



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física

***ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE UN
PLASMA DE MICROONDAS A PRESIÓN
ATMOSFÉRICA PARA SU APLICACIÓN EN LA
DESTRUCCIÓN DE RESIDUOS***

TESIS DOCTORAL

Sebastián Rubio García

Junio, 2010

TITULO: *Estudio y caracterización de un plasma de microondas a presión atmosférica para su aplicación en la destrucción de residuos*

AUTOR: *Sebastián Rubio García*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2010
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-693-4166-7

**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE UN PLASMA DE
MICROONDAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA PARA SU APLICACIÓN
EN LA DESTRUCCIÓN DE RESIDUOS**

LOS DIRECTORES,

Fdo. María del Carmen Quintero Ortega

Profesora titular del Departamento de
Física de la Universidad de Córdoba

Fdo. Antonio Rodero Serrano

Catedrático de Escuela Universitaria
del Departamento de Física de la
Universidad de Córdoba

*Trabajo presentado para aspirar al
Grado de Doctor en Física*

EL DOCTORANDO,

Fdo. Sebastián Rubio García

Licenciado en Física

Dña. **María del Carmen Quintero Ortega**, Profesora Titular del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba y D. **Antonio Roderó Serrano**, Catedrático de Escuela Universitaria del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba, en calidad de directores de la Tesis Doctoral presentada por el Licenciado en Física D. Sebastián Rubio García.

CERTIFICAN: Que la Tesis Doctoral "ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE UN PLASMA DE MICROONDAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA PARA SU APLICACIÓN EN LA DESTRUCCIÓN DE RESIDUOS" ha sido desarrollada totalmente en los laboratorios del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba y que, a su juicio, reúne todos los requisitos exigidos a este tipo de trabajo.

Y para que conste y surta los efectos pertinentes, expiden el presente certificado en la ciudad de Córdoba, 7 de Mayo de 2010

María del Carmen Quintero Ortega

Antonio Roderó Serrano

Este trabajo ha sido realizado en el contexto de los proyectos de investigación “Destrucción y detección de residuos peligrosos mediante procesamiento con plasmas de alta frecuencia (radiofrecuencia y microondas)” (REN 2000-1089 y PPQ2001-2537) y “Desarrollo y optimización de métodos basados en plasmas de microondas para la destrucción y eliminación de compuestos BETX y derivados” (CTQ2005-04974/PPQ), gracias a los cuales fue posible la financiación de los instrumentos y materiales empleados en el desarrollo de la Tesis Doctoral.

Asimismo, tampoco se habría culminado el proyecto de Tesis sin la concesión de un contrato de investigación en el marco del citado proyecto PPQ2001-2537, y de una beca de Formación de Personal Docente e Investigador (FPDI), de la Junta de Andalucía, disfrutada durante cuatro años.

Agradezco a mis directores la dedicación puesta en la investigación, el apoyo y guía en el desarrollo del trabajo, así como la paciencia y comprensión que han tenido conmigo a lo largo de los años que llevamos trabajando juntos, en los que ha habido momentos buenos, malos y regulares, pero ellos siempre han sabido responder y estar ahí.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio la ayuda que me han sabido prestar en muchas ocasiones y los ratos que hemos pasado juntos bajo el efecto de las microondas, así como su tolerancia ante los ruidos y el frío que han debido soportar como consecuencia de mis experimentos.

A todos los profesores del Departamento de Física, los que continúan y los que nos han dejado, agradezco el apoyo y empuje que me han dado durante estos años, en los que me han ayudado en todo lo que he necesitado y me han hecho sentir parte de esta gran familia que es nuestro Departamento.

A mis padres quiero agradecer el ánimo que siempre me han sabido aportar a lo largo de las jornadas de investigación, y su apoyo para que continuase por el camino que yo mismo quisiera marcar. Sin ellos el presente trabajo quizá no se habría terminado.

A todos mis amigos externos al Departamento, que lograron entender el significado e importancia de los plasmas, ayudándome a adoptar perspectivas diferentes durante la investigación. Les agradezco también que donaran sus hornos microondas, y los de sus familias, para la investigación.

Y en especial, agradecer a Rocío que haya estado a mi lado durante todos estos años, empujándome cuando bajaba la guardia, apoyándome cuando dudaba y, sobre todo, por compartir conmigo felicidades y tristezas, y darme todo su cariño cada día.

Dedicado a Rocio, Darío y Noah

Un recuerdo especial para Cuca

ÍNDICE GENERAL

ESTRUCTURA Y OBJETIVOS.....	1
INTRODUCCIÓN	3
<i>I.1. Compuestos orgánicos volátiles</i>	<i>3</i>
I.1.1. Tricloroetileno	5
I.1.2. Tetracloruro de carbono.....	6
<i>I.2. Técnicas tradicionales de eliminación de VOCs</i>	<i>7</i>
I.2.1. Técnicas de recuperación de VOCs.....	9
I.2.1.1. Adsorción	9
I.2.1.2. Condensación	10
I.2.1.3. Absorción	12
I.2.2. Técnicas de destrucción de VOCs	14
I.2.2.1. Incineración térmica.....	14
I.2.2.2. Combustión catalítica.....	16
I.2.2.3. Oxidación fotocatalítica.....	17
<i>I.3. Uso de plasma para eliminación de VOCs</i>	<i>20</i>
I.3.1. Descargas corona pulsadas.....	23
I.3.2. Descargas incandescentes	23
I.3.3. Descargas barrera dieléctrica	25
I.3.4. Antorchas de plasma a presión atmosférica.....	26
<i>I.4. Dispositivo empleado en la Tesis</i>	<i>27</i>
<i>I.5. Referencias</i>	<i>30</i>

DESTRUCCIÓN DE VOCS CON PLASMA DE HELIO..... 33

CAPÍTULO 1

REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY A HIGH PRESSURE MICROWAVE

PLASMA TORCH.....	35
1.1. Introduction	36
1.2. Experimental set-up	37
1.3. Trichloroethylene analysis	38
1.4. Results and discussion.....	38
1.4.1. Dependence of destruction efficiency on total flow	39
1.4.2. Dependence of destruction efficiency on TCE concentration	40
1.4.3. Dependence of destruction efficiency on applied microwave power.....	41
1.4.4. Effect of the cross section of the tip of the plasma torch on the destruction efficiency.....	44
1.5. Conclusions	45
1.6. References.....	46

CAPÍTULO 2

APPLICATION OF A MICROWAVE HELIUM PLASMA TORCH OPERATING AT

ATMOSPHERIC PRESSURE TO DESTROY TRICHLOROETHYLENE	47
2.1. Introduction	48
2.2. Experimental section.....	49
2.2.1. Microwave generator and coupled reactor	51
2.2.2. Sample insertion	51
2.2.3. Analytical techniques	52
2.3. Results.....	53
2.3.1. Destruction of trichloroethylene.....	53
2.3.1.1. Influence of the applied microwave power	53
2.3.1.2. Influence of the gas flow-rate.....	54
2.3.1.3. Energy efficiency.....	56
2.3.1.4. Influence of the contaminant concentration	57
2.3.2. Analysis of by-products and species present in the plasma	60
2.3.3. "In situ" spectroscopic analysis of intermediates	62

2.4. <i>Conclusions</i>	64
2.5. <i>References</i>	66
DESTRUCCIÓN DE VOCS CON PLASMA DE ARGÓN	69
<u>CAPÍTULO 3</u>	
ASSESSMENT OF A NEW CARBON TETRACHLORIDE DESTRUCTION SYSTEM BASED ON A MICROWAVE PLASMA TORCH OPERATING AT ATMOSPHERIC PRESSURE	71
3.1. <i>Introduction</i>	72
3.2. <i>Experimental section</i>	74
3.2.1. Microwave generator and its associated reactor	75
3.2.2. Sample insertion	77
3.2.3. Analytical techniques	77
3.3. <i>Results</i>	78
3.3.1. Destruction of carbon tetrachloride	78
3.3.1.1. Influence of microwave power	79
3.3.1.2. Influence of the flow-rate	80
3.3.1.3. Energy efficiency	81
3.3.1.4. Influence of the contaminant concentration	82
3.3.2. Analysis of byproducts and species in the plasma	83
3.3.2.1. Gaseous byproducts	84
3.3.2.2. Solid byproducts	86
3.3.3. In situ spectroscopic analysis of intermediate products	88
3.4. <i>Conclusions</i>	91
3.5. <i>References</i>	92
<u>CAPÍTULO 4</u>	
MÉTODO DE ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES MEDIANTE PLASMA DE MICROONDAS	95
4.1. <i>Sector de la técnica</i>	96
4.2. <i>Antecedentes de la invención</i>	96
4.3. <i>Descripción de la invención</i>	98

4.4. Ejemplo: Antorcha de Inyección Axial.....	111
4.5. Reivindicaciones.....	117
4.6. Referencias.....	118

DESTRUCCIÓN DE VOCS CON PLASMA DE AIRE..... 119

CAPÍTULO 5

APPLICATION OF MICROWAVE AIR PLASMA IN THE DESTRUCTION OF
TRICHLOROETHYLENE AND CARBON TETRACHLORIDE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

.....	121
5.1. Introduction	122
5.2. Experimental section.....	123
5.2.1. Microwave generator and coupled reactor	123
5.2.2. Sample insertion	125
5.2.3. Analytical techniques	125
5.3. Results.....	126
5.3.1. Destruction of trichloroethylene and carbon tetrachloride.....	126
5.3.1.1. Effect of applied microwave power	126
5.3.1.2. Influence of the gas flow-rate.....	129
5.3.1.3. Energy efficiency.....	131
5.3.1.4. Effect of the contaminant concentration	133
5.3.2. Analysis of by-products and species present in the plasma.....	135
5.3.3. In situ spectroscopic analysis of intermediates.....	137
5.4. Conclusions	139
5.5. References.....	141

DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURAS Y ESPECIES EN EL PLASMA 143

CAPÍTULO 6

AXIAL DISTRIBUTION OF TEMPERATURES IN ATMOSPHERIC HELIUM PLASMA DURING
THE DESTRUCTION OF CARBON TETRACHLORIDE..... 145

6.1. Introduction	146
-------------------------	-----

6.2. <i>Experimental set-up</i>	147
6.2.1. Plasma production.....	147
6.2.2. Sample insertion.....	148
6.2.3. Spectroscopic Instrumentation.....	148
6.3. <i>Temperatures in the plasma</i>	149
6.3.1. Electronic and gas temperature.....	149
6.3.2. Rotational and vibrational temperature.....	150
6.4. <i>Results</i>	153
6.4.1. Gas flow rate.....	154
6.4.2. Microwave power.....	157
6.4.3. Concentration of carbon tetrachloride.....	160
6.5. <i>Conclusions</i>	163
6.6. <i>References</i>	164

CAPÍTULO 7

AXIAL DISTRIBUTION OF TEMPERATURES AND SPECIES IN THE AXIAL INJECTION TORCH DURING THE TRICHLOROETHYLENE DESTRUCTION.....	167
7.1. <i>Introduction</i>	168
7.2. <i>Experimental / Theory</i>	169
7.3. <i>Results</i>	171
7.4. <i>References</i>	173

CAPÍTULO 8

DISTRIBUTION OF EXCITED SPECIES IN A HELIUM PLASMA FLAME DURING THE DESTRUCTION OF CARBON TETRACHLORIDE AT ATMOSPHERIC PRESSURE.....	175
8.1. <i>Manuscript</i>	176
8.2. <i>References</i>	179

ANEXO: PRODUCCIÓN CIENTÍFICA FRUTO DE ESTA TESIS.....	185
--------------------------------------------------------------	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1: Esquema de un condensador refrigerado de superficie.	11
Figura I.2: Proceso de detoxificación solar por vía fotocatalítica. Representación esquemática de una partícula del catalizador.	18
Figura I.3: Reactor experimental tubular diseñado para trabajar con lámparas UV.	19
Figura I.4: Descarga corona en agua, realizada en los laboratorios de la Universidad Tecnológica de Eindhoven.	23
Figura I.5: <i>Glow discharge</i> a presión atmosférica.	24
Figura I.6: <i>Dielectric Barrier Discharge</i> de placas planas.	26
Figura I.7: Antorcha de plasma a presión atmosférica.	27
Figura I.8: Antorcha de Inyección Axial con reactor acoplado.	28
Figure 1.1: Experimental set-up.	37
Figure 1.2: Dependence of the %DRE with the gas flow for a fixed concentration of TCE, and three different applied microwave powers.	40
Figure 1.3: Dependence of the %DRE with the TCE concentration in the plasma gas.	41
Figure 1.4: Dependence of the %DRE with the applied microwave power for different TCE concentrations.	42
Figure 1.5: 3D graph of MW power and total flow versus %DRE.	43
Figure 1.6: Flow versus %DRE for different applied powers.	43
Figure 1.7: Comparison of the destruction capabilities of four different tips of the torch.	44
Figure 2.1: Schematic diagram of the reactor and the proposed VOC destruction system.	50
Figure 2.2: Variation of the C_2HCl_3 concentration in the helium plasma as a function of the applied microwave power.	53
Figure 2.3: Variation of the C_2HCl_3 concentration at the gas outlet as a function of the total flow-rate (helium plus C_2HCl_3) at different inner diameters (D) of the coupler tip.	54
Figure 2.4: Variation of the C_2HCl_3 concentration at the gas outlet as a function of the velocity of the gas at different inner diameters (D) of the coupler tip.	55
Figure 2.5: Variation of the energy efficiency with the inner diameter of the coupler tip.	56

Figure 2.6: a) Variation of the C_2HCl_3 concentration at the reactor outlet as a function of that introduced in the plasma at different applied microwave power levels. The total flow-rate included those of helium and C_2HCl_3 vapor. b) Variation of %DRE with the C_2HCl_3 concentration introduced in the helium plasma at different applied microwave power levels.....	58
Figure 2.7: Spectral lines for Cl I in the discharge of a helium plasma containing C_2HCl_3	59
Figure 2.8: Variation of the concentration of CCl_4 and C_2Cl_4 produced as a function of the total flow-rate.	60
Figure 2.9: Variation of the concentration of CO_2 produced as a function of the initial concentration of C_2HCl_3 in the helium plasma.....	61
Figure 2.10: Spectral lines for Cu I in the discharge in the presence and absence of C_2HCl_3 in the helium plasma.....	62
Figure 2.11: Influence of the initial concentration of C_2HCl_3 on the rotational bandheads of CuCl in the discharge.....	63
Figure 2.12: Rotational bandheads of CN in the discharge.	63
Figure 2.13: Rotational bands of C_2 in the discharge.	64
Figure 3.1: Schematic diagram of the proposed VOC destruction set-up.....	74
Figure 3.2: Schematic diagram of the plasma reactor (Spanish patent nº P200201328).75	
Figure 3.3: Variation of the CCl_4 concentration in the argon plasma as a function of the microwave power applied.	79
Figure 3.4: Variation of the CCl_4 concentration in the argon plasma as a function of the total flow-rate (argon plus CCl_4) at different inner diameters of the coupler tip....	81
Figure 3.5: Variation of the energy efficiency with the inner diameter of the coupler tip.	82
Figure 3.6: Variation of %DRE and the CCl_4 concentration at the reactor outlet as a function of that introduced in the plasma at different microwave power levels. The total flow-rate included those of argon and CCl_4 vapour.	84
Figure 3.7: CO_2 concentration at the reactor outlet versus CCl_4 concentration introduced (the CO_2 concentration from the air has been subtracted).	85
Figure 3.8: XRDP patterns for the solid phases deposited on glass, aluminium and copper sample holders under variable conditions in the presence and absence of a protective plastic film on the holders.	86
Figure 3.9: Spectral lines for Cu I in the centre of the discharge in the presence and absence of CCl_4 in the initial plasma.....	88
Figure 3.10: Rotational bandheads for CuCl in the centre of the discharge in the presence and absence of CCl_4 in the initial plasma. Some spectral lines for Ar I can be seen in the spectrum obtained in the absence of VOC.....	89

-
- Figure 3.11:** Variation of the intensity of the Ar and Cl lines, and the CuCl bandhead, as a function of the initial concentration of CCl_4 in the argon plasma. 90
- Figura 4.1:** Ilustración esquemática de la dinámica de fluidos producida por la entrada del gas circundante en el reactor. Referencias numéricas: **1** representa el excitador de plasma alimentado axialmente, **2** indica el reactor, **3** corresponde a la llama de plasma, **4** muestra la atmósfera de gas circundante y **5** representa la punta sustituible del dispositivo de antorcha. 100
- Figura 4.2:** Ilustración esquemática de un sistema de introducción de gases procedentes de una atmósfera contaminada, previamente mezclados con una cierta cantidad de argón. Se indican flujos, potencias y proporciones relativas de gases de acuerdo con la invención. 104
- Figura 4.3:** Ilustración esquemática de un sistema de introducción de residuos líquidos mediante burbujeo de argón a su través y posterior disolución de la mezcla resultante con argón puro. Referencias numéricas: **1** representa el burbujeador; y **2** señala a las cabezas controladoras de flujo másico. 105
- Figura 4.4:** Ilustración esquemática de un sistema de introducción de residuos líquidos, mostrando la posibilidad de colocar varios burbujeadores en paralelo. 106
- Figura 4.5:** Ilustración esquemática de un sistema en el que se ha dispuesto una bomba de extracción de gases acoplada a la salida del reactor para evacuar los subproductos de la destrucción, y un conjunto de filtros a través de los cuales pasan finalmente los productos extraídos por la bomba. Referencias numéricas: **1** representa la bomba; y **2** representa el sistema de filtros. 107
- Figura 4.6:** Ilustración esquemática de un sistema en el que se ha intercalado un montaje en paralelo de dos surfatrones entre una bomba de extracción de gases acoplada a la salida del reactor y un sistema de filtros al final del sistema. Referencias numéricas: **1** representa el montaje en paralelo de los surfatrones; y **2** representa el conjunto de filtros. 108
- Figura 4.7 (a y b):** Ilustración esquemática de dos sistemas conforme a la invención en los que se han acoplado montajes de tomas de muestras para el análisis de las mismas en las diferentes fases del proceso. Referencias numéricas: **1** representa como dispositivo detector un cromatógrafo de gases; y **2** representa un espectrómetro de masas. 110
- Figura 4.8:** Ilustración esquemática de la instalación utilizada para la ejecución del método expuesto en el ejemplo ilustrativo e la invención. Referencias numéricas: **1** representa el magnetrón encargado de producir la energía de microondas; **2** representa el generador que suministra la potencia necesaria al magnetrón; **3** indica a la llama de plasma en el interior del reactor; **4** representa el reactor acoplado a la guía de ondas; **5** representa una bombona que contiene cierta concentración conocida de residuo mezclado con argón, que puede emplearse como patrón; **6** muestra los burbujeadores empleados en la introducción de muestras líquidas; **7** representa los controladores de flujo; **8** representa la guía de ondas; **9** representa la bomba rotatoria extractora de gases; **10** representa el filtro encargado de retener los posibles productos de recombinación a la salida del proceso; y **11** representa un cromatógrafo de gases. 112
-

Figura 4.9: Grafica los valores de porcentaje de destrucción de tetracloruro de carbono obtenidos al variar la potencia de microondas, para tres valores de concentración diferentes.....	114
Figura 4.10: Corresponde a la dependencia del porcentaje de destrucción de tetracloruro de carbono con el flujo de gas plasmógeno, representado para tres valores de potencia aplicada.....	115
Figura 4.11: Muestra la influencia de aumentar la concentración de tetracloruro de carbono en el gas plasmógeno.....	116
Figure 5.1: Schematic diagram of the reactor and the proposed VOC destruction system.....	124
Figure 5.2: The concentration of C_2HCl_3 in the air plasma as a function of the applied microwave power.....	127
Figure 5.3: Exponential approximations of concentration vs. deposited energy density (E).....	129
Figure 5.4: The concentration of a) C_2HCl_3 and b) CCl_4 , at the gas outlet as a function of the total flow rate (air plus VOC) and inner diameter (D) of the coupler tip...130	
Figure 5.5: The concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 at the gas outlet as a function of the gas velocity and inner diameter (D) of the coupler tip.....	131
Figure 5.6: The energy efficiency of the system as a function of the inner diameter of the coupler tip and the concentration of trichloroethylene.....	132
Figure 5.7: The concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 , and the %DRE at the reactor outlet as a function of the initial concentration of contaminants and the applied microwave power.....	134
Figure 5.8: Cl I spectral lines observed in the discharge of an air plasma containing C_2HCl_3	135
Figure 5.9: The concentration of CCl_4 and C_2Cl_4 at the gas outlet as a function of the total flow rate.....	136
Figure 5.10: Cu (I) spectral lines observed in the discharge of the air plasma in the presence and absence of C_2HCl_3	137
Figure 5.11: The effect of the initial concentration of C_2HCl_3 on the rotational bands of CuCl in the discharge of the plasma.....	138
Figure 6.1: Schematic diagram of the reactor and the proposed VOC destruction system.....	148
Figure 6.2: Comparison between the estimated vibrational and rotational temperatures.....	153
Figure 6.3: Axial distribution of rotational temperature in a plasma of helium with 1000 ppm of carbon tetrachloride for four different values of the gas flow rate.....	154
Figure 6.4: Axial distribution of vibrational temperature in a helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for four different values of the gas flow rate.....	155

Figure 6.5: Radial and axial distribution of CN in the helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride and 600 W of microwave power for four different values of flow-rate.....	156
Figure 6.6: Radial and axial distribution of Cl I, Cl II and Cl III in helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride, 600 W power and 1.5 L / min flow.....	157
Figure 6.7: Axial distribution of rotational temperature in a helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for three different values of microwave power.....	158
Figure 6.8: Axial distribution of vibrational temperature in a helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for three different values of microwave power.....	158
Figure 6.9: Radial and axial distribution of CN in the helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for three different values of microwave power.....	159
Figure 6.10: Axial distribution of rotational temperature in a helium plasma for four concentrations and the situation with no residue.....	160
Figure 6.11: Axial distribution of vibrational temperature in a helium plasma for four concentrations and the situation with no residue.....	161
Figure 6.12: Radial and axial distribution of CN in the helium plasma with 600 W and 1.5 L / min for four different concentrations of carbon tetrachloride.....	162
Figure 7.1: Schematic diagram of the used VOC destruction system.....	170
Figure 7.2: Axial distribution of ions of chlorine in the plasma flame.....	171
Figure 7.3: Vibrational, excitation and rotational temperatures at different points of the plasma flame.....	172
Figure 8.1: Axial and radial distribution of the excited species produced in the helium plasma during the destruction of CCl ₄ . Figures from a to g and i correspond to excited species from destruction of CCl ₄ and subsequent recombinations. In the figures d and e appear copper as an element introduced into the plasma by erosion of the tip of the torch. Figures h , j and k show excitement of the elements of the surrounding air outside the plasma. The gradation of colors corresponds to the intensity of the lines in arbitrary units. The wavelengths and the molecular transitions of the lines and the rotational bands used in of each figure are: a) Cl I (754.7 nm), b) Cl II (479.4 nm), c) Cl III (374.9 nm), d) Cu I (296.1 nm), e) CuCl $^1\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ system E (433.3 nm), f) C ₂ $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ Swan system (467.9 nm), g) CN $B^2\Sigma^- \rightarrow A^2\Pi$ cyanogen violet system (388.3 nm), h) N ₂ ⁺ $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ first negative system (391.4 nm), i) CO ₂ Fox system (337.7 nm), j) O I (844.6 nm), k) N I (746.8 nm).....	178

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1: Datos fisico-químicos del tricloroetileno.....	6
Tabla I.2: Datos fisico-químicos del tetracloruro de carbono.	7
Table 2.1: Instrumental components of the proposed C_2HCl_3 destruction system.	50
Table 3.1: Instrumental components of the proposed CCl_4 destruction system.....	76
Tabla 4.1: Resume el intervalo óptimo de flujo de gas plasmógeno que debe ser empleado para los diferentes diámetros interiores de la punta del acoplador.	102
Tabla 4.2: Sintetiza el conjunto de parámetros fundamentales a tener en cuenta cuando se pretende aplicar el método objeto de patente, así como los diferentes valores que deben tomar dichos parámetros para garantizar un máximo de destrucción.	103
Tabla 4.3: Compara el uso de argón, helio y aire como gas plasmógeno, indicando para cada uno de ellos el intervalo óptimo de velocidad de salida del gas, así como el margen de potencia de microondas que puede emplearse con cada gas.	113
Table 5.1: Instrumental components of the VOC destruction device.	125
Table 6.1: Thermal conductivity of different species.	150
Table 6.2: Main parameters of the emission lines of the R branch of the first negative system (0-0) of N_2^+ used in the calculation of the gas temperature.	152

ESTRUCTURA Y OBJETIVOS

El presente trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado como compendio de publicaciones de parte del trabajo realizado durante el desarrollo de las investigaciones. En concreto se presentan cuatro trabajos publicados en revistas internacionales indexadas en Journal Citation Reports, una patente internacional, un capítulo de libro y dos artículos enviados a revistas internacionales.

La estructura de la presente memoria está dividida en cuatro grandes bloques: tres de ellos referidos a la destrucción de compuestos orgánicos volátiles en plasmas de helio, argón y aire, y el cuarto sobre la distribución axial de temperaturas rotacional y vibracional del plasma, así como la distribución axial y radial de especies durante el proceso de destrucción. Se comienza con una introducción general para centrar el tema tratado en este trabajo, que añade aspectos que quizá se dan por supuestos a lo largo de la memoria. Al final de la misma se incluyen las conclusiones generales obtenidas, y un último apartado en el que se enumera la contribución científica a la que ha dado lugar la tesis. Las publicaciones, con su contenido original (en el idioma en que fueron publicadas) pero levemente alterados en cuanto a su formato, han sido añadidas como capítulos dentro de los distintos bloques.

El objetivo principal de la presente memoria ha sido el desarrollo, optimización y caracterización de un eficaz sistema de eliminación de compuestos orgánicos volátiles basado en una antorcha de plasma de microondas a presión atmosférica. El interés se centra especialmente en minimizar el coste (energético y económico) del tratamiento de residuos, consiguiendo un dispositivo competitivo que permita el salto a la escala industrial de una forma segura.

Inicialmente se empleó helio para la producción del plasma. Se comprobó su eficacia en la eliminación de tricloroetileno y tetracloruro de carbono, estudiándose la composición de los subproductos gaseosos y sólidos. Se verificó que el uso de argón como gas principal mejoraba la eficiencia del dispositivo y se procedió a realizar una patente con el método puesto a punto y los protocolos recomendados de utilización. Finalmente, para reducir aún más el coste, se empleó aire para producir el plasma, obteniéndose porcentajes de eliminación comparables a los del helio.

Como última parte de este trabajo, se estimaron las temperaturas rotacional y vibracional del plasma, a lo largo de toda la llama, con el fin de comprender mejor los mecanismos que llevan a la eliminación de los compuestos introducidos. Asimismo, para completar la caracterización del proceso, se estudió radial y axialmente la distribución de especies presentes en la descarga durante la destrucción de VOCs con este dispositivo.

INTRODUCCIÓN

I.1. Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs ó VOCs del inglés Volatile Organic Compounds) agrupan a una gran cantidad de sustancias químicas, de origen tanto natural como antropogénico, que se presentan en estado gaseoso a temperatura ambiente o que son muy volátiles a dicha temperatura y que pueden tener diferentes efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud. En la bibliografía pueden encontrarse varias definiciones de VOCs; así, de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), se definen como el grupo de compuestos orgánicos con puntos de ebullición entre 50 y 250°C [1]. El Real Decreto 117/2003 sobre el uso de disolventes orgánicos define como VOC a todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso [2]. En un concepto más amplio los VOCs no sólo incluyen miles de compuestos químicos que son tóxicos para la salud, sino también sustancias precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del *smog*¹, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la

¹ La palabra inglesa *smog* (de *smoke*: humo y *fog*: niebla) se usa para designar la contaminación atmosférica que se produce en algunas ciudades como resultado de la combinación de algunos fenómenos climatológicos y unos concretos contaminantes. Hay dos tipos muy diferentes de *smog*: industrial y fotoquímico.

degradación de la capa de ozono atmosférico [3,4]. También haciendo referencia al efecto que dichos compuestos provocan, la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (EPA) define los VOCs como compuestos orgánicos que contribuyen a la formación de ozono fotoquímico [5].

En ambientes poco contaminados, la presencia de compuestos orgánicos volátiles contribuye a la formación y transporte de oxidantes y por tanto a determinar parcialmente la capacidad oxidativa de la atmósfera [6-8]. En cambio, en ambientes urbanos, donde la concentración de VOCs es elevada, entran en contacto con los NO_x (procedentes de descomposiciones biológicas o del uso de vehículos) aumentando la producción de ozono superficial, y por tanto el deterioro de la calidad del aire [9, 10]. Estos efectos resultan críticos sobre la salud humana, incluso teniendo en cuenta que la concentración de VOCs en el aire ambiental está normalmente en el intervalo de decenas de ppt-vapor a cientos de ppb-vapor. Una ppm-vapor puede definirse como un microlitro de soluto en un litro de disolución gaseosa [11], y consecuentemente una ppb-vapor es la milésima parte de una ppm-vapor, y una ppt-vapor sería la millonésima parte. En adelante se prescindirá del sufijo vapor en este trabajo, pues sólo se hará referencia a relaciones de concentración volumen / volumen debido a que las muestras analizadas se encuentran en forma gaseosa. En algunas ocasiones puede notarse como ppmv, ppbv y pptv.

En general, el concepto de VOC engloba a una gran cantidad de compuestos que se pueden clasificar de diferentes maneras: por grupos funcionales (alcoholes, ésteres, cetonas, etc.), por propiedades físico-químicas (oxigenados, hidrocarburos, halogenados, etc.), por peligrosidad (extremadamente peligrosos para la salud, que pueden causar daños significativos al medio ambiente, etc.) o según sus aplicaciones industriales (combustibles, disolventes, desengrasantes, etc.) [12]. De todos los VOCs existentes se han seleccionado dos de ellos para su estudio en esta Memoria, tricloroetileno y tetracloruro de carbono. Estos compuestos orgánicos volátiles podrían encuadrarse, según las clasificaciones comentadas, en halogenados, que pueden causar daños significativos al medio ambiente y la salud, y sobre todo por sus aplicaciones industriales. Estos dos compuestos son de uso muy frecuente como disolventes y desengrasantes en empresas muy variadas. Como ejemplo de lo común que es su empleo, sirva el hecho de que el tricloroetileno puede ser comprado a granel en algunas

droguerías. En el siguiente apartado se detallan las características estructurales que los particularizan.

1.1.1. Tricloroetileno

El ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ó Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades) define al tricloroetileno² como un líquido incoloro, no inflamable, de aroma más bien dulce y sabor dulce ardiente. Se usa principalmente como solvente para eliminar grasa de superficies metálicas, aunque también es un ingrediente en adhesivos, líquidos para retirar pintura y para corregir escritura a máquina, y quitamanchas.

El TCE no existe de forma natural en el medio ambiente. Sin embargo, se ha encontrado en fuentes de aguas subterráneas y aguas superficiales como consecuencia de su manufactura, uso y desecho. Poco TCE se disuelve en agua, pero puede permanecer en agua subterránea por largo tiempo. Se evapora rápidamente de aguas superficiales, de manera que se encuentra corrientemente como vapor en el aire. Se evapora con menos facilidad del suelo que del agua. Puede adherirse a partículas y permanecer en el suelo durante largo tiempo, o a partículas en el agua, con lo que eventualmente se hundirá al sedimento del fondo. No se acumula significativamente en plantas o en animales.

La EPA (Environmental Protection Agency, ó Agencia para la Protección Ambiental) ha establecido un nivel de contaminación máximo para el TCE en agua potable de 0,005 miligramos por litro (0,005 mg/L) o 5 partes por billón de TCE en agua. La EPA también ha establecido reglamentos para el manejo y desecho del TCE. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición de 100 partes por millón de TCE en aire (100 ppm) en ambientes de trabajo durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales. La fórmula química del tricloroetileno suele escribirse de dos formas, C_2HCl_3 ó $ClHC=CCl_2$, y algunas de sus propiedades fisico-químicas se presentan en la tabla I.1.

² A lo largo de esta memoria se hará referencia al tricloroetileno mediante sus siglas, TCE, o mediante su fórmula química, C_2HCl_3 .

Masa molecular	131,4 u.m.a.
Punto de ebullición	87 °C
Punto de fusión	-73 °C
Presión de vapor, a 20 °C	7,8 kPa
Densidad relativa (agua: 1)	1,5
Densidad relativa de vapor (aire: 1)	4,5
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire, 20 °C	1,3
Temperatura de autoignición	410 °C

Tabla I.1: Datos físico-químicos del tricloroetileno.

También es necesario destacar la presencia de un doble enlace carbono-carbono en esta molécula, pues en la dinámica de reacciones producidas en el plasma afectará de un modo determinante la estructura inicial de las moléculas introducidas. La destrucción de estas moléculas podrá dejar estructuras básicas que favorezcan la formación de otros compuestos eventualmente peligrosos, por recombinación.

1.1.2. Tetracloruro de carbono

El tetracloruro de carbono³ es una sustancia que no existe tampoco de manera natural. Es un líquido transparente de olor dulce que puede ser detectado a bajos niveles. No es inflamable y no se disuelve en agua fácilmente. En el pasado se usó en la producción de líquido refrigerante y propulsor de aerosoles, como plaguicida, como agente para limpiar y desengrasar, en extintores de fuego y para quitar manchas. Debido al descubrimiento de sus efectos perjudiciales, estos usos están prohibidos y actualmente sólo se usa en ciertas aplicaciones industriales.

Se evapora rápidamente del suelo y del agua superficial. Sólo una pequeña cantidad se adhiere a partículas en el suelo; el resto se evapora o se desplaza hacia el

³ En esta memoria se denotará el tetracloruro de carbono como TCC (por sus siglas) o CCl₄, su fórmula química.

agua subterránea. Es muy estable en el aire (vida media entre 30 y 100 años). Puede ser degradado o transformado en el suelo en varios días. Cuando se degrada, forma sustancias químicas que pueden destruir la capa de ozono en la parte superior de la atmósfera. No se acumula en animales, pero aún no se conoce si se acumula en plantas.

La EPA ha establecido un límite para el tetracloruro de carbono en el agua potable de 5 partes por billón de tetracloruro de carbono en agua (5 µg/L). La EPA también ha establecido límites para la cantidad de esta sustancia que puede ser liberada por una planta industrial a aguas residuales y está preparando el establecimiento de límites para la cantidad de tetracloruro de carbono que puede ser liberada al aire. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de 10 partes por millón (10 mg/L) de tetracloruro de carbono en el aire del trabajo durante una jornada diaria de 8 horas, 40 horas a la semana.

Masa molecular	153,8 u.m.a.
Punto de ebullición	76,5 °C
Punto de fusión	-23 °C
Presión de vapor, a 20 °C	12,2 kPa
Densidad relativa (agua: 1)	1,59
Densidad relativa de vapor (aire: 1)	5,3
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire, 20 °C	1,5

Tabla I.2: Datos fisico-químicos del tetracloruro de carbono.

