathways to remove SO<sub>2</sub> from flue gases [24]

aktoru dovoljno visoke, prva oksidaciona putanja može biti prekinuta sudarima sa  $O_2$  što vodi brzom prelazu na drugu oksidacionu putanju (Slika 2):



sa istim ishodom,  $H_2SO_4$ . Eksperimentalne provere prethodnog modela plazmahemijskih reakcija [24–26], iako izvedene pod nesaglasnim uslovima sa modelom, pokazale su:

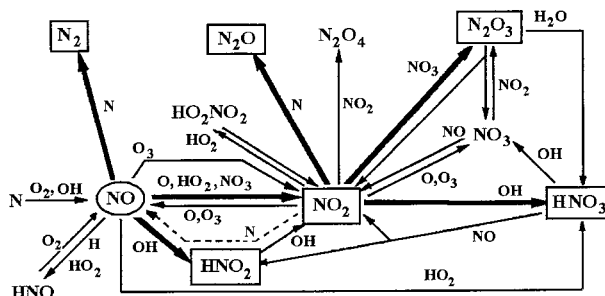
– Za efikasno uklanjanje  $SO_2$  neophodno je što više kiseonika i vodene pare, istovremeno. Optimalno je oko 20 %  $O_2$  i oko 15 %  $H_2O$ . Ako je dovoljno  $O_2$  a nedovoljno  $H_2O$ , stvoriće se dovoljno  $O(1D)$  atoma ali biće nedovoljno  $H_2O$  za stvaranje  $OH$  radikala. Ako je dovoljno  $H_2O$  a nedovoljno  $O_2$ , stvara se malo  $O(1D)$  atoma i procesi su prekinuti na samom početku.

– Za uklanjanje  $SO_2$  efikasnija je kraća impulsna pobuda ali učestalija. Odnosno, efikasnija je pobuda sa manje energije ali veće električne snage. Drugim rečima, korisno je što manje grejanje gasa u pobudi što je sama suština netermalnih plazma postupaka. Efikasnost uklanjanja  $SO_2$  bitno raste sa povećanjem jačine električnog polja u PHR, odnosno sa porastom jačine redukovano polja, E/N.

Najveća demonstrirana efikasnost uklanjanja  $SO_2$  (u očigledno neoptimizovanom dBd PHR) bila je veća od 80 % za početne koncentracije  $SO_2$  od 300 ppmv u gasnoj smeši 77% $N_2$ –20% $O_2$ –2.6% $H_2O$  na sobnoj temperaturi [24]. U eksperimentima nisu korišćeni veće koncentracije  $H_2O$  zbog načina njenog uvođenja u PHR. Interesantna je činjenica da što su početne koncentracije  $SO_2$  veće, apsolutna količina uklonjenog  $SO_2$  je veća a relativna manja. Radikal  $OH$  bolje se iskoristi u oksidaciji ako je koncentracija  $SO_2$  manje od dva puta veća od koncentracije stvorenog atomskog kiseonika (procenjeno na 40–400 ppm za razne uslove u dBd PHR). Opisano modeliranje plazmahemijskih reakcija omogućilo je i procenu potrebne električne energije za 100 % uklanjanje  $SO_2$ . Zavisno od uslova pobude i mogućih optimalnih odnosa gasnih komponanata, bilo bi potrebno minimalno od oko 28 Wh/m<sup>3</sup> protoka do maksimalno oko 84 Wh/m<sup>3</sup> protoka. Ovo su vrednosti bitno veće od vrednosti potrebnih (i demonstriranih) za uklanjanje  $NO_x$ . Skorašnja, malo pažljivija eksperimentalna provera modela [30] pokazala je potrošnju od 75 kWh/kg  $SO_2$  za 60 % uklonjenih početnih 67 ppm  $SO_2$  iz gasne smeše 80 % $N_2$ –6 % $O_2$ –5 % $H_2O$ –9 % $CO_2$ .

### UKLANJANJE $NO_x$ POMOĆU dBd PHR

Netermalni plazmeni postupci za uklanjanje azotovih oksida pokazuje veću mogućnost uklanjanja  $NO_x$  od mogućnosti uklanjanja  $N_xO_y$  (=  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ ,  $NO_3$ ). Među ovim gasovima jedino  $N_2O$  je inertan gas dok svi ostali vode u azotnu kiselinu i njene derivate. Zato je neophodno ukloniti prvenstveno "zakiseljivače" atmosfere. Azotsuboksid ( $N_2O$ ) spada u "gasove staklene bašte". Pojava azot suboksida, kao krajnjeg produkta



Slika 3. Splet osnovnih plazmahemijskih reakcija za uklanjanje  $NO_x$  [32]

Figure 3. Dominant reaction pathways in the plasma remediation of  $NO_x$  [32]

u procesu uklanjanja  $NO_x/N_xO_y$  bila bi prihvatljiva ako bi oslobođene koncentracije bile na nivou desetinu ppm-a. Splet reakcija za uklanjanje  $NO_x$  iz gasova sagorevanja je znatno komplikovaniji od odgovarajućeg niza reakcija za uklanjanje  $SO_2$  (Slika 3). Proces uklanjanja  $NO_x$  sastoji se od procesa redukcije  $NO_x$  i procesa oksidacije  $NO_x$  koji su u konkurenciji.

Proces hemijske oksidacije svodi se na stvaranje (u plazmi)  $OH$  radikala i  $O$  radikala koji različitim putevima vode do formiranja molekula azotne kiseline u gasnom toku. Proces hemijske redukcije  $NO_x$  je neuporedivo poželjniji jer bi vodio pretvaranju  $NO$  u "roditejske komponente",  $N_2$  i  $O_2$ , osnovne sastojke vazduha. U tipičnim dimnim gasovima, bez naknadnih podataka, jedina komponenta plazme koja može učestvovati u redukciji  $NO$  je atom  $N$  kroz binarnu reakciju:



Ovako idealno rešeno uklanjanje  $NO$  troši samo električnu energiju, bez neophodnih ulaznih aditiva u izduvne gasove i bez problema odlaganja nepoželjnih produkata iz procesa uklanjanja  $NO$ . Atomski azot se može proizvesti u plazmi kroz sudarnu disocijaciju molekula  $N_2$  iz gasovitih produkata pomoću elektrona dovoljne energije:



Za ovu reakciju je karakterističan energijski prag oko 10 eV. Literaturni podaci o preseccima za reakciju oko ovog praga su neizvesni u okviru 50 % [27]. Za dovoljno razblažene koncentracije  $NO$  (npr. 100 ppm) u  $N_2$  (idealni slučaj), može se smatrati da energija potrebna za disocijaciju  $N_2$  je dominantan deo energije potrebne za redukciju  $NO$ . Prisustvo realnih gasnih smeša drastično usložnjava splet reakcija. Eksperimentalna je činjenica da je efektivna brzina disocijacije  $N_2$  različita u raznim plazmahemijskim reaktorima, čak drastično različita u istom tipu reaktora u različitim realizacijama. Sve zavisi kako je reaktor zamišljen, konstruisan i pobuđivan i koliko se vodilo računa o pojedinim "sitnicama" (koje ćemo diskutovati pri kraju teksta). Skorašnja merenja pokazuju da je minimalna energija za disocijaciju  $N_2$  ko-

ja se može postići u bilo kom tipu plazmahemijskog reaktora (PHR) koji radi na atmosferskom pritisku iznosi oko 40 eV po redukovanom NO molekulu, odnosno 80 eV po disosovanom molekulu N<sub>2</sub>. Prikazano u makroskopskim veličinama, to znači minimalno 35 kWh/kg uklonjenog NO odnosno, oko 70 kWh utrošene energije po kilogramu disosovanog N<sub>2</sub> [27]. Posvetićemo pažnju specifičnostima plazmahemijskih reakcija u dielektričnom barijerskom pražnjenju koje čini "šuma" strimera. Radikali nastaju samo u okviru malih zapremina u i oko "kanala" strimera. To je mali deo zapremine u odnosu na ukupnu zapreminu gasa između elektroda. Efikasno stvaranje radikala u što većoj zapremini se postiže repetitivnim impulsnim napajanjem tako da se zbirna zapremina svih stvorenih strimera približi ukupnoj međuelektrodnoj zapremini pre nego što ona, u protoku, napusti taj prostor izložen električnoj pobudi. To je razlog za usaglašavanje efikasnosti stvaranja strimera sa brzinom protoka gasa koji se tretira. Odavde potiče i zahtev za konačnim "vremenom boravka" tretiranog gasa u međuelektrodnoj zapremini.

Veća gustina stvorenih strimera omogućava veću brzinu protoka tretiranog gasa pri istoj efikasnosti uklanjanja neželjenih gasnih komponenti. Ako je izvor impulsne pobude dobro konstruisan u odnosu na potrebe električne snage u PHR, tada imamo "rafalnu" repetitivnu razvoja stohastičke matrice strimera u međuelektrodnoj zapremini u toku samo jednog impulsa električne pobude. Naša merenja, na dBd PHR koji smo realizovali, pokazuju da se u toku impulsa pobude (deformisana polovina sinusoide) od oko 35 kV sa repetitivnošću od 50 Hz, strimeri razvijaju u toku oko 2 ms oko i na vrhu impulsa. Ovo je moguće zbog odnosa trajanja proboja pojedinačnog strimera (reda više nanosekundi) u odnosu na 2 ms (odnos 1 prema nekoliko 100.000). Odnosno, "rafalna" repetitivna nastajanja strimera počinje na naponu za početak strimerskih proboja, oko 28 kV (u našem PHR) razvija se do vršnih oko 35 kV i gasi oko 28 kV. Ovo se lepo vidi na naponskom signalu pobude ako se napon meri širokopojasnim visokonaponskim sondama. U periodu između impulsa pobude (kod nas oko 18 ms) naš PHR je električno neaktivan. Ovo je period difuzije stvorenih radikala u zapreminu i istovremeno makroskopskog pomeranja gasne tretirane zapremine (za 2 mm–5 mm u našem realizovanom PHR) u protoku. Opisano prostorno lokalizovano (tj. nehomogeno) unošenje električne snage u gas ima bar dve posledice. Ako se unesu velike gustine energije po impulsu, grejanje gasa u "kanalu" strimera izaziva brza lokalna razređenja gasa. Drugo, radikali se stvaraju u malim zapreminama. Posledica je vrlo složen transport reaktanata i produkata reakcija u tretiranoj zapremini. Ovaj fenomen utiče na teorijsko predviđanje energetske efikasnosti procesa u gasu. U modeliranju plazmahemijskih procesa, sve koncentracije se uobičajeno opisuju kao usrednjene po zapremini [19]. Dodatno detaljno modeliranje [32] uvelo je hidrodinamičke efekte u i oko "kanala" strimera. Ovaj

model pokazuje da su lokalne prostorne promene koncentracije gasnih vrsta zbog hidrodinamičkih efekata po pravilu mnogo brže od promena koncentracije istih gasnih vrsta zbog same difuzije i da zahvataju veću zapreminu oko "kanala" strimera. Kasnije ćemo opisati posledice hidrodinamičkih efekata na plazmahemijske reakcije. U realnim dBd PHR, energija uneta u gas u reaktoru zavisi od oblika primenjenog naponskog pobudnog impulsa, debljine dielektrika i njegove dielektrične susceptibilnosti. Pokazano je [32] da gasna temperatura raste sa povećanjem kapacitivnosti dielektrika (tj. odnosa susceptibilnosti i debljine dielektričnog sloja). Uz to, temperatura gasa u strimerskom kanalu raste sa povećanjem trajanja pravougaonog naponskog impulsa. Porast gasne temperature u toku obrade gasne zapremine plazmom u dBd reaktoru je štetan (kao i povećana ulazna temperatura gasne smeše u reaktor) sa gledišta efikasnosti. To je potpuno suprotno od potreba hemijskih metoda. Porast gasne temperature snižava energetske efikasnosti PHR jer dopušta reakcijama koje imaju visoke aktivacione barijere da se "razrade". Na primer, takva je reakcija:



koja postaje novi izvor NO pa se efektivni iznos uklonjenog NO smanjuje. Za male unete gustine energije po strimeru, najveća efikasnost uklanjanja NO je po osi strimera. Za velike unete gustine energije po strimeru, po osi nastaje efekt proizvodnje NO (zbog prethodne reakcije) a u okolini strimera povećava efekt uklanjanja NO što rezultujuće vodi nižoj efikasnosti uklanjanja NO. Poželjno je dobiti što više energije elektrona bez većeg porasta gasne temperature. Ovo je ostvarljivo što kraćim električnim impulsima proboja sa što većim vršnim naponima. Lako ostvarenje ovog uslova je upravo osnovno preimućstvo dBd tehnike u odnosu na tehniku impulsnih korona.