La fórmula química del tetracloruro de carbono es CCl₄, y algunas de sus propiedades fisico-químicas se presentan en la tabla I.2. Su estructura es muy simple, un carbono enlazado simétricamente con cuatro átomos de cloro, por lo que su energía de formación (y también de ruptura) depende sólo de la energía del enlace C-Cl.

I.2. Técnicas tradicionales de eliminación de VOCs

Muchos son los métodos y dispositivos empleados en la destrucción de residuos, desde que el ser humano se percató del tremendo daño ecológico que estos producen. Cada tipo de residuo requiere una gestión y tratamiento particular, adecuado a sus

características, peligrosidad y procedencia. Así por ejemplo los residuos sólidos urbanos siguen un proceso de separación, compactación y acumulación o incineración totalmente diferente al tratamiento que reciben los residuos radiactivos de baja y media actividad, los cuales también deben ser separados selectivamente, compactados y acumulados. Existe una gran variedad de residuos peligrosos, así como una gran diversidad de procedimientos para su tratamiento. El presente apartado se centra principalmente en algunas de las técnicas empleadas en el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles.

Históricamente, las soluciones tecnológicas para el control de los compuestos orgánicos volátiles se han clasificado en dos grupos: destructivas y no destructivas [13]. En los métodos destructivos, los VOCs se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida. En los métodos no destructivos, los VOCs presentes en las corrientes gaseosas son retenidos pero no son transformados. Entre los primeros se encuentran la incineración, la combustión catalítica y la oxidación fotocatalítica, mientras que entre los métodos no destructivos están la adsorción (generalmente sobre carbón activo), la condensación y la absorción sobre agua o compuestos orgánicos. La elección de uno u otro método ha de basarse en: la naturaleza, el caudal y la concentración del contaminante, la concentración permitida en la corriente de salida y la presencia de venenos para el catalizador, o de sólidos en la corriente gaseosa.

Dado el creciente interés por el control de este tipo de contaminación, el Centro para Tecnologías de Reducción de Residuos (CWRT) asociado al Instituto Americano de Ingenieros Químicos (AIChE) realizó en 1993 un estudio de las tecnologías existentes así como de las futuras tendencias, incluyendo una guía de selección y una evaluación económica [14]. No obstante la solución industrial más adecuada pasa por el empleo de técnicas combinadas, que contemplen destrucción de contaminantes principales y recuperación o reciclaje de subproductos de salida. Así por ejemplo en algunos mecanismos de eliminación de tricloroetileno se puede recuperar ácido clorhídrico como subproducto para su posterior aprovechamiento industrial.

A continuación se describen brevemente las técnicas más utilizadas en la recuperación y eliminación de residuos orgánicos volátiles, incluyendo en este último grupo los dispositivos en fase de desarrollo basados en tecnología plasma, como el que es objeto de este trabajo.

1.2.1. Técnicas de recuperación de VOCs

La principal ventaja de los métodos de recuperación es la no-producción de otros compuestos como resultado del tratamiento. Se concentran en retener las moléculas contaminantes, que pueden ser extraídas posteriormente para ser reutilizadas.

En general estas técnicas son más económicas que las de destrucción, aunque requieren mayor mantenimiento pues los materiales empleados en la retención se saturan y agotan, debiendo ser sustituidos periódicamente. Este mantenimiento necesario es precisamente la principal desventaja de las técnicas de recuperación debido a que requiere la detención del sistema de filtrado durante la sustitución de los componentes agotados, con lo que se reduce la eficiencia media del dispositivo. Además estos sistemas suelen estar diseñados para concentraciones de residuo no muy altas, con lo que se reduce su campo de aplicación a un determinado tipo de industrias. Sería deseable, por tanto un mecanismo de tratamiento de residuos más versátil, que fuera eficaz para un amplio margen de concentraciones de contaminante y flujos de gas. Esto aumentaría la aplicabilidad a un gran número de industrias, además de la rentabilidad para las empresas que incorporasen este sistema.

1.2.1.1. Adsorción

En el proceso de adsorción los compuestos orgánicos son retenidos sobre la superficie de un sólido, en el que la adherencia está gobernada principalmente por una atracción electro-química. Los adsorbentes más comúnmente utilizados son: carbón, silicagel y alúmina, siendo el primero el más usado. El carbón activado es preparado a partir de diversos materiales, tales como carbón, madera, cáscaras de nueces, turba y petróleo, y se transforma en *activado* cuando es calentado a temperaturas de 80 a 100 °C, en ausencia de oxígeno. El resultado de este pretratamiento es la creación de millones de poros microscópicos en la superficie del carbón, dando lugar a una gran área superficial que proporciona mayores oportunidades para que tenga lugar el proceso de adsorción.

El carbón activado tiene una fuerte atracción adsortiva sobre moléculas basadas en el carbono (orgánicas), y es excelente para retener firmemente moléculas pesadas, tales como compuestos orgánicos aromáticos (con ciclos bencénicos). Cuando el carbón se satura, puede regenerarse con vapor o aire caliente o por combinación con vacío y aire

caliente, pero no es posible conseguir una desorción completa después de cada regeneración, por lo tanto al cabo de un cierto tiempo se debe reemplazar el carbón del lecho por uno fresco. El tiempo medio de vida útil de un carbón es de cinco años y la eficiencia de este proceso depende de la concentración y composición de VOCs en la corriente de entrada. La ventaja principal de este método se encuentra en su alta eficiencia (del 95%) cuando la concentración en la corriente de entrada es mayor de 1000 ppm.

Como desventaja, es conveniente destacar que en el proceso de desorción se vuelven a desprender los residuos, produciéndose algunos otros contaminantes como consecuencia del calentamiento del material y las reacciones químicas que tienen lugar en su interior, así como agua contaminada en caso de desorción por vapor. Esto hace que la recuperación de sustancias para su posterior comercialización no sea fácil, por lo que el filtrado por carbón activo no es un proceso de recuperación de contaminantes propiamente dicho. Su principal campo de aplicación es como mecanismo de protección humana, en forma de filtros para mascarillas de respiración, o prefiltros de agua potable, pero no parece ser un método eficaz, por sí solo, para la gestión de residuos industriales.

1.2.1.2. Condensación

Es una técnica de separación en la que la corriente gaseosa contaminada se lleva a saturación y algunos de los contaminantes de la mezcla condensan como líquidos, logrando así separarlos del resto. Este cambio de fase de gas a líquido puede llevarse a cabo de dos modos: (a) disminuyendo la temperatura del sistema a presión constante; o bien (b) aumentando la presión del sistema, manteniéndolo a temperatura constante. Ambos métodos se basan en variar las condiciones del sistema para alcanzar el punto de rocío de uno de los componentes de la mezcla y lograr así su condensación.

Estas dos técnicas dan lugar en la práctica a dos tipos de condensadores: refrigerados y no-refrigerados, respectivamente. Los condensadores no-refrigerados se utilizan ampliamente como dispositivos de recuperación de materia prima y/o productos en industrias en las que se llevan a cabo procesos químicos. Frecuentemente son instalados antes de los dispositivos de control, como incineradores o absorbedores. En cambio los condensadores refrigerados son utilizados como dispositivos de control de la contaminación ambiental para el tratamiento de corrientes de emisiones gaseosas, con

concentraciones relativamente altas de compuestos orgánicos volátiles (típicamente superiores a 5.000 ppm, pero nunca por encima de 10.000 ppm, es decir, el 1% en vapor). Algunas de sus aplicaciones más comunes son aquellas que involucran depósitos de combustible, grandes acumulaciones de pinturas, productos de limpieza, etc.

La eficiencia de recuperación de un condensador depende de las características de la corriente de emisión, incluyendo la naturaleza del VOC en cuestión (relación de presión de vapor / temperatura), concentración del compuesto y tipo de refrigerante utilizado. Pueden alcanzarse eficiencias de recuperación superiores al 90% empleando refrigerantes tales como agua fría, soluciones de salmuera, amoníaco o clorofluorocarbonos, dependiendo de la composición del compuesto orgánico volátil y del nivel de concentración de la corriente de emisión.

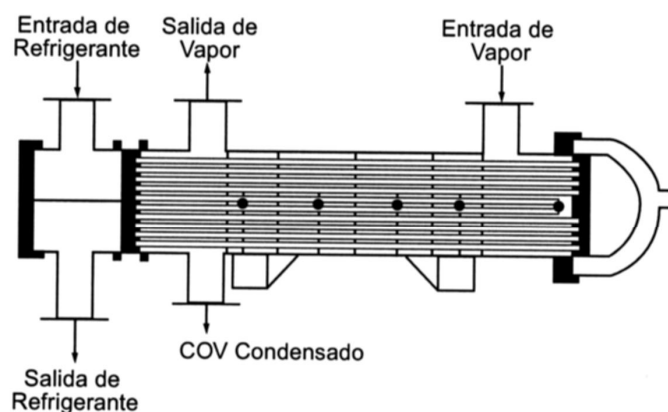


Figura I.1: Esquema de un condensador refrigerado de superficie.

Los condensadores refrigerados más comúnmente utilizados pueden clasificarse en dos grandes grupos: de superficie y de contacto [15]. En los condensadores de superficie, el refrigerante no entra en contacto con la corriente de gas. La mayoría de los condensadores refrigerados de superficie son del tipo *tubo y envoltura* (figura I.1), en los que el refrigerante circula a través de los tubos provocando que el compuesto volátil condense en la superficie exterior de estos, drenando posteriormente hacia un tanque de recolección y almacenamiento.

En contraste con los condensadores de superficie, los condensadores de contacto enfrían la corriente de vapor al rociar ya sea un líquido a temperatura ambiente o un líquido enfriado, directamente en la corriente del gas.

Entre las ventajas de la técnica de condensación cabe mencionar la posibilidad de recuperar el producto, la no-producción de otros residuos sólidos o líquidos, y el requerimiento de un espacio muy reducido para su implementación. Pero como desventajas principales puede destacarse la restricción de un solo contaminante en la corriente gaseosa, si quiere alcanzarse cierta eficacia en el proceso de recuperación, además de necesitar caudales relativamente bajos, limitados en cada caso por las características del dispositivo empleado. También se muestra como factor restrictivo el hecho de que los métodos de condensación no son eficaces para corrientes gaseosas con bajas concentraciones de contaminante, lo que reduce la aplicabilidad de estos métodos al ámbito industrial debido a que las exigencias en flujo de gas, concentración de contaminante y pureza de la mezcla son demasiado restrictivas.

1.2.1.3. Absorción

Este mecanismo de tratamiento de contaminantes se basa en una transferencia de materia de determinados compuestos presentes en una corriente gaseosa a un líquido no volátil. En este caso el proceso es puramente físico, a diferencia de la atracción electroquímica que tiene lugar en el proceso de adsorción. Aunque la absorción es más comúnmente empleada para compuestos inorgánicos, también puede encontrarse como mecanismo de control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, en cuyo caso el solvente empleado debe ser fácilmente regenerado o desechado de una manera aceptable para el medio ambiente (según estableció la *Agencia para la Protección del Medio Ambiente de EEUU* en 1991). Esta técnica es usada ampliamente como un método para la recuperación de materia prima y/o productos en la separación y purificación de corrientes gaseosas que contienen altas concentraciones de VOCs, especialmente de compuestos solubles en agua tales como el metanol, etanol, iso-propanol, butanol, acetona y formaldehído.

Existen muchos tipos de dispositivos de absorción, pero el fundamento principal de todos ellos es hacer pasar el gas contaminado por una serie de conductos cubiertos superficialmente del solvente elegido que retendrá los contaminantes, de modo que

cuando el gas sale del sistema de conductos se encuentra prácticamente limpio del componente que se pretendía retener. Para ello dicho compuesto debe ser soluble en el líquido elegido. La absorción física depende de las características de la corriente del gas y del solvente líquido, tales como la densidad, viscosidad, difusividad y solubilidad en equilibrio. Estas propiedades son dependientes a su vez de la temperatura, viéndose favorecida la absorción de gases por el solvente a temperaturas bajas.

Empleando dispositivos como las torres de aspersión contracorriente, depuradores, o columnas compactas o con placas, pueden lograrse porcentajes de retención superiores al 98%, aunque este valor puede variar considerablemente en función del par solvente-contaminante elegido. En términos de rentabilidad del proceso deben tenerse en cuenta también las técnicas de *desorción* que permiten, bajo condiciones de altas temperaturas y alto vacío, extraer el compuesto orgánico volátil del solvente en forma de vapor que es rápidamente condensado y acumulado en forma líquida.

La principal desventaja de este mecanismo de gestión de residuos radica en el espacio necesario para instalar las torres de absorción, que suelen ser altas y voluminosas. Recientemente se viene investigando en nuevos diseños que reducen el espacio necesario pero a costa de aumentar la complejidad del sistema, requiriendo por tanto un mantenimiento más frecuente y costoso. Esto, unido al hecho de que la recuperación de compuestos orgánicos volátiles líquidos nunca es efectiva al 100% y por tanto queda contaminada gran parte de la estructura del dispositivo de absorción, esta técnica está quedando en desuso en los últimos años.

En las técnicas de recuperación, en general, y en la de absorción en particular, subyace un hecho inadmisibles en la mayoría de las aplicaciones: los mismos dispositivos se contaminan, generando por tanto un problema secundario relacionado con el tratamiento y limpieza de esas superficies y materiales. Ya sean líquidos, materiales porosos o filtros sofisticados, el reciclaje de los compuestos retenidos en su interior nunca es completo y por tanto su vida útil es limitada en el tiempo, lo que implica tener previstas las técnicas y protocolos aplicables en el momento de la sustitución de dichos elementos. En contraste, las técnicas destructivas evitan este problema.

1.2.2. Técnicas de destrucción de VOCs

El objetivo último de estas técnicas es la transformación de las sustancias contaminantes en otras que no lo sean tanto, o al menos que resulten más cómodas de tratar. Al cabo de estos tratamientos no deberá quedar más que un mínimo porcentaje residual del VOC inicial, debiendo evitarse la formación de ciertos subproductos que pudieran ser más perniciosos que los iniciales, sin sacrificar para ello eficiencia en la destrucción.

Es frecuente emplear los procesos de eliminación de compuestos orgánicos volátiles cuando la concentración del gas a purificar no supera las dos o tres mil partes por millón en vapor, debido a que estas “bajas” concentraciones encarecen y dificultan los procesos de recuperación. También suelen emplearse las técnicas de destrucción en casos en que el caudal contaminado sea demasiado grande y formado por una mezcla heterogénea de varios contaminantes, en cuyo caso las técnicas de recuperación se tornan muy costosas y a veces imposibles de aplicar en la práctica.

No obstante la solución más eficiente, y adoptada en la actualidad por la gran mayoría de industrias productoras de compuestos orgánicos volátiles, pasa por una combinación adecuada de técnicas de destrucción o eliminación de residuos y técnicas de recuperación de los subproductos para así rentabilizar aún más el proceso.

1.2.2.1. Incineración térmica

La incineración consiste en la oxidación de materiales combustibles elevando la temperatura del material por encima de su punto de auto-ignición en presencia de oxígeno, manteniéndolo a alta temperatura el tiempo suficiente para completar su combustión a dióxido de carbono y agua. Tanto el tiempo como la temperatura, la turbulencia (para el mezclado) y la disponibilidad de oxígeno, afectan a la velocidad y eficiencia del proceso de combustión. El corazón del incinerador térmico es una llama estabilizada en una tobera, mantenida por una combinación de combustible auxiliar, compuestos gaseosos de desecho, y aire que puede ser añadido cuando sea necesario. Mientras pasa a través de la llama, el gas de desecho es calentado hasta su temperatura de ignición, que es la temperatura a la cual la velocidad de reacción de la combustión excede la velocidad de las pérdidas de calor, elevando de esta manera la temperatura de

los gases a algún valor mayor. Según esto, cualquier mezcla orgánica + aire se encenderá si su temperatura es elevada a un nivel suficientemente alto.

Los dispositivos más eficientes empleados industrialmente se conocen como *incineradores regenerativos* por su capacidad de reutilizar parte del calor disipado, pero en cualquier caso, la eficiencia de destrucción de compuestos orgánicos volátiles depende fuertemente de criterios de diseño como la temperatura de la cámara, el tiempo de residencia, la concentración del compuesto orgánico volátil a la entrada, el tipo de compuesto y el grado de mezclado. Las eficiencias medias típicas de un incinerador térmico regenerativo varían entre el 95 y el 99%, para una temperatura de aproximadamente 870 °C, 0,75 segundos de tiempo de residencia y un mezclado adecuado, aunque para corrientes de VOCs halogenados es recomendable emplear temperaturas de 1100 °C y tiempos de residencia de un segundo, así como el uso de un depurador de gases ácidos en los conductos de salida. El motivo de requerir temperaturas más altas para la eliminación de VOCs es que una combustión incompleta puede producir compuestos más tóxicos que el compuesto halogenado original como por ejemplo fosgeno.

Los incineradores regenerativos pueden ser utilizados para reducir las emisiones provenientes de casi todas las fuentes de compuestos orgánicos volátiles, incluyendo los respiraderos de reactores, respiraderos de destilación, operaciones con solventes, y operaciones realizadas en hornos y secadoras. En general son mecanismos muy empleados a nivel industrial en la eliminación de caudales estables de VOCs, y no excesivamente concentrados, que por otro lado, son la mayoría. Los incineradores, por lo general, se muestran muy sensibles a las fluctuaciones del flujo de gas.

Las emisiones de vapores orgánicos se convierten en dióxido de carbono y agua, mediante un proceso de combustión total. Entre las ventajas de la técnica de incineración regenerativa se pueden mencionar: operación simple de llevar a cabo, eliminación casi completa de los contaminantes y la amplia diversidad de compuestos tratables por esta técnica, debido a las altas temperaturas alcanzables en el proceso. Las desventajas que presenta se centran en lo referente al costo de instalación y mantenimiento, debido a que los incineradores regenerativos suelen tener grandes requerimientos de espacio para situar el reactor y los componentes de control. Por otra parte la necesidad de combustible

se incrementa considerablemente cuando se destruyen compuestos orgánicos volátiles, lo que encarece bastante el proceso. A estas desventajas se une el hecho de que las altas temperaturas alcanzadas en el reactor en conjunción con la mezcla de aire, provocan la producción de NO_x y otros gases dañinos no deseados.

1.2.2.2. Combustión catalítica

La incineración (o combustión) catalítica es esencialmente un proceso de combustión sin llama, en el cual un lecho catalítico inicia la reacción a una temperatura mucho más baja que las empleadas en incineración térmica. Históricamente, la principal razón para el uso de un incinerador catalítico ha sido la reducción del consumo del combustible auxiliar requerido en el caso del proceso térmico. Otra ventaja muy importante al operar a temperaturas bajas es la reducción de la cantidad de NO_x formados en la combustión.

Esta técnica se diferencia claramente de la incineración térmica en el uso de temperaturas mucho más bajas, pero en general no resulta más rentable debido a que la economía de combustible es parcialmente compensada por el incremento en los costos de operación por mantenimiento, pues requiere una limpieza periódica del equipo y reemplazo del catalizador. Los catalizadores experimentan una pérdida gradual de actividad por envejecimiento térmico, suciedad ó por depósito y erosión de sus superficies. Ciertos contaminantes inorgánicos, tales como el fósforo, arsénico, antimonio, plomo y zinc, también causan la desactivación del catalizador, haciéndole perder su eficacia. La incineración catalítica no es recomendada para gases residuales que contengan cantidades significativas de partículas sólidas.

Los catalizadores empleados en la incineración catalítica de VOCs gaseosos son usualmente preparados a base de metales preciosos o sus sales. Estos metales pueden encontrarse en el incinerador retenidos con portadores inertes, tales como alúmina o porcelana; pero también se presentan libres, es decir no fijados a la estructura. Los catalizadores basados en óxidos de metales preciosos son menos frágiles y más costosos que los preparados a base de metales no preciosos, aunque deben utilizarse con concentraciones moderadas de VOCs en el gas contaminado de entrada. Los óxidos de platino-paladio y el dióxido de manganeso son los preferidos por los fabricantes de

incineradores catalíticos industriales, aunque también es común encontrar rodio, níquel, y oro [16].

En incineradores catalíticos, la temperatura del gas de entrada es generalmente elevada en un precalentador de 252 a 327 °C. La mezcla del efluente gaseoso precalentado pasa directamente de esta fase a través de unidades especialmente diseñadas que contienen el catalizador, en cuya superficie ocurre la oxidación a temperaturas entre 377 y 477 °C. El calor de reacción debido a la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles en el lecho catalítico causa un incremento de la temperatura total del gas, que vendrá determinada por la cantidad de VOCs en el gas. La máxima temperatura a la cual el lecho catalítico puede ser expuesto de forma continuada ronda los 650°C. Es precisamente en función de la frecuencia con la cual el lecho catalítico está sujeto a temperaturas extremas, de las prácticas de operación y mantenimiento, de las partículas presentes y de los venenos específicos encontrados, como se estima la vida media de un catalizador particular, que suele estar entre 2 y 10 años.

Su aplicabilidad es prácticamente la misma que para el caso del incinerador térmico pues, como ya se ha comentado, las eficiencias y costos totales son muy parecidos. Es quizá más recomendable en procesos en los que no interese de ningún modo la aparición de óxidos nitrosos, y en todos aquellos en que la temperatura de trabajo no deba ser demasiado elevada. No obstante, con esta técnica, la producción de gases residuales no se reduce nunca todo lo deseado, y es este el principal motivo que hace que el empleo de técnicas de combustión catalítica sea muy reducido.

1.2.2.3. Oxidación fotocatalítica

La oxidación fotocatalítica de hidrocarburos de bajo peso molecular en fase gas es objeto de creciente atención desde los años 70 y 80. El hecho de que el tricloroetileno pudiera ser rápidamente oxidado en aire sobre dióxido de titanio irradiado potenció el interés sobre los procesos de foto-oxidación en fase gaseosa como método potencial para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera.

En los últimos años se ha prestado especial atención a las reacciones que tienen lugar sobre la superficie iluminada de óxidos metálicos semiconductores, como es el

TiO₂. El dióxido de titanio tiene una energía moderada de salto entre la banda de conducción y la de valencia (figura I.2). Bajo la iluminación con fotones de mayores energías que la diferencia entre ambas bandas, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. La fotoactivación se lleva a cabo con fotones del ultravioleta (UV) cercano (300-370 nm). En la superficie del sólido, esto puede conllevar procesos de transferencia de electrones con sustancias adsorbidas de potencial redox adecuado, de forma que el compuesto semiconductor sea capaz de promover reacciones catalíticamente fotoasistidas.

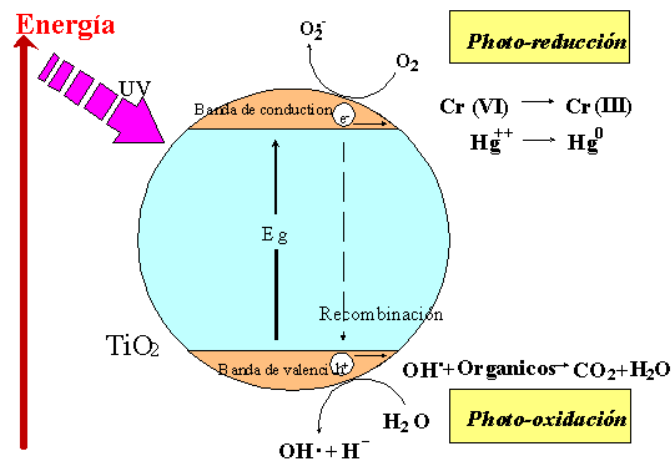


Figura I.2: Proceso de detoxificación solar por vía fotocatalítica. Representación esquemática de una partícula del catalizador.

Al igual que ocurre en los procesos de foto-oxidación que utilizan luz + ozono, o luz + peróxido de hidrógeno, o luz + O₃ + H₂O₂, el interés potencial de las aplicaciones fotocatalíticas surge de la destrucción simultánea de contaminantes. Mientras que la luz sola o un oxidante por sí solo (H₂O₂, O₃) producen únicamente una destrucción parcial del contaminante, la utilización simultánea de luz y oxidante, sobre un semiconductor actuando como catalizador de la reacción, ha demostrado alcanzar completamente la mineralización de carbono orgánico hasta dióxido de carbono. Este hecho supone la ventaja central de los procesos fotocatalíticos para el tratamiento de contaminantes en aire.

En la figura I.3 se muestra un dispositivo tubular impregnado en TiO_2 , que permite trabajar las 24 horas del día utilizando lámparas UV. En este sistema confluyen el reducido tamaño y la alta eficiencia (superior al 99% para compuestos orgánicos volátiles comunes). Consiste en una lámpara central rodeada de la superficie de catalizador, que de forma longitudinal son recorridas por el gas portador de compuestos contaminantes.

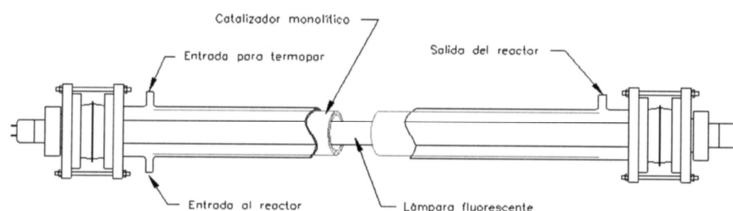


Figura I.3: Reactor experimental tubular diseñado para trabajar con lámparas UV.

Esta tecnología por sí sola, o asociada como tratamiento final a un proceso puramente catalítico, permite la destrucción total de una gran variedad de compuestos, y entre los beneficios que pueden asignársele merecen citarse:

- Los compuestos orgánicos pueden ser destruidos en el mismo lugar donde se producen, eliminándose los problemas asociados a su recogida y transporte para posterior tratamiento.
- El TiO_2 es un producto limpio, fotoestable y barato, sin repercusión negativa sobre el medio ambiente.
- El sistema de tratamiento no se ve afectado negativamente por la humedad.
- La temperatura de trabajo está próxima a la ambiental.
- El consumo energético es bajo, o prácticamente inexistente en el caso de colectores solares.
- Un sistema fotocatalítico no genera óxidos de nitrógeno.

Sin embargo las principales desventajas de esta técnica radican en el hecho de que se encuentra en fase de investigación y aún se siguen encontrando problemas como

el tratamiento de los gases de salida y la dificultad de sustituir la lámpara de UV sin peligro de contaminación. Quizá debido a alguno de estos factores, últimamente se ha apreciado un cierto abandono de esta línea por parte de los grupos que la desarrollaban. Es una técnica muy prometedora pero limitada a bajos flujos (hasta 4 L/min) de gas contaminado, y relativamente bajas concentraciones de residuo (no superiores al 1% en vapor).

I.3. Uso de plasma para eliminación de VOCs

Esencialmente un plasma puede definirse como un gas ionizado casi neutro, formado por partículas tanto cargadas como neutras que exhiben un comportamiento colectivo; o también, como un medio energético en el cual pueden encontrarse átomos neutros, electrones, iones, fotones y moléculas interactuando entre sí. En general, en los plasmas se cumple que la carga negativa total de las partículas es igual en módulo a la carga positiva [17], de modo que, en conjunto, el plasma es un medio que conduce a la perfección la corriente eléctrica pero es prácticamente neutro en promedio [18].

Para generar y mantener el plasma resulta indispensable aplicar la energía necesaria para producir ionizaciones en las moléculas del gas neutro sobre el que se produce la descarga, a este gas suele denominársele *gas plasmógeno* por ser el seleccionado para convertirse en plasma. Con objeto de suministrar la energía suficiente se emplean campos electromagnéticos para la creación de plasmas de laboratorio y también para aplicaciones industriales. Las partículas cargadas de estas descargas (electrones libres e iones) son aceleradas ante la aplicación de dicho campo. No obstante, a alta frecuencia (HF), los iones pueden ser considerados inmóviles, debido a su gran diferencia de masa con los electrones, que sí oscilarán libremente en el gas. La existencia de colisiones entre electrones y partículas pesadas da lugar a un desorden en el movimiento de los electrones (desfase de su oscilación respecto del campo electromagnético) y, es a través de ellas como los electrones toman de forma continua la energía del campo de HF [19]. Las colisiones constituyen, por tanto, el mecanismo por el cual la energía fluye desde el campo electromagnético a los electrones y, desde estos, al gas de partículas pesadas. Estas colisiones son precisamente el mecanismo fundamental de cesión de energía a las moléculas contaminantes que pudieran estar presentes en el

plasma, y por tanto responsables de su fragmentación en radicales reactivos que favorezcan también los procesos de eliminación de residuos.

Los electrones de la descarga están caracterizados por una Función de Distribución de Energía Electrónica (FDEE) resultante de la aleatoriedad parcial del movimiento oscilatorio de los mismos, consecuencia de las colisiones con las partículas pesadas. Los electrones más energéticos de esta distribución (electrones de la cola) tendrán energía suficiente para excitar e ionizar el gas, creando de este modo partículas excitadas y cargadas. Además, los electrones en su conjunto tienen energía suficiente para calentar parcialmente las partículas pesadas del gas a las que transfieren parte de su energía. Toda transferencia de energía desde los electrones libres al resto de los componentes del plasma se realiza mediante colisiones de todo tipo (elásticas, inelásticas de excitación e inelásticas de ionización).

La temperatura del gas, también denominada temperatura de partículas pesadas, puede considerarse, por tanto, el parámetro que rige el intercambio de energía entre partículas neutras, iones, moléculas y radicales presentes en el plasma. La eficacia del plasma en las aplicaciones relacionadas con la destrucción de residuos dependerá en gran medida del valor de este parámetro, ya que la temperatura del gas influye sobre la capacidad de excitación y disociación de compuestos moleculares y sobre la correcta vaporización de las muestras cuando éstas son suministradas por medio de un nebulizador. Se comprobó que también influye en la probabilidad de recombinación de moléculas de los compuestos orgánicos volátiles introducidos en el plasma, y por tanto influirá sobre la eficiencia de la destrucción.

No obstante, estas características se manifiestan de manera diferente en cada tipo de plasma y acoplador de energía. Pueden hacerse dos clasificaciones muy genéricas en función del equilibrio térmico alcanzado en el interior del plasma, por las especies que lo forman. Si la temperatura de todas las especies presentes en el plasma es prácticamente igual, éste se conoce como plasma térmico. Pero si por el contrario la temperatura electrónica es considerablemente mayor que la del resto de partículas, ha de hablarse de plasma no-térmico.

Un plasma térmico es un gas parcialmente ionizado en el cual la energía de los electrones está muy próxima a la de los iones y las moléculas neutras, de tal forma que el

gas se encuentra a una temperatura considerablemente alta, superior a los 10.000 K en la mayoría de los casos. Pero esta temperatura no se consigue mediante combustión sino por mecanismos de difusión, colisiones y radiación. Esta es la gran diferencia entre los plasmas térmicos y los incineradores tradicionales, en los que la energía se obtiene por medio de una combustión para la cual es imprescindible un aporte de alrededor del 150% de aire extra. Los plasmas térmicos resultan, por tanto, más eficaces en la labor de incineración de residuos.

Por otro lado, un plasma no-térmico es un gas parcialmente ionizado en el cual la temperatura cinética de los electrones es considerablemente mayor que la de los iones y las moléculas del gas, de tal forma que el gas puede encontrarse incluso a temperaturas próximas a la ambiente, mientras que los electrones poseen temperaturas cinéticas en torno a los 15.000 K. En estos plasmas no hay equilibrio térmico entre las distintas especies que lo componen. Este hecho es precisamente lo que le confiere especiales características para ser utilizado en la destrucción de compuestos contaminantes, pues la mayor parte de la energía se utiliza en crear especies químicamente activas más que en calentar el gas. Se soluciona así el problema de confinamiento, inherente a la incineración mediante plasmas térmicos, derivado de la alta temperatura del gas que requiere un reactor suficientemente grande y resistente para soportar en su interior las reacciones producidas.

Dos ventajas principales de los plasmas son las que permiten a los plasmas competir con los métodos de eliminación de residuos ya establecidos, los cuales se tornan ineficaces ante el crecimiento de la producción y la rigurosidad de los límites de contaminación impuestos por los gobiernos [20, 21]; en primer lugar, la focalización de la energía, pues prácticamente el 100% de la energía suministrada se emplea en la ionización del gas evitando así efectos colaterales derivados del excesivo calentamiento del recipiente contenedor de la reacción o del dispositivo acoplador de energía. Y en segundo lugar, la formación en el interior del plasma de radicales, que favorecen las reacciones de ruptura de las moléculas contaminantes.

Algunos de los sistemas de plasma más utilizados en la eliminación de VOCs se describen a continuación.

1.3.1. Descargas corona pulsadas

Estos dispositivos se conocen comúnmente por su denominación en inglés, *pulsed corona discharges*. Se basan en la creación de los electrones de alta energía durante la fase de propagación de la descarga [22-26]. Un ejemplo de descarga corona puede verse en la figura I.4.

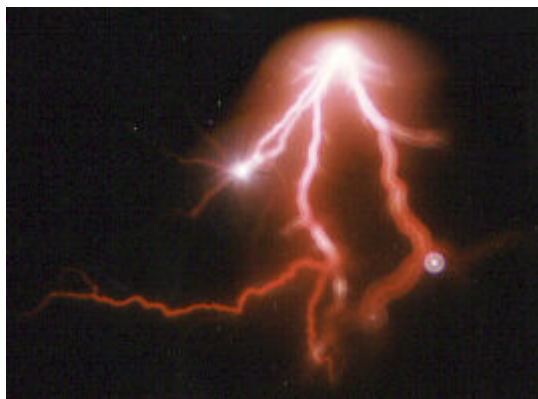


Figura I.4: Descarga corona en agua, realizada en los laboratorios de la Universidad Tecnológica de Eindhoven.

Los electrones liberados disocian las moléculas y crean radicales como O, OH⁻ e indirectamente HO₂, O₃ y otros. Estos radicales son responsables de iniciar reacciones químicas que causan, principalmente, la oxidación de las impurezas presentes en el gas o el agua. Esto hace que sea posible convertir NO y/o SO₂ en ácidos, e hidrocarburos en CO₂ y agua.

1.3.2. Descargas incandescentes

El tipo más simple de *glow discharge* (como se le denomina en inglés) es de corriente continua. En su forma más simple, consta de dos electrodos en una celda a baja presión (0.1-10 torr). La cavidad está llena normalmente de algún gas noble, típicamente neón, pero otros gases también se pueden utilizar. Un potencial eléctrico de varios cientos de voltios se aplica entre los dos electrodos. Una pequeña fracción de la población de átomos dentro de la celda está inicialmente ionizada a través de procesos aleatorios (colisiones). Los iones (que tienen carga positiva) son conducidos hacia el

cátodo por el potencial eléctrico, y los electrones son conducidos hacia el ánodo por el mismo potencial. La población inicial de los iones y electrones choca con otros átomos, ionizándolos también. Mientras existe potencial aplicado, se mantiene una población de iones y electrones.

Parte de la energía cinética de los iones se transfiere al cátodo. Los iones colisionan con los átomos neutros del gas, más numerosos, transfiriéndoles una parte de su energía. Estos átomos golpean también al cátodo. Sea cual sea la especie (iones o átomos) que impacta con el cátodo, las colisiones en el cátodo redistribuyen la energía hasta que una porción del cátodo es expulsado, por lo general en forma de átomos libres. Este proceso se conoce como *sputtering* o pulverización. Una vez libres del cátodo, los átomos se mueven en la mayor parte de la descarga a la deriva debido a la energía que ganaron por la pulverización catódica. Los átomos pueden ser excitados por colisiones. Estas colisiones pueden ser con iones, electrones o átomos de otros que han sido previamente excitados por el mismo método.

Una vez excitados, los átomos pierden su energía rápidamente. De los distintos canales de pérdida de energía posibles, la radiación es el que más importancia toma en este caso. Mediante espectroscopia óptica, la longitud de onda de esos fotones se puede utilizar para determinar la identidad del átomo, y el número de fotones es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra. Algunas colisiones (las de alta energía) provocarán ionización. Dichos iones pueden detectarse mediante espectrometría de masas. Su masa identifica el tipo de átomos y el número de detecciones permite cuantificar la cantidad de este elemento en la muestra.



Figura I.5: *Glow discharge* a presión atmosférica.

La aplicación principal de estas descargas es determinar la composición de los sólidos, líquidos y gases, pero el análisis elemental de sólidos es de lejos el más común.

En este caso, la muestra se utiliza como cátodo. Como se mencionó anteriormente, los iones y átomos del gas chocan con la superficie de la muestra y se desprenden por sputtering. Pero el uso de estos plasmas con fines de eliminación de compuestos orgánicos volátiles ha sido estudiado [27] en aire y a presión atmosférica, logrando bajos porcentajes de eliminación pero presentándose como una buena alternativa por el bajo consumo energético necesario. En la figura I.5 puede verse un instante de la descarga.

1.3.3. Descargas barrera dieléctrica

Los *dielectric barrier discharges* (DBD) son descargas eléctricas entre dos electrodos separados por una barrera aislante dieléctrico. Esta técnica fue originalmente denominada *silent discharge* [28].

El potencial empleado es alta tensión en corriente alterna, con frecuencia en las frecuencias más bajas de radiofrecuencia, pero recientemente incluso a niveles de microondas. Los dispositivos DBD se pueden hacer en muchas configuraciones, por lo general planos (como el que se muestra en la figura I.6), con placas paralelas separadas por un dieléctrico o cilíndricos, con placas coaxiales y un tubo dieléctrico entre ellas. En una configuración coaxial común, el dieléctrico queda situado de la misma forma que los tubos fluorescentes comunes. Está lleno, a presión atmosférica, ya sea con un gas raro o con una mezcla de gases de halogenuros, con las paredes de vidrio actuando como barrera dieléctrica. Debido a que operan a presión atmosférica, los procesos requieren altos niveles de energía para darse. Entre los materiales dieléctricos más comunes figuran el vidrio, el cuarzo, cerámicas y algunos polímeros. La distancia de separación entre los electrodos varía considerablemente, de 0,1 mm en las pantallas de plasma, 1 mm en los generadores de ozono o varios centímetros en los láseres de CO₂.

Durante la operación se forman una multitud de arcos entre los dos electrodos. El plasma se mantiene estable si la fuente de energía continúa proporcionando el grado necesario de ionización, superando el proceso de recombinación que lleva a la extinción de la descarga. Estas recombinaciones son directamente proporcionales a las colisiones entre las moléculas, y a su vez a la presión del gas según lo explicado por la Ley de Paschen.

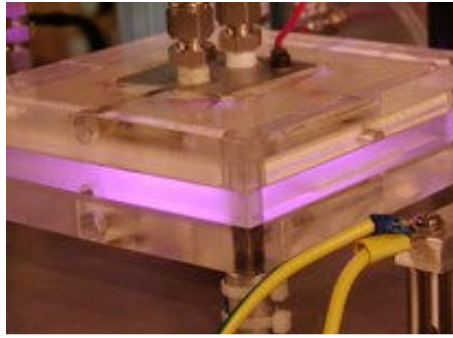


Figura I.6: *Dielectric Barrier Discharge* de placas planas.

Las aplicaciones originales de los DBDs fueron en la producción de ozono. Todavía se utiliza ampliamente en el aire industrial y el tratamiento de aguas [29]. Hubo Intentos a principios del siglo XIX en la producción de ácido nítrico y amoníaco utilizando DBDs [30], así como su uso en la descomposición de diversos compuestos gaseosos, como el NH_3 , H_2S y CO_2 . Otras aplicaciones incluyen la fabricación de semiconductores, el tratamiento de superficie de polímeros, láseres de alta potencia de CO_2 (normalmente utilizados para soldadura y corte de metal), lámparas ultravioleta, el control de la contaminación y los paneles de pantallas de plasma. La temperatura relativamente baja de los DBDs convierte a estos dispositivos en un método atractivo de generación de plasma a presión atmosférica.

El uso de DBDs en el control de compuestos orgánicos volátiles ha sido ampliamente estudiado [31-37] por su escalabilidad y bajo consumo, obteniendo eficiencias competitivas y minimizando la producción de subproductos indeseables como los NO_x . Para una destrucción más efectiva es frecuente el uso de varios dispositivos en serie, de modo que los requerimientos energéticos se multiplican. Su principal ventaja es la baja temperatura del gas, lo que favorece el control de los subproductos, evitando la producción de NO_x .

1.3.4. Antorchas de plasma a presión atmosférica

La principal ventaja de este tipo de aplicadores es que el plasma se produce en espacio abierto y no encapsulado en un tubo de material dieléctrico. Al contrario que los plasmas de onda de superficie, la energía no se propaga en la interfase de dos medios y,

por tanto, las dimensiones son inferiores. En general podemos decir que los plasmas de tipo antorcha son menos sensibles que otros dispositivos [38] a los cambios de impedancia que para un plasma supone la introducción de muestras analíticas, lo que los hace especialmente apropiados para la espectroscopía de emisión atómica de muestras, y para la destrucción de contaminantes.

El uso fundamental de las antorchas de plasma ha sido tradicionalmente el tratamiento de superficies. Plasmas comerciales como el que puede apreciarse en la figura I.7 permiten trabajar a presión atmosférica y en lugares donde no es posible extraer la pieza para ser transportada a otro centro de tratamiento.



Figura I.7: Antorcha de plasma a presión atmosférica.

Su uso como método de eliminación de compuestos orgánicos volátiles es más o menos reciente y en la actualidad existen muchos grupos trabajando en el diseño y optimización de estos sistemas de tratamiento [39, 40].

I.4. Dispositivo empleado en la Tesis

En este trabajo se presenta un sistema de plasma formado por el conjunto: antorcha de inyección axial y reactor acoplado. Es un dispositivo de tamaño reducido que se ha optimizado para destrucción de residuos orgánicos volátiles líquidos y gaseosos, que pretende competir con las técnicas ya establecidas, y con los sistemas basados en plasma en fase de desarrollo. Una fotografía del dispositivo se muestra en la figura I.8.

La Antorcha de Inyección Axial presenta algunas ventajas adicionales, como la posibilidad de hacer medidas espectroscópicas directas sobre el plasma, con lo que se evitan posibles pérdidas por absorción de la intensidad de emisión del plasma que podrían darse en la estructura confinante de la llama. Esta antorcha, debido a su tamaño, es más manejable que otros dispositivos generadores de plasma como son los plasmas acoplados por inducción (Inductively Coupled Plasmas o ICP). Además, no cuenta con las limitaciones en potencia impuestas por un cable de alimentación coaxial o por un encapsulado del plasma en un tubo de cuarzo, lo que posibilita la utilización como gas plasmógeno de gases que necesiten una alta energía de ignición, como el helio. Esto le proporciona una gran capacidad de excitación, permitiendo incluso la detección de halógenos como el flúor, de alto potencial de ionización, y otros no-metales [41].



Figura I.8: Antorcha de Inyección Axial con reactor acoplado.

También se ha encontrado que la TIA permite la creación de plasmas utilizando como gas plasmógeno una gran variedad de gases moleculares, llegando a producir descargas de plasma incluso en aire [42]. Por lo tanto, la TIA parece ser un dispositivo especialmente prometedor en lo que a aplicaciones relativas a gases moleculares se

refiere. De hecho la TIA ya ha sido usada con éxito como fuente de excitación y disociación para el análisis en tiempo real de gases de combustión [43].

La antorcha de inyección axial se alimenta con microondas y aunque se puede encuadrar dentro de los plasmas no térmicos, presenta unas características específicas que le atribuye, juntas en el mismo dispositivo, las ventajas que presentan los plasmas térmicos y los no térmicos por separado. Las temperaturas del gas medidas por nuestro grupo de investigación para estos plasmas pueden alcanzar hasta los 4000 K, temperaturas del orden de las requeridas para la destrucción de los residuos orgánicos halogenados más resistentes a la destrucción y muy superiores a las de los incineradores convencionales y a las de los plasmas clasificados como no térmicos.

Por otra parte, las temperaturas electrónicas medidas son muy elevadas, entre 15.000 y 20.000 K, que favorecen además los procesos colisionales que dan lugar a las especies excitadas y los radicales que forman parte de las reacciones químicas que conducen a la destrucción de los contaminantes en el plasma.

I.5. Referencias

- [1] Indoor Air Quality: Organic Pollutants. EURO Reports and Studies N° 111. World Health Organization, Copenhagen. 1989.
- [2] Real Decreto 117/2003 de 31 de enero, Boletín Oficial del Estado 33 (2003) 5030.
- [3] R. Atkinson, Atmos. Environ. 34 (2000) 2063.
- [4] J. Dewulf, H. Van Langenhove, Trends Anal. Chem. 21 (2002) 637.
- [5] Code of Federal Regulations. Title 40: Protection of Environment. Chapter I: Environmental Protection Agency. Subchapter C: Air Programs. Part 51, Subpart F, Section 51.100.
- [6] A.M. Hough, R.G. Derwent: Atmospheric Environmental 21 (1978) 2015-2033.
- [7] I.S.A. Isaksen: The Changing Atmosphere, New York (1998) 141-170.
- [8] A.M. Tompson: Science 256 (1992) 1157-1165.
- [9] C.S. Atherton, J.E. Penner: Journal Geophysics Research 95 (1990) 14027-14038.
- [10] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr.: Journal Air Waste Management 43 (1993) 1091-1100.
- [11] James Barker: Mass Spectrometry. Analytical Chemistry by open learning.
- [12] P. Hunter, S.T. Oyama. In: Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies. John Wiley & Sons, New York. 2000.
- [13] J.J. Spivey. Ind. Eng. Chem. Res. 77, 9, (1987).
- [14] Moretti, E.C., and Mukhopadhyay, N., Chem. Engng. Prog. 89 (7), 20 (1993).
- [15] W.M. Vatauvuk, y R.B. Neveril: *Chemical Engineering*, (1983) 95-98.
- [16] V.M. Villalba: *Purificación de aire por oxidación catalítica*. Centro cubano de investigación petrolífera (1998).
- [17] V.P. Milántiev, S.V. Temkó: Física del plasma. Moscú (1995).
- [18] R.J. Goldston, P.H. Rutherford: Plasma Physics. IOP (2000).
- [19] M. Moisan y J. Pelletier, Plasma Technology, 4, (1992).
- [20] A. Finkelstein: ODS Disposal Technology Update, UNEP-ODS Disposal Subcommittee (1995).
- [21] K. Uchishima and J.S. Chang: IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation 7 (2000) 602-614.
- [22] Francke K-P, Miessner H, Rudolph R (2000) Plasma Chem Plasma Process 20(3):393-403
- [23] Kirkpatrick MJ, Finney WC, Locke BR (2003) Plasmas Polym 8(3):165-177
- [24] Futamura S, Yamamoto T (1997) IEEE Trans Ind Appl 33(2):447-453
- [25] Futamura S, Einaga H, Zhang A (2001) IEEE Trans Ind Appl 37(4):978-985

- [26] Hsiao MC, Merritt BT, Penetrante BM, Vogtlin GE, Wallman PH (1995) *J Appl Phys* 78:3451–3456
- [27] Vertriest R, Morent R, Dewulf J, Leys C, Van Langenhove H (2003) *Plasma Sources Sci Technol* 12:412
- [28] Kogelschatz, Ulrich, Baldur Eliasson, and Walter Egli. *Pure Applied Chemistry*, Vol. 71, No. 10, pp. 1819-1828, 1999.
- [29] Kraus, Martin, Baldur Eliasson, Ulrich Kogelschatz, and Alexander Wokauna. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3, 294-300.
- [30] Nitrogen Classic Encyclopedia, Based on the 11th Edition of the Encyclopedia Britannica (pub. 1911), 1911encyclopedia.org.
- [31] Evans D, Rosocha LA, Anderson GK, Coogan JJ, Kushner MJ (1993) *J Appl Phys* 74:5378–5386
- [32] Futamura S, Zhang A, Einaga H, Kabashima H (2002) *Catal Today* 72:259–265
- [33] Oda T, Takahashi T, Tada K (1999) *IEEE Trans Ind Appl* 35(2):373–379
- [34] Oda T, Takahashi T, Kohzuma S (2001) *IEEE Trans Ind Appl* 37(4):965–970
- [35] Oda T, Yamaji K, Takahashi T (2004) *IEEE Trans Ind Appl* 40(2):430–436
- [36] Han SB, Oda T, Ono R (2005) *IEEE Trans Ind Appl* 41(5):1343–1349
- [37] Rico VJ, Hueso JL, Cotrino J, Gonzalez-Elipe AR. *Journal of Physical Chemistry A* 114 (11) (2010) 4009-4016.
- [38] E.A.H. Timmermans, I.A.J. Thomas, J. Jonkers, J.A.M. van der Mullen and D.C Schram, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **362(5)**, 440 (1998).
- [39] Leins M, Alberts L, Kaiser M, Walker M, Schulz A, Schumacher U, Stroth U. *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009) S227-S232.
- [40] Leins M, Schulz A, Walker M, Schumacher U, Stroth U. *IEEE Transactions on Plasma Science* 36 (4) (2008) 982-983.
- [41] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola y A. Gamero, *Spectrochimica Acta Part B* 51, 467 (1996).
- [42] E.A.H. Timmermans, I.A.J. Thomas, J. Jonkers, J.A.M. van der Mullen and D.C Schram, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **362(5)**, 440 (1998).
- [43] E.A.H. Timmermans, *Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas, a Spectroscopic Study*. Tesis Doctoral (1999).

DESTRUCCIÓN

DE

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

CON

PLASMA DE HELIO

CAPÍTULO 1

REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY A HIGH PRESSURE MICROWAVE PLASMA TORCH

S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Álvarez

Abstract: A helium microwave plasma torch was studied and optimised as a destruction system of volatile organic compounds. Attention was focused on trichloroethylene as a prototypical volatile organic compound, which is used technologically and which poses known health risks. The dependence of the destruction efficiency on the plasma conditions was obtained for different trichloroethylene concentrations. The results show a destruction and removal efficiency greater than 99.999%.

Acta Physica Slovaca, 54 (2004) 125

1.1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs), such as carbon tetrachloride (CCl_4) or trichloroethylene (C_2HCl_3), are typical emission gases of semiconductor and paint plants. These gases must be removed from the clean rooms, not only to increase the product yield, but also to protect human health. Specifically, trichloroethylene has shown evidence of being a carcinogen in animals and is suspected of being a human carcinogen and teratogenic agent [1].

Various technologies have been investigated for decomposing VOCs: catalytic oxidation and combustion, thermal decomposition, carbon adsorption and condensation. However, these conventional methods seem to be insufficiently efficient in achieving the desired destruction efficiencies [2].

In the past fifteen years, non-thermal plasma technologies have been studied as a promising and an innovative approach to the problem of decomposing these volatile organic compounds [3]. Non-thermal plasmas (or, more correctly, non-equilibrium plasmas) are characterised by the fact that the electrons in the plasma have a higher energy than the ions and atoms or molecules, and this higher energy of the electrons can produce a sufficient number of reactive chemical radicals which cause the destruction of gaseous pollutants.

This work is focused on the study and optimisation of a destruction method for trichloroethylene (TCE). The system used to destroy TCE is an “axial injection torch” or TIA [4], which is a discharge source that produces a very stable high-pressure (atmospheric) plasma flame at 2.45 GHz. This flame is a non-thermal plasma, which is characterized by electrons with kinetic energies much higher than those of the ions or molecules. Some modifications were made to obtain the maximum destruction percentage.

A wide range of concentration of TCE was studied, achieving destructions and removal efficiencies greater than 99.999% by using an applied microwave power from 300 to 1000 W. This range of power is typical also for conventional microwave ovens.

1.2. Experimental set-up

The plasma was produced by an axial injection torch (Torche à Injection Axiale or TIA). This device provides a free expanding microwave plasma that is comparatively stiff to impedance changes -caused by the introduction of samples- than other microwave plasmas [5]. This is an advantageous feature for the destruction of volatile organic compounds. The VOCs to be destroyed were introduced into the plasma by pre-mixing them with the carrier gas, helium, using a gas mixer.

In order to isolate and analyse the gases after the plasma destruction, a reaction chamber was designed and placed after the wave-guide [6]. Gas samples can be extracted from the chamber in order to be analysed by gas chromatography.

The three main parameters and their respective ranges of variation used in this work are: the total flow (helium + TCE vapour) from 0.5 to 2.5 L/min, the TCE concentration in the gas from 100 to 60000 ppm, and the microwave power from 300 and 1000 W.

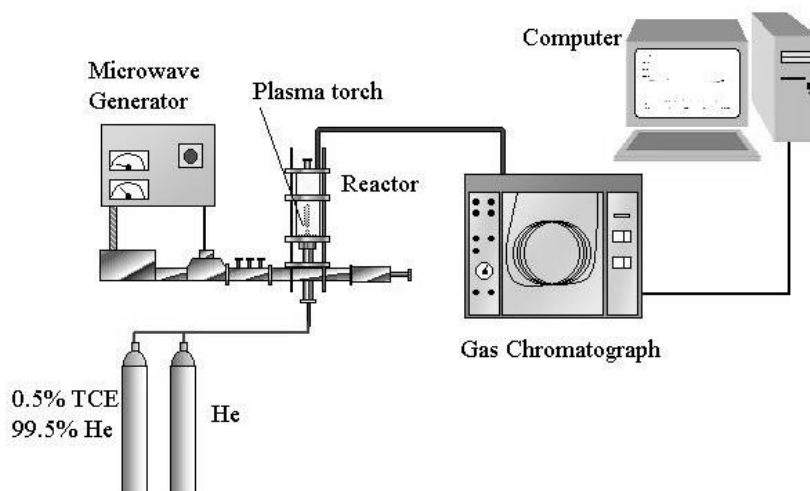


Figure 1.1: Experimental set-up.

The highest concentrations of TCE were obtained by passing a controlled helium flow rate through a bubbler containing the volatile organic compound in order to carry VOC vapour with it. These concentrations were calibrated with the gas chromatograph.

After the plasma treatment, the gas mixture is passed through a CaCO₃ fluidised bed that absorbs the remaining VOCs and their discharge products [7]. Finally, the resulting gas is exhausted into a fume hood.

A schematic diagram of the experimental set-up is presented in Fig. 1.1.

Different diameters of the tip of the torch were used in order to increase the energy efficiency. A higher cross-section results in our ability to destroy a larger quantity of VOC per unit time.

1.3. Trichloroethylene analysis

Quantitative analysis of TCE was performed using an Agilent4890D gas chromatograph equipped with an electron capture detector (ECD) and a flame ionisation detector (FID). A calibration curve was generated in order to characterise the responses of these detectors to the analyte concentration. This calibration curve was carefully chosen to cover the wide range of concentration of the injected samples.

The trichloroethylene mass density was measured before and after entering the plasma in order to compute the corresponding destruction and removal efficiency percentage (%DRE) using its standard definition [8]:

$$\%DRE = \left(\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right) \times 100 \quad (1)$$

where W represents the weight of TCE in the reactor chamber and the *in* and *out* subscripts denote the quantity before and after being processed.

1.4. Results and discussion

The destruction of trichloroethylene depends on the plasma parameters, such as the electron density and the gas temperature. It is also very important to take into account the residence time of the TCE in the plasma, which is computed as a function of the plasma volume. This volume and the plasma parameters depend on the plasma conditions, i.e. the injected microwave power and the gas flow rate.

The destruction percentage was calculated for a wide range of parameters of the TIA, such as gas flow, applied microwave power, and concentration of TCE. Different diameters of the tip of the torch were also compared.

The main gas flow is a fundamental parameter for the operation of the TIA, because it maintains the adequate temperature for the proper operation of the torch. However, the gas flow greatly affects the destruction efficiency, because the residence time of the TCE in the plasma depends on the velocity of the gas as it exits the tip. Thus, it is important to obtain an optimum gas flow, which maintains a stable plasma in the reaction chamber and, at the same time, achieves high destruction percentages.

A fixed quantity of TCE was treated using different flows of He, between 0.5 and 4.0 L/min. We can prove that the efficiency of destruction decreases when the total flow increases. However, in this finding there are two parameters that are playing the same role: when the gas flow increases, the residence time decreases, and the concentration of TCE also decreases (if a fixed mass of TCE is used). Both effects produce a decrease in the %DRE, so it is necessary to study them separately.

1.4.1. Dependence of destruction efficiency on total flow

In order to study the dependence of the %DRE on the total flow, we have to keep the concentration of TCE constant, which implies that the mass of TCE must be increased as the flow of helium increases.

Fig. 1.2 shows the results of a study with 1000 ppm of TCE. The total flow was changed and the %DRE was measured for each value of the flow. Three values of applied microwave power were used in this study. We observe that a higher microwave power achieves an increased destruction efficiencies. However, the effect of the applied microwave power will be discussed later.

It can be seen that there is an optimum gas flow value where the TCE destruction is maximum. At this point, the plasma has its highest efficiency to destroy a particular TCE concentration for a given value of the applied microwave power. The %DRE decreases at higher values of the helium flow. This is due to the decrease of the gas

temperature in the plasma and to the reduction of the plasma volume, which implies a lower residence time of the TCE in the plasma.

On the other hand, the lowest flow rates of helium do not achieve a good destruction percentage, because the TIA does not work properly when the total flow falls below 0.7 L/min.

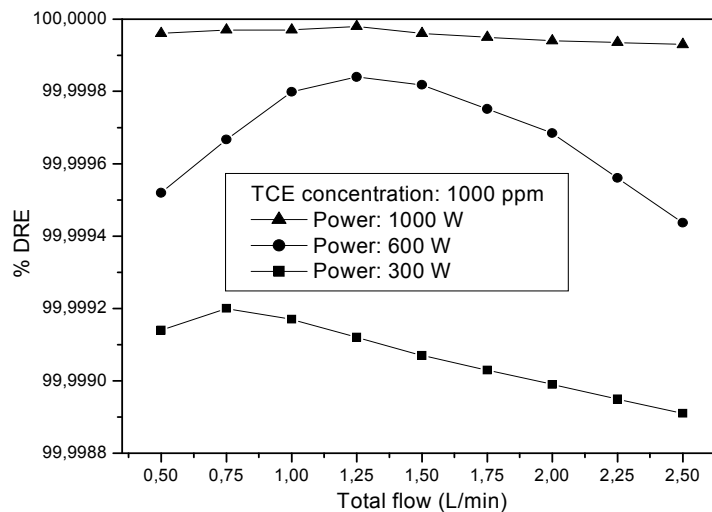


Figure 1.2: Dependence of the %DRE with the gas flow for a fixed concentration of TCE, and three different applied microwave powers.

1.4.2. Dependence of destruction efficiency on TCE concentration

Another important parameter to characterise the destruction capability of this set-up is the concentration of TCE in the gas mixture used to generate the plasma. We have observed that higher destruction percentages were obtained when higher TCE concentrations were used. This result implies that more TCE molecules are decomposed for a given energy and total flow when the TCE concentration increases.

Similar results have already been found by T. Yamamoto [9] and B.M. Penetrante [10] and these observations suggest that secondary decomposition processes of TCE can be induced by fragments of ions and radicals that result from the initial decomposition of trichloroethylene. Thus, if the concentration is higher, this effect increases and the destruction efficiency improves.

Our data also support that theory. Fig. 1.3 shows the efficiency versus the concentration of TCE using a fixed total flow (1.25 L/min) and a constant applied microwave power of 300 W.

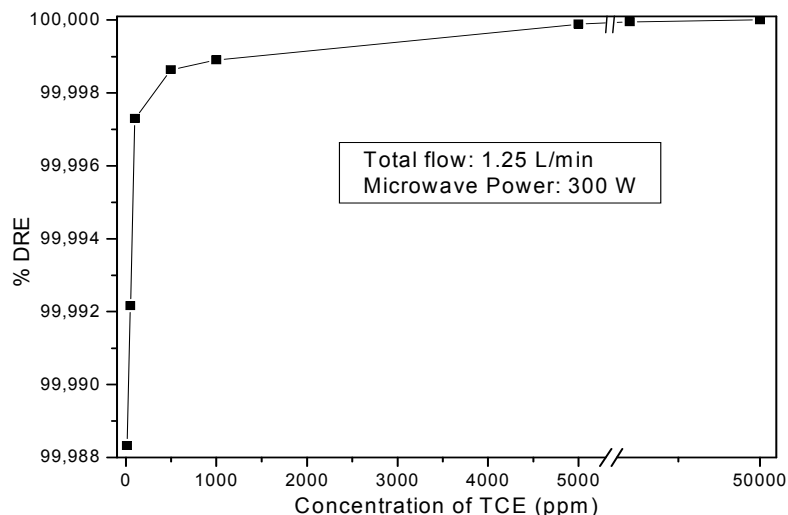


Figure 1.3: Dependence of the %DRE with the TCE concentration in the plasma gas.

Higher concentrations seem to be the best solution, because the energy efficiency is maximum. However, lower concentrations are of importance in some applications such as the removal of air pollutants. In this case, a high destruction percentage can be obtained by increasing the applied microwave power or decreasing the total flow. Thus, it is possible to achieve optimum conditions for the destruction of almost any quantity of TCE.

1.4.3. Dependence of destruction efficiency on applied microwave power

The energy of the plasma electrons increases when the microwave power increases. Thus, the destruction capability improves when higher microwave powers are used, but the energy efficiency decreases.

Fig. 1.4 shows the dependence of the %DRE on the microwave power using a helium flow rate of 1.25 L/min and different applied microwave powers for three separate TCE concentrations. These results clearly show that the %DRE increases with

the microwave power up to 900 W, where the destruction efficiency exceeds 99.999% for the highest concentrations. No significant further improvement of the %DRE was observed at even higher powers.

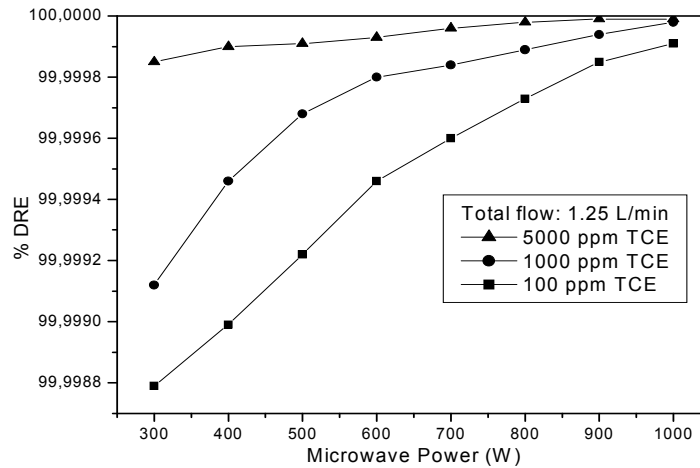


Figure 1.4: Dependence of the %DRE with the applied microwave power for different TCE concentrations.

These results show that 99.99985 % destruction is obtained with 1000 W at a concentration of 100 ppm. The same destruction percentage is obtained with 300 W at 5000 ppm. The conclusion is that we can use lower microwave power to destroy the same percentage of TCE, if higher concentrations are introduced.

A study of destruction efficiency versus both the total flow and the applied microwave power was done in order to obtain a global view of the results. The %DRE was studied for a wide range of values of the total flow, the applied power and for several fixed concentrations of TCE in order to obtain the graph. A different graph was obtained for each concentration, as the value of the TCE concentration is constant for all the points of the each graph.

Figs. 1.5 and 1.6 show a complete study for 1000 ppm of TCE. Fig. 1.5 represents the results in a 3D graph and Fig. 1.6 illustrates a transversal view of this graph. We can observe the dependence of the efficiency on the total flow and the influence of the power on this dependence.

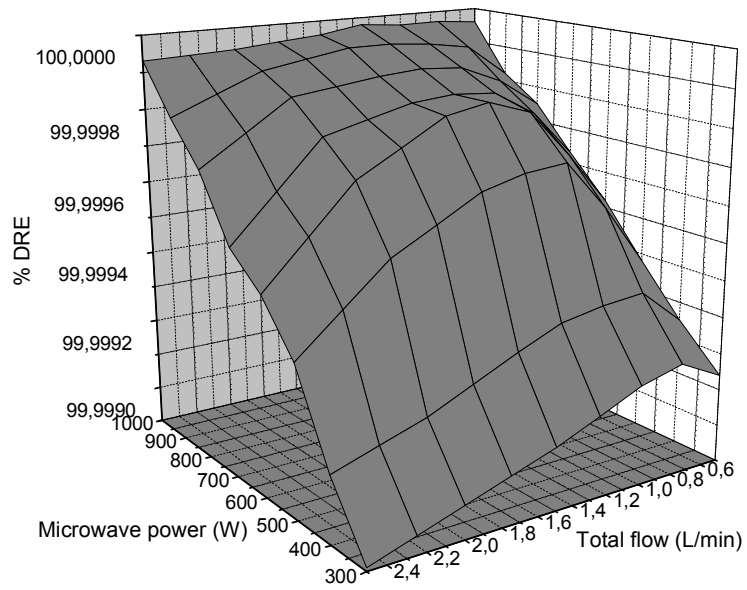


Figure 1.5: 3D graph of MW power and total flow versus %DRE.

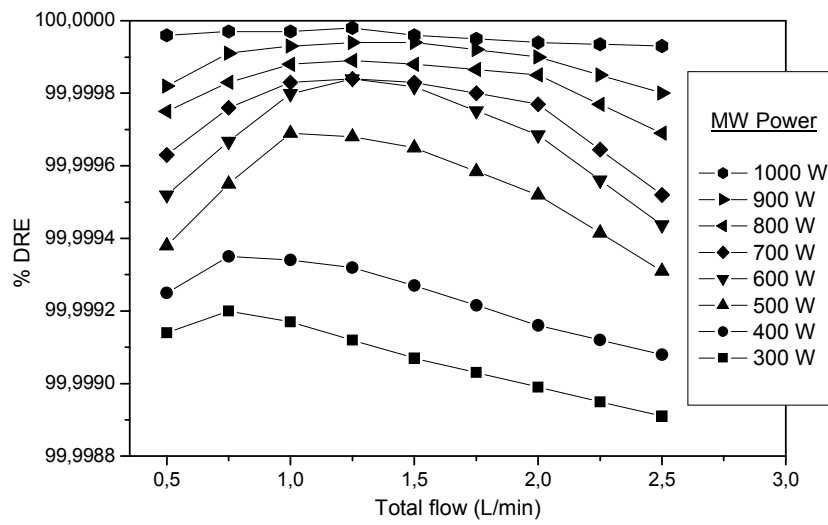


Figure 1.6: Flow versus %DRE for different applied powers.

1.4.4. *Effect of the cross section of the tip of the plasma torch on the destruction efficiency*

There are circumstances under which poor energy efficiencies were obtained as can be seen from the previous figures. With the present set-up it is possible to improve the energy efficiency by changing the tip of the torch where the plasma is ejected.

This is not surprising, as the destruction efficiency depends on the plasma volume and the residence time and these parameters depend directly on the velocity of the gas as it exits the tip. Thus, if we use a higher cross-section in the tip, we can achieve destruction of a larger quantity of TCE with the same destruction percentage, because a higher flow is necessary to maintain the same velocity of gas in the tip, if we maintain a fixed concentration of TCE in the gas.

Fig. 1.7 compares the results of experiments using 1000 ppm of TCE with four different internal diameters of the tip. The dash-dot lines link points with the same velocity of gas in the tip, and we observe that these points have the same destruction and removal efficiency. This demonstrates that the %DRE depends strongly on the velocity of the gas at the exit of the tip.

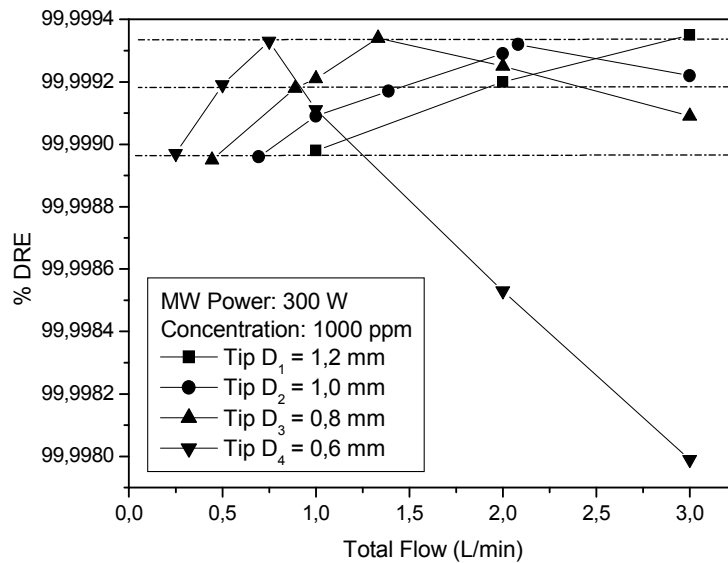


Figure 1.7: Comparison of the destruction capabilities of four different tips of the torch.

Energy efficiencies of more than 500 g/kWh were achieved in our apparatus with destruction and removal efficiencies up to 99.999%.

Hence, it is important to state that the results presented previously in figs. 1.2-1.6 were obtained on a laboratory scale with a tip that had the smallest diameter. However, in an industrial processing facility, it would be more appropriate to use bigger cross-sections.

1.5. Conclusions

This paper reports the effects of microwave power, gas flow rate, and TCE concentration on the decomposition efficiency of TCE by a microwave torch. The following observations are noteworthy:

- The TIA seems to be a promising device for VOC destruction yielding high percentage destruction efficiencies at comparatively low power expenditure.

- The TCE decomposition increases with microwave power.

- At fixed TCE concentrations and applied microwave powers, the decomposition efficiency decreases as the gas flow increases.

- The decomposition efficiency was slightly higher with higher TCE concentrations, which implies that more TCE molecules are decomposed for a given amount of energy when the TCE concentration is higher. This suggests that secondary decomposition processes of TCE can be induced by fragment ions and radicals resulting from the initial decomposition of TCE [9, 10].

- Energy efficiencies up to 500 g/kWh can be achieved using tips of the torch with higher cross-sections of the tip of the torch. The destruction efficiency depends on the velocity of the gas in the exit of the tip so that a larger quantity of TCE can be destroyed per minute when tips with higher cross-sections are used.

- The performance of the TIA can be optimised for a wide range of TCE concentrations.