1-D model [32] dovoljno vremenski verno predstavlja dinamiku električne pobude. Impulsni razvoj strimera traje 10–20 ns. Između pojave dva strimera (period zavisao od brzine ponavljanja impulsa iz izvora napajanja traje od oko 1 ms do 1 s) uočavaju se dva perioda: Prvi period označava "trošenje" radikala na uklanjanje N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, i traje od prestanka strimera do svođenja radikala na zanemarljive koncentracije, što je reda 100 μs (na atmosferskom pritisku). Drugi period, do početka sledećeg strimera na istom mestu, karakteriše uklanjanje NO<sub>x</sub> pomoću stvorenog ozona. Takođe, u ovom periodu razvijaju se kolektivni procesi u gasu koji su posledica lokalnog unosa energije u gas, nastajanje talasa razređenja i pojave niza izvora akustičkih talasa (iz našeg PHR se jasno čuje obilje pucketanja u toku strimerskih proboja). Kratko ćemo opisati dinamiku najvažnijih gasnih vrsta u vremenskom razvoju repetitivne pobude. Uklanjanje NO počinje stvaranjem radikala N, O, OH kao posledica elektronske sudarne disocijacije, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O

molekula unutar "kanala" strimera. Osnovna početna putanja za uklanjanje NO je *redukciona* reakcija:



Ako su stvorene lokalno visoke koncentracije N radikala, prethodno korisni proces poništava rekombinaciona reakcija koja uklanja potrebni radikal N kroz sudar tri tela



koji je na atmosferskom pritisku dovoljno verovatan. Pokazuje se da rekombinacioni proces ugrožava željenu redukciju ako je lokalna koncentracija N više od 500 puta veća od lokalne koncentracije NO (početno 500 ppm, na primer). Ako u početku nije unet NO, NO<sub>2</sub> se može stvoriti kroz sudar tri tela



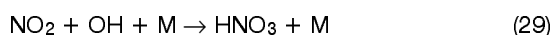
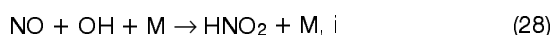
Ako ima dovoljno prisutnih N radikala, nastaje povratna reakcija



koja pretvara NO<sub>2</sub> nazad u NO. U opštem slučaju, ova povratna reakcija je sporija od redukcije NO zbog koeficijenta brzine reakcije i malih koncentracija NO<sub>2</sub>. Atomske kiseonik kao radikal se u datim uslovima dominantno gubi kroz formiranje ozona O<sub>3</sub> u koncentracijama većim od 10<sup>+16</sup>/cm<sup>3</sup> (više stotina ppm). Ozon je najvažniji "uništavač" NO tek kada se ostali radikali potroše, posle reda 100 μs, kroz reakciju



Ovaj proces uklanja NO ali ukupna količina NO<sub>x</sub> se *ne menja*, nema dobiti. Najviše koncentracije ozona su oko 200 μs od proboja a praktično se potroši posle oko 1 ms. U prisustvu vodene pare, NO i NO<sub>2</sub> se pretvaraju u kisele produkte kroz reakcije sa OH radikalom kroz sudare tri tela



Sumirano, radikali se stvaraju lavinski u strimeru u toku 10–20 ns a troše u njegovoj okolini u toku sledećih oko 100 μs pretvarajući NO u N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> i minorno u N<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kasnije, posle oko 100 μs NO se uklanja samo pomoću stvorenog ozona. Dobit uklanjanja N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> posle 10 μs ne postoji a postignuto na kraju je malo, reda 2 %. N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ostaje nepromenjen dok se koncentracija NO postepeno smanjuje za 4 % i stacionira posle reda 10 ms. Na prvi pogled, obeshrabrujuće. Međutim, ako se u razmatranje uključe efekti difuzije u okolini i iz okoline u oblast "kanala" strimera, slika se menja i ukupna efikasnost procesa raste. Ako se na efekte difuzije dodaju i efekti hidrodinamičkih poremećaja od naglog lokalnog grejanja gasa u "kanalu" strimera, rezultujuća efikasnost dalje raste.

Porast temperature u strimeru proizvodi gradijente pritiska koji započinju radialno širenje mase gasa iz stri-

merskog "kanala". Termička energija gasa se konvertuje u kinetičku energiju širenja mase gasa što (zbog kratkog vremena događaja – za 15 ns skok gasne temperature dostiže 150 K) uzrokuje znatno manji skok temperature gasa u centru strimera. Istovremeno, maseni fluks van "kanala" strimera proizvodi porast temperature u okolini strimera. Ovaj ekspanzioni talas stvara maseni front sličan slabom udarnom talasu koji se cilindrično širi. Sa završetkom strimerskog proboja (nestaju elektroni), temperatura na mestu "kanala" se snižava zbog hlađenja širenjem i termičke provodnosti. Masa na frontu nastavlja da se kreće po inerciji i još postojećeg negativnog gradijenta pritiska. Krajnji rezultat je talas razređenja. Kada temperatura na mestu "kanala" padne dovoljno, gradijent pritiska se obrne i dolazi do toka mase gasa nazad na mesto "kanala" strimera. Ovaj proces prate i akustični talasi koji se šire po gasu ali (po simulaciji) ne pokazuju velike promene u gasnoj gustini na dugačkim vremenskim intervalima.

Bez uračunavanja difuzije i gasnodinamičkih poremećaja, atomski azot se stvara elektronskom sudarima samo u "kanalu" strimera i elektrona izvan "kanala" praktično nema. Kada se strimer realnije opiše sa difuzijom i pojavom lokalnih slabih udarnih talasa, tada radialno kretanje mase jona i fenomen ambipolarne difuzije elektrona (front pozitivnih jona "povuče" za sobom elektrone pomoću elektrostatičkog privlačenja) uzrokuju postojanje i dejstvo elektrona i izvan strimerskog kanala. Odnosno, elektronskim sudarima se stvaraju atomi azota u znatno većoj zapremini nego što je zapremina strimerskog "kanala". Uz to se rekombinacioni gubitak atomskog azota smanjuje jer se lokalna koncentracija N atoma smanjuje u "kanalu" strimera. Posledica je veća efikasnost u korišćenju radikala, atomskog azota, u redukcionoj reakciji za uklanjanje NO. Drugi važan reaktant, ozon O<sub>3</sub>, zahvaljujući gore opisanim efektima difunduje na veća rastojanja. Zbirno po efektima, zapremina gasa između strimerskih kanala znatnim delom učestvuje u plazmahemijskim reakcijama uklanjanja NO.