1.6. References

- [1] Halogenated solvent cleaners. Emission control technologies and cost analysis, Radiant Corporation, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ (1990).
- [2] M. Lee: *Chemistry in Britain*. **32** (1996) 9.
- [3] T. Oda, T. Takahashi, K. Tada: *IEEE Transactions On Industry Applications* **35** (1999) 373-379.
- [4] M.Moisan, G.Sauvè, Z.Zakrzewski, J.Hubert: *Plasma Sources Science And Technology* **35** (1994) 584-592.
- [5] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola and A. Gamero: *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996) 467-479.
- [6] A. Rodero, M.C. Quintero, S. Rubio, C. Lao, A. Gamero: Spanish Patent n°: P200201328
- [7] J. Chang, T. Myint, A. Chakrabarti and A. Miziolek: *Japanese Journal Of Applied Physics*, **36** (1997) 5018-5024.
- [8] C.R. Brunner: *Hazardous air emission from incinerators*. Chapman and Hall, New York (1985).
- [9] T. Yamamoto and S. Futamura: *Combustion Science and Technology*, **133** (1998) 117.
- [10] B.M. Penetrante, et al.: *Plasma Sources Science And Technology* **6** (1997) 251-259

Acknowledgements: This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Technology within the framework of Project PPQ 2001-2537.

CAPÍTULO 2

APPLICATION OF A MICROWAVE HELIUM PLASMA TORCH OPERATING AT ATMOSPHERIC PRESSURE TO DESTROY TRICHLOROETHYLENE

S.J. Rubio, A. Rodero and M.C. Quintero

Received: 9 April 2008 / Accepted: 30 May 2008 / Published online: 24 June 2008

© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract: We examined the influence of the gas flow-rate, microwave power and trichloroethylene concentration on the destruction of trichloroethylene with a system based on a microwave helium plasma operating at atmospheric pressure. Based on the experimental results obtained, the proposed system allows input concentrations of C_2HCl_3 in the ppmv range to be reduced to output concentrations in the ppbv range (i.e. virtually quantitative destruction) by using a microwave plasma power below 1000 W. High helium flow-rates and C_2HCl_3 concentrations allow energy efficiency values above 600 g/kW·h to be obtained. Analyses of the output gases by gas chromatography and species present in the plasma by optical emission spectroscopy confirmed the negligible presence of halogen compounds resulting from the destruction of C_2HCl_3 , and that of CCl_4 and C_2Cl_4 as the sole chlorine species exceeding levels of 30 ppbv. Gaseous by-products consisted mainly of CO_2 , NO and N_2O in addition to Cl_2 traces.

Plasma Chemistry and Plasma Processing, 28-4 (2008) 415

2.1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) such as trichloroethylene (C_2HCl_3) and carbon tetrachloride (CCl_4) are widely used as industrial solvents on account of their high evaporation rate, low inflammability, reactivity, and also of their ability to dissolve in a rapid, efficient manner, a wide range of organic substances; hence their utility in degreasing, metal and dry cleaning processes [1]. The toxicity of VOCs has promoted the development of a variety of methods for their destruction including thermal decomposition [2,3], catalytic oxidation [4], biofiltration, adsorption onto carbon filters, UV oxidation [5], condensation and, more recently, procedures using thermal plasmas [6-9].

Non-equilibrium plasmas constitute an effective alternative to the previous classical methods and afford the production of highly reactive species. Electrons in the plasma are accelerated by effect of an applied electric field and transfer their energy via elastic and inelastic collisions with neutral molecules. This mechanism allows input energy to be used largely in the production of radicals and excited atomic and molecular species, which facilitates the decomposition of contaminant molecules present in the medium.

In addition to their high residue destruction ability, non-equilibrium plasmas provide valuable advantages that make them highly competitive when compared with other decomposition techniques including low installation and maintenance costs, and the need for no high power levels in order to obtain high residue removal efficiency.

The device used in this work is based on the Axial Injection Torch (AIT) developed by Moisan *et al.* in 1994 [10]. The plasma produced provides an effective energy medium for the removal of residues which is highly stable to impedance changes resulting from the introduction of molecular gases, organic compounds or both. In addition, the atmospheric-pressure plasma obtained never reaches thermodynamic equilibrium between neutral species, ions and electrons.

The present work assesses the efficiency of this plasma torch to destroy trichloroethylene using a helium plasma at atmospheric pressure. This system had previously proved effective in destroying carbon tetrachloride by use of an argon plasma

at atmospheric pressure [11, 12], achieving rates higher than 99% destruction. Although not alone, in the literature are some efficiently works [13-15] in the destruction of VOCs by microwave plasma.

As the helium plasma has the highest electron temperature (~ 14000 K), the gas temperature (~ 2800 K) and electron density ($\sim 0.8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$) [16], this plasma would appear to be a candidate to improve the results obtained with argon, despite the fact that the cost is higher. This study attempts to verify the destructive capacity of helium plasma.

Initially the influence on the C_2HCl_3 output concentration of the different variables affecting plasma development (*viz.* microwave power, gas flow-rate and C_2HCl_3 concentration) was examined. Then, the output by-products by gas chromatography and GC/MS, also that of the species present in the plasma by optical emission spectroscopy were analysed.

2.2. Experimental section

The experimental set-up used to remove residual trichloroethylene and analyze the resulting by-products consisted of three different parts, namely:

- A destruction zone comprising a microwave torch operating at atmospheric pressure that was coupled to a reactor in order to control the discharge atmosphere and output gases.
- A system for inserting liquid and gaseous samples which allowed for the concentration of residue introduced in the plasma to be controlled.
- A body of appropriate detectors and analysis systems facilitating the accurate measurement of the resulting by-products and the species in the plasma.

The complete VOC decomposing system is depicted in Fig. 2.1 and its components are listed in Table 2.1.

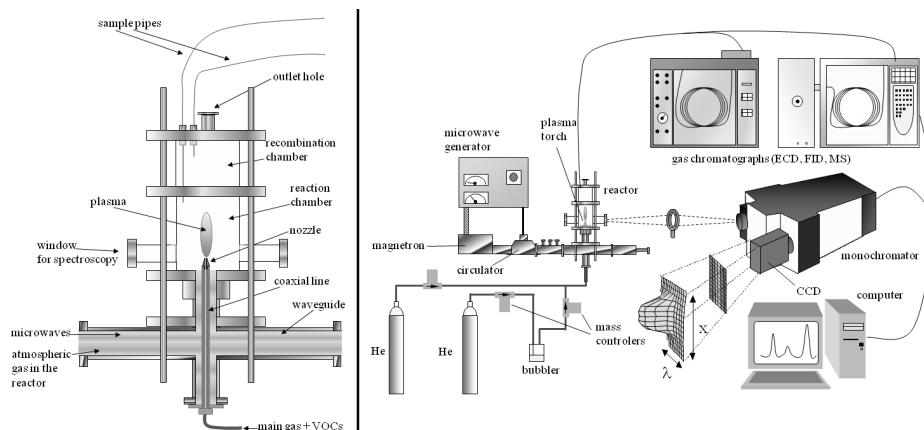


Figure 2.1: Schematic diagram of the reactor and the proposed VOC destruction system.

COMPONENT	DESCRIPTION
Microwave generator	MW-GIRE3328-3K0-006 (MUEGGE) at 2.45 GHz
Microwave launcher	TIA (Montreal University)
Reactor	Spanish patent [14]
C ₂ HCl ₃ source	Panreac (99%)
Gas chromatograph	AGILENT 4890D Column: HP-5, 15 m, 0.53 mm i.d., 1.5 μm film thickness Injection method: 6-way valve Detectors: FID and ECD
GC/MS	THERMO FINNIGAN TRACE DSQ Column: DB-1, 60 m, 0.32 mm i.d., 5 μm film thickness Injection method: 6-way valve Detector: Quadrupole Mass Spectrometer
Monochromator	THR-1000 (Jovin-Yvon) Grating: 1200 grooves mm ⁻¹ Computer-controlled Spectralink system
Flow controller	Mass flow controllers: FC280 Control system: Dynamass (Tylan General)

Table 2.1: Instrumental components of the proposed C₂HCl₃ destruction system.

2.2.1. Microwave generator and coupled reactor

The microwave power (2.45 GHz) produced by the magnetron was propagated by a WR340 rectangular waveguide (TE₀₁ mode) and was coupled in a coaxial line of copper (fig 2.1). The reflected power was adjusted and minimized (lower than 5% of the incident power) by sliding short circuits. The parameter used in this study to characterize the efficiency of the device is the difference between the microwave incident power and reflected power (measured and dissipated by a circulator) and termed *applied microwave power* in this manuscript.

The end of the coaxial line (nozzle) is located at the centre of the reaction section, through which the working gas, containing the contaminants, flowed. The gas to maintain a specific atmosphere inside the reactor is introduced by the waveguide, see detail in figure 2.1.

The expansion zone of the plasma was coupled to a reactor developed in previous research [17]. The tip of the torch (nozzle) was extended into the reaction chamber of the plasma reactor, which constituted the lower section, and was fitted with two windows in order to facilitate spectroscopic analyses. The recombination chamber, which constituted the upper section, had a central hole for releasing output gases and two additional holes for gas sampling from the reactor. In this area the waste gases are cooled and the ionized elements are recombined to form new molecules, and from this area representative samples of the output gases can be taken.

The use of a reactor coupled to the plasma system has the advantage that it ensures isolation of the contaminants inserted, increases plasma stability and results in more effective microwave energy coupling. In addition, the reactor allows control of the production of reaction intermediates.

2.2.2. Sample insertion

99.99% pure liquid trichloroethylene was used as the halogenated VOC to be destroyed. The contaminant was introduced to the working gas, in vapour form, by the bubbling of helium through the liquid contaminant [18]. In this way, the gas left the bubbler saturated with C₂HCl₃; this allowed high output concentrations of contaminant

to be obtained provided an appropriate temperature and C_2HCl_3 vapor pressure were used.

2.2.3. Analytical techniques

The changes in gaseous by-products were monitored together with some species present in the plasma by using an Agilent GC4890D gas chromatograph equipped with an electron capture detector (ECD) or a flame ionization detector (FID). Compounds were separated on an HP-5 capillary column (15 m, 0.53 mm i.d., 1.5 μ m film thickness) packed with a stationary phase containing 5% phenyl-methylpolysiloxane.

Mass spectrometric (MS) analyses were performed on a Thermo Finnigan TraceGC gas chromatograph furnished with a split-splitless injector and a DB-1 fused silica capillary column (60 m, 0.32 mm i.d., 5 μ m film thickness). The chromatograph was coupled to a Thermo Finnigan TraceDSQ mass spectrometer equipped with a 70 eV electron impact (EI) ionization source and a quadrupole mass filter. This analysis system can be used in the whole spectrum (SCAN) or selected ion monitoring (SIM) mode.

Gas samples were injected into the previous gas chromatographs via two VALCO 6-way valves furnished with a 250 μ L loop which was filled with gas from the reactor and inserted into a chromatographic column via the split-splitless injector. Gas samples were collected at various points inside the reactor and transferred to the input loops of the chromatographs at a constant flow-rate of 25 mL/min by means of an SKC suction pump. This injection method resulted in substantially reduced systematic errors arising from liquid injections, and hence in increased reproducibility.

Spectroscopic analyses of the species present in the plasma during the destruction of C_2HCl_3 allowed the resulting by-products to be detected and new pathways for the loss of chlorine and carbon by reaction with copper in the coupler tip to be identified. The monochromator used was Jobin-Yvon THR1000 which possessed a diffraction grating of 1200 grooves per millimeter; its output was fitted to a LAVISION iCCD Flamestar2 intensified camera.

2.3. Results

2.3.1. Destruction of trichloroethylene

The trichloroethylene destruction process was studied in a helium plasma under variable conditions as regards applied microwave power, gas flow-rate, inner diameter of the coupler tip and C_2HCl_3 concentration.

2.3.1.1. Influence of the applied microwave power

The principal mechanism for the decomposition of residual molecules in non-equilibrium plasmas is via electron collisions. The efficiency of which increases when the amount of energy released to free electrons in the plasma increases. As a result, the electronic density and temperature of the plasma have a direct impact on the efficiency with which contaminants can be destroyed since the microwave energy supplied to the torch via the waveguide is used to reach optimum efficiency [19, 20]; therefore, increasing the applied power increases the electron density and temperature of the plasma, and the efficiency with which the compounds introduced in the main gas flow are destroyed.

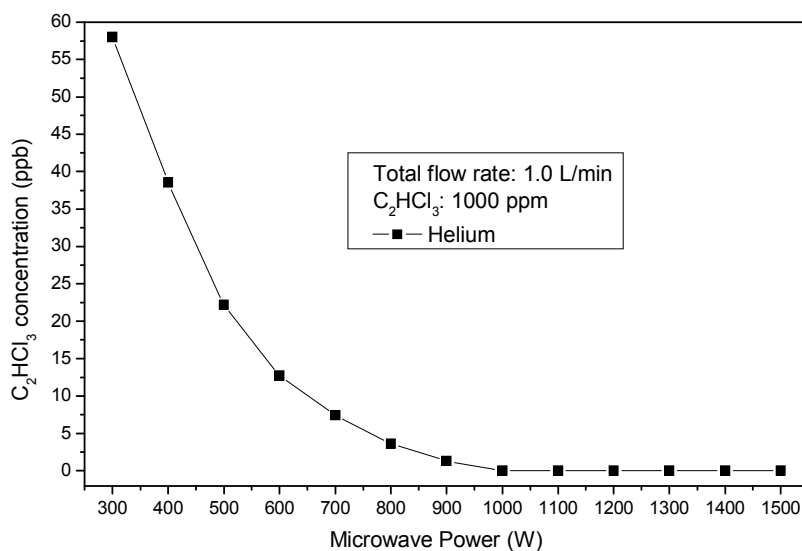


Figure 2.2: Variation of the C_2HCl_3 concentration in the helium plasma as a function of the applied microwave power.

Figure 2.2 shows the variation of the trichloroethylene concentration at the reactor outlet with the applied microwave power at a 1000 ppmv concentration of C_2HCl_3 and a constant flow-rate of 1.0 L/min. When the power values raise from 300 to 800 W, the output concentration decreases, and the destruction efficiency of C_2HCl_3 increases. However, power levels above 900 W result in no substantial improvement in efficiency as virtually all C_2HCl_3 has been destroyed and the contaminant is present at trace concentrations in the pptv range.

2.3.1.2. Influence of the gas flow-rate

The influence on the destruction of C_2HCl_3 was examined by means of changes in the flow-rate of the inert gas (He) and vaporized residue mixture at a constant concentration of the latter. Figure 2.3 shows the variation of the output concentration of C_2HCl_3 during the destruction of 1000 ppmv of the contaminant in a helium plasma as a function of the total flow-rate of the gas mixture at an applied microwave power of 600 W and a variable diameter of the coupler tip.

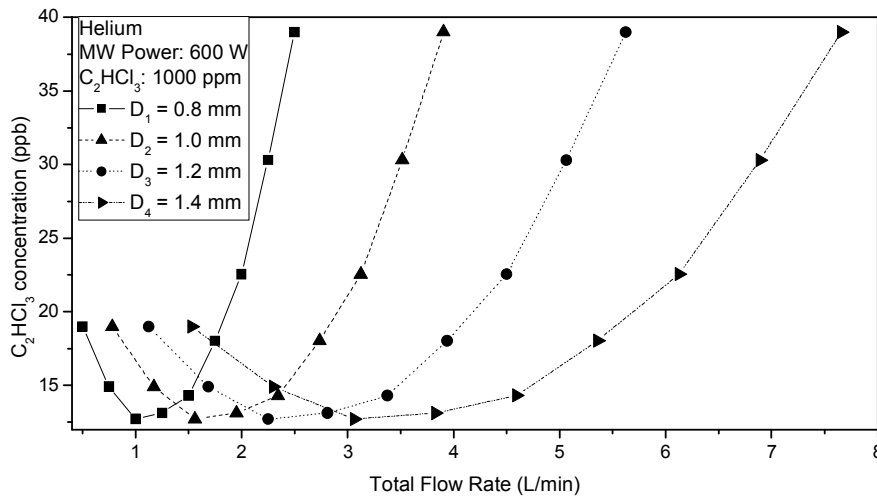


Figure 2.3: Variation of the C_2HCl_3 concentration at the gas outlet as a function of the total flow-rate (helium plus C_2HCl_3) at different inner diameters (D) of the coupler tip.

As can be seen, a flow-rate range exists where the destruction efficiency is maximal that changes with the outlet diameter. Such a range increases in breadth with increasing diameter; thus, it is approximately 0.5 L/min for 0.8 mm and 2 L/min for 1.4

mm. The curves are similar in shape for any tip diameter, but the range of optimum values differs; flow-rates, below this range, result in less efficient destruction by effect of overheating of the coupler tip—the flow also serves to cool the tip—, which results in poorer coupling of microwave energy to the plasma, observed by increasing the reflected power. In contrast, flow-rates above the optimum range lead to an increased output concentrations of C_2HCl_3 caused by a decreased residence time in the plasma and result in a poorer destruction efficiency.

These results suggest that the variable actually affecting the destructive efficiency of the plasma is the linear velocity of the gas rather than its flow-rate. This can be confirmed by plotting (figure 2.4) the output C_2HCl_3 concentrations of Fig. 2.3 as a function of the gas velocity at different inner diameters of the coupler tip. As can be seen, figures 2.4 and 2.3 are almost identical as the studied velocity range was the same, so the above-described behavior is consistent with the effect of the velocity of the output gas.

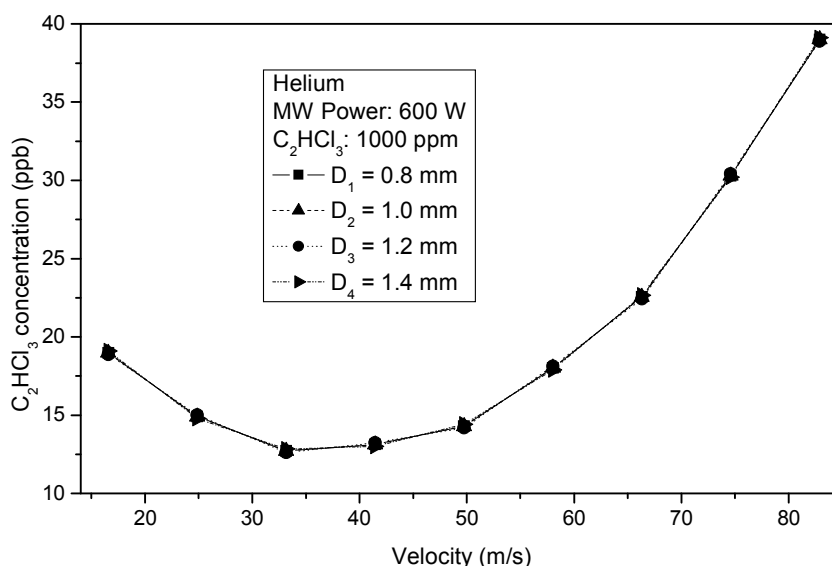


Figure 2.4: Variation of the C_2HCl_3 concentration at the gas outlet as a function of the velocity of the gas at different inner diameters (D) of the coupler tip.

The fact that the destructive efficiency of the plasma depends on the output velocity of the gas allows for the selection of a desired flow-rate, in terms of the specific

technical requirements and energy efficiency for each particular application, while ensuring maximal destruction providing that the gas velocity falls within the optimum range. The optimum gas velocity was found to be *ca.* 35 m/s and the value to shift slightly as the microwave power was increased.

2.3.1.3. Energy efficiency

The energy efficiency of the proposed process, μ , can be defined as the amount of contaminant destroyed per unit energy used; as such, it provides an estimate of its industrial and economic efficiency. This parameter, which is usually expressed in g/kW·h, can be calculated from

$$\mu = (W_{in} - W_{out})/P$$

where W_{in} and W_{out} are the input and output mass, respectively, of C_2HCl_3 per unit time, and P is the average power supplied by the electric net during the destruction process. The input and output mass are calculated in terms of the flow-rate of gas and the measured residual concentration.

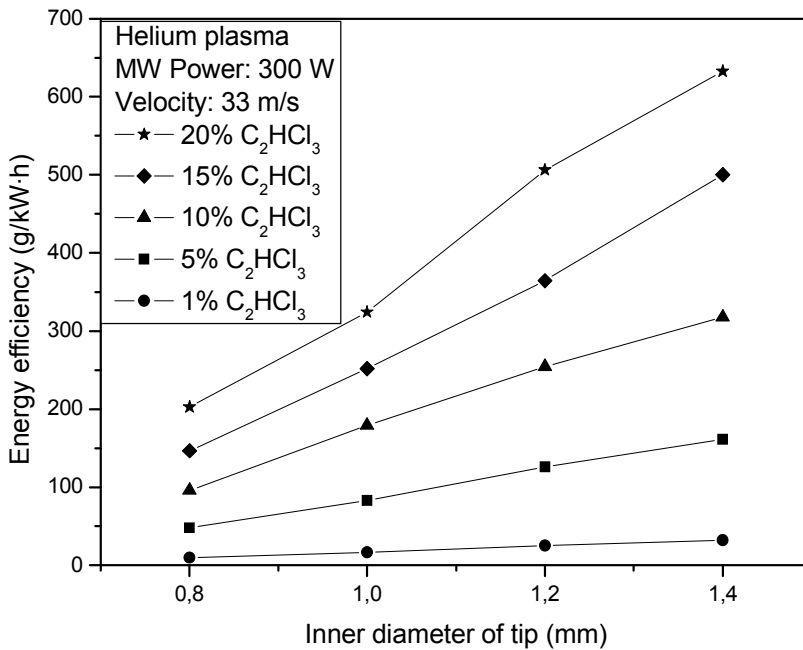


Figure 2.5: Variation of the energy efficiency with the inner diameter of the coupler tip.

In obtaining high energy efficiency with the trichloroethylene destruction method, used in this work, entails removing a large amount of contaminant per unit time by using as little energy as possible. Such efficiency can be increased simply by increasing the flow-rate of input gas and the inner diameter of the nozzle, while keeping the velocity within the optimum range.

Figure 2.5 shows the energy efficiency of the helium plasma as a function of the inner diameter of the coupler tip at five different C_2HCl_3 concentrations. As can be seen, the larger the inner diameter of the tip, the higher the energy efficiency at a constant output velocity of gas. This testifies to the high flexibility of the system, which allows the energy efficiency to be increased by altering the dimensions of the coupler tip, simply replacing with a new one.

The data shown in figure 2.5 maintain a constant velocity of the gas at its optimum value, which for an internal diameter of 1.4 mm corresponds to approximately 3 L/min, but greater energy efficiency can be achieved by increasing the gas flow, though this causes a reduction in the destruction efficiency.

2.3.1.4. Influence of the contaminant concentration

Figure 2.6a shows the variation of the output concentration of C_2HCl_3 as a function of that introduced in the helium plasma at six different applied microwave power values from 100 to 1000 W. For values of power less than 300 W it is not possible to use a high concentrations of C_2HCl_3 in the inlet gas because the plasma is unstable. As can be seen, below 300 W the output concentration increases with an increased input concentration; no such effect is observed above 300 W because the output concentration is already very low.

In any case, the increase in concentration at the reactor outlet is not an accurate measure of the destructive ability of the plasma since this is receiving an increased amount of product per unit time. It is therefore preferable to use an alternative parameter: the destruction and removal efficiency, %DRE [21].

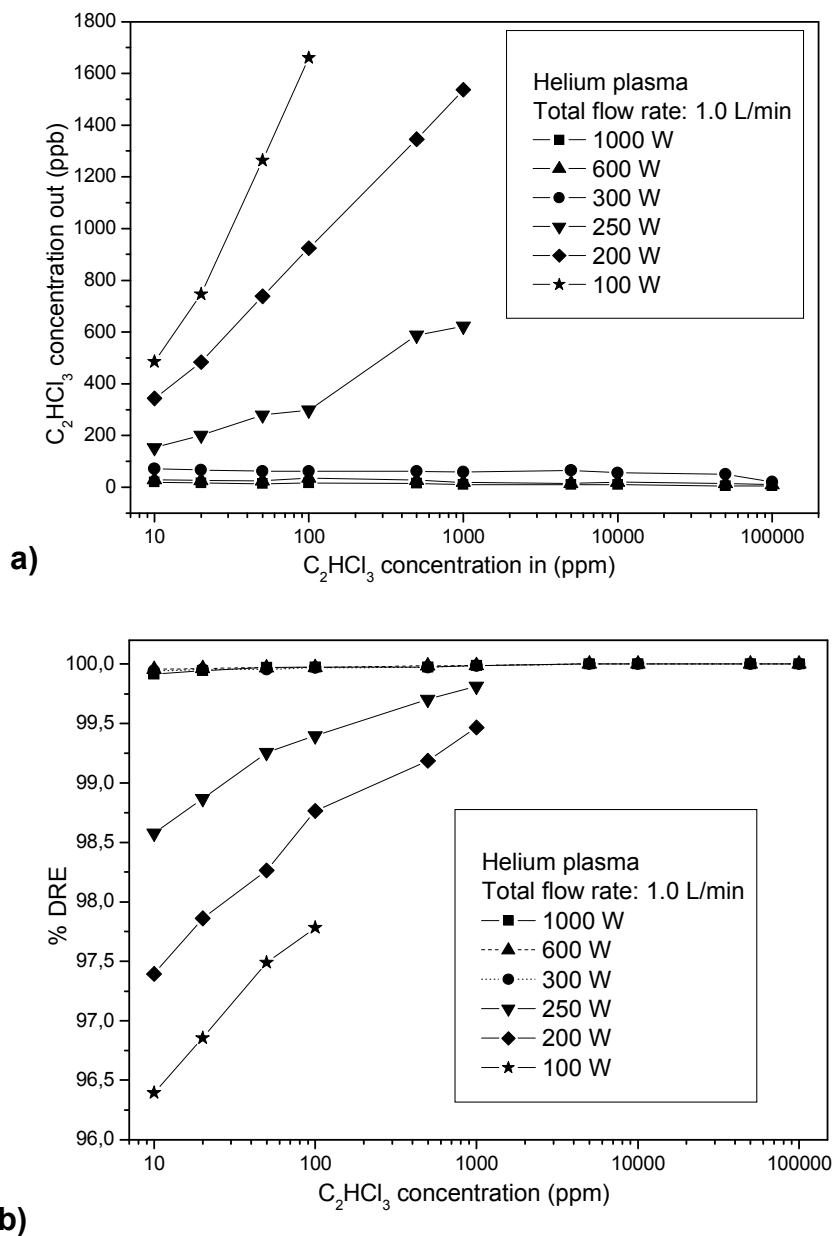


Figure 2.6: a) Variation of the C_2HCl_3 concentration at the reactor outlet as a function of that introduced in the plasma at different applied microwave power levels. The total flow-rate included those of helium and C_2HCl_3 vapor. b) Variation of %DRE with the C_2HCl_3 concentration introduced in the helium plasma at different applied microwave power levels.

Figure 2.6b shows the variation of %DRE with the initial concentration of C_2HCl_3 introduced into the working gas. The results were obtained by using a helium plasma, six different microwave power values from 100 to 1000 W and a constant flow-rate of gas of 1.0 L/min. As can be seen, the proportion of residue destroyed increases with increase in its input concentration; also, the destruction efficiency increases with increase in the amount of C_2HCl_3 inserted into the plasma. This phenomenon was previously observed by Yamamoto *et al.* [22] and can be ascribed to a secondary process by which the contaminant is destroyed via collisions of chlorine radicals resulting from the prior fragmentation of C_2HCl_3 molecules with still intact contaminant molecules [23]. As can be seen from Fig. 2.6b, this effect occurred at all microwave power levels; also, increasing the power resulted in more efficient destruction throughout the concentration range studied. At higher concentrations, however, the destruction efficiency was nearly 100%.

The previous results are consistent with the assumption of Yamamoto *et al.* [22]. In order to check for chlorine radicals. The spectroscopic measurements were taken that allowed the presence of atomic chlorine during the destruction process to be confirmed (see Fig. 2.7). Figure 2.7 shows the emission lines 821.2 and 822.2 nm corresponding to the transition $4P-4D^0$ as an example of the atomic lines of this metal found in the spectroscopic measures.

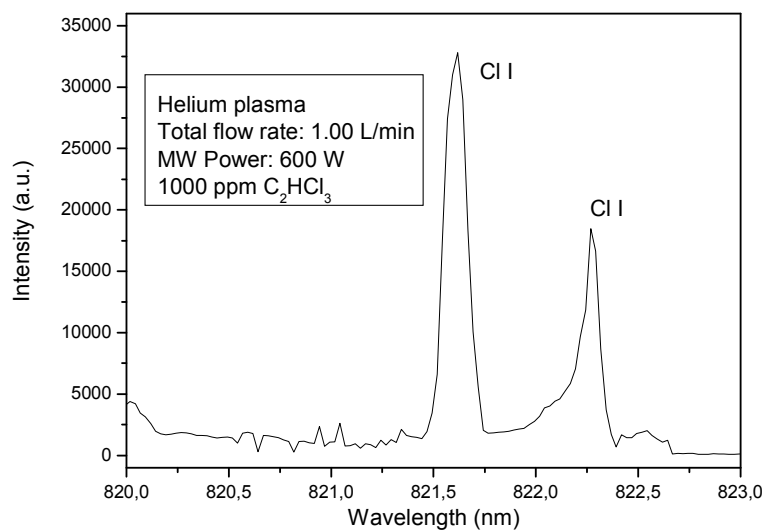


Figure 2.7: Spectral lines for Cl I in the discharge of a helium plasma containing C_2HCl_3 .

2.3.2. Analysis of by-products and species present in the plasma

The by-products formed during and after the destruction of trichloroethylene with a helium plasma were analysed by using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), gas chromatography with electron capture (GC/ECD) and flame ionization detection (GC/FID), and optical emission spectrometry.

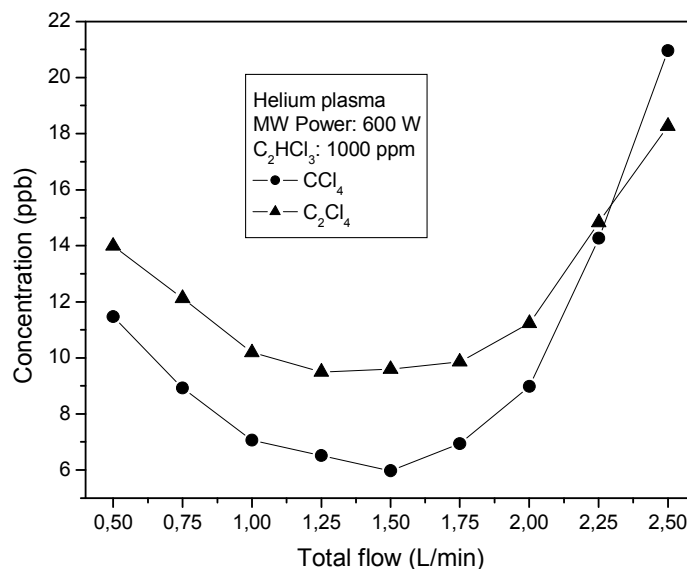


Figure 2.8: Variation of the concentration of CCl₄ and C₂Cl₄ produced as a function of the total flow-rate.

The analysis of gaseous by-products by mass spectrometry and electron capture detection (ECD) revealed the presence of two halogenated organic by-products in addition to trichloroethylene [24], namely: carbon tetrachloride [25] and tetrachloroethylene [26]. Figure 2.8 shows the variation of their output concentrations with the total flow-rate of gas; as can be seen, never exceeds 30 ppbv.

Also, GC/MS analyses revealed the presence of Cl₂ [27], albeit at a very low concentrations (*ca.* 10 ppbv). In order to search for alternative pathways, for the loss of chlorine during the destruction of trichloroethylene, analysis was made of the solid residues depositing on the reactor walls by X-ray diffraction spectrometry, which

revealed the presence of CuCl and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In addition HCl is not observed, which suggests that virtually all chlorine reacts with copper to form the mentioned compounds.

GC/MS analyses revealed the presence of by-products such as CO_2 [28], NO [29] and N_2O [30] at the reactor outlet. The formation of CO_2 is the main pathway for the loss of atomic carbon from fragmented C_2HCl_3 . In fact, the output concentration of CO_2 was found to increase linearly with increasing amount of C_2HCl_3 introduced in the plasma (see figure 2.9); also, it allowed the carbon balance to be accurately adjusted.

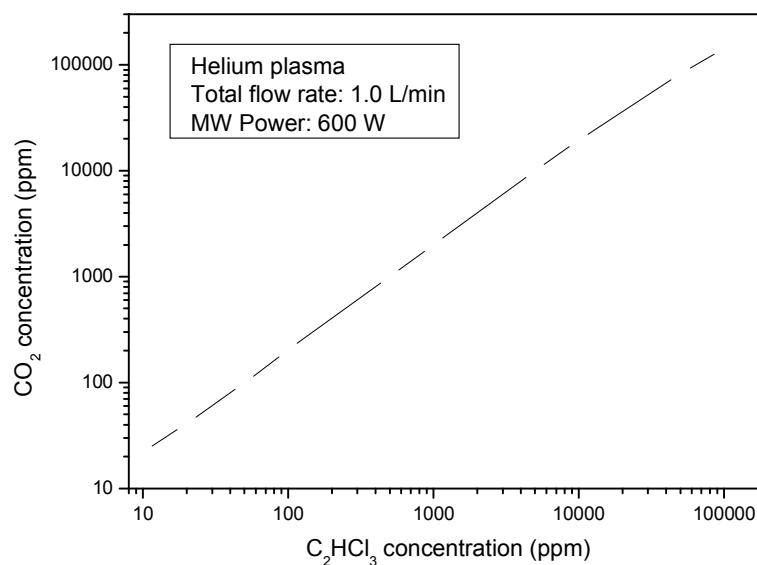


Figure 2.9: Variation of the concentration of CO_2 produced as a function of the initial concentration of C_2HCl_3 in the helium plasma.

The emergence of O_2 and N_2 arises as a result of the outlet hole of the reactor being open to the atmosphere, which facilitates the formation of NO and N_2O as a result of high temperature gas chamber recombination (ca. 400 °C). Unlike CO_2 , the output concentrations of N_2O and NO were not influenced by the amount of C_2HCl_3 introduced in the plasma.

Under optimal conditions, the output concentrations of N_2O and NO were approximately to 500 and 250 ppmv, respectively; therefore, effective application of the proposed method requires analysing for both output gases.

2.3.3. “In situ” spectroscopic analysis of intermediates

The spectra (Fig. 2.10) contained emission lines for copper (Cu-I) resulting from erosion of the coupler tip. Copper was only released from the tip when the plasma contained some trichloroethylene, in which case it reacted with fragmented chlorine to form CuCl. Also, the spectra exhibited rotational bands of CuCl, which indicates that the compound is formed within the flame rather than in a subsequent recombinations –which was the case with CO₂, NO and N₂O. Figure 2.11 shows the variation of some CuCl bands in the D and E systems (D ¹Π - ¹Σ, E ¹Σ - ¹Σ) as a function of the input concentration of trichloroethylene. As can be seen, their intensity increased with increasing concentration as a result of the increased amount of chlorine formed in the destruction process.

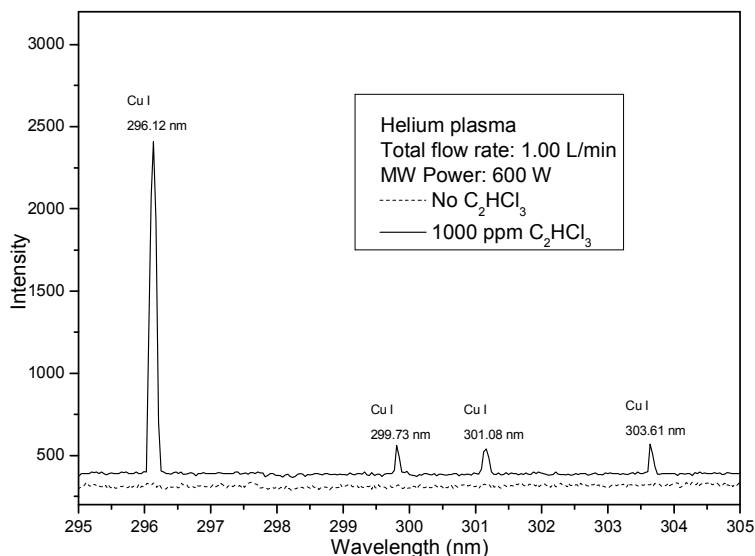


Figure 2.10: Spectral lines for Cu I in the discharge in the presence and absence of C₂HCl₃ in the helium plasma.

The spectra exhibited additional rotational bands for CN and C₂. Figures 2.12 and 2.13 show the bands for the Violet System of CN (B ²Σ - A ²Π) and the Swan System of C₂ (A ³Π_g - X ³Π_u), which were only present within the plasma. No CN-containing compounds were detected among the output gases and no solid carbon was found in the solid residues deposited on the reactor walls. These species are formed in an early

destruction step but undergo subsequent decomposition and recombination into the above-described by-products.

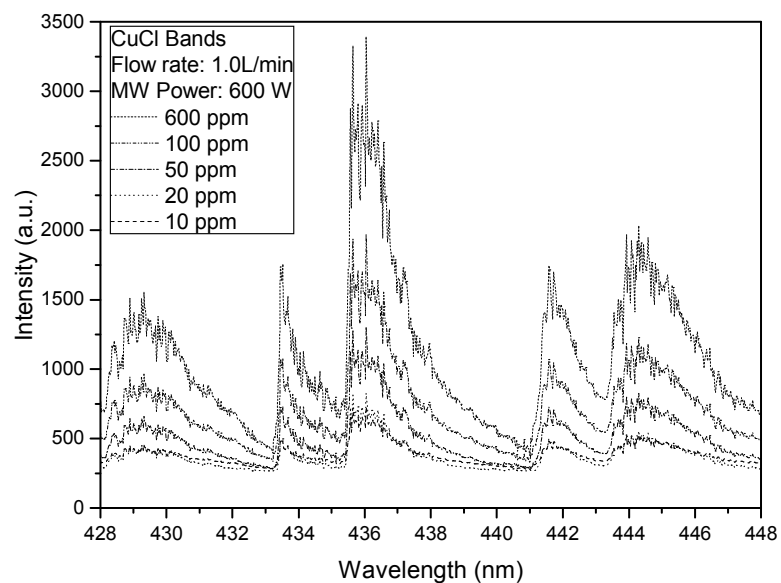


Figure 2.11: Influence of the initial concentration of C_2HCl_3 on the rotational bandheads of CuCl in the discharge.

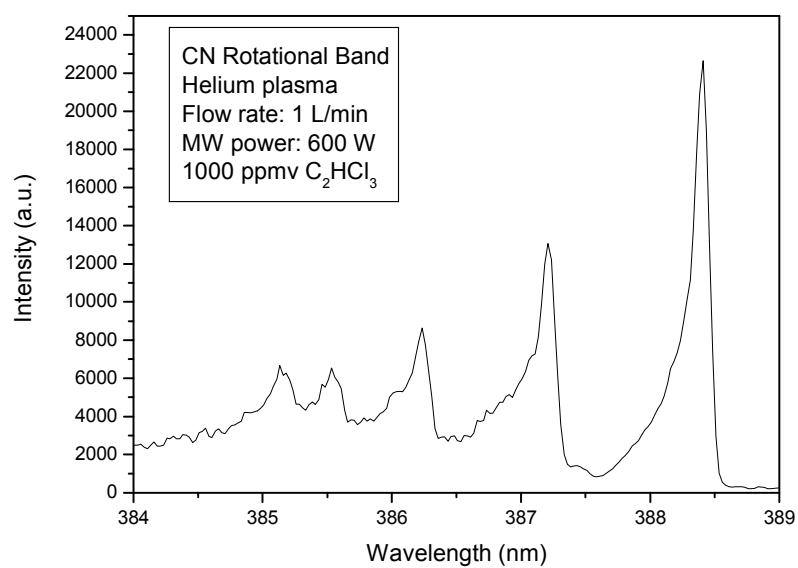


Figure 2.12: Rotational bandheads of CN in the discharge.

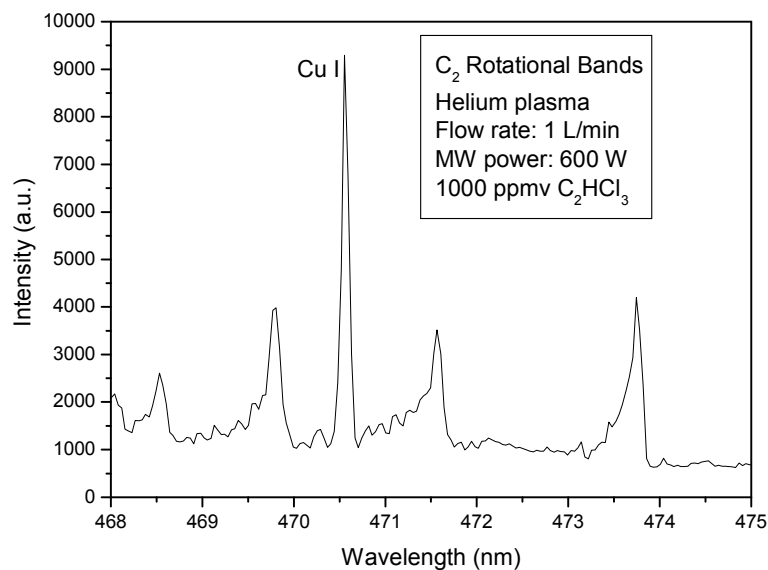


Figure 2.13: Rotational bands of C₂ in the discharge.

2.4. Conclusions

The proposed plasma system for destroying volatile organic residues is effective in respect of decomposing trichloroethylene. Its destruction efficiency increases with increasing applied microwave power, but the achieved percentage of destruction is 99.99% at 300 W. An optimum flow-rate range exists at each diameter of the coupler tip that corresponds to a gas velocity of *ca.* 35 m/s. This, together with the ability to replace the tip with another one of a larger diameter, allows the efficiency of the process to be raised to levels up to 600 g/kW·h.

Consistent with previous results, the percentage of destruction of the proposed system increases with an increased input concentration of C₂HCl₃,

The analysis of by-products of the process revealed that the output concentration of C₂HCl₃ upon treatment in the plasma falls in the ppbv range under optimal conditions and that the treatment generates two other volatiles (ClCl₄ and C₂Cl₄), both at a

concentrations in the ppbv range. Additional by-products found among the output gases include CO_2 , N_2O and NO , which should be carefully controlled using appropriate filters.

Optical emission spectra confirmed the presence of atomic chlorine within the plasma, together with that of copper, from the coupler tip; also, they exhibited molecular bands for CuCl , CN and C_2 . The formation of CuCl as a solid deposit constitutes a major pathway for the loss of chlorine during the destruction process. These deposits can be reused as main material for other plasma chemical processes.

According to the results obtained from this work, the destruction efficiency of helium plasma is no higher than that of argon plasma. The higher costs are further reason not recommend the industrial use of helium as the working gas in the destruction of trichloroethylene. For the decomposition of other contaminants with higher binding energy helium means be useful.

2.5. References

- [1] R.E. Doherty: *Journal of Environmental Forensics* **1** (2000) 69-81.
- [2] J.J. Spivey: *Ind. Eng. Chem. Res.* **77**, 9, (1987)
- [3] E.C. Moretti and N. Mukhopadhyay: *Chem. Engng. Prog.* **89** (7), 20 (1993).
- [4] M. Lee: *Chemistry in Britain.* **32** (1996) 9.
- [5] Halogenated solvent cleaners. Emission control technologies and cost analysis, Radiant Corporation, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ (1990).
- [6] T. Oda, T. Takahashi, K. Tada: *IEEE Transactions On Industry Applications* **35** (1999) 373-379.
- [7] J.S. Chang: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **69** (2001) 571.
- [8] D.L. Cho, D.C. Chung, G.S. Kim: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **13** (2) (2007) 287-291.
- [9] S. Chavadej, W. Kiatubolpaiboon, P. Rangsunvigit, T. Sreethawong: *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **263** (1-2) (2007) 128-136.
- [10] M. Moisan, G. Sauvè, Z. Zakrzewski, J. Hubert: *Plasma Sources Science And Technology* **35** (1994) 584-592.
- [11] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Álvarez: *Acta Physica Slovaca* **54** (2) (2004) 125-133.
- [12] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero and J.M. Fernandez-Rodriguez: *Journal of Hazardous Materials* **148** (2007) 419-427.
- [13] A.D. Koutsospyros, S. Yin, C. Christodoulatos, K. Becker: *IEEE Transactions on Plasma Science* **33** (1) (2005).
- [14] S. Han, T. Oda: *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** (2007) 413-421.
- [15] A. Mizumo: *Plasma Phys. Control. Fusion* **49** (2007) A1-A15.
- [16] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero: *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996) 467-479
- [17] A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, C. Lao, A. Gamero. Spanish Patent nº: P200201328.
- [18] M.B. Chang, S.J. Yu: *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 1587-1592.
- [19] R. Alvarez, A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio: *Acta Physica Slovaca* **54** (2) (2004) 105-113
- [20] A. Rodero, R. Alvarez, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero: *High Temperature Material Processes* **8** (4) (2004) 519-533
- [21] C.R. Brunner: Hazardous air emission from incinerators. Chapman and Hall, New York (1985).
- [22] T. Yamamoto and S. Futamura: *Combustion Science and Technology* **133** (1998) 117-133.

- [23] B.M. Penetrante, et al.: *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** (1997) 251-259
- [24] Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5547. Registry: 229017
- [25] NIST Mass Spectrometry Data Center, 1998. Registry: 291258
- [26] NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990. Registry: 114914
- [27] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 245871
- [28] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 69
- [29] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 31
- [30] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 70

Acknowledgment: This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Technology within the framework of Projects PPQ 2001-2537 and CTQ2005-04974/PPQ.

DESTRUCCIÓN

DE

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

CON

PLASMA DE ARGÓN

CAPÍTULO 3

ASSESSMENT OF A NEW CARBON TETRACHLORIDE DESTRUCTION SYSTEM BASED ON A MICROWAVE PLASMA TORCH OPERATING AT ATMOSPHERIC PRESSURE

S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero and J.M. Fernandez-Rodriguez

Received 20 October 2006; received in revised form 20 February 2007; accepted 24 February 2007. Available online 3 March 2007

Abstract: A new system for destroying volatile organic waste based on a microwave plasma torch that operates at atmospheric pressure and is coupled to a reactor affording isolation of output gases and adjustment of the plasma discharge atmosphere is proposed. The system was assessed by using carbon tetrachloride as the target volatile organic compound (VOC) and argon as the main gas in a helium atmosphere. Under optimal conditions, a microwave power of less than 1000 W was found to reduce the CCl₄ concentration at the reactor outlet to the parts-per-billion level and hence to virtually completely destroy the VOC. With high argon flow-rates and CCl₄ concentrations, the energy efficiency can reach levels in excess of 3000 g/kW·h. Output gases and species in the plasma, which were identified by gas chromatography and light emission spectroscopy, respectively, were found to include no halogen-containing derivatives resulting from the potential cleavage of CCl₄. In fact, the main gaseous byproducts obtained were CO₂, NO and N₂O, in addition to small traces of Cl₂, and the solid byproducts Cl₂Cu and various derivatives depending on the particular reactor zone.

Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 419

3.1. Introduction

The processes involved in the manufacturing and transformation of a wide variety of products including silicones, tyres, paints, dyes, detergents, fire-proof materials and semiconductors produce undesirable waste that is disposed of by dumping in depots or discharge into the aquatic medium or the atmosphere. This has resulted in increasing contamination of ground waters and degradation of tropospheric ozone. Chlorinated volatile organic compounds (VOCs) such as trichloroethylene (TCE) and carbon tetrachloride (CTC) are massively used industrially on the grounds of their rapid evaporation, low flammability and reactivity, and ability to expeditiously dissolve a wide range of organic substances with a high efficiency. Hence their widespread use in vapour degreasing, metal cleaning and dry cleaning processes [1]. Because of their ready evaporation, VOCs reach the air very easily, and also soil and ground water, thereby posing health hazards and requiring complex, costly remediation [2,3]. A number of technologies for destroying VOCs have so far been tested including thermal decomposition [4], catalytic oxidation [5], biofiltration, carbon adsorption, membrane separation, UV oxidation [6], condensation and plasma-based procedures [7].

Plasma-based technologies have steadily grown in use for the suppression of environmental hazards ranging from air pollutants to solid wastes. As with ashing, the destructive efficiency of thermal plasmas relies on the use of high enough temperatures to break bonds in organic species in order to generate and facilitate the propagation of free radicals [8].

Non-thermal plasmas provide an alternative method for generating highly reactive species; electrons are accelerated by the applied electrical fields and transfer their energy via elastic and non-elastic collisions with neutral molecules. The reactions occurring under these conditions are usually far from thermodynamic equilibrium and result in kinetic rates of destruction associated with electron temperatures of 10.000 to 20.000 K; by contrast, the neutral gas remains at much lower temperatures. This mechanism uses most of the applied energy to generate radicals and excited atomic and molecular species, thereby facilitating the decomposition of contaminant molecules. Although the temperature of a non-thermal plasma is not so highly influential on the destruction efficiency, an increased temperature facilitates the process. In addition to

enhanced destruction and removal, plasma-based chemical processes provide some advantages such as low implementation, operating and capital costs, and modest facility size requirements, in relation to conventional VOC destruction techniques.

The proposed VOC destruction system is based on the axial injection torch (Torche a Injection Axiale, TIA) developed by Moisan et al. in 1994 [9]. The resulting plasma provides an appropriate energetic environment for destroying waste and is highly stable against impedance changes caused by the insertion of molecular gases or organic compounds. The microwave plasma obtained at atmospheric pressure never reaches thermodynamic equilibrium between neutral species, ions and electrons. Also, it possesses some typical properties of non-thermal plasmas including a high electron kinetic temperature (8000 K in argon plasma) [10] which facilitates the fragmentation of contaminant molecules and formation of chemically reactive radicals via collisions; also, it has a relatively high heavy particle temperature (2500 K in argon plasma), which is not decisive but facilitates the destruction of compounds.

This fact is the one that makes to this plasma introduce newness with respect to the use other non-thermal plasmas, such as corona, dielectric barrier discharges (DBD), surface discharge for the destruction of carbon tetrachloride. The high temperature of neutral gas allows to destroy higher concentrations of VOCs, in the range of 10^5 ppmv, with efficiencies of 99.99%. Urashima and Chang [11] compare the application range of different technologies for the removal of VOC and conclude that the maximum value of introduced concentration in a non-thermal plasma is around 10^4 ppmv, and in thermal plasma is around 10^5 ppmv. This get together the high values of gas flow that is possible to reach, over 20 L/min, makes a device very promising in industrial applications in which it is needed to destroy great amount of VOCs in the shortest possible time.

The axial injection torch is a very versatile device that is possible to use with different main gases, for example helium, argon, hydrogen, nitrogen or ever air. This work studies the percentage of destruction with argon plasma that is shown better results than other gases: higher energetic efficiency, better destruction and removal efficiency (%DRE), and less final byproducts. Also this plasma is well know because it has been characterized in depth in the literature and by our research group (temperatures,

densities, etc.) [12, 13] and it is possible to predict the behaviour of the plasma with the introduction of volatile organic compounds.

3.2. Experimental section

The proposed experimental set-up for waste destruction and byproduct analysis consists of three distinct parts, namely: (a) the destruction zone, which includes a microwave plasma torch operating at atmospheric pressure and a reactor intended to control the discharge atmosphere and output gases; (b) a unit for inserting liquid and gaseous samples, which ensures industrial utility of the system; and (c) the detectors and analytical systems required to precisely determine the resulting solid and gaseous byproducts.

Figure 3.1 depicts the proposed VOC destroying system and Table 3.1 describes its components.

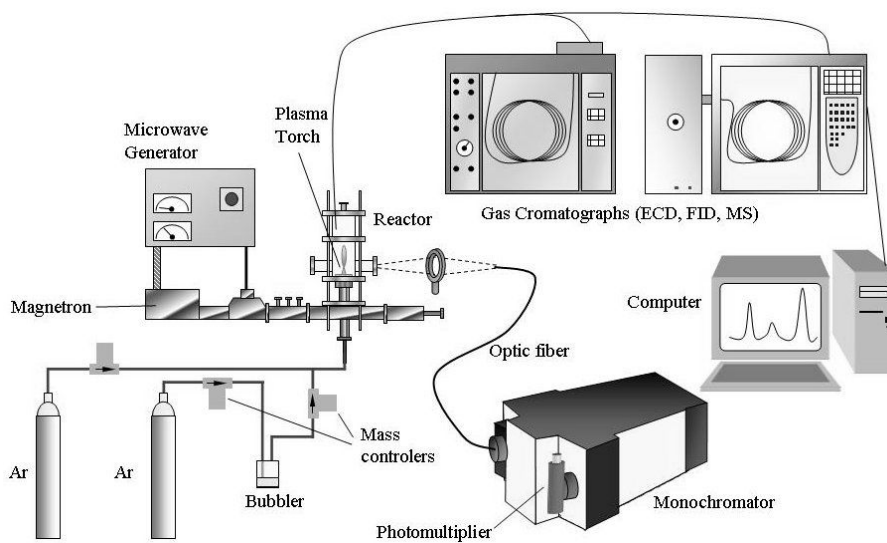


Figure 3.1: Schematic diagram of the proposed VOC destruction set-up.

3.2.1. Microwave generator and its associated reactor

The plasma torch consists of a microwave transmission area and a plasma generation area. The former comprises a tubular waveguide connected to a rectangular waveguide (WR340). The resonant microwave is adjusted by sliding short circuits and is induced into a copper antenna located at the centre of the reaction section, through which the main gas containing the contaminants is circulated. This area is coupled to the reactor patented by our group [14], and a detail of this reactor is shown in figure 3.2. The antenna tip is extended into the reaction chamber of the plasma reactor, which constitutes the lower section and is fitted with two windows intended to facilitate spectroscopic analyses. The recombination chamber, which constitutes the upper section, is furnished with a central hole for evacuating output gases and two additional holes for collection of gas samples from the reactor.

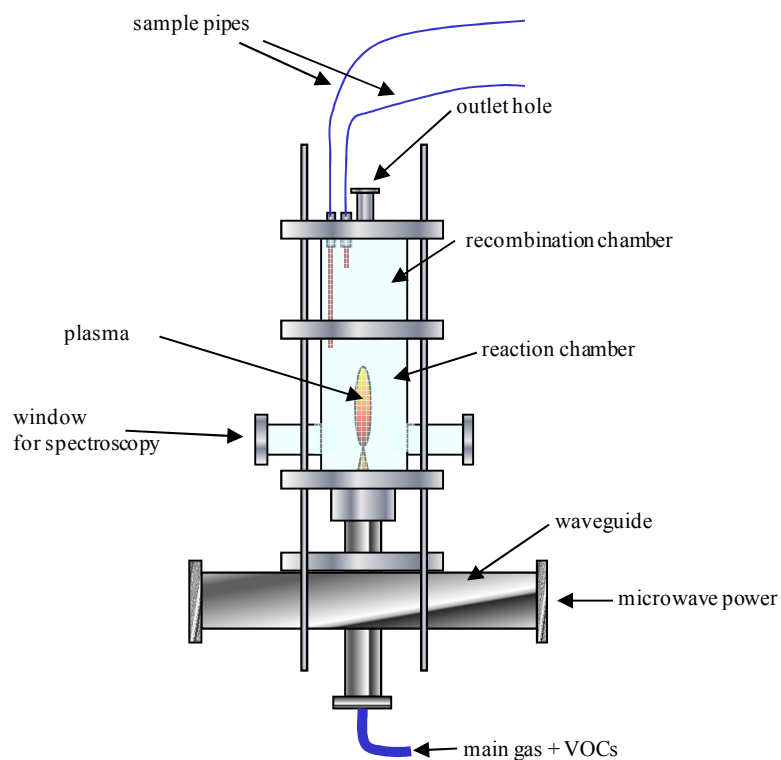


Figure 3.2: Schematic diagram of the plasma reactor (Spanish patent nº P200201328).

Using a reactor coupled to the plasma device has the advantages that it allows any contaminants inserted to be isolated, increases the stability of the plasma and improves coupling of the microwave energy supplied. Also, the reactor allows the inner atmosphere used to discharge the plasma to be adjusted, thereby facilitating control of the production of intermediate products. In this work, we used an outer atmosphere consisting of helium, an inert gas with a higher ionization potential than argon, in order to ensure stability in the plasma. The use of a waveguide, and the fact that the plasma was allowed to freely expand in such an atmosphere, avoided the power restrictions imposed by a coaxial power cable or encapsulation of the plasma within a quartz tube. This facilitates the use of a variety of gases including helium –which possesses a high ionization energy–, argon or air to generate the plasma.

COMPONENT	DESCRIPTION
Microwave generator	MW-GIRE3328-3K0-006 (MUEGGE) at 2.45 GHz
Microwave launcher	TIA (Montreal University)
Reactor	Spanish patent [9]
CCl ₄ source	Panreac (99%)
Gas chromatograph	AGILENT 4890D Column: HP-5, 15 m, 0.53 mm i.d., 1.5 µm film thickness Injection method: 6-way valve Detectors: FID and ECD
GC/MS	THERMO FINNIGAN TRACE DSQ Column: DB-1, 60 m, 0.32 mm i.d., 5 µm film thickness Injection method: 6-way valve Detector: Quadrupole Mass Spectrometer
X-ray diffraction spectrometer	Siemens D5000 CuK-α, 40 kV, 30 mA Electron microprobe: JEOL JSM-6300 X-ray detector: ATW2-6699 (Oxford Instruments)
Monochromator	HR-460 (Jovin-Yvon) Grating: 1200 grooves mm ⁻¹ Computer-controlled Spectralink system
Flow controller	Mass flow controllers: FC280 Control system: Dynamass (Tylan General)

Table 3.1: Instrumental components of the proposed CCl₄ destruction system.

3.2.2. *Sample insertion*

The target VOC was liquid carbon tetrachloride 99.99% pure that was inserted in vapour form by bubbling [15] the main gas, argon, through it. The gas left the bubbler saturated with CCl_4 , which resulted in the presence of high concentrations of the contaminant depending on the particular temperature and vapour pressure of the VOC.

The saturated gas was mixed with pure argon in the desired proportion. Clean and contaminated gas were mixed via a T-piece the two branches of which were fitted to mass flow controllers in order to adjust the flow-rate as required. The final contaminant concentration in the mixture was confirmed by gas chromatography and found to depart by less than 1% from target in all instances. This mixing system allows the output concentration to be readjusted in response to a change in either flow-rate within one minute and affords a wide range of contaminant concentrations (5 – 12.000 ppm).

3.2.3. *Analytical techniques*

We analysed gaseous byproducts, solid deposits and various species present in the plasma. The gaseous byproducts were separated and analysed by gas chromatography on an Agilent 4890D instrument equipped with an electron capture detector (ECD) and a flame ionization detector (FID) that were coupled to it in parallel via a Y splitter (50/50). The chromatograph was furnished with an HP-5 fused silica capillary column (15 m x 0.53 mm i.d., 1.5 μm film thickness) and a split/splitless injector for capillary columns. Mass spectroscopy (MS) analyses were conducted on a Thermo Finnigan TraceGC gas chromatograph equipped with a split/splitless injector and a DB-1 fused silica capillary column (60 m x 0.32 mm i.d., 5 μm film thickness). The chromatograph was coupled to a Thermo Finnigan Trace DSQ mass spectrometer equipped with an electron impact (EI) ionization source of 70 eV and a quadrupole mass filter. This system can be used in the complete spectrum (SCAN) and selected ion monitoring (SIM) modes. The mass spectrometer was calibrated on a daily basis prior to byproduct analysis, using perfluorotributylamine (PFTBA) as standard.

Gaseous samples were inserted into the gas chromatographs via two VALCO 6-way valves furnished with a 250 μL loop that was filled with gas from the reactor and

inserted into the chromatographic column by means of the split/splitless injector. Gas samples were collected at various points within the reactor and transferred to the entry loop of the chromatographs using an SKC extraction pump at a constant flow-rate of 25 mL/min. This injection method results in substantially reduced systematic errors arising from the injection of liquids, thereby improving reproducibility.

Solid deposits on the reactor glass and metal disks were analysed by X-ray diffraction spectroscopy, using a Siemens D500 instrument with CuK- α radiation at 40 kV at 30 mA. All diffraction patterns were obtained by scanning the goniometer from 5° to 90° (2 θ) at a rate of 0.05° per second. The electron microprobe technique was implemented on a JEOL JSM-6300 scanning electron microscope using an acceleration voltage of 20 kV and a working distance of 15 mm. The X-ray detector was an ATW2-6699 model from Oxford Instruments.

The analysis of the species present in the plasma during the destruction of CCl₄ was consistent with the gaseous byproducts and deposited solids identified, and suggested new pathways for the loss of chloride and carbon in the reaction with copper at the coupler tip. This analysis, which was done spectroscopically, required altering the Pyrex tube in the reaction chamber of the reactor with respect to the original patent [14] in order to open two flat windows for precise focusing of light from the most intense zone in the plasma onto a lens that in turn focused it on an optical fibre (see Fig 3.1), the fibre transferring the light beam to a Jobin-Yvon HR460 monochromator with a diffraction grating of 1200 lines/mm. A photomultiplier was coupled at the monochromator outlet in order to integrate the light output, which was monitored by a computer furnished with a Jobin-Yvon DataScan2 controller.

3.3. Results

3.3.1. Destruction of carbon tetrachloride

The CCl₄ destruction method was optimized by using an argon plasma under the most suitable conditions regarding microwave power, gas flow-rate, coupler tip outlet cross-sectional area and CCl₄ concentration. For each set of experimental conditions, we determined the CCl₄ concentration at the reactor outlet by gas chromatography. Such a

concentration was a result of the amount of carbon tetrachloride initially fed into the main gas, which was also determined by GC, being destroyed into the plasma.

3.3.1.1. Influence of microwave power

The principal mechanism for the decomposition of contaminant molecules in a non-thermal plasma is via electron collisions. The efficiency of such collisions increases with increase in the amount of energy released to free electrons in the plasma. Therefore, the efficiency with which contaminants can be destroyed will depend directly on the plasma density and electron temperature.

The microwave power supplied to the plasma torch via the waveguide has a direct effect as it raises and maintains the electron temperature of the plasma [16]; therefore, increasing the amount of power supplied will result in improved destruction of the compound introduced into the main gas flow.

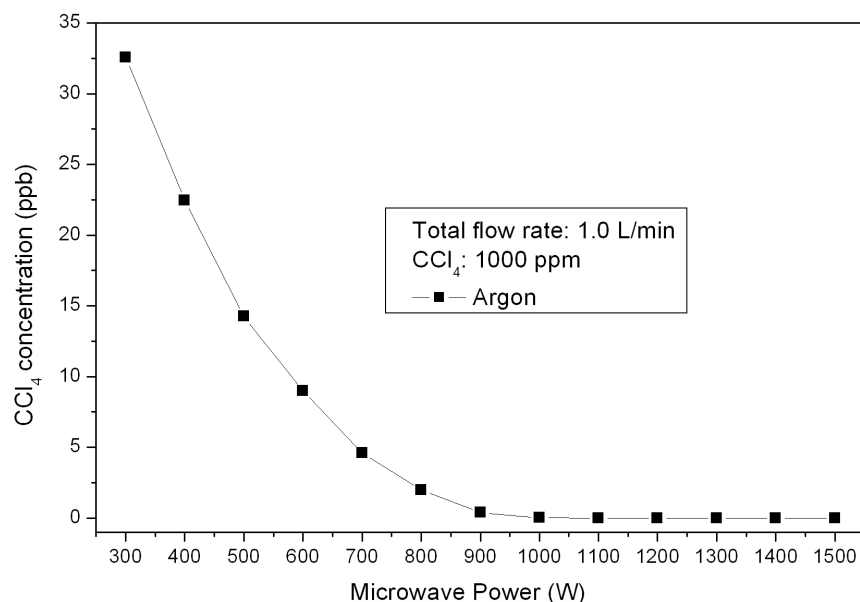


Figure 3.3: Variation of the CCl₄ concentration in the argon plasma as a function of the microwave power applied.

Figure 3.3 shows the variation of the carbon tetrachloride concentration at the reactor outlet as a function of the supplied microwave power. The argon plasma was fed

with a 1000 ppm concentration of CCl_4 and the flow-rate kept constant at 1.0 L/min. At a microwave power settings from 300 to 800 W, the CCl_4 output concentration decreased—and the contaminant destruction efficiency increased—with increasing power. No substantial improvement was observed above 900 W, however, as the contaminant output concentration was virtually the same as that obtained at 800 W (viz. in the parts-per-trillion region). Therefore, carbon tetrachloride at these concentration levels can be easily destroyed on an industrial scale by using a moderate microwave power.

3.3.1.2. Influence of the flow-rate

We examined the effect of changes in flow-rate in the mixture of inert gas and vaporized waste at a constant concentration of the latter on the CCl_4 destruction efficiency. Figure 3.4 shows the variation of the CCl_4 concentration at the reactor outlet during the destruction of 1000 ppm carbon tetrachloride in an argon plasma as a function of the total flow-rate of gas at a constant power of 600 W at four different coupler tip inner diameters (viz. 0.8, 1.0, 1.2 and 1.4 mm). As can be seen in the results of 0.8 mm inner diameter, the destruction efficiency was virtually constant at low flow-rates, with CCl_4 output concentrations of ca. 0.9 ppb. Higher flow-rates, however, raised such a concentration and decreased the efficiency as a result. Thus, flow-rates above 1.75 L/min decreased the residence time and led to a poor destruction efficiency, for a inner diameter of 0.8 mm.

Because the diameter of the plasma torch nozzle was kept constant, increasing the flow-rate of gas increased its linear outgoing velocity; therefore, the variable actually affecting the residence time was such a velocity. With an inner diameter of 0.8 mm, the optimum velocity was 30-70 m/s, which corresponded to a flow-rate of 0.6-1.5 L/min irrespective of the microwave power used.

As can be seen in the figure 3.4, the variation was similar at all diameters, but shifted to higher flow-rates at the larger ones. As can be seen, gas velocity values within the optimum range allow one to select the flow-rate needed depending on the particular technical and energy efficiency requirements.

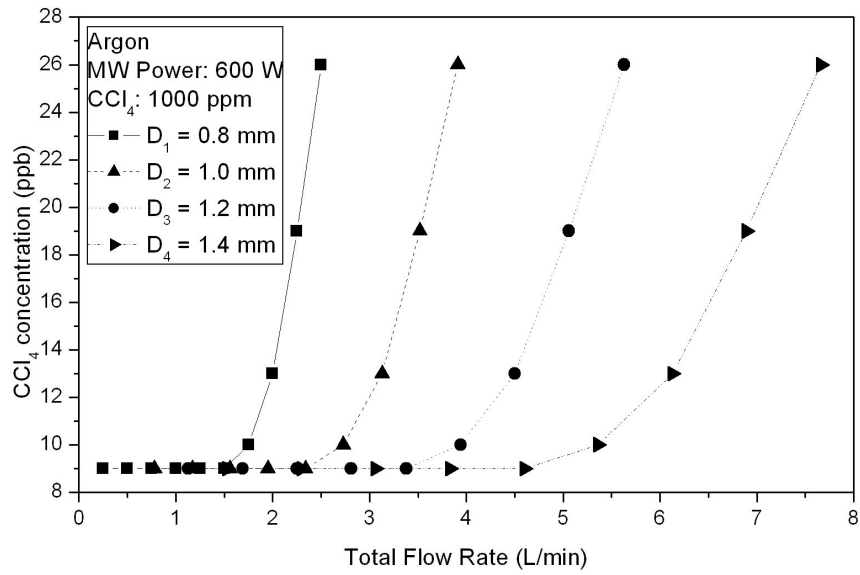


Figure 3.4: Variation of the CCl₄ concentration in the argon plasma as a function of the total flow-rate (argon plus CCl₄) at different inner diameters of the coupler tip.

3.3.1.3. Energy efficiency

The energy efficiency, μ , is defined as the amount of waste destroyed per unit energy used in the process; as such, it is a measure of industrial and economic efficiency. The efficiency is expressed in g/kW·h units and calculated from (1):

$$\mu = \frac{W_{in} - W_{out}}{P} \tag{1}$$

In equation (1) W_{in} and W_{out} denote the incoming and outgoing mass of CCl₄, respectively, and P is the microwave power used in the destruction process, the former two parameters being calculated from the flow-rate of gas and the measured concentration.

The efficiency of the proposed waste destruction method relies on the practical removal of a large amount of contaminant per unit time by using as little energy as possible. The efficiency can be improved simply by simultaneously increasing the flow-

rate of the outgoing gas and the inner cross-sectional area of the coupler tip while keeping the outgoing velocity within the optimum range. This allows efficiency levels close to 3000 g/kW-h to be reached for CCl₄ concentrations in the region of 20% by using a coupler tip inner diameter of 1.4 mm, a flow-rate above 10 L/min and a microwave power of 300 W.

Figure 3.5 shows the variation of the energy efficiency of an argon plasma containing 1000, 5000 and 10000 ppm CCl₄ as a function of the inner diameter of the coupler tip. As can be seen, the efficiency increases with increasing diameter of the gas outlet at a constant outgoing velocity. This increases the flexibility of the system as it allows the energy efficiency to be raised simply by using a larger coupler tip diameter and a higher flow-rate of gas.