U praktičnoj realizaciji, potrebno je postići što veću gustinu stvorenih strimera u toku impulsne pobude da bi gore opisani efekti obuhvatili što veći deo zapremine izvan strimerskih kanala. U toku realizacije našeg dBd PHR, pravili smo barijerske elektrode (od jedinog raspoloživog dielektrika, vrste stakla debljine 2 mm) sa i bez posebnog tretmana površina dielektrika. Vizuelno posmatranje homogenosti razvoja strimera u međuelektrodnoj zapremini u PHR nepobitno pokazuju znatno veću gustinu stvorenih strimera posle tretmana površine dielektrika. Očekujemo da ovaj efekt sigurno verifikujemo kroz povećanu efikasnost uklanjanja NO u parametarskim ispitivanjima pri istim uslovima a sa različito tretiranim površinama barijerskih elektroda. Na vremenskoj skali razvoja događaja u opisanom modeliranju redukcionih reakcija za NO traju oko 10 μs (i nestaju posle najviše 100 μs) što je oko 1000–500 puta duže od trajanja pojedinačnog strimerskog "kanala". Azotdioksid se najviše



stvara u početnom periodu proboja kada još ima dovoljno atomskog kiseonika, kroz reakciju O i NO (što je još jedna putanja za uklanjanje NO). Proizvodnja NO<sub>2</sub> se nastavlja dok se ne iscrpi atomski kiseonik u toku reda 10 μs. Ovo se dešava dok još postoji N koji u reakciji sa NO<sub>2</sub> vrši malu regeneraciju NO u istom prostoru. U apsolutnim iznosima, stvoreno je malo NO ali je redukcija NO<sub>2</sub> velika. Ono što ostaje od NO<sub>2</sub> je udaljeno od strimera i tamo ga najviše (i dalje malo) ima posle vremena od oko 100 μs. Posle tog vremena difuzija je osnovni mehanizam širenja (i smanjivanja koncentracije) NO<sub>2</sub> preostalog u zapremini. U zavisnosti od unete električne energije u strimerski kanal postoji nekoliko procesa u kompeticiji. Više unete električne energije u strimerski "kanal" vodi stvaranju većih koncentracija atomskog azota, sve jačim frontovima mase (iona) velike gustine koji se šire izvan kanala strimera i redukuju NO. Ali dolazi do dodatnog formiranja NO usled pokretanja reakcije



u okviru prvih 100 ns (u "kanalu", zbog visokih koncentracija atomskog N) i skoka gasne temperature koji vodi istoj reakciji izvan kanala strimera. Rezultat ovih procesa je postizanje minimuma koncentracije NO na mestu "kanala" strimera posle 1 μs od početka pobude (50 – 100 puta duži period od trajanja strimera).

Sa opisa posledica pojedinačnih impulsa prelazimo na opis posledica repetitivnih impulsa pobude. Sa akumulacijom impulsa pobude, koncentracija O se smanjuje a koncentracija NO<sub>2</sub> raste i dostiže maksimum od nekoliko desetina ppm-a posle nekoliko desetina akumuliranih impulsa. Kako se smanjuje koncentracija NO molekula, tako je sve više N atoma (stalno stvaranih u "kanalu" strimera) raspoloživo da interaguje sa NO<sub>2</sub> kroz redukcionu reakciju



Ova reakcija podiže koncentraciju (kumulativno smanjenog) NO i time verovatnoću redukcionog uklanjanja NO. U repeticiji, redukciona reakcija sve više "iscrpljuje" rezervoar NO<sub>x</sub> a povećava dobit u N<sub>2</sub>. Tako se, impuls po impuls, u stalnom kruženju NO → NO<sub>2</sub> → NO, smanjuje koncentracija NO pa zatim sve više i stvorenog NO<sub>2</sub>, i zbirno N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Posle svakog impulsa pobude formira se novi (sve niži) ravnotežni balans koncentracija NO prema NO<sub>2</sub>. Ovo je još jedan razlog za "dovoljno dug boravak" gasova iz sagorevanja u dBd PHR. Sa akumulacijom električnih impulsa pobude, na opisani način, koncentracije NO i NO<sub>2</sub> se približavaju minornim vrednostima reda nekoliko ppm-a koliko ima i krajnjih produkata N<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sve vreme procesa uklanjanja NO<sub>x</sub>. Kada se dostigne taj nivo koncentracija, u PHR se sa daljom akumulacijom impulsa naglo povećava koncentracija ozona, i počinje povećana proizvodnja N<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Raniji krajnji produkti uklanjanja NO<sub>x</sub>, HNO<sub>3</sub> i HNO<sub>2</sub>, menjaju međusobni odnos. Koncentracija HNO<sub>3</sub> nastavlja sporije da raste a koncentracija HNO<sub>2</sub> se smanjuje teže-

ći minornim vrednostima. HNO<sub>2</sub> se smanjuje jer nestaje njen glavni izvor, reakcija (28) zbog nedostatka NO.

Tako sa uklanjanjem NO<sub>x</sub> zagađenja, uz dalji rad, dBd PHR postaje proizvođač novih zagađenja (O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O). Zato praktično primenljiv dBd PHR mora da ima senzor za NO koji treba da upravlja regulacijom napajanja reaktora. U slučaju dBd tehnike ova povratna kontrola je brza i direktna jer se svodi samo na brzu kontrolu napona napajanja u intervalu između dva impulsa u repeticiji, oko 1–20 ms. Izvedena energijska efikasnost za uklanjanje N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (u zavisnosti od električne energije unete u strimer) pokazuje brzo opadanje efikasnosti sa porastom unete energije u strimer!

Najveća efikasnost uklanjanja je za oko 50 eV po uklonjenom molekulu NO<sub>x</sub> za oko 20 mJ/cm<sup>3</sup> unete energije u "kanal" strimera. Ovaj rezultat modeliranja za dBd PHR (vrlo blizak realnim uslovima), upoređen sa ranije navedenim minimalnim iznosom energije potrebne za redukciono uklanjanje NO od reda 40 eV po uklonjenom molekulu NO, pokazuje povećanje od svega 25% iznad apsolutnog minimuma. U makroskopskim jedinicama to je očekivana potrošnja energije od oko 45 kWh po 1 kg uklonjenog N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Iz radova [27] i [33] jasno je zašto empirijski pristup problemu tokom 80 godina i ogromna uložena finansijska sredstva u realizaciju i primenu pilot postrojenja sa visokoenergetskim elektronskim snopovima za uklanjanje N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SO<sub>x</sub> nisu dala željene rezultate. Efikasnost uklanjanja NO<sub>x</sub> pomoću elektronskih snopova energija od 1.5 MeV do 125 keV (odnos 12:1) bila je ista (i nedovoljna).

#### ISTOVREMENO UKLANJANJE NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> POMOĆU dBd PHR

U realnim gasovima iz procesa sagorevanja, posebno sagorevanja fosilnih goriva, NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> su obavezni sastojci. Istovremeno uklanjanje NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> se, na osnovu prethodno opisanih procesa, obavlja u dBd PHR kroz dva paralelna procesa koji se međusobno ne isključuju i ne sukobljavaju. Uklanjanje NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> je efikasno i neselektivno u istom uređaju.

Nepobitna je eksperimentalna činjenica [25,31,33] da prisustvo vodene pare ima jak pozitivan uticaj na hemiju plazme pri uklanjanju SO<sub>2</sub> i NO. U uslovima početnih koncentracija od 670 ppm SO<sub>2</sub> i 320 ppm NO<sub>x</sub>, efikasnost uklanjanja SO<sub>2</sub> se smanjuje (upoređeno sa odsutnim NO<sub>x</sub>) dok se efikasnost uklanjanja NO<sub>x</sub> neznatno poboljšava (upoređeno sa odsutnim SO<sub>2</sub>). Ova pojava je posledica "otimanja" za raspoložive radikale OH između procesa uklanjanja NO i procesa uklanjanja SO<sub>2</sub>. Istovremeno prisustvo SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> privileguje prelaz iz prve (Slika 2) u drugu oksidacionu putanju za SO<sub>2</sub> i povećava proizvodnju HO<sub>2</sub> molekula. Ovaj molekul stupa u reakciju sa NO

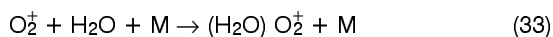


proizvedeći NO<sub>2</sub>, neophodnu komponentu u prvom koraku ka redukciji NO. Treba uočiti da se uz NO<sub>2</sub>, kao

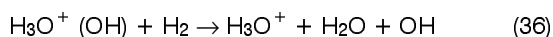
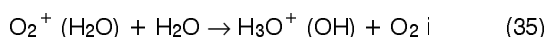
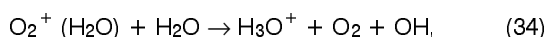
krajnji produkt dobija radikal OH koji kompezuje OH upotrebljen na početku prve oksidacione putanje za SO<sub>2</sub>. Odnosno, OH radikali se pojavljuju kao obnovljivi katalizatori u gasnoj fazi što neznatno smanjuje utrošak električne energije u istovremenom uklanjanju SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub>.

Postoji dosta nesaglasnosti između dostupnih eksperimentalnih rezultata merenja uklanjanja NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> iz gasova sagorevanja u dBd PHR. Evidentno je nekontrolisanje niza radnih parametara, koje ćemo kasnije analizirati. Uopšte, uočljiv je nedostatak eksperimentalne provere rezultata računarskih simulacija za uslove modeliranja. Eksperimentalna merenja na laboratorijskim dBd PHR pokazuju manju efikasnost uklanjanja ili veće utroške energije od očekivanih. Postoji veliki broj otvorenih pitanja na putu razumevanja plazmahemijskih reakcija u dBd PHR. Nedostaju detaljniji opisi metastabilnih molekularnih vrsta (sa ključnim OH radikalom) koje postoje na atmosferskom pritisku (HCHO, HONO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCOOH, HO<sub>2</sub>, itd.) [34]. Razlog je nedostatak elementarnih podataka o brzinama odgovarajućih reakcija, njihovoj temperaturnoj zavisnosti, vremenu života metastabilnih gasnih vrsta i njihovoj reaktivnosti.

Svi postojeći modeli plazmahemijskih reakcija pokazuju da u uklanjanju NO<sub>x</sub> dominantnu ulogu igra redukciona reakcija sa atomskim azotom. Redukciono uklanjanje NO<sub>x</sub> je u principu dominantno za male sadržaje vodene pare u gasovima (< 12% H<sub>2</sub>O). Sa druge strane, eksperimentalna merenja pokazuju maksimalno uklanjanje NO<sub>x</sub> za visoke koncentracije vodene pare u gasovima iz procesa sagorevanja. Ovo ukazuje na značaj oksidacionih reakcija za uklanjanje NO<sub>x</sub>. Ima i nesaglasnosti. Za smešu gasova 80% N<sub>2</sub>-9% O<sub>2</sub>-2% H<sub>2</sub>O-9% CO<sub>2</sub> na 400 K i početnih 320 ppm NO u dBd reaktoru sa nehomogenim električnim poljem [33] procenjeno je da se oko 33% NO uklanja redukcijom u N<sub>2</sub>, a oko 28% NO se pretvara u HNO<sub>3</sub> oksidacionim kanalom. Za ostali NO ne može se proceniti na koji način je uklonjen. U uslovima visokih koncentracija vodene pare (> 10%) i ne suviše niskih koncentracija kiseonika (>5%) u gasovima sagorevanja, značajne su oksidacione reakcije teških čestica. U takvim plazmama nastaju klasteri vodene pare oko pozitivnog jona molekularnog kiseonika (kroz sudare tri tela)



Ovi klasteri kroz disocijativne reakcije postaju dalji izvor OH radikala kao



Iz eksperimenata sledi da reakcije na površinama krupnih klastera vodene pare znatno povećavaju efikasnost uklanjanja SO<sub>2</sub> iz gasova sagorevanja. Ove činjenice tek treba ugraditi u nove modele.

Postoje egzotični empirijski rezultati istovremenog uklanjanja SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> i čađi iz izduva dvolitarskog dizel motora pomoću dBd PHR u koji se kao aditiv raspršuje motorno ulje [35]. Uz lagani protok izduvnih gasova od samo 4 cm/s kroz PHR postignuto je 100% uklanjanje čađi uz više od 70% uklonjenog SO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> istovremeno i mali porast koncentracije CO. Pri tome je električna snaga uneta u PHR iznosila 11% snage motora u radu. Nepoznavanje elementarnih osobina motornog ulja u uslovima strimerskog pražnjenja onemogućava objašnjenje postignutog. Rezultat ovog eksperimenta otvara nova pitanja i ukazuje da *problem uklanjanja NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> možda nije jednoznačno rešiv*.

Nedavni rezultati sa postignutim 100% uklanjanjem NO<sub>x</sub> sa dBd PHR za ulazne koncentracije NO<sub>x</sub> do 200 ppm posebno su značajni jer su postignuti i sa sintetičkim smešama i sa realnim izduvnim gasovima iz 25 kVA dizel električnog agregata. Navešćemo najvažnije rezultate ovih merenja [36].