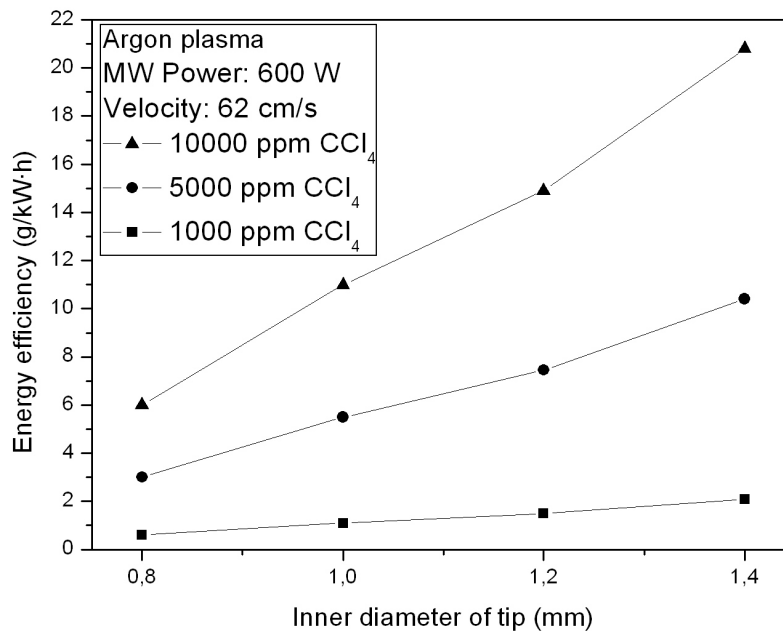


Figure 3.5: Variation of the energy efficiency with the inner diameter of the coupler tip.

3.3.1.4. Influence of the contaminant concentration

Figure 3.6 shows the variation of %DRE and the variation of the CCl₄ concentration at the reactor outlet as a function of that fed into the argon plasma at six

different microwave power levels, namely: 100, 200, 250, 300, 600 and 1000 W. At a low power levels, the contaminant concentration at the reactor outlet increases with increasing concentration introduced in the plasma; above 300 W, however, the supplied energy suffices to maintain a virtually zero output concentration. In any case, the increase in output concentration with increase in the amount of CCl_4 present in the plasma provides no measure of the destructive efficiency of the plasma as it implies the processing of an increased amount of contaminant per time unit. To this end, one should use the percent destruction and removal of CCl_4 , %DRE, as calculated from the expression (2) [17]:

$$\%DRE = \left(\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

where W_{in} is the mass of waste inserted and W_{out} that remaining after the plasma treatment.

As can be seen in figure 3.6, %DRE increases with increasing initial concentration of CCl_4 , which was not apparent from the variation of the CCl_4 concentration at the reactor outlet. A similar result was previously obtained by Yamamoto et al. [18] that can be ascribed to the presence of a secondary destruction pathway involving collisions between chlorine and copper radicals formed in fragmentation reactions preceding the destruction of contaminant molecules [19]. Our results are consistent with this assumption but cannot be used to confirm it beyond doubt in the absence of spectroscopic data for the destruction of the plasma itself.

3.3.2. Analysis of byproducts and species in the plasma

A preliminary study of the byproducts formed during and after the destruction of carbon tetrachloride in the argon plasma was conducted by using four analytical techniques, namely: gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), gas chromatography with electron capture detection (ECD), X-ray diffraction spectroscopy and light emission spectroscopy.

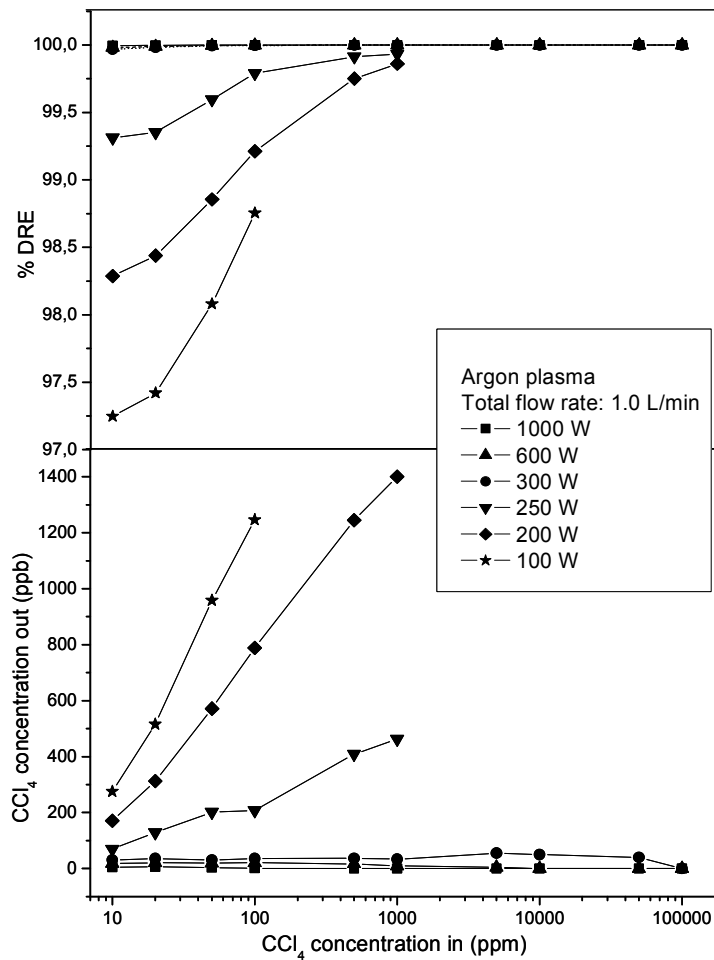


Figure 3.6: Variation of %DRE and the CCl₄ concentration at the reactor outlet as a function of that introduced in the plasma at different microwave power levels. The total flow-rate included those of argon and CCl₄ vapour.

3.3.2.1. Gaseous byproducts

The analysis of the byproducts of the destruction of carbon tetrachloride by GC/MS and ECD revealed the presence of no other halogen-containing organic compound than CCl₄ itself [20]; also, under optimal conditions, its concentration never exceeded 10 ppb. In fact, the sole additional species found was Cl₂ [21], which was detected by GC/MS and in very small (trace) amounts. Therefore, alternative pathways for the loss of carbon and chloride in the destruction of CCl₄ must exist.

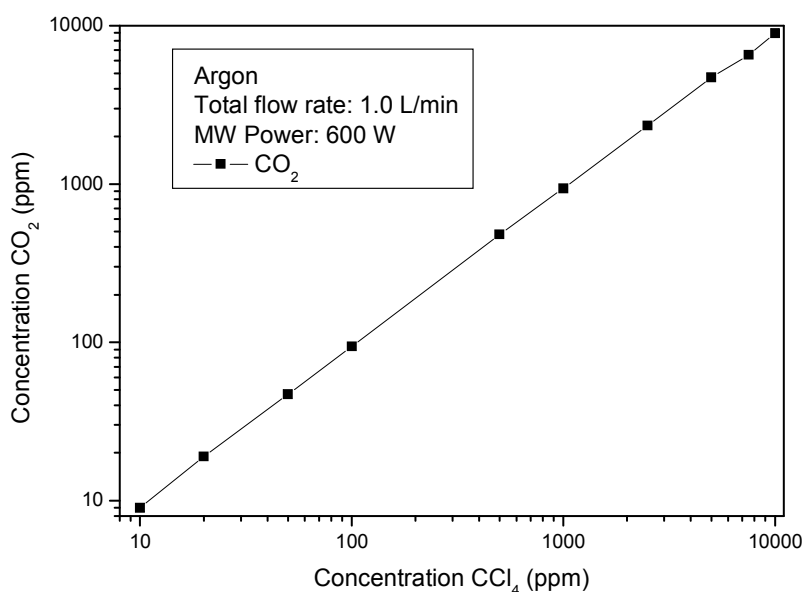


Figure 3.7: CO₂ concentration at the reactor outlet versus CCl₄ concentration introduced (the CO₂ concentration from the air has been subtracted).

GC/MS analyses revealed the presence of byproducts including CO₂ [22], NO [23] and N₂O [24]. In support of the carbon balance, shown in the lineal behaviour of the figure 3.7, we do not detect any other carbon containing compounds, than CO₂ and CCl₄, reason why the formation of CO₂ should be the main pathway for the loss of atomic carbon from fragmented CCl₄, its concentration increasing with increase in that of CCl₄ introduced into the plasma (figure 3.7). However, the variation of the CO₂ concentration at the reactor outlet as a function of the microwave power and of the gas flow is not representative, due to the variation of the CCl₄ destroyed with these parameters is in the range of ppbv (virtually completely eliminated) versus the total concentration of CO₂, in the range of ppmv. The oxygen required for CO₂ to form was obtained from atmospheric air present as an impurity in the reactor, due to turbulences produced in the outlet hole.

The presence of air in the detector facilitated the formation of N₂O and NO as a result of the high temperature of the gas in the recombination chamber (around 400 °C). Unlike CO₂, the concentrations of N₂O and NO at the reactor outlet were not influenced by that of CCl₄ introduced into the plasma. On the other hand, an increase in flow-rate or microwave power supplied to the torch increased the concentrations of these species

through an increased temperature of the gas and the turbulence introduced by atmospheric air in the reactor. Under the optimum conditions, the N_2O and NO concentrations at the reactor outlet were close to 500 and 250 ppm, respectively. Therefore, reducing the production of these compounds requires using lower microwave power and flow-rate levels.

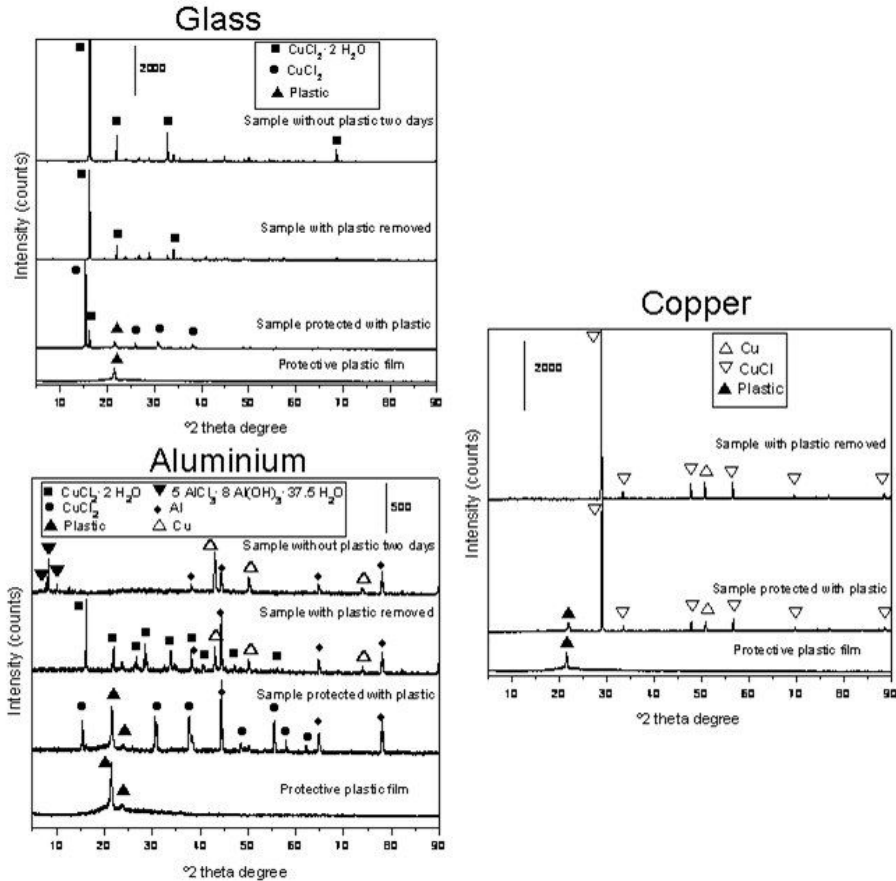


Figure 3.8: XRD patterns for the solid phases deposited on glass, aluminium and copper sample holders under variable conditions in the presence and absence of a protective plastic film on the holders.

3.3.2.2. Solid byproducts

The reactor exhibited solid deposits in various zones after the destruction process. Such deposits were examined by X-ray diffraction spectroscopy and found to consist of

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on glass surfaces, $\text{Cu} + 5\text{AlCl}_3 \cdot 8\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$ on the aluminium surface of intermediate disks and CuCl on the copper of the coupler tip. A test involving the insertion of several glass, aluminium and copper sample holders in order to examine the deposition of byproducts and interactions with the reactor surfaces revealed the presence of a brown-coloured solid consisting of anhydrous CuCl_2 on glass holders removed from the plasma chamber and immediately protected from the air in order to avoid contact with atmospheric moisture (Fig. 3.8a) [25,26]. The corresponding X-ray pattern exhibited the typical signals for the protective plastic cover and also for a minor amount of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27] formed by partial alteration of anhydrous CuCl_2 .

If the protective plastic film was removed, moisture caused the transformation of the anhydrous copper chloride into the bluish green dihydrate, which, after two days, switched to a brown colour; however, the X-ray patterns exposed no change in the phases present.

The previous results were confirmed by electron microprobe analysis of the glass deposits. Once the dichloride was hydrated, a single metal (copper) was clearly observed in addition to a high content in chlorine, which confirmed the formation of a chloride.

The deposits on aluminium sample holders (Fig. 3.8b) obtained by protecting the samples from moisture consisted solely of anhydrous CuCl_2 . Removing the protective film, however, led to its rapid conversion into $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The aluminium signals observed [28] corresponded to the holder. Also, the X-ray patterns revealed the presence of metal copper [29]. Taking into account that copper atoms covering aluminium atoms in the holder during the deposition of copper chloride dihydrate in vapour form, and the corresponding redox potentials, one can hypothesize the occurrence of the reaction (3):



The copper chloride dihydrate disappeared altogether after two days of exposure to atmospheric moisture and two phases consisting of metal copper and the decomposition product of the aluminium sample holder [viz. a hydrated hydroxychloride of formula $5\text{AlCl}_3 \cdot 8\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$] were observed [30].

The deposits on metal copper were slightly different from the previous ones. In fact, protecting the samples with a plastic film was indifferent as only CuCl was formed

[31] and a weak signal for metal Cu due to the holder (Fig. 3.8c) was observed. In this case, the presence of copper facilitated the formation of CuCl instead of CuCl₂ according to the reaction (4).



3.2.3. *In situ spectroscopic analysis of intermediate products*

The formation of CuCl in the plasma from copper in the coupler tip was confirmed from its light emission spectrum, which contained typical lines for copper [Cu I] due to excitation of atoms detached from the coupler tip. Figure 3.9 shows a region of the light emission spectrum exhibiting several lines for copper. Also, it shows the spectrum for an argon plasma containing no contaminant, which exhibited none of the copper lines observed for the same plasma but containing 2600 ppm CCl₄. As can be seen, copper was only detached from the coupler tip when the plasma contained some contaminant, which allowed it to react with fragmented chlorine and form CuCl.

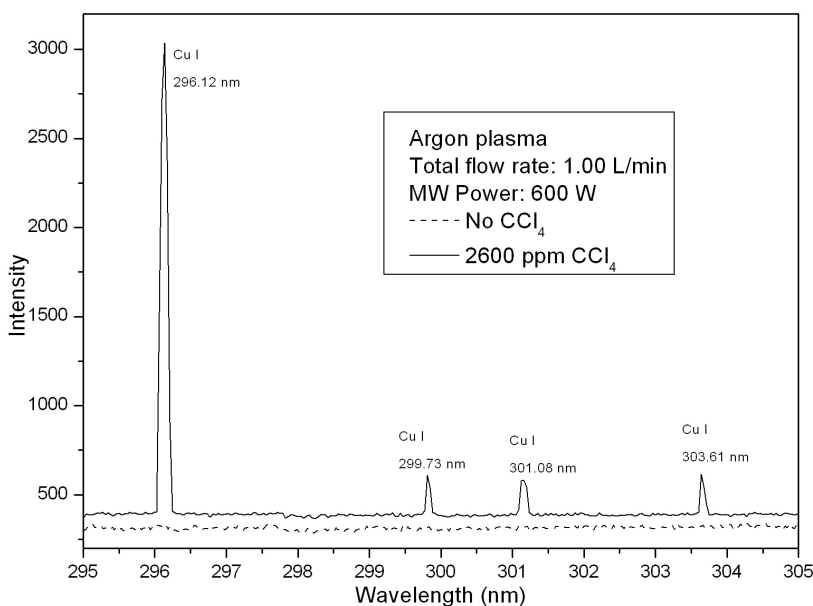


Figure 3.9: Spectral lines for Cu I in the centre of the discharge in the presence and absence of CCl₄ in the initial plasma.

Figure 3.10 shows some rotational bands for CuCl in a plasma containing 2600 ppm CCl_4 that was subjected to a microwave power of 600 W at an argon flow-rate of 1.0 L/min as compared with the spectrum for the same plasma in the absence of contaminant. The appearance of these bands as a result of introducing CCl_4 into the plasma is consistent with deposition on the reactor surfaces.

The formation of this compound is the main pathway for the loss of chlorine; as noted earlier, this avoids the release of Cl_2 and other hazardous chlorinated species. In order to confirm that increasing the concentration of CCl_4 introduced in the plasma would not raise that of chlorine released, but that of CuCl formed, we examined the intensity of the CuCl bandheads and the Ar I and Cl I lines in the presence of variable concentrations of CCl_4 in the plasma. Figure 3.11 shows the results for two lines and one band. As can be seen, increasing the contaminant concentration in the plasma decreased the argon line and had virtually no effect on the chlorine line; by contrast, it increased the CuCl band in proportion.

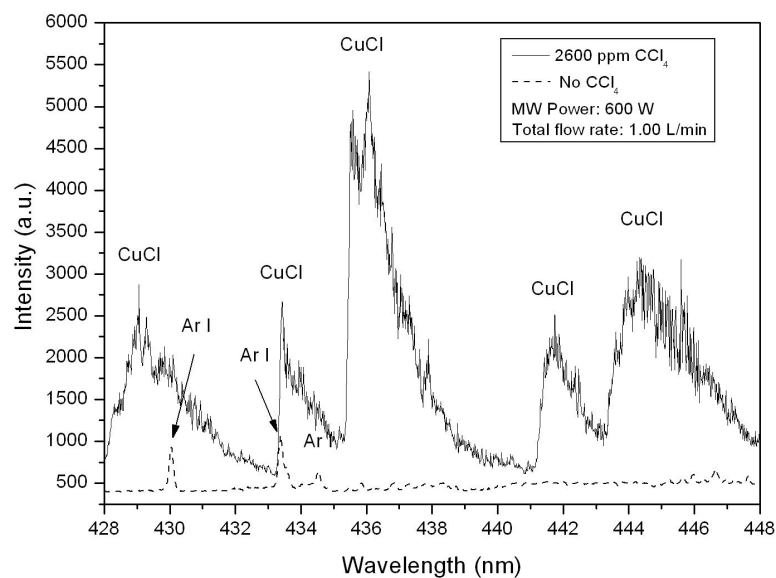


Figure 3.10: Rotational bandheads for CuCl in the centre of the discharge in the presence and absence of CCl_4 in the initial plasma. Some spectral lines for Ar I can be seen in the spectrum obtained in the absence of VOC.

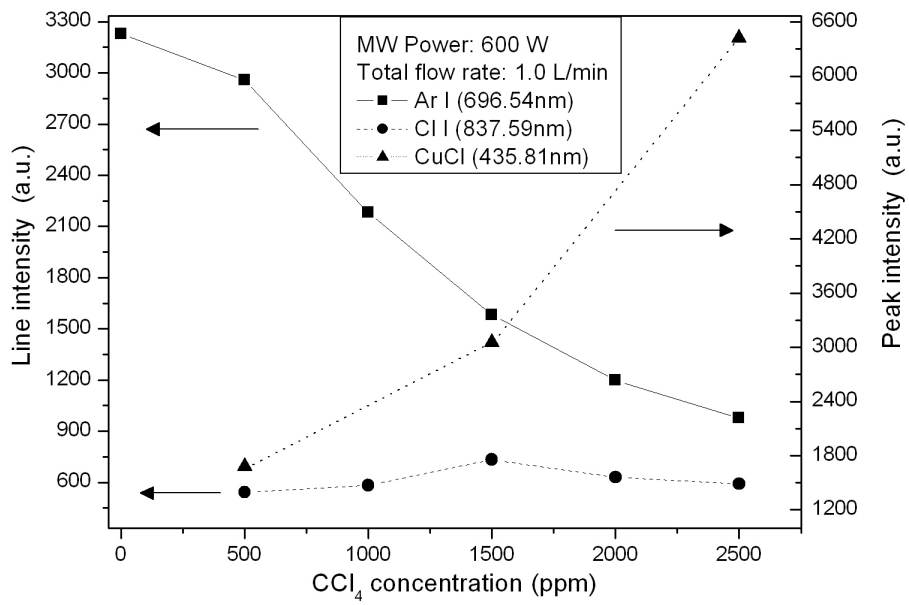


Figure 3.11: Variation of the intensity of the Ar and Cl lines, and the CuCl bandhead, as a function of the initial concentration of CCl₄ in the argon plasma.

The spectra were also found to contain bands for CN, C₂ and N₂⁺. The molecular bands and atomic lines for species in the plasma flame will be analysed in future work.

3.4. Conclusions

The proposed system for destroying volatile organic contaminants is an effective tool for the removal of carbon tetrachloride. By using the minimum microwave power (300 W) and a flow-rate of gas within the optimum range at each coupler tip diameter, one can reach an energy efficiency of up to 3000 g/kW·h at the highest possible flow-rate and concentration levels.

The extent of CCl₄ destruction increases with increasing concentration of contaminant in the plasma.

Based on the analysis of byproducts, the CCl₄ concentration at the reactor outlet following treatment in the plasma is in the parts-per-billion region under optimum conditions and the main pathway for the loss of chlorine is the formation of a copper chloride deposit on the reactor surfaces. This is consistent with the spectroscopic measurements, based on which the intensity of the bandhead for CuCl increases while that of atomic chlorine remains constant as the amount of CCl₄ present in the plasma increases. CuCl is less toxic and easier to handle than CCl₄; also, it can be used for various purposes. Therefore, the proposed method suppresses the most serious hazards of the initial compound by fixing chloride in a solid, non-volatile form.

The method must be implemented at low microwave power and flow-rate levels in order to avoid the production of N₂O and NO. Although these two species appear at substantial concentrations if the operating conditions ensuring maximal destruction are used, the proposed system allows one to use flow-rate and microwave power values over wide enough ranges to ensure minimal environmental contamination with a high energy efficiency.

3.5. References

- [1] R.E. Doherty, A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1 - Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene, *Journal of Environmental Forensics* 1 (2000) 69-81.
- [2] M.D.Driessen, A.L.Goodman, T.M.Miller, G.A.Zaharias, V.H.Grassian, Gas-phase photooxidation of trichloroethylene on TiO₂ and ZnO: Influence of trichloroethylene pressure, oxygen pressure, and the photocatalyst surface on the product distribution, *Journal Phys. Chem. B* 102 (1998) 549-556.
- [3] K.Y.Jung and S.B.Park, Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 249-256.
- [4] E.C.Moretti and N.Mukhopadhyay, VOC control - current practices and future-trends, *Chemical Engineering Progress* 89 (7) (1993).
- [5] J.J.Spivey, Complete catalytic-oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165-2180.
- [6] M.Mohseni, Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis, *Chemosphere* 59 (2005) 335-342.
- [7] T.Oda, T.Takahashi, K.Tada, Decomposition of dilute trichloroethylene by nonthermal plasma, *IEEE Transactions On Industry Applications* 35 (1999) 373-379.
- [8] L. A. Rosocha, *Processing of hazardous chemicals (Chapter 11)*. 261-298.
- [9] M. Moisan, G. Sauvè, Z. Zakrzewski and J. Hubert, An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design, *Plasma Sources Science And Technology* 3,4 (1994) 584-592.
- [10] A. Rodero, R. Alvarez, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, Spectroscopic study of a helium microwave discharge produced by the axial injection torch, *High Temperature Material Processes* 8 (4) (2004) 519-533.
- [11] K. Urashima and J.S. Chang, Removal of Volatile Organic Compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 7 (5) (2000) 602-614.
- [12] R. Alvarez, A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, Radial study of atomic and ionic argon species in the helium-argon microwave plasma produced by the axial injection torch, *Acta Physica Slovaca* 54 (2) (2004) 105-113.
- [13] E.A.H. Timmermans, M.J. van de Sande, J.J.A.M. van der Mullen, Plasma characterization of an atmospheric microwave plasma torch using diode laser absorption studies of the argon 4s(3)P(2) state, *Plasma Sources Science & Technology* 12 (3) (2003) 324-334.

-
- [14] A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, C. Lao, A. Gamero. Spanish Patent n°: P200201328.
- [15] M.B.Chang, S.J.Yu, An atmospheric-pressure plasma process for C₂F₆ removal, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 1587-1592.
- [16] R. Alvarez, A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, Radial study of atomic and ionic argon species in the helium-argon microwave plasma produced by the axial injection torch, *Acta Physica Slovaca* 54 (2) (2004) 105-113.
- [17] C.R. Brunner, *Hazardous air emission from incinerators*, Chapman and Hall, New York (1985).
- [18] T. Yamamoto and S Futamura, Nonthermal plasma processing for controlling volatile organic compounds, *Combustion Science and Technology* 133 (1998) 117-133.
- [19] B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhardt, J.R. Bayless, Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 251-259.
- [20] NIST Mass Spectrometry Data Center, 1998. Registry: 291258
- [21] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 245871
- [22] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 69
- [23] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 31
- [24] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry:70
- [25] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. USA. 1995. File 34-0198
- [26] R.R. Hammer and N.W. Gregory, Vaporization reactions in copper chloride-chlorine system, *Journal of Physical Chemistry* 68 (11) (1964) 3229.
- [27] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. USA. 1995. File 13-0145
- [28] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. USA. 1995. File 04-0836
- [29] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. USA. 1995. File 03-0932
- [30] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. USA. 1995. File 15-0108
- [31] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. USA. 1995. File 06-0344

Acknowledgment. This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Technology within the framework of Projects PPQ 2001-2537 and CTQ2005-04974/PPQ.

CAPÍTULO 4

MÉTODO DE ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES MEDIANTE PLASMA DE MICROONDAS

S. Rubio, M.C. Quintero y A. Roderó

Resumen: En esta patente se pretende describir, como queda indicado en el título, un método eficaz de eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante la utilización de un plasma de tipo antorcha a presión atmosférica, excitado por energía de microondas, y con introducción de gas de manera axial, acoplado a un reactor que permite mantener una atmósfera adecuada en torno al plasma. El método permite la destrucción de compuestos en estado gaseoso, y líquidos gracias a un adecuado sistema de inyección, también descrito en esta patente.

Porcentajes de destrucción superiores al 99,999% pueden ser alcanzados con potencias no superiores a 300 W, dando lugar a eficiencias energéticas de 3000 g/kW·h. El método pretende ser útil para purificar atmósferas contaminadas por este tipo de residuos, así como para eliminar cantidades controladas de contaminantes en estado líquido. Representa una alternativa eficaz y económica a los métodos tradicionales de eliminación y tratamiento de estos tipos de residuos.

Patente internacional con número de publicación WO2005/061097 (2005)

4.1. Sector de la técnica

La presente invención está relacionada con el campo de procesamiento de residuos peligrosos, en concreto gases y líquidos contaminados con compuestos orgánicos volátiles.

4.2. Antecedentes de la invención

Los procesos involucrados en la manufactura de una amplia lista de productos como siliconas, neumáticos, pinturas, colorantes, detergentes, materiales ignífugos o semiconductores generan desafortunadamente muchos productos de desecho, los cuales van directamente al medio ambiente mediante vertidos en depósitos, en el medio acuático o en emisiones directas a la atmósfera, dando lugar a suelos y aguas subterráneas contaminados y a una degradación del ozono troposférico. Ejemplo de contaminantes especialmente comunes y peligrosos son los componentes volátiles orgánicos (halogenados en su mayoría), que se presentan como un residuo difícil de eliminar y cada vez más empleado por industrias de pinturas, limpieza en seco, semiconductores, etc. La presencia de dichos compuestos orgánicos volátiles (VOCs, del inglés Volatile Organic Compounds) en matrices ambientales (aire, agua, suelo) y como consecuencia en los alimentos afecta a la salud humana y de algunas especies animales en un modo decisivo [1]. En este sentido pues, se viene actuando e investigando para obtener nuevas tecnologías de destrucción de estos residuos: descomposición térmica, adsorción por carbono, condensación, columnas de absorción con productos químicos, oxidación catalítica, y mucho más recientes las de destrucción fotocatalítica, biológica y las tecnologías basadas en plasmas [2,3]. La destrucción térmica y la descomposición química han sido las más utilizadas, pero estas técnicas requieren un especial cuidado debido a la posible formación de subproductos aún más tóxicos que los que se pretenden destruir, además de necesitar costosas y sofisticadas instalaciones para su gestión. Por otro lado, los métodos de catálisis y filtrado son los más utilizados para purificar el aire de espacios cerrados, como el caso de las “salas blancas” en la industria de semiconductores, o zonas de limpieza en seco contaminadas con los productos volátiles ya comentados.

Recientes publicaciones científicas presentan a los plasmas como una eficaz alternativa para el tratamiento de residuos [4]. Un plasma es un medio energético en el que podemos encontrar átomos neutros, electrones, iones, fotones y moléculas interactuando entre sí. Los plasmas pueden ser clasificados en dos amplios grupos: plasmas fríos o plasmas no térmicos (non-thermal plasmas) y plasmas calientes o plasmas térmicos (thermal plasmas). Los plasmas de arco y los plasmas acoplados por inducción a presión atmosférica (ICPs) son ejemplos típicos de este primer tipo. La eficiencia de destrucción de los plasmas térmicos, como ocurre en los procesos de combustión de un incinerador, depende de la generación de temperaturas lo suficientemente altas para producir y propagar radicales libres como OH, H, O etc., que se sabe son capaces de romper eficientemente enlaces de especies orgánicas. Son necesarias muy altas temperaturas para conseguir una combustión efectiva, y esto requiere combustible en el caso de los incineradores o una alimentación importante de energía eléctrica en el caso de los plasmas térmicos.

Los plasmas no térmicos son un camino alternativo para crear especies altamente reactivas. En estos plasmas los electrones son acelerados por el campo eléctrico impuesto, transfiriendo su energía por medio de colisiones elásticas e inelásticas con moléculas neutras. Las reacciones que tienen lugar bajo estas condiciones están lejos del equilibrio termodinámico dando lugar a velocidades cinéticas de destrucción asociadas con la temperatura electrónica (10.000-20.000 K) mientras que el gas neutro permanece a muy inferior temperatura, que puede oscilar entre valores próximos a la temperatura ambiental y los 4000 K. Este mecanismo concentra la energía incidente en la producción de radicales y especies atómicas y moleculares excitadas. Por tanto la temperatura del gas no es tan determinante en el proceso, aunque también lo favorezca.

En concreto, los plasmas de tipo antorcha que se proponen son un ejemplo de plasmas no térmicos producidos a presión atmosférica y sin necesidad de confinamiento de la llama. Esto los hace más versátiles que otros aplicadores de plasma en el ámbito del tratamiento de residuos, pudiendo la temperatura del gas alcanzar valores de entre 1500 y 3500 K.

El método objeto de la invención pretende ser utilizado para eliminar, empleando plasmas tipo antorcha a presión atmosférica, compuestos orgánicos volátiles gaseosos y

líquidos (incluidos hidrocarburos halogenados y/o aromáticos) sin causar impactos medioambientales negativos, con porcentajes de destrucción superiores al 99,999% y eficiencias de 3000 g/kW·h. Este método presenta una alternativa a las técnicas actualmente empleadas para la purificación de atmósferas contaminadas y el tratamiento de compuestos residuales líquidos, como las generadas por laboratorios de investigación y empresas de limpieza. Una aplicación inmediata de este sistema podría utilizarse en laboratorios de investigación, principalmente de Química y Biología, en los que se trabaja constantemente con disoluciones y productos que deben ser vertidos en un depósito especial después de su uso y posteriormente ser retirados y gestionados por otro organismo. Con este sistema manejable y de bajo consumo, podrían eliminar sus propios residuos, sin necesidad de esperas, acumulaciones y transporte de mercancías peligrosas.

Otra de las utilidades más claras de este sistema es la purificación de atmósferas contaminadas, como locales de limpieza en seco o industrias de pintura. El aire de esos recintos cerrados contendrá una concentración pequeña pero peligrosa (entre 10 y 200 ppm) de tricloroetileno, tetracloruro de carbono, acetona o cualquier otro compuesto orgánico volátil (halogenados o no).

Como se ha comentado, el interés en la preservación del medio ambiente hace que se sigan desarrollando nuevos dispositivos y métodos de destrucción de productos peligrosos. De entre los que no utilizan plasma podemos citar las patentes WO01/34245A1 y WO01/30452A1 ambas de 2001 ó la US006007781A de 1999. De entre los dispositivos de plasma diseñados para la destrucción de residuos pueden señalarse las patentes US20020050323A1 de 2002, FR2780235A1 de 1998, US005363781A de 1994, ó métodos de eliminación de residuos con plasma como los reflejados en US20020192030A1 y US006342446B1 ambas de 2002, o en patentes más antiguas como US005270515A de 1993 y US005108718A de 1992.

4.3. Descripción de la invención

El método de destrucción de residuos y de los posibles subproductos que de algunas sustancias y/o tratamientos puedan surgir, objeto de la invención, se constituye por la conjunción de: un sistema de introducción de componentes orgánicos volátiles, de procedencia gaseosa o líquida, en el plasma; un dispositivo de plasma tipo antorcha a

presión atmosférica, excitado por energía de microondas, y en el que la introducción de gas se produzca de manera axial, en cuya descripción se encuadran una parte importante de dispositivos de plasma tipo antorcha, incluidas las de más reciente invención (patente internacional WO03/005780 de 2003), ó dispositivos más antiguos como la *Torche à Injection Axiale* o T.I.A. [5]; y un reactor acoplable al dispositivo generador de plasma (patente española P200201328), que permita el confinamiento de los gases subproducto de la destrucción, así como controlar el tipo de gas o atmósfera que rodea a la llama de plasma pues, dependiendo del tipo de gas empleado, se modifica la cinética del plasma y también los procesos químicos de recombinación que pudieran producirse con los subproductos (siendo posible así evitar la formación de algunos de ellos).

Un adecuado sistema de extracción se hace necesario si se pretende, de manera opcional, colocar filtros que minimicen la contaminación final producida. Como recurso adicional puede utilizarse en continuo un sistema de plasma de más bajo consumo que el principal, pero que se encargue de eliminar esos residuos que han persistido o se han formado en la fase previa.

Lo que caracteriza este nuevo método es el sistema de inyección del contaminante en el plasma, que se hace de forma axial conjuntamente con el propio gas plasmógeno en el seno de una atmósfera controlada que llena el interior del reactor (Fig. 4.1).

Para conseguir esto se utiliza el reactor reseñado (patente española P200201328) (2 en Fig. 4.1) dada su alta versatilidad en este tipo de aplicaciones. Con él se consigue aislar la llama de plasma del aire exterior, permitiendo un análisis exhaustivo de los gases de salida, así como mantener la atmósfera controlada en la que el plasma se expanda adecuadamente.

La ventaja de la utilización de la atmósfera externa (4 en Fig. 4.1) en la destrucción de los residuos peligrosos es grande, ya que va a permitir crear un medio que evite la formación de compuestos no deseados, así como mejorar el comportamiento y estabilidad del sistema acoplador de plasma y aumentar el tamaño del propio plasma, es decir, aumentar el volumen efectivo de la zona de destrucción.