Uklanjanje NO<sub>x</sub> dominantno redukcionim procesima iz sintetičkih smeša (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + NO<sub>x</sub>) pokazuje izuzetnu osetljivost od ulazne koncentracije NO<sub>x</sub>. Za ulazne koncentracije NO<sub>x</sub> manje od 200 ppm, postiže se efikasnost uklanjanja od 100%. Ali, već za ulazne koncentracije NO<sub>x</sub> od 240 ppm (u identičnim uslovima električne pobude PHR) uklanjanje NO<sub>x</sub> se anulira (niže gustine unete električne energije) ili čak električno pražnjenje u dBd PHR postaje izvor dodatnih 30 ppm NO<sub>x</sub> (više energetske gustine). Razdvojeno praćenje NO i NO<sub>2</sub> pokazuje efikasno redukciono uklanjanje obe komponente do ulaznih koncentracija oko 200 ppm. Preko 200 ppm NO<sub>x</sub> na ulazu naglo pokreće procese koji oksidišu NO u NO<sub>2</sub> bez uklanjanja ukupnog NO<sub>x</sub>. Fenomen je uočen pri vršnim jačinama pobudnog električnog polja od 85 kV/(cm atm) i u opsegu lokalno unetih gustina električne energije od 180 - 360 Wh/m<sup>3</sup>. Pažljivom analizom geometrije datog dBd PHR može se uočiti drastična razlika između lokalno unetih gustina energiju u zoni pražnjenja i usrednjenih na ukupnu zapreminu gasa u reaktoru od 7.3 Wh/m<sup>3</sup>. Ova činjenica i geometrija reaktora ukazuju na izuzetan značaj zone reaktora nizvodno od (i van) električnog pražnjenja u intervalu 1-3 sekunde posle izlaza iz te zone. Među moguće stvorenim radikalima, samo ozon može imati ovaj red veličine vremena života. To je još jedan dokaz značaja ozona kao katalizatora u redukcionim procesima uklanjanja NO<sub>x</sub>.

Teorijski modeli i iz njih izvedene numeričke simulacije plazmahemijskih reakcija *ne predskazuju* tako nagle promene u efikasnosti uklanjanja NO<sub>x</sub>. Sa druge strane, gore opisana merenja dobro razjašnjavaju konfuzije koje postoje oko efikasnosti uklanjanja NO<sub>x</sub> fizičkim metodama zasnovanim na nekontrolisanim ili nepraćenim parametrima električne pobude, geometrije i ulaznih i izlaznih uslova u PHR. Jasno je naglašena potreba za senzorom NO na izlazu iz PHR i neophodnom povratnom spregom sa pobudom i ulaznim uslovima u PHR.

Uklanjanje 100% NO<sub>x</sub> je prvi put postignuto na primeru izduvnih gasova dizel električnog agregata od 20 kVA koji svojstveno emituje 100 – 220 ppm NO<sub>x</sub>, zavisno od opterećenja. Ovako efikasno uklanjanje NO<sub>x</sub> je postignuto samo za niska opterećenja (do 30 % od punog) agregata i pri tome je trošeno oko 110 kWh po kilogramu uklonjenog NO<sub>x</sub>, odnosno oko 27 Wh po m<sup>3</sup> izduvnih gasova. Ove vrednosti utrošene električne energije su oko 3 puta veće od teorijski minimalne potrebne električne energije za uklanjanje NO<sub>x</sub> redukcionim procesima. Sa povećanjem opterećenja dizel agregata, efikasnost uklanjanja NO<sub>x</sub> naglo opada čak do 15 %. Glavni uzrok je opet sve intenzivnija oksidacija NO u NO<sub>2</sub> sa povećanjem opterećenja motora koja može biti uzrokovana promenom sastava izduvnih gasova, nedovoljnog vremena boravka gasova u PHR i neodgovarajućom potrebnom promenom pobude PHR. Jasna je potreba za detaljnim parametarskim kontrolisanim merenjima.

Potrebno je još mnogo znanja o uticaju konstituenta u gasovima sagorevanja, o konstantama reakcija i njihovim temperaturnim zavisnostima. Osnov svakog daljeg napretka u optimizaciji uklanjanja NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> iz gasova sagorevanja je interaktivno delovanje modeliranja reakcija u plazmi dBd PHR i eksperimentalne provere u strogo kontrolisanim uslovima rada realnog reaktora.

## REALIZOVANI dBd PHR

Detaljnim pregledom literature o uklanjanju NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> uočili smo da plazmahemijski reaktori na dBd opisani u literaturi nemaju nikakvu dijagnostiku plazmahemijskih reakcija: prate samo odnos ulaznih i izlaznih makroskopskih parametara. Ova situacija je posledica sledeće dve činjenice.

- u opisanim PHR ne vodi se računa o vrsti protoka gasne smeše pa je nemoguće pratiti gde se šta stvara/nestaje od gasnih vrsta,

- zbog nametnutog zahteva za što većim protocima i zbog neosmišljenosti konstrukcije, protoci su evidentno turbulentni.

Takođe PHR rade sa nehomogenim električnim poljem što uzrokuje prostornu nehomogenost:

- raspodele elektrona po energijama,

- koncentracije molekulskih vrsta u nastajanju/nestajanju, jona, pobuđenih gasnih vrsta, metastabilnih molekulskih vrsta itd.

Ova mana u eksperimentalnoj proveru ponavlja se i u najnovijim referencama [33] gde se koristi isti PHR kao i 1991.godine [18]. Kada se na nehomogeno električno polje superponira turbulentni protok, dijagnostika gasnih vrsta unutar PHR ne bi dala nikakve konzistentne rezultate iako je objektivno neophodna.

Na osnovu uočenih nedostataka u eksperimentalnoj proveru modela za uklanjanje NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub>, projektovali smo "jednodimenzionalni" PHR na dBd [37] sa:

- homogenim električnim poljem između elektroda u dva susedna kanala protoka,

- laminarnim protokom nosećeg gasa sa NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub>,
- dovoljno dugim boravkom gasa u PHR,
- celokupnom zapreminom protočnog gasa u identičnim uslovima pobude,
- fleksibilnom i nezavisnom promenom električne pobude za svaki elektroodni sklop u pravcu toka gasa u reaktoru,
- naponsko-strujnom dijagnostikom nezavisnom za svaki elektroodni sklop u pravcu protoka,
- emisionom spektroskopskom dijagnostikom za identifikaciju i praćenje dinamike izabranih gasnih vrsta,
- merenjem koncentracija NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> na ulazu/izlazu.