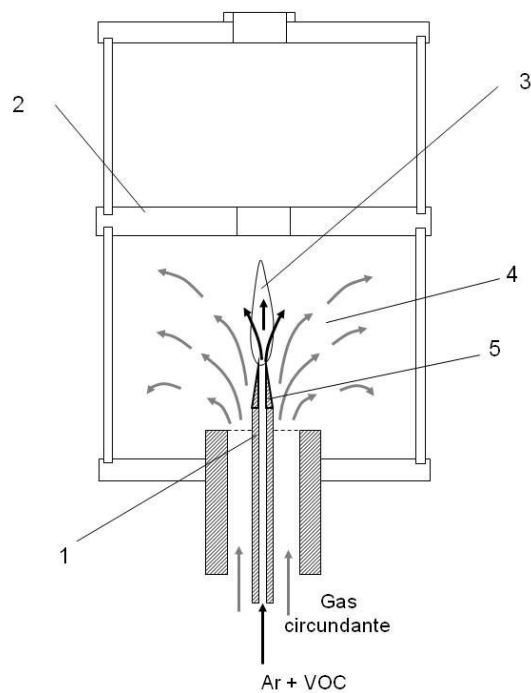


Figura 4.1: Ilustración esquemática de la dinámica de fluidos producida por la entrada del gas circundante en el reactor. Referencias numéricas: **1** representa el excitador de plasma alimentado axialmente, **2** indica el reactor, **3** corresponde a la llama de plasma, **4** muestra la atmósfera de gas circundante y **5** representa la punta sustituible del dispositivo de antorcha.

La elección de los gases de esta atmósfera dependerá de los subproductos que se esperen, así por ejemplo una atmósfera pobre en nitrógeno y oxígeno evitará la formación de cualquier NO_x , pero también impedirá la oxidación de elementos de desecho. Los gases nobles son los más utilizados por ser inertes y por tanto no participan en la formación de nuevas moléculas con los elementos fruto de la descomposición. Para algunos residuos determinados es interesante introducir una pequeña cantidad de oxígeno molecular en la atmósfera circundante, consiguiendo así la oxidación de los subproductos. El sistema objeto de la patente se adecua al contaminante, pudiendo seleccionar atmósferas inertes, neutras, oxidantes o mixtas, para optimizar el proceso.

La introducción del gas en el reactor se hará de forma externa mediante orificios diseñados a tal efecto y de forma continua para mantener una proporción constante de gases en el interior de éste. En todo caso, el flujo no debe exceder el 10% del flujo de

gas plasmógeno, pues perturbaría innecesariamente la evolución del plasma en el interior del reactor.

Se recomienda como gas plasmógeno el argón, pues es el más adecuado en la mayoría de aplicaciones debido a su relativamente bajo potencial de ionización, que se traduce en mayor estabilidad y volumen de plasma, habiéndose encontrado su utilidad en la destrucción de un amplio número de compuestos orgánicos volátiles. Aunque también pueden utilizarse gases con un mayor potencial de ionización cuando la aplicación lo requiera. Así, por ejemplo, el método también se ha encontrado válido para ser utilizado con helio que, con un potencial de ionización más alto que el argón puede ceder más energía a las moléculas contaminantes y es útil para destruir residuos que requieran más energía (como es el caso de la acetona).

También un plasma con aire será empleado en los casos del bombeo directo de una atmósfera contaminada, disminuyendo así el coste económico deducido del empleo de un gas inerte. No obstante, en este caso es recomendable, como se comentará posteriormente, añadir al aire contaminado una parte de argón para así aumentar la capacidad destructiva del plasma. Un plasma producido con aire puede provocar subproductos no deseados, como el CO_2 ó los NO_x , que deben eliminarse para no dañar el medio ambiente con emisiones gaseosas no deseadas. De modo que hay que tener esto en cuenta a la hora de elegirlo como gas portador. El sistema opcional de excitadores de plasma de baja potencia acoplado en continuo a la salida del reactor puede ser utilizado para eliminar estos subproductos.

Como se ha comentado, en este método la introducción de gas plasmógeno junto con el residuo a destruir se hace de forma axial con un flujo de gas adecuado. Se ha encontrado que el flujo que se debe utilizar, es decir, aquel que produce un máximo porcentaje de destrucción para una misma potencia aplicada y concentración de residuo en el gas, depende del diámetro interno de punta del acoplador (5 en Fig. 4.1), siendo mayor para diámetros mayores (entre 1,2 y 1,5 L/min para puntas de 0,8 mm y entre 17 y 21 L/min para puntas de 3 mm). Esto es debido a que el porcentaje de destrucción depende de la velocidad de salida de gas, ya que esta velocidad es la responsable directa del volumen efectivo del plasma y, por tanto, de la destrucción por unidad de tiempo. En

general, se considera una velocidad de salida aceptable para obtener un porcentaje de destrucción alto entre 40 y 50 m/s.

La aplicación concreta impondrá el caudal necesario y en función de este dato, se seleccionará un diámetro de punta u otro (Tabla 4.1). Es recomendable, por tanto, en el método tener un sistema que permita intercambiar las puntas del excitador. Este sistema permitiría también reemplazar las puntas que se van deteriorando periódicamente por el contacto con el plasma y los productos tóxicos.

Diámetro interior de la punta del acoplador (mm)	Caudal óptimo recomendado, correspondiente al intervalo de velocidades óptimas (L/min)	
	40 m/s	50 m/s
0,6	0,7	0,9
0,8	1,2	1,5
1,0	1,9	2,8
1,2	2,7	4,1
1,4	3,7	5,5
1,6	4,8	7,2
1,8	6,1	9,1
2,0	7,5	11,3
2,2	9,1	13,7
2,4	10,9	16,3
2,6	12,7	19,1
2,8	14,7	22,1
3,0	17	25,4
3,2	19,3	28,9

Tabla 4.1: Resume el intervalo óptimo de flujo de gas plasmógeno que debe ser empleado para los diferentes diámetros interiores de la punta del acoplador.

Queda claro según todo esto que para una punta concreta, y fijando los valores de concentración y potencia, si se aumenta el flujo de gas plasmógeno se observa un decremento del porcentaje de destrucción, ya que aumenta la velocidad de salida. Sin embargo, este decremento no es muy importante (inferior al 3% para un amplio intervalo de flujos) y, por tanto, en algunas aplicaciones prácticas del método, donde la

peligrosidad del residuo no sea muy alta, se puede sacrificar este porcentaje de destrucción con vistas a aumentar la eficiencia energética del proceso de destrucción, es decir, aumentar la cantidad de residuo destruido por energía de microondas empleada en la destrucción.

Hay que destacar la alta rentabilidad del método objeto de la patente que se demuestra al encontrar eficiencias energéticas superiores a 3000 g/kW·h con potencias bajas, en torno a los 300 W. Una de las causas de esta alta rentabilidad del método, y que lo hace idóneo para la destrucción de compuestos orgánicos volátiles, radica en el hecho experimental de que el porcentaje de destrucción de estos compuestos en un plasma mejora al aumentar la concentración de residuo en el gas plasmógeno [6,7]. Esto es debido a que en un plasma los fragmentos de las moléculas ya destruidas colaboran por colisiones a destruir al resto de moléculas existentes en el plasma.

Este fenómeno posibilita que para concentraciones altas de compuesto se obtengan porcentajes de destrucción también altos, permitiendo bajar la potencia de microondas empleada y con esto conseguir aumentar la eficiencia energética del proceso. Por el contrario, para valores bajos de concentración serán necesarios potencias altas. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de potencia que deben utilizarse en el método en función de la concentración en que se encuentre el residuo.

Parámetros regulables del método	Valores óptimos		
Concentración introducida	más del 2%	entre el 0,02 y el 2%	menos del 0,02%
Potencia de microondas	300 W	600 W	900 W
Tipo de gas plasmógeno	Argón, Helio, Aire o mezclas de ellos		
Caudal del gas interior del reactor	10% del caudal de gas plasmógeno		
Tipo de atmósfera interior al reactor	Variable en función del residuo		

Tabla 4.2: Sintetiza el conjunto de parámetros fundamentales a tener en cuenta cuando se pretende aplicar el método objeto de patente, así como los diferentes valores que deben tomar dichos parámetros para garantizar un máximo de destrucción.

El método que se patenta permite eliminar residuos que en procedencia se encuentren en estado gaseoso o líquido. Un caso claro de residuo en estado gaseoso es el aire de atmósferas contaminadas, como locales de limpieza en seco o industrias de

pintura (que pueden contener concentraciones peligrosas de productos volátiles). Mediante la extracción de dicho aire y la posterior introducción en el dispositivo plasma-reactor, se logran purificar del orden de hasta unos 20 litros por minuto de aire que, tras el tratamiento, podrá ser liberado a la atmósfera sin peligro de contaminación medioambiental (Fig. 4.2). Al mismo tiempo se bombearía el mismo caudal de aire limpio hacia el interior del recinto, con lo que lograríamos ventilarlo y mejorar las condiciones de trabajo. Para locales o recintos que necesitasen purificar mayor caudal habría que colocar trabajando en paralelo cuantos sistemas fueran necesarios.

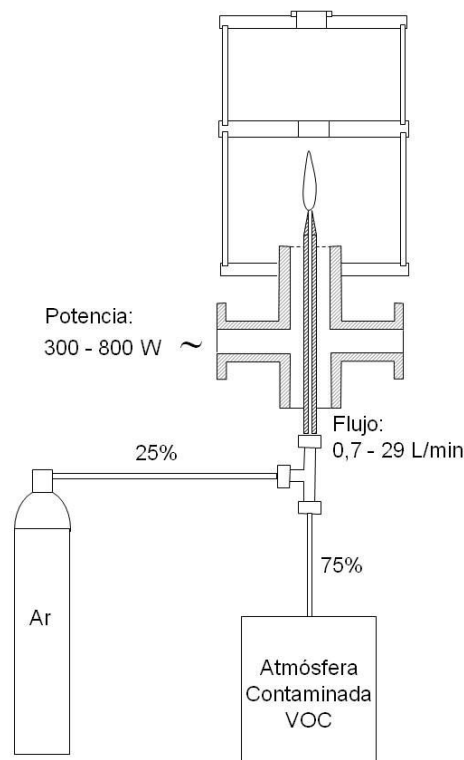


Figura 4.2: Ilustración esquemática de un sistema de introducción de gases procedentes de una atmósfera contaminada, previamente mezclados con una cierta cantidad de argón. Se indican flujos, potencias y proporciones relativas de gases de acuerdo con la invención.

En este caso el gas plasmógeno debe estar constituido de un 75% de aire contaminado y un 25% de argón. Con esto se sacrifica algo de eficiencia energética pero se gana en estabilidad de la llama y por tanto se garantizan procesos controlados.

Puesto que los dispositivos de plasma tipo antorcha tienen mejor rendimiento trabajando sólo con gas para convertirlo en plasma, si se quiere eliminar cierta cantidad de compuesto en estado líquido, será necesario hacer pasar el gas plasmógeno a través de dicho líquido, de manera que al burbujear se saturará de vapor y arrastrará consigo una cantidad considerable de líquido en forma de vapor. Posteriormente se introducirá esta mezcla en el plasma, para destruir el compuesto contaminante (1 en Fig. 4.3).

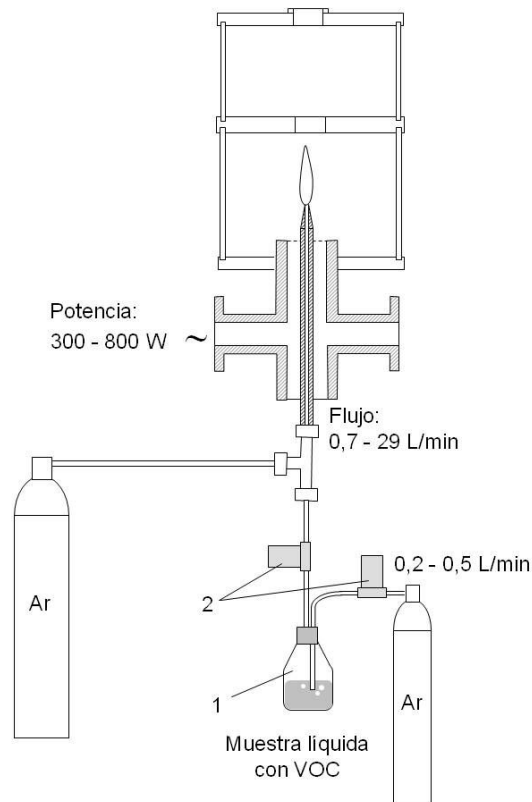


Figura 4.3: Ilustración esquemática de un sistema de introducción de residuos líquidos mediante burbujeo de argón a su través y posterior disolución de la mezcla resultante con argón puro. Referencias numéricas: **1** representa el burbujeador; y **2** señala a las cabezas controladoras de flujo másico.

Altas concentraciones pueden conseguirse calentando el recipiente para así aumentar la presión de vapor de saturación, aunque no sea recomendable calentar el recipiente por encima de los 60°C por motivos de seguridad, ya que algunos de estos compuestos son explosivos a temperaturas relativamente bajas. Valores de concentración

superiores al 20% pueden lograrse con este sistema para la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles.

La concentración media introducida en el plasma por unidad de tiempo se determinará midiendo el volumen de líquido presente en el burbujeador al principio y al final de un intervalo de tiempo dado. En el caso que se requiera un sistema de control preciso de la concentración introducida en cada momento, se determinará colocando un caudalímetro de masa a la entrada del burbujeador y otro a la salida (2 en Fig. 4.3), de modo que la diferencia de volumen por minuto será de vapor del compuesto.

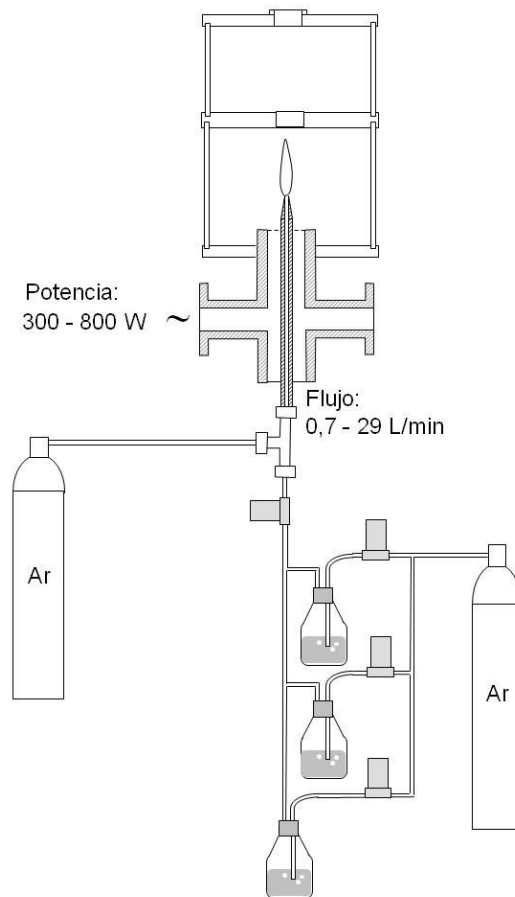


Figura 4.4: Ilustración esquemática de un sistema de introducción de residuos líquidos, mostrando la posibilidad de colocar varios burbujeadores en paralelo.

En general un caudal de entre 0,2 y 0,5 L/min es el flujo de argón aconsejado para burbujear la sustancia peligrosa. Este intervalo de flujos se corresponde con velocidades del gas suficientes como para garantizar un correcto proceso de vaporización del líquido. Por encima de estos valores la velocidad del argón es tan alta que no sale completamente saturado, perdiendo así eficiencia y reproducibilidad. Y para flujos inferiores, el proceso resulta excesivamente lento y poco rentable.

Para lograr destruir varios litros de gas por minuto, con la máxima concentración posible, deben colocarse tantos burbujeadores en paralelo como sean necesarios (Fig. 4.4). Cada uno de ellos tendrá un caudal de entrada de 0,5 L/min del gas plasmógeno elegido, y se unirán sus salidas a la entrada de la antorcha para así tener varios litros saturados de líquido por minuto. Con este sistema se logra aumentar la eficiencia, ya que se destruye mucha más masa de contaminante por unidad de tiempo.

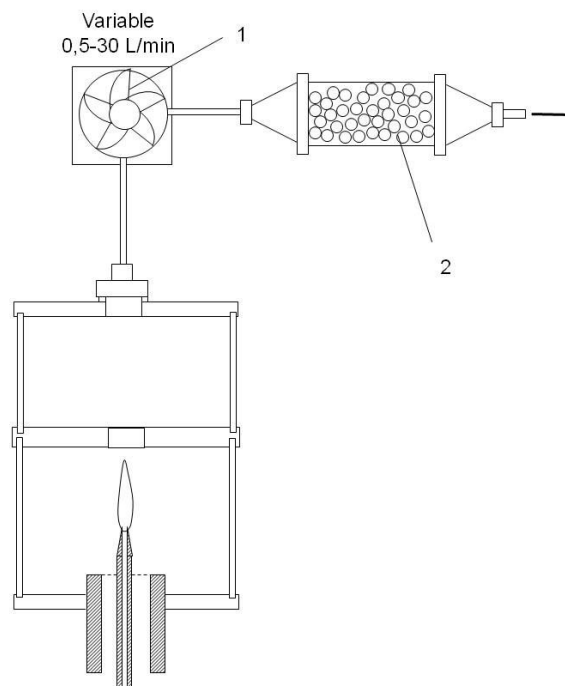


Figura 4.5: Ilustración esquemática de un sistema en el que se ha dispuesto una bomba de extracción de gases acoplada a la salida del reactor para evacuar los subproductos de la destrucción, y un conjunto de filtros a través de los cuales pasan finalmente los productos extraídos por la bomba. Referencias numéricas: 1 representa la bomba; y 2 representa el sistema de filtros.

Una vez destruido el residuo, los compuestos resultantes se extraen directamente del reactor estanco mediante una bomba de extracción rotatoria. Esta bomba debe tener un caudal regulable entre 5 y 30 L/min para conseguir evacuar todo el gas procedente de la destrucción y de la atmósfera del reactor (1 en Fig. 4.5).

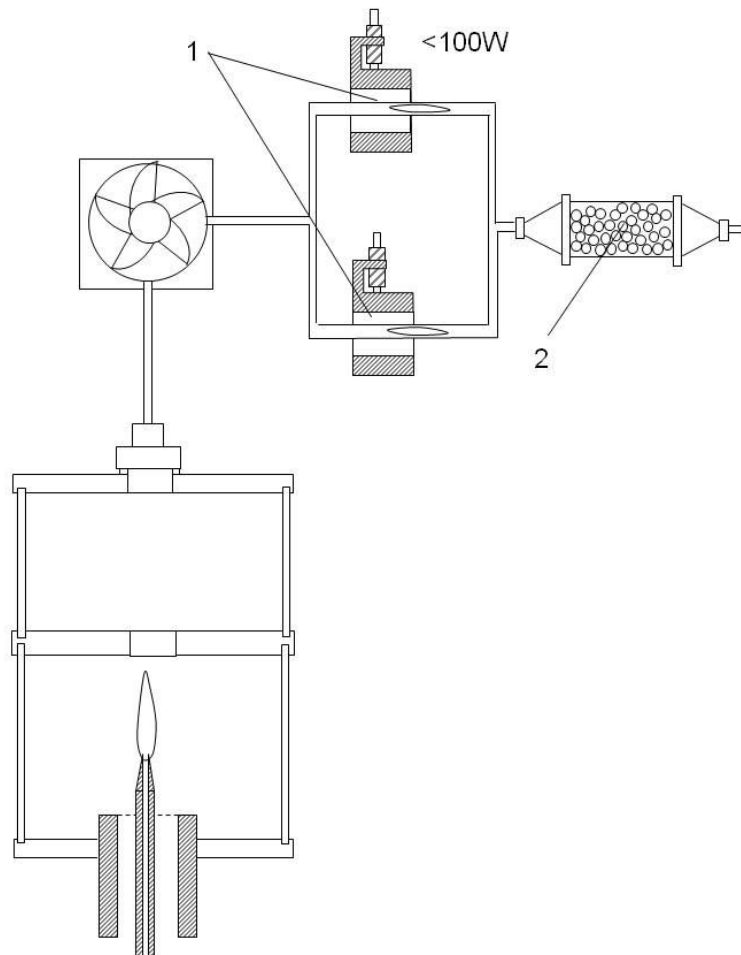


Figura 4.6: Ilustración esquemática de un sistema en el que se ha intercalado un montaje en paralelo de dos surfatrones entre una bomba de extracción de gases acoplada a la salida del reactor y un sistema de filtros al final del sistema. Referencias numéricas: **1** representa el montaje en paralelo de los surfatrones; y **2** representa el conjunto de filtros.

Estos subproductos consecuencia de la destrucción pueden recombinarse, en algunos procesos, en moléculas también nocivas para el medio ambiente, como es el caso del ozono, el ácido clorhídrico, el CO_2 y los NO_x , aceleradores del efecto

invernadero, productores de lluvia ácida y dañinos para la capa de ozono, entre otros procesos. Para solucionar este problema se puede colocar a la salida de la bomba extractora un sistema adecuado de filtros (2 en Fig. 4.5) u otro sistema de plasma diferente en serie (Fig. 4.6). En este último caso, el dispositivo de plasma puede ser de menor potencia que la antorcha y estará alimentado con los gases de salida del reactor. Este plasma eliminará los posibles subproductos gaseosos, que requieren menor energía, tiempo de residencia en el plasma y temperatura para ser descompuestos. Como ejemplo puede emplearse el surfatrón, o conjunto de ellos en paralelo (1 en Fig. 4.6), que es un dispositivo de plasma que requiere menos de 100 W para una eliminación eficaz de moléculas perniciosas como ozono, óxidos nitrosos, dióxido de carbono, ácido clorhídrico, etc.

No obstante algunos residuos como el cloro gaseoso es posible que persistan, siendo recomendable colocar filtros (2 en Fig. 4.6) que los retengan en una fase final, antes de liberar los gases, en aquellos procesos en los que se considere necesario.

Igualmente opcional es el análisis y control de los gases de salida en cada una de las fases del método. En la mayoría de aplicaciones será interesante controlar qué cantidad de compuesto contaminante se está destruyendo por unidad de tiempo, y para ello deberán usarse detectores especializados, adecuados a cada subproducto en cuestión (Fig. 7a y 7b). En una primera fase de optimización y diseño de la aplicación, se ha encontrado como método más eficaz la monitorización por cromatografía de gases y gases-masas, pero cuando el sistema ya está funcionando a pleno rendimiento en dicha aplicación concreta, es mejor monitorizar con sondas y detectores más rápidos, sensibles y fáciles de operar.

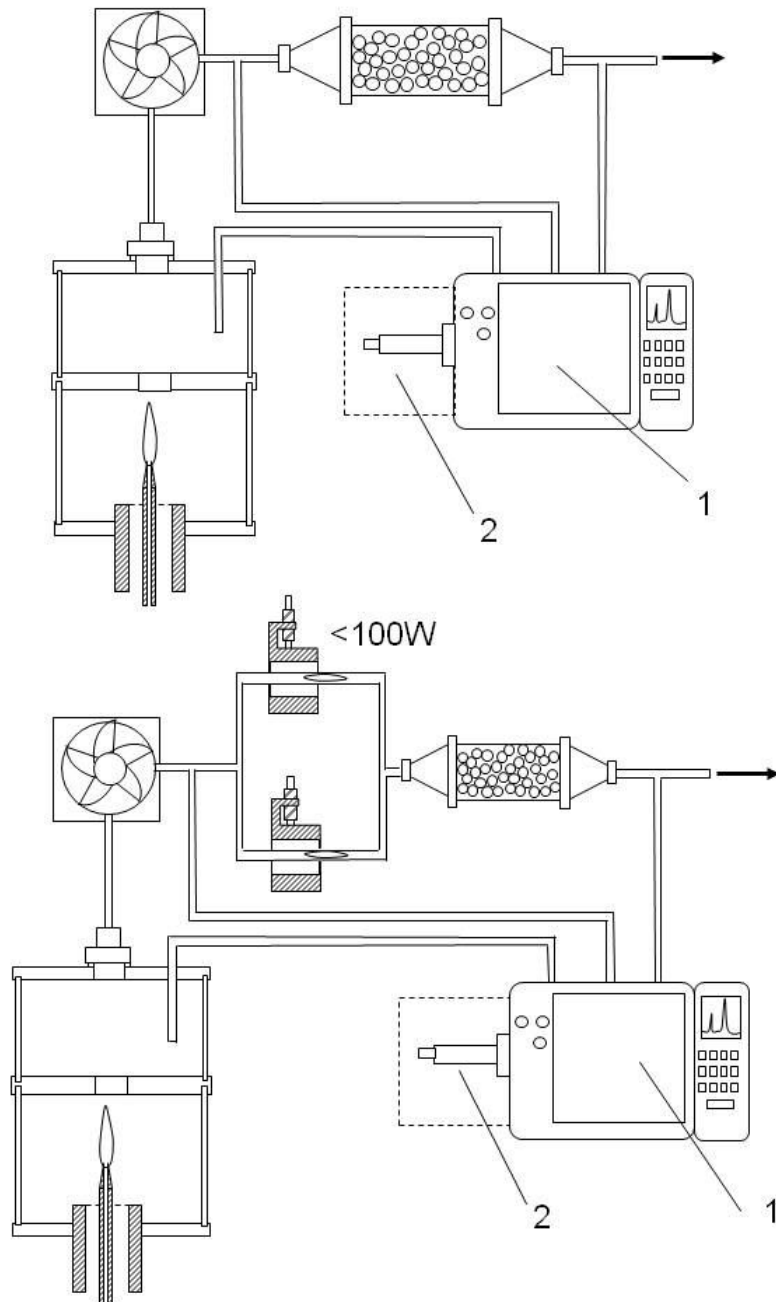


Figura 4.7 (a y b): Ilustración esquemática de dos sistemas conforme a la invención en los que se han acoplado montajes de tomas de muestras para el análisis de las mismas en las diferentes fases del proceso. Referencias numéricas: **1** representa como dispositivo detector un cromatógrafo de gases; y **2** representa un espectrómetro de masas.

4.4. Ejemplo: Antorcha de Inyección Axial

Se exponen resumidamente los resultados obtenidos al aplicar el método objeto de esta patente a la destrucción de tetracloruro de carbono, empleando como dispositivo generador de plasma la Antorcha de Inyección Axial (A.I.T.), y argón como gas plasmógeno. El tipo de gas empleado en la atmósfera del reactor fue helio, debido a que se buscaba un medio inerte donde producir la descarga.

La A.I.T. es un dispositivo de tipo antorcha en el que la alimentación del gas se hace de manera axial, y la alimentación energética mediante guía de ondas, que transporta energía de microondas a frecuencia 2,45 GHz. Esta señal se transforma a modo coaxial transversalmente a la guía y toda la energía es acoplada en la punta, donde se produce la llama de plasma (Fig. 4.8). El mecanismo empleado para la inyección del residuo contaminante en el plasma depende de su procedencia: estado gaseoso (5 en Fig. 4.8) o estado líquido (6 en Fig. 4.8).

Este dispositivo en concreto acepta perfectamente la adaptación del reactor ya comentado, favoreciendo además la introducción de gas externo al del propio plasma (atmósfera del reactor), a través de la guía de ondas. También facilita la posibilidad de intercambiar la punta del acoplador, para así utilizar distintos diámetros internos y conseguir aumentar el rendimiento, del modo que ya ha sido comentado. Para tal efecto se diseñó una línea coaxial de la antorcha que permite roscarle distintas puntas de diámetros diferentes. Las puntas que se utilizan son de pistola porta-hilos de soldadura, totalmente estándar. Estas puntas se comercializan para “enhebrar” el cable de soldadura que va enrollado en una pistola que permite sacar hilo conforme sea necesario, sin quemarse, y es precisamente por el calor que se transfiere al hilo por lo que las puntas se deterioran rápidamente y hace necesario que sean fácilmente sustituibles y de bajo costo. Se probaron también puntas de soplete, pero éstas no resultaron viables porque su sección interior es cónica y por tanto variable cuando la punta empieza a deteriorarse, lo que se traduciría en un cambio de velocidad de salida del gas, que influiría en el porcentaje de destrucción y en la reproducibilidad de las medidas.

Es claro que la sección interna constante será mucho más precisa y útil. Los diámetros internos más comunes son 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 y 1,6 milímetros, para puntas de métrica 6x27, que es la que resulta más adecuada para este dispositivo. Para M8x37

existen diámetros comerciales que van desde 0,8 a 3,2 mm, pero la rosca requiere rediseñar la vía coaxial de la antorcha, para adecuarse a este tipo de punta.

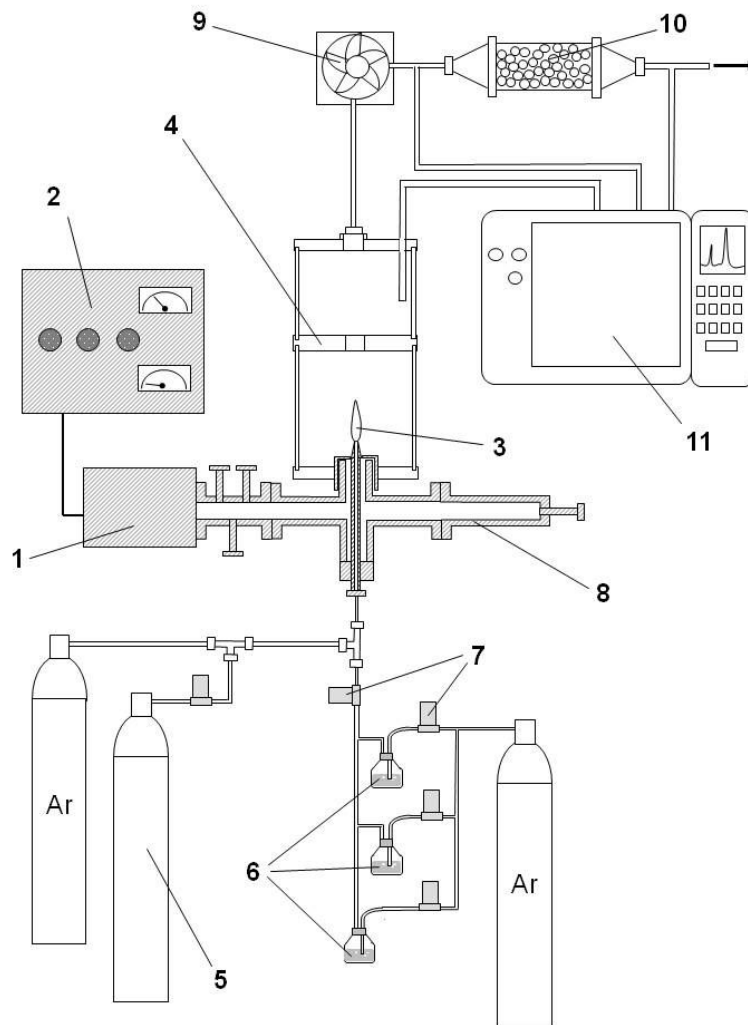


Figura 4.8: Ilustración esquemática de la instalación utilizada para la ejecución del método expuesto en el ejemplo ilustrativo e la invención. Referencias numéricas: **1** representa el magnetrón encargado de producir la energía de microondas; **2** representa el generador que suministra la potencia necesaria al magnetrón; **3** indica a la llama de plasma en el interior del reactor; **4** representa el reactor acoplado a la guía de ondas; **5** representa una bombona que contiene cierta concentración conocida de residuo mezclado con argón, que puede emplearse como patrón; **6** muestra los burbujeadores empleados en la introducción de muestras líquidas; **7** representa los controladores de flujo; **8** representa la guía de ondas; **9** representa la bomba rotatoria extractora de gases; **10** representa el filtro encargado de retener los posibles productos de recombinación a la salida del proceso; y **11** representa un cromatógrafo de gases.

Para puntas de 0,8 mm de diámetro interno, se verifica que el valor de caudal óptimo ronda los 1,25 L/min. Pero se comprueba que variando las puntas se logran valores óptimos de caudal cercanos a los 15 L/min para puntas de 2,6 mm de diámetro interno, con las que pueden asegurarse purificaciones del 99,99998%. En general no resulta operativo trabajar con flujos mayores a 25 L/min.

Estos valores óptimos de flujo se corresponden con velocidades de salida del gas por la punta del acoplador entre 40 y 50 m/s, donde se obtiene el máximo valor del porcentaje de destrucción, aunque para velocidades mayores, este porcentaje no se ha mostrado inferior al 98% en ningún caso.

El mínimo de potencia necesaria para que el dispositivo funcione y destruya adecuadamente es 300 W. Potencias de hasta 3000 W fueron probadas, hallando que por encima de 1000 W no se consiguen porcentajes de destrucción muy superiores y en cambio la eficiencia energética decrece rápidamente, consumiendo energía sin necesidad. Se estudió todo el intervalo útil de potencias, flujos de gas y concentración de contaminante, encontrando que en general se obtienen porcentajes de destrucción del 99,9998% con 300 W, siendo necesarias potencias de 600 ó 900 W para bajas concentraciones si se pretende mantener el mismo porcentaje de eliminación del residuo.

Gas principal	Intervalo de potencia (W)	Intervalo de velocidades (m/s)	Porcentaje de destrucción (%)
Argón	300 – 1000	10 – 55	99,9999
Helio	300 – 1500	35 – 60	99,9998
Aire	300 – 600	35 – 45	99,9995

Tabla 4.3: Compara el uso de argón, helio y aire como gas plasmógeno, indicando para cada uno de ellos el intervalo óptimo de velocidad de salida del gas, así como el margen de potencia de microondas que puede emplearse con cada gas.

Respecto al tipo de gas plasmógeno, principalmente se recomienda el uso de argón para la destrucción de tetracloruro de carbono, pero en la tabla 4.3 se presentan las condiciones de trabajo en las que el método logra el máximo rendimiento en el caso de trabajar con helio y aire, comparando estos datos con el caso del argón. Se ha añadido una columna con los porcentajes de destrucción medios, pues este valor hay que

calcularlo para cada condición determinada, pero el dato que se muestra es una media del porcentaje obtenido para el intervalo de flujo citado. Fuera de este intervalo recomendado, el porcentaje de destrucción puede decaer violentamente.

No han sido añadidos, en la tabla 4.3, intervalos de concentración de residuo porque dichos intervalos en todos los casos irían desde cero, es decir ausencia de compuesto, hasta el máximo posible, que viene limitado por la presión de saturación de vapor del gas portador (como ya se ha indicado anteriormente). En general no son posibles, en la práctica, concentraciones superiores al 20%.

El análisis de los gases de salida fue realizado mediante Cromatografía de Gases, y los subproductos detectados fueron principalmente NO_x , CO_2 , HCl y Cl_2 . La posterior limpieza de estos contaminantes fue realizada con otro dispositivo de plasma, conocido como Surfatrón.

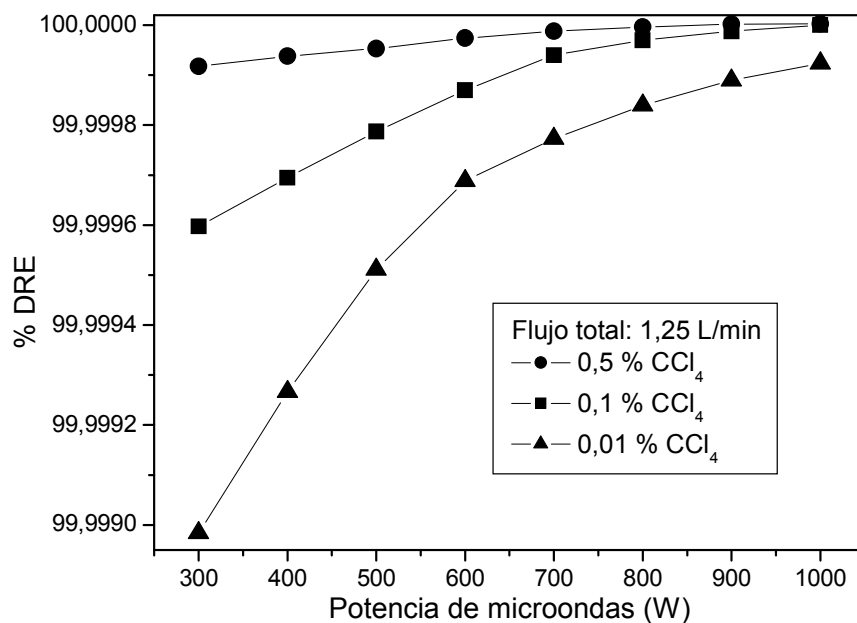


Figura 4.9: Grafica los valores de porcentaje de destrucción de tetracloruro de carbono obtenidos al variar la potencia de microondas, para tres valores de concentración diferentes.

Las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran gráficas de la dependencia de la destrucción de tetracloruro de carbono con la potencia, el caudal de gas plasmógeno y la concentración de residuo introducido, analizando las muestras tomadas directamente del interior del reactor. Estos datos fueron tomados para un plasma de argón circundado de una atmósfera de helio. La punta empleada fue de 0,8 mm de diámetro interno. Se representa el porcentaje de residuo eliminado (%DRE) frente a potencia, caudal y concentración respectivamente. La figura 4.9 pone de manifiesto que el incremento de potencia de microondas implica una mejora muy moderada en el porcentaje de destrucción, así como la variación provocada por emplear tres concentraciones diferentes para el mismo intervalo de potencias. En la figura 4.10 puede verse la influencia del flujo de gas principal en el porcentaje de destrucción, graficado para tres valores de potencia de microondas diferentes. Y en la figura 4.11 se han fijado los valores de flujo de gas y potencia aplicada para apreciar más claramente el efecto producido por el incremento de la concentración de residuo en el gas plasmógeno.

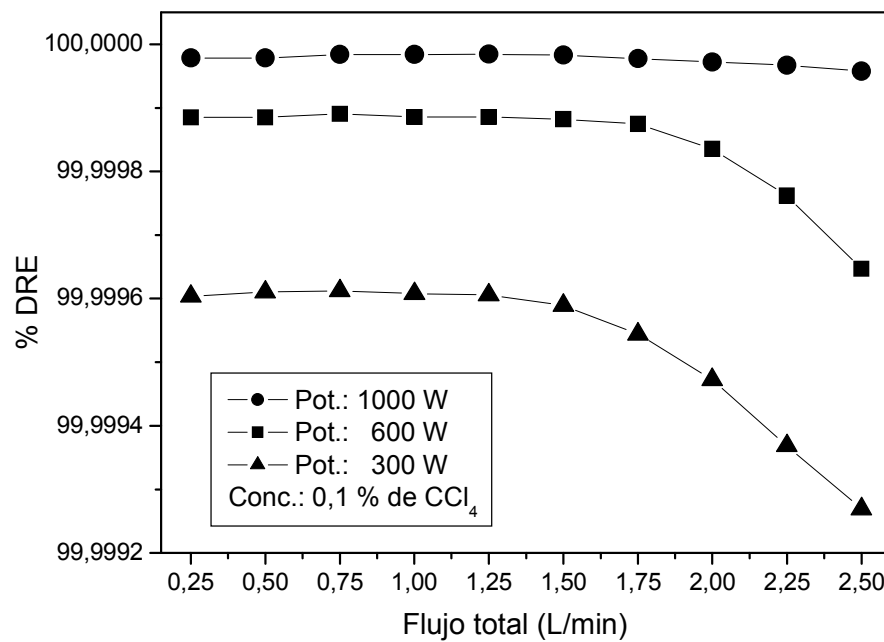


Figura 4.10: Corresponde a la dependencia del porcentaje de destrucción de tetracloruro de carbono con el flujo de gas plasmógeno, representado para tres valores de potencia aplicada.

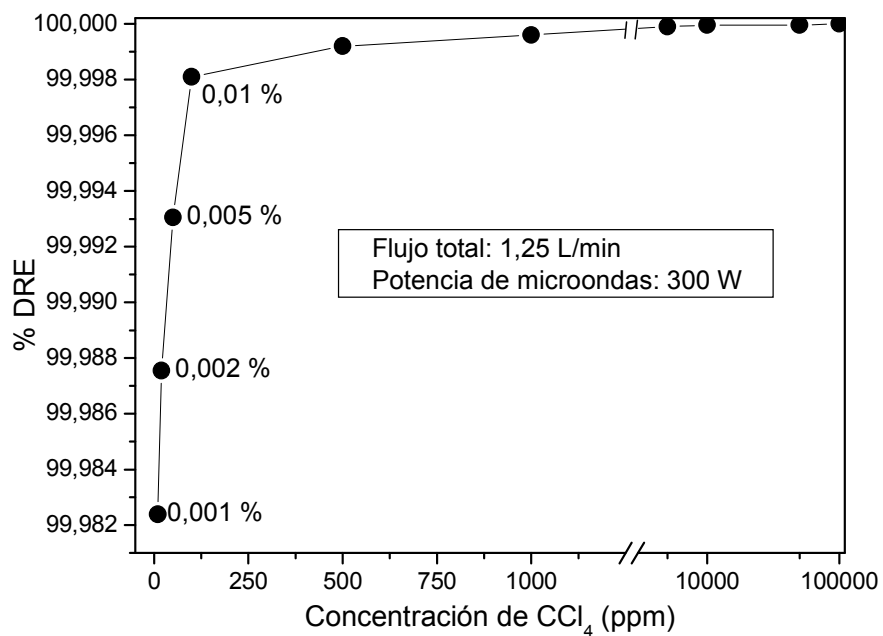


Figura 4.11: Muestra la influencia de aumentar la concentración de tetracloruro de carbono en el gas plasmógeno.

4.5. Reivindicaciones

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles gaseosos, mediante su inyección directa, en un plasma de argón generado por un dispositivo tipo antorcha de microondas a presión atmosférica, de alimentación axial, acoplado a un reactor que permita variar los tipos de atmósfera en su interior, según ha sido descrito.
2. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles líquidos, mediante la inyección directa del vapor obtenido de burbujear argón a su través, en un plasma de argón generado por un dispositivo tipo antorcha de microondas a presión atmosférica, de alimentación axial, acoplado a un reactor que permita variar los tipos de atmósfera en su interior, según ha sido descrito.
3. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles, según reivindicaciones 1 y 2, con un plasma de helio.
4. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles, según reivindicaciones 1 y 2, con un plasma de aire.
5. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles, según reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, con un acoplador de plasma que permita intercambiar su extremo de salida ó punta, de modo que puedan emplearse distintos diámetros internos de salida del gas, con objeto de mejorar la eficiencia energética del proceso.
6. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles líquidos, según reivindicación 2, con un sistema de introducción de compuestos en estado líquido en el plasma mediante el burbujeo de argón, helio o aire en paralelo, según ha quedado descrito.
7. Sistema de introducción de compuestos líquidos, según reivindicaciones 2 y 6, con un sistema de monitorización directa de la concentración resultante, mediante el uso de dos cabezas controladoras de flujo másico correctamente calibradas, una en la entrada del sistema de burbujeo y otra en la salida.
8. Método de destrucción de residuos orgánicos volátiles, según reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, con una bomba de extracción de caudal regulable, acoplada a la salida del reactor con objeto de evacuar todos los gases resultantes de la reacción.

9. Reivindicación 8 acoplado un sistema de filtros a la salida de la bomba extractora, con objeto de retener ciertos compuestos peligrosos que eventualmente pudieran producirse como consecuencia de las reacciones en el plasma y/o la recombinación de productos en el reactor.
10. Reivindicación 8 acoplado a la salida de la bomba extractora un sistema de plasma de menor consumo de la antorcha, que elimine más eficazmente cierto tipo de subproductos, de modo que el acoplamiento en continuo de ambos sistemas de plasma reduzca al mínimo posible la concentración de productos dañinos emitidos a la atmósfera.
11. Reivindicaciones 8, 9 y 10 con un sistema de toma de muestras dentro del reactor, en la salida de la bomba extractora y en la salida final (en el caso que existiera un sistema de filtros o de plasma secundario), que permita monitorizar los subproductos en cada fase del proceso, haciendo uso de la técnica de separación y análisis más adecuada en cada caso.

4.6. Referencias

- [1] A.R. MacKensie, R.M. Harrison, I. Colbeck, C.N. Hewitt: *Atmospheric Environmental* **25A** (1991) 351-359.
- [2] M. Lee: *Chemistry in Britain*. **32** (1996) 9.
- [3] Halogenated solvent cleaners. Emission control technologies and cost analysis, Radiant Corporation, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ (1990).
- [4] T. Oda, T. Takahashi, K. Tada: *IEEE Transactions On Industry Applications* **35** (1999) 373-379.
- [5] M.Moisan, G.Sauvè, Z.Zakrzewski, J.Hubert: *Plasma Sources Sci. Technol* **3** (1994) 584.
- [6] T. Yamamoto and S. Futamura: *Combust. Sci. and Tech.*, **133** (1998) 117.
- [7] B.M. Penetrante, et al.: *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** (1997) 251-259.

DESTRUCCIÓN

DE

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

CON

PLASMA DE AIRE

CAPÍTULO 5

APPLICATION OF MICROWAVE AIR PLASMA IN THE DESTRUCTION OF TRICHLOROETHYLENE AND CARBON TETRACHLORIDE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

S.J. Rubio, M.C. Quintero and A. Rodero

Abstract: In this study, the efficiency of a volatile waste destruction system based on a microwave plasma torch operating at atmospheric pressure was investigated. Atmospheric air was used to maintain the plasma and was introduced by a compressor, which resulted in lower operating costs compared to other gases such as argon and helium. To isolate the output gases and control the plasma discharge atmosphere, the plasma was coupled to a reactor. The effect of the gas flow rate, microwave power and initial concentration of compound on the destruction efficiency of the system was evaluated. In this study, trichloroethylene and carbon tetrachloride were used as representative volatile organic compounds to determine the efficiency of the system. Based on the experimental results, at an applied microwave power less than 1000 W, the proposed system can reduce input concentrations in the ppmv range to output concentrations at the ppbv level. High air flow rates and initial concentrations produced energy efficiency values greater than 1000 g/kW·h. The output gases and species present in the plasma were analysed by gas chromatography and optical emission spectroscopy, respectively, and negligible amounts of halogenated compounds resulting from the cleavage of C₂HCl₃ and CCl₄ were observed. The gaseous byproducts of decomposition consisted mainly of CO₂, NO and N₂O, as well as trace amounts of Cl₂ and solid CuCl.

Enviado a *Journal of Hazardous Materials*

5.1. Introduction

Air pollution by chlorinated volatile organic compounds (VOC) negatively affects human health and the environment. Volatile organic compounds such as trichloroethylene (C_2HCl_3) and carbon tetrachloride (CCl_4) are widely used as industrial solvents due to their low flammability, high evaporation rate and low reactivity. Moreover, VOCs can efficiently dissolve a wide range of organic substances; thus, they are often used as degreasers and in the dry-cleaning process [1]. The toxicity of these compounds has promoted the development of a variety of technologies for the destruction of VOCs [2]. Besides thermal incineration, catalytic technologies such as catalytic and photocatalytic destruction [3], catalytic hydrodechlorination [4], catalytic steam reformation [5] and catalytic combustion have been employed [6, 7].

Methods based on non-equilibrium (non-thermal) plasmas are attractive procedures for the removal of VOCs because the plasmas can be operated at atmospheric pressure and a wide range of temperatures, including room temperature. These plasmas are highly efficient in producing radicals and oxidising agents, which can react with VOCs, resulting in decomposition [8-13]. Pulsed corona discharge (PCD), gliding arc (GA) and dielectric barrier discharges (DBD) are examples of non-equilibrium plasmas [14-17].

The device used in this study is based on the axial injection torch (AIT) developed by Moisan *et al.* in 1994 [18]. This non-equilibrium, non-thermal plasma is an effective energy medium for the removal of waste and is highly stable to impedance changes that result from the introduction of molecular gases and organic compounds. The plasma can operate over a wide range of flow rates and concentrations. In addition, due to its small size and high species diffusion, thermodynamic equilibrium between neutral species, ions and electrons is not achieved inside the plasma [19, 20].

In this work, the aforementioned plasma torch was operated with an air plasma at atmospheric pressure, and the efficiency of the system in the destruction of trichloroethylene and carbon tetrachloride was evaluated. With an argon or helium plasma at atmospheric pressure, this system was proven to be effective at destroying carbon tetrachloride and trichloroethylene [21-23], and destruction rates greater than

99% were achieved. Using air as the main gas decreases the cost of the process because air can be obtained from the atmosphere, while argon and helium must be purchased.

The output concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 was evaluated as a function of several variables affecting plasma development such as microwave power, gas flow rate and VOC concentration. Next, output byproducts were analysed by gas chromatography and GC/MS, while species present in the plasma during the destruction of C_2HCl_3 and CCl_4 were determined by optical emission spectroscopy.

5.2. Experimental section

The experimental set-up used to remove trichloroethylene and carbon tetrachloride, and to analyse the resulting byproducts consisted of three different regions:

- A destruction zone consisting of a microwave torch operating at atmospheric pressure, which was coupled to a reactor to control the discharge atmosphere and output gases.
- A system for inserting liquid and gaseous samples, which allowed the concentration of residue introduced into the plasma to be controlled.
- A body of appropriate detectors and analysis systems, facilitating the accurate measurement of byproducts and species in the plasma.

The complete VOC decomposing system is depicted in Figure 5.1, and its components are listed in Table 5.1.

5.2.1. Microwave generator and coupled reactor

The microwave power produced by the magnetron was propagated by a WR340 rectangular waveguide (TE_{01} mode) and coupled to a coaxial line of copper (fig. 5.1). The reflected power was adjusted and minimised (less than 5% of the incident power) by adjusting short circuits. The *applied microwave power*, which is the difference between the microwave incident power and the reflected power (measured and dissipated by a circulator), was used to characterise the efficiency of the device.

The coaxial line (nozzle) was used to supply both the main gas and the contaminants, and the end of the line was located at the centre of the reactor. As shown in Figure 5.1, the gas used to control and maintain the atmosphere inside the reactor was introduced through the waveguide.

The plasma flame expansion zone was coupled to a reactor developed by our group [24]. The tip of the torch (nozzle) extended into the reaction chamber of the plasma reactor, which was located in the lower section and was furnished with two windows to facilitate spectroscopic analyses. The recombination chamber, which constituted the upper section, was furnished with a central hole for releasing output gases and two additional holes for sampling gases from the reactor. In this area, the waste gases were cooled and ionised species recombined to form new compounds or the original molecule. Furthermore, representative samples of the output gases were collected at this location.

The plasma system was coupled to a reactor to ensure the isolation of contaminants, increase the stability of the plasma and improve the coupling of microwave energy. In addition, the use of a reactor controlled the production of reactive intermediates.

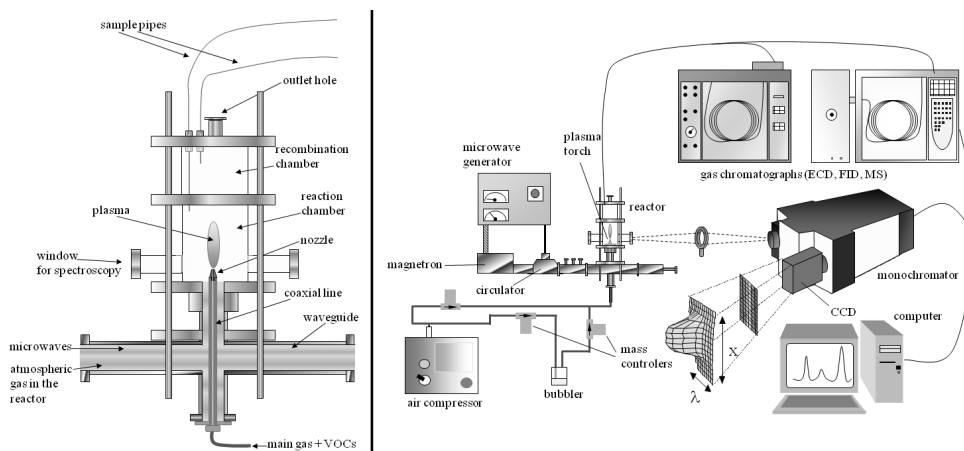


Figure 5.1: Schematic diagram of the reactor and the proposed VOC destruction system.

COMPONENT	DESCRIPTION
Microwave generator	MW-GIRE3328-3K0-006 (MUEGGE) at 2.45 GHz
Microwave launcher	TIA (Montreal University)
Reactor	Spanish patent [24]
C ₂ HCl ₃ and CCl ₄ source	Panreac (99%)
Gas chromatograph	AGILENT 4890D Column: HP-5, 15 m, 0.53 mm i.d., 1.5 µm film thickness Injection method: 6-way valve Detectors: FID and ECD
GC/MS	THERMO FINNIGAN TRACE DSQ Column: DB-1, 60 m, 0.32 mm i.d., 5 µm film thickness Injection method: 6-way valve Detector: Quadrupole Mass Spectrometer
Monochromator	THR-1000 (Jovin-Yvon) Grating: 1200 grooves mm ⁻¹ Computer-controlled Spectralink system
Flow controller	Mass flow controllers: FC280 Control system: Dynamass (Tylan General)

Table 5.1: Instrumental components of the VOC destruction device.

5.2.2. Sample insertion

In this study, 99.99% pure liquid trichloroethylene and carbon tetrachloride were used as representative halogenated VOCs. Similar to other studies, the contaminants were introduced into the plasma as a vapour by bubbling air through the VOCs [25]. Thus, the output gas from the bubbler was saturated with C₂HCl₃ or CCl₄, which provided high concentrations of the contaminant in the gas. Saturated gas was mixed with pure gas to control the concentration introduced into the plasma.

5.2.3. Analytical techniques

Gaseous byproducts and species present in the plasma were monitored with an Agilent GC4890D gas chromatograph equipped with an electron capture detector (ECD) or a flame ionisation detector (FID). Compounds were separated on an HP-5 capillary column (15 m, 0.53 mm i.d., 1.5 µm film thickness) packed with a stationary phase containing 5% phenyl-methylpolysiloxane.

Mass spectrometric (MS) analyses were performed on a Thermo Finnigan TraceGC gas chromatograph furnished with a split-splitless injector and a DB-1 fused silica capillary column (60 m, 0.32 mm i.d., 5 µm film thickness). The chromatograph

was coupled to a Thermo Finnigan TraceDSQ mass spectrometer equipped with a 70 eV electron impact (EI) ionisation source and a quadrupole mass filter.

Gas samples were injected into the aforementioned gas chromatographs via two VALCO 6-way valves furnished with a 250 μ L loop that was filled with gas from the reactor and inserted into a chromatographic column via the split-splitless injector. Gas samples were collected at various points inside the reactor and transferred to the input loops of the chromatographs at a constant flow rate of 25 mL/min with a SKC suction pump. This injection method substantially reduced the number of systematic errors associated with liquid injections and enhanced reproducibility.

Spectroscopic analyses of the species present in the plasma during the destruction of VOCs allowed the byproducts to be detected and new pathways for the loss of chlorine and carbon to be identified. A Jobin-Yvon THR1000 monochromator with a diffraction grating of 1200 grooves per millimetre was employed, and the output of the monochromator was connected to a LAVISION iCCD Flamestar2 intensified camera.

5.3. Results

5.3.1. Destruction of trichloroethylene and carbon tetrachloride

The trichloroethylene and carbon tetrachloride destruction process in the air plasma was studied as a function of the applied microwave power, gas flow rate, inner diameter of the coupler tip and VOC concentration.

5.3.1.1. Effect of applied microwave power

The principal mechanism for the decomposition of residual molecules in non-thermal plasmas is electron collision. The efficiency of electron collisions increase as the amount of energy released to the electrons in the plasma increases. As a result, the electronic density and temperature of the plasma have a direct impact on the efficiency of destruction [26, 27]. Therefore, increasing the applied power increases the electron density and temperature of the plasma, which improves the efficiency of destruction.

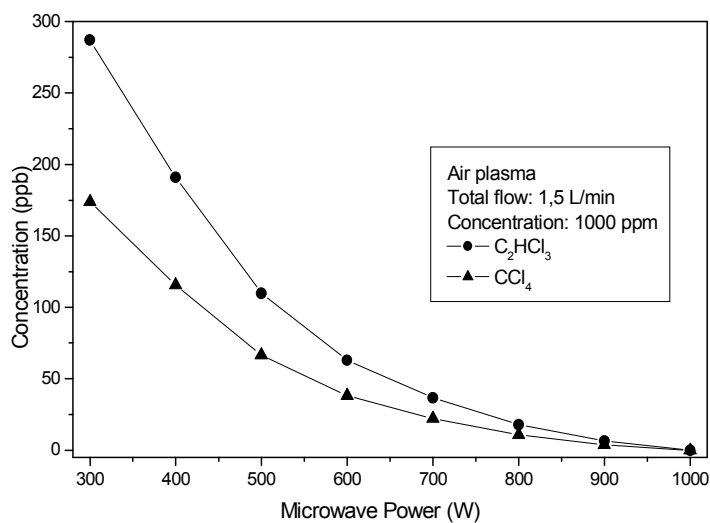


Figure 5.2: The concentration of C_2HCl_3 in the air plasma as a function of the applied microwave power.

Figure 5.2 shows the effect of the applied microwave power on the concentration of trichloroethylene and carbon tetrachloride at the reactor outlet at an initial VOC concentration of 1000 ppmv and a constant flow rate of 1.5 L/min. As the applied power increased from 300 to 800 W, the output concentration of contaminants decreased and the efficiency of VOC destruction increased. However, power levels above 900 W did not result in a substantial improvement in efficiency because virtually all of the VOC was destroyed, and the contaminant was present in the pptv range.

The efficiency of the air plasma in the destruction of CCl_4 was greater than the efficiency of C_2HCl_3 destruction, which was expected. The superior efficiency of CCl_4 destruction may be due to the lower energy of formation of CCl_4 and to its homogenous C-Cl bonds. In comparison, C_2HCl_3 possesses C-H, C-Cl and C=C bonds. The energy of formation of trichloroethylene and carbon tetrachloride is 1990 and 1288 kJ/mol, respectively; thus, the decomposition of CCl_4 requires less energy. While these compounds are very similar, the main difference between CCl_4 and C_2HCl_3 is the presence of a C=C bond in trichloroethylene. If the C=C bond remains unbroken, the formation of new and more complex molecules is favoured, as well as the recombination

of trichloroethylene. On the other hand, the uniformity of the C-Cl bonds in carbon tetrachloride facilitates rupture and limits recombination.

Concentration curves of carbon tetrachloride and trichloroethylene show an exponential decline that ends at the same concentration; thus, the decomposition of trichloroethylene is more efficient than the decomposition of carbon tetrachloride because the decline in the C_2HCl_3 curve is more pronounced. To analyse this behaviour, the parameter of decline, β , can be calculated from the outlet concentration and the amount of energy dissipated in the plasma [28, 29]:

$$X = X_0 \cdot e^{-E/\beta}$$

where X is the VOC concentration after reaction and E is the deposited energy density (applied microwave power/gas flow rate; J/L). β represents the energy density required to reduce the concentration of trichloroethylene or carbon tetrachloride to $1/e$ of X_0 (extrapolated zero Watts of microwave power) and is an indicator of the ease of destruction.

Similar exponential behaviour was observed by Yan *et al.* [30] in a corona plasma. These authors suggested that a linear recombination of the active species produced VOC destruction. Thus, X_0 corresponded to the initial concentration of contaminant. However, in our case, X_0 is several orders of magnitude lower (653 ppbv for C_2HCl_3 and 1059 ppbv for CCl_4) than the initial concentration (1000 ppmv for both compounds), as shown in Figure 5.3. Thus, to fully explain the observed concentration of contaminants, other destruction mechanisms that are independent of the power supply must be relevant. One possibility is that chlorine released from the contaminants reacts with Cu (I), which is introduced into the plasma from the tip of the torch.

The β parameter obtained for CCl_4 and C_2HCl_3 was 9420 and 9397 J/L, respectively; thus, β does not depend strongly on the concentration of the compound. Rather, β is affected by the configuration of the plasma torch such as the flow rate, microwave power and initial concentration, which makes the proposed device incredibly versatile.

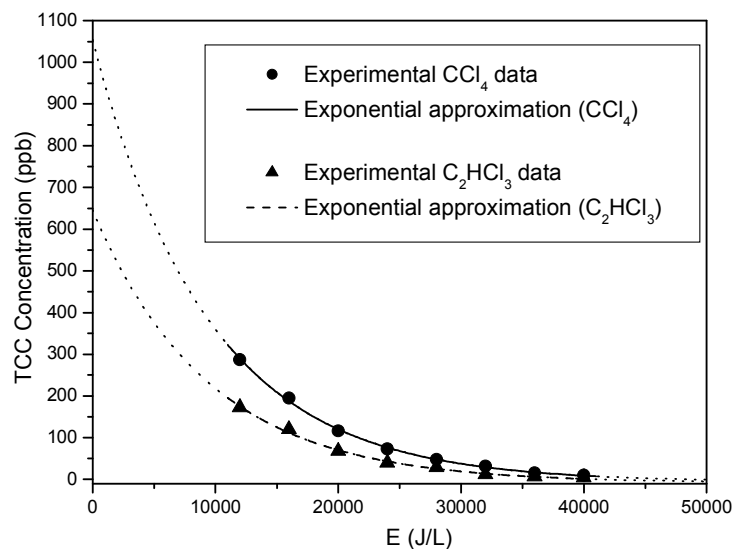


Figure 5.3: Exponential approximations of concentration vs. deposited energy density (E).

5.3.1.2. Influence of the gas flow-rate

The effect of the flow rate on the destruction efficiency of C_2HCl_3 and CCl_4 was examined at a constant concentration of vaporised residue. Figure 5.4 shows the output concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 as a function of the total flow rate of the torch gas at an applied microwave power of 600 W and a constant initial concentration of 1000 ppmv. As shown in Figure 5.4, the range of flow rates that provided maximal destruction efficiency was dependent on the diameter of the outlet. Moreover, the results indicated that the range of optimal flow rates increased in breadth as the diameter of the outlet increased. Specifically, the optimal flow rate was nearly 0.5 L/min for an outlet diameter of 0.8 mm, and approximately 2 L/min for a diameter of 1.4 mm. The output concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 displayed similar trends, but the range of optimal values for each contaminant was unique. Flow rates below the optimal range resulted in less efficient destruction because the coupler tip became overheated at low flow rates, which resulted in poor coupling of microwave energy to the plasma and increased the amount of reflected power. Alternatively, flow rates above the optimal range led to an increase in the output concentration of VOCs due to a decrease in residence time in the plasma, which reduces the destruction efficiency.

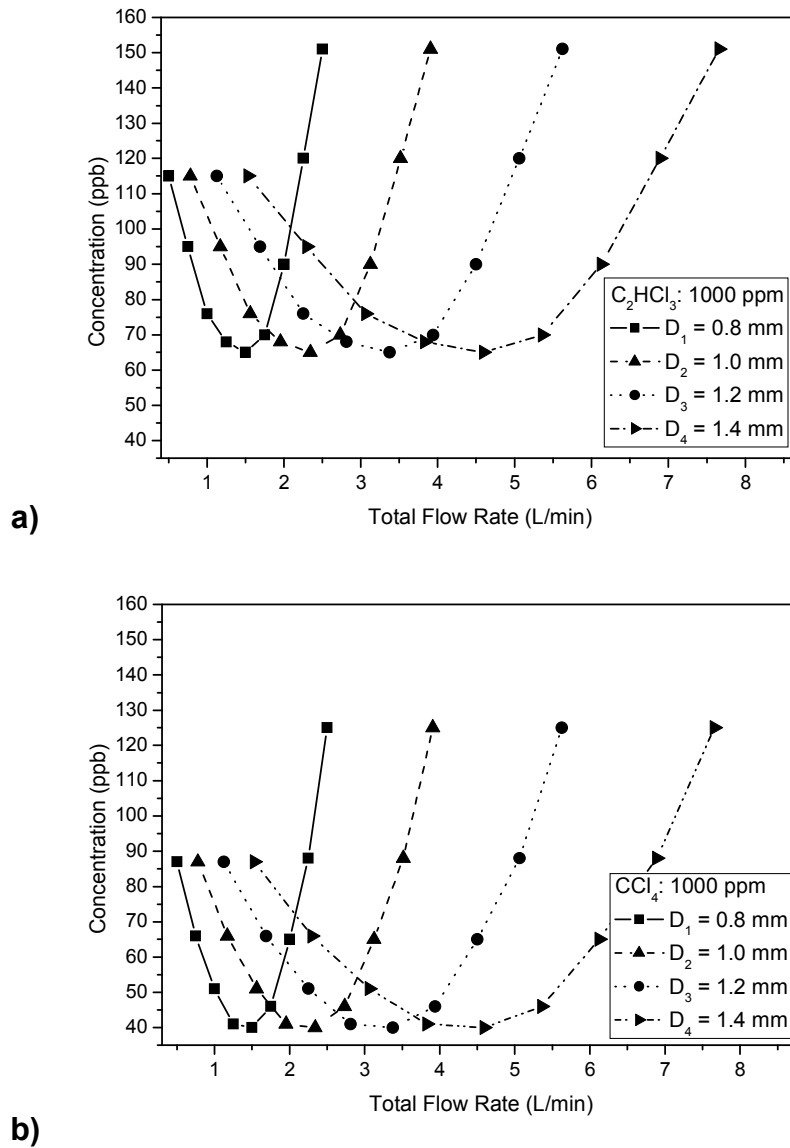


Figure 5.4: The concentration of **a)** C₂HCl₃ and **b)** CCl₄, at the gas outlet as a function of the total flow rate (air plus VOC) and inner diameter (D) of the coupler tip.

These results suggested that the variable actually affecting the destruction efficiency of the plasma was the linear velocity of the gas. This hypothesis was confirmed by plotting (Figure 5.5) the output concentration of C₂HCl₃ and CCl₄ as a function of the gas velocity and inner diameter of the coupler tip. The curves in figures

5.4 and 5.5 are virtually identical because the studied range of velocities was the same; thus, the aforementioned behaviour is consistent with the effect of velocity on the concentration of contaminants in the output gas. The trends observed in the destruction of carbon tetrachloride and trichloroethylene were similar; however, the decomposition of CCl_4 was superior to that of C_2HCl_3 .

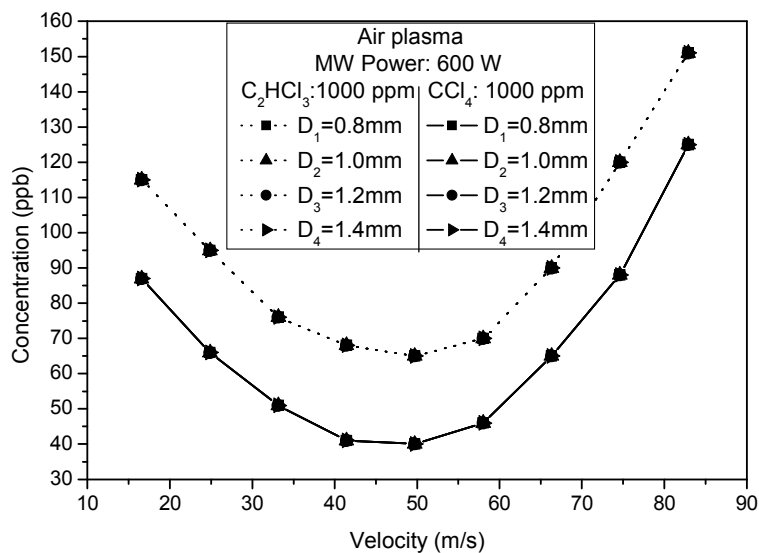


Figure 5.5: The concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 at the gas outlet as a function of the gas velocity and inner diameter (D) of the coupler tip.

The destructive efficiency of the plasma depends on the output velocity of the gas; thus, as long as the desired gas velocity falls within the optimal range, the operator can select the desired flow rate in terms of the specific technical requirements and energy efficiency of each application, and ensure maximal destruction. In this study, the optimal gas velocity was 48 m/s; however, this value shifted slightly as the microwave power was increased.

5.3.1.3. Energy efficiency

The energy efficiency of the proposed process, μ , can be defined as the amount of contaminant destroyed per unit energy used; as such, it provides an estimate of its industrial and economic efficiency. This parameter, which is usually expressed in $\text{g/kW}\cdot\text{h}$, can be calculated from

$$\mu = (W_{in} - W_{out})/P$$

where W_{in} and W_{out} are the input and output mass, respectively, of VOC per unit time, and P is the average power supplied by the net during the destruction process. The input and output mass are calculated in terms of the flow-rate of gas and the measured residue concentration.

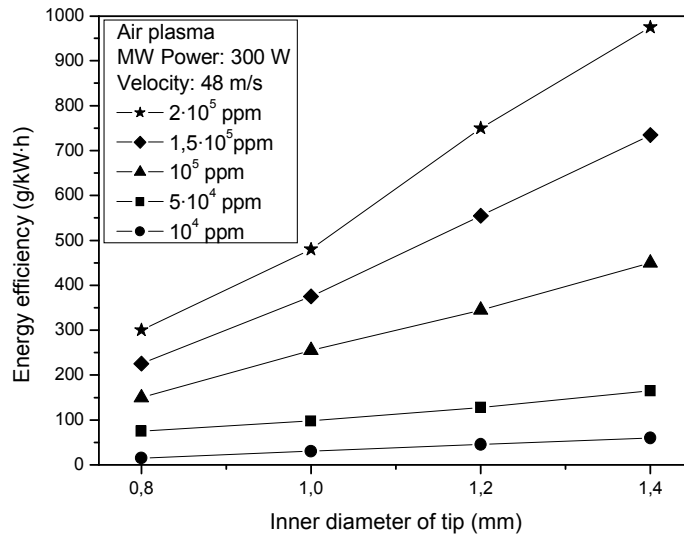


Figure 5.6: The energy efficiency of the system as a function of the inner diameter of the coupler tip and the concentration of trichloroethylene.

To obtain an energy efficient VOC destruction method, a large amount of contaminant must be removed per unit of time and a minimal amount of energy must be consumed. The efficiency can be increased simply by increasing the flow rate of the input gas and enlarging the inner diameter of the nozzle while maintaining an optimal velocity.

Figure 5.6 shows the energy efficiency of the air plasma as a function of the inner diameter of the coupler tip at five different C_2HCl_3 concentrations. The efficiency of CCl_4 destruction was similar