Na osnovu projekta, realizovali smo PHR sa dBd [38,39] sledećih osobina:

- PHR sa dva paralelna protočna kanala (sloja gasa) koji trpe identičnu pobudu pri identičnim ulaznim osobinama gasna smeše. Spektroskopskim merenjem iz jednog, drugog i oba kanala. Na istom podužnom mestu možemo doći do podataka o fluktuacijama u gasnim vrstama i njihovim uzrocima.

- Svaki kanal ima dužinu od 1200 mm sa dužinom efektivne pobude od 1134 mm koju čine tri paralelna podužna elektroodna sklopa. Zapremina gasa u laminarnom protoku pod homogenim električnim poljem u pražnjenju, u svakom kanalu, je 300 cm<sup>3</sup>. Za što doslednije 1–D tretiranje PHR, "dubina reakcione zone" (1134 mm) je mnogo veća od širine pražnjenja (88mm) i međuelektroodnog rastojanja (3 mm).

- Opseg brzina laminarnog protoka fluida je predviđen za očekivani optimalni nivo uklanjanja NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> od 0.1 – 0.26 m/s. Ovo odgovara totalnom protoku kroz PHR od 3.4–8.2 l/min. Navedenim brzinama protoka odgovara "vreme boravka" gasa u PHR od 12–4.5 s. Efektivno, to znači izlaganje gasa sa NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> dejstvu od ukupno 600–225 impulsa iz izvora visokog naponskog napajanja. Sloj gasa na putu kroz PHR trpi električno pražnjenje pri pomeranju svakih 2–5 mm (što je približno srednje rastojanje između strimera u pražnjenju).

- Maksimalna jačina električnog polja na gasnom sloju u našem dBd PHR može biti do 133kV/cm (odnosno, maksimalno 550 Td). Maksimalna gustina električne energije koja se može predati u međuelektroodni prostor je 800 mJ/cm<sup>3</sup> – 300 mJ/cm<sup>3</sup> (222–84 Wh/m<sup>3</sup>), zavisno od brzine protoka. Objektivno, gasnom sloju se predaje manje, pošto deo energije odlazi na gubitke u dielektriku. Ako ove podatke uporedimo sa podacima u prethodnom tekstu, vidi se da imamo maksimalnu fleksibilnost promene parametara pobude u eksperimentima.

- Svaku elektroodu čini tanka metalna ploča ob os-trana pokrivena tankim staklenim dielektrikom. Centralna elektrooda u sklopu (koja razdvaja kanale) je visokona-ponska a bočne elektroode su uzemljene. Zato oba kanala u svakom trenutku trpe identičnu pobudu. Podužno, u PHR se nastavljaju tri takva elektroodna sklopa. Ovaj modularni pristup omogućava maksimalnu fleksibilnost u izboru pobude: na svaki elektroodni sklop se mogu dovo-

čiti različiti radni naponi i različite količine električne energije u pražnjenju iz nezavisnih izvora pobude. Ovaj modularni princip pobude značajan je saglasno rezultatima [36] koji govore o bitnim reakcijama nizvodno od (i van) zone električnog pražnjenja.

- Visokonaponski izvor impulsne pobude 40 kV/50 Hz može kontinuirano da menja radni napon.

- Emisiona spektroskopska dijagnostika zračenja iz jonizovanog sloja gasa vrši se duž protoka gasa na kojem on trpi promene usled električne pobude. Postavljeno je ukupno pet optičkih kvarcnih prozora za uzimanje uzorka bočnog zračenja, na svakih 230 mm efektivne dužine pražnjenja u PHR. Promenom brzine protoka možemo pratiti promene vrsta i njihovih relativnih koncentracija posle 115–45 impulsnih pražnjenja u istom sloju gasa. Prozori pokrivaju oba kanala u cilju praćenja mogućih fluktuacija u gasnim vrstama/koncentracijama.

- Naponsko-strujna dijagnostika pražnjenja može biti nezavisna za svaki elektrodni sklop. Akvizicijom signala i njihovom računarskom obradom možemo dobiti sve relevantne električne parametre pobude (redukovanu jačinu električnog polja, predatu energiju, vršnu električnu snagu pobude itd.).

Ovakvo zamišljeni i realizovani "kvazi1–D" dBd PHR omogućava:

- a) parametarska ispitivanja zavisnosti efikasnosti uklanjanja  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  od osobina ulaznog gasa, uslova električne pobude sa uvidom u dinamiku gasnih vrsta unutar PHR, i

- b) poređenje rezultata merenja sa rezultatima numeričkog modeliranja pod uslovima koji su najbliži pretpostavljenim uslovima u numeričkim simulacijama plazmahemijskih reakcija.

U većini rezultata iz referenci [40–46] moguće je postići dalja poboljšanja ili ubrzanja željenih procesa primenom dBd PHR sa gore navedenim (nekim ili svim) konstrukcionim osobinama. Neravnotežne plazme (dobijene sa dBd PHR) se koriste veoma široko u primenama kao što su: tretman površina polimera [40], tretman vunenih i drugih tekstilnih vlakana radi smanjenja [41, 42] ili povećanja hidrofobnosti, plazma čišćenje površina, pobuda lasera, proizvodnja ozona, sterilizacija [43], proizvodnja integrisanih kola na silicijumskim osnovama velike površine [44, 45], uklanjanje fotorezista [46] i druge.

## ZAKLJUČAK

Dat je pregled i efikasnost primene netermalnih plazmenih metoda za uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz procesa sagorevanja, kako pojedinačno tako i istovremeno. Objasnjen je mehanizam strimerskog proboja u dielektričkom barijerskom pražnjenju koji je bio neophodan za razumevanje veze koja postoji između strimera i plazmahemijskih reakcija. Prikazane su relevantne plazmahemijske reakcije koje se odvijaju u plazma-hemijskim reaktorima za uklanjanje  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  iz gasovitih produkata sagorevanja. Na kraju su diskutovane osobi-

ne razvijenog PHR koji radi na principu dielektričkog barijerskog pražnjenja.

## LITERATURA

- [1] C.T. Bowman, Control of Combustion – Generated Nitrogen Oxide Emissions Technology Driven by Regulation, 24th Symp. (Int.) Combust., pp. 859–878. The Combustion Institute, Pittsburgh (1995).
- [2] P.M. Gvero, D.M. Dramlić, M.M. Adžić, Zbornik radova "JUNG 95", Vrnjačka banja, 1995, 320–324
- [3] D.M. Dramlić, Zbornik radova "PROCESING 99", Beograd, 1999, 30–34
- [4] D. M. Dramlić, M. M. Adžić, R. A. Savić, Zbornik radova "Industrijska energetika 96", Herceg Novi, 1996, 461–464
- [5] J.P. Smart, R. Weber, J.Inst. Energy, **62** (1989) 237–245.
- [6] T. Sattelmayer et.al, J.Eng.Gas Turb. Pow., **114** (1992) 118–125
- [7] D. M. Dramlić, M. M. Adžić, Zbornik radova "GAS 98", Budva, 1998, 459–465
- [8] D. M. Dramlić, Zbornik radova "Mogući aspekti eksploatacije, pripreme i sagorevanja ugljeva Republike Srpske", Banja Dvorovi–Bijeljina, 1999, 291–298
- [9] D.L. Siebers, J.A. Caton, Combustion & Flame, **79** (1990) 31–46.
- [10] R.A. Perry, D.L. Siebers, Nature, **324** (1986) 657–658.
- [11] J.A. Miller, C.T. Bowman, Prog. Energy Combust. Sci., **15** (1989) 287–338
- [12] D.G. Nicol, et al, J. Eng. Gas Turb. Pow., **117** (1995) 100–117.
- [13] D. M. Dramlić, M. M. Adžić, Hemijska industrija, **51** (1997), 62–73
- [14] S. Masuda, Pure Appl.Chem, **60** (1988) 727–731
- [15] W.R. Rutgers, XXI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Vol.III, Ruhr–Universitaet Bochum, Germany, (1993) str. 70–79.
- [16] B.M. Penetrante et al, Phys.Lett.A **209** (1995) 69–77
- [17] A.C. Gentile, M.J.Kushner, J.Appl.Phys., **78** (1995) 2074–2084
- [18] S.K. Dhali et al, J.Appl.Phys., **69** (1991) 6319–6324
- [19] A.C. Gentile, M.J.Kushner, J.Appl.Phys., **78** (1995) 2074–2084
- [20] Non–thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Eds. B.Penetrante and S.E.Schultheis, NATO ASI Series G, Vol **34**, Part A and Part B (1993) Springer Verlag, Heidelberg
- [21] G. Dinelli et al, IEEE Trans. on Ind. Appl., **26** (1990) 535–541
- [22] R.H. Amirov et al, XXI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Vol.II, str.114–115, Ruhr–Universitaet Bochum, Germany, (1993)
- [23] H. Meatzing, Advances in Chemical Physics, **80**, Eds. I.Prigogine, S.A.Rice, Wiley (1991) 315–402
- [24] M.B. Chang et al., J.Appl.Phys., **69** (1991) 4409–4417
- [25] M.B. Chang et al, Plasma Chem. Plasma Process. **12** (1992) 565–580
- [26] M.B. Chang et al, J. Environ. Engin. **119** (1993) 414–423
- [27] B.M. Penetrante et al, Appl.Phys.Lett., **67** (1995) 3096–3098
- [28] B.M. Penetrante et al, IEEE Tran.Plasma Sci., **23** (1995) 679–687
- [29] D. Evans et al, J.Appl.Phys., **74** (1993) 5278–5386
- [30] J. Li et al, IEEE Trans.Plasma Sci., **23** (1995) 672–678
- [31] J.J. Lowke, R.Morrow, IEEE Trans. Plasma Sci., **23** (1995) 661–670
- [32] A.C. Gentile, M.J.Kushner, J.Appl.Phys., **79** (1996) 3877–3885
- [33] W. Sun et al, J.Appl.Phys., **79** (1996) 3438–3444
- [34] G.W. Harris et al, J.Air Poll.Cont.Assoc., **32** (1982) 274–276

- [35] M. Higashi et al, IEEE Trans. on Plasma Science, **20** (1992) 1–11
- [36] M.A. Jani, K. Takaki, T. Fujiwara, Rev.Sci.Instrum., **69** (1998) 1847–1849
- [37] S.Glišić, Z.Lj.Petrović, I Regional Symposium "Chemistry and the Environment", Yugoslavia, Vrnjačka Banja September 25–29 1995, Proceedings of Symposium, Vol.2, Rad V–27, str.771–774
- [38] S. Glišić, Z.Lj. Petrović, Contributed Papers Abstract of 3rd General Conference of the Balkan Physical Union, Romania, Cluj–Napoca, 2–5 Sept.1997, Paper 7P–002, str. 401 (1997)
- [39] S. Glišić, Z.Lj. Petrović, Fourth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 15–17 Sep. 1998, Warsaw, Poland, Paper 283, (Warsaw '98 Symposium Proceedings on CD-ROM)
- [40] B. Tomčik, S. Radovanov, Z.Lj. Petrović and B.M. Jelenković, VIII Int. Symp. Plasma Chemistry, Tokyo (1987) 1726.
- [41] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković and Z.Lj. Petrović, Tekstilna industrija, **56** (1999) 7–15
- [42] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković and Z.Lj. Petrović, Hemijska industrija, **53** (1999) 47–54
- [43] S. Manola, Z.Lj. Petrović, R.M. Jankov, Proc. 16th SPIG, ed. M. Milosavljević, Belgrade (1993) 285
- [44] Z.Lj. Petrović and T. Makabe, Material Science Forum, **282–283** (1998) 47–56
- [45] T. Makabe and Z.Lj. Petrović, Proc. Inv. Lectures XIX SPIG, ed. N. Konjević, M. Ćuk and S. Ćurović, Faculty of Physics University of Belgrade (1999) 305–323
- [46] M. Tadokoro, A. Itoh, N. Nakano, Z.Lj. Petrović and T. Makabe (invited paper), IEEE Trans. Plasma Sci., **PS 26** (1998) 1724–1732

## SUMMARY

### APPLICATION OF NON-THERMAL PLASMA TECHNIQUES FOR THE REMOVAL OF NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> FROM FLUE GASES: DIELECTRIC BARRIER DISCHARGES

(Review paper)

Srboljub Glišić, Zoran Lj. Petrović, Dragan M. Dramlić  
Institute of Physics, Pregrevica 118, 11080 Zemun, PO.BOX 68

A review of plasma techniques for the removal of NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> from flue gases, especially the application of dielectric barrier discharges is presented. The criteria for estimating the efficiency of the technique was analyzed. The current state understanding of plasma chemical reactions in a plasma reactor for the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, concurrently from flue was gases reviewed. Available results obtained by modeling were compared with the available experimental results. Finally, the properties of a system that was built using dielectric barrier discharge which enables the more detailed study of the modeling of plasma chemical reactions for the removal of NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> were discussed.

Key words: Flue gases • Removal of NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> • Plasma • Dielectric barrier discharge • Plasma chemistry •  
Ključne reči: gasovi sagorevanja, NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> • plazma • hemija plazme • strimeri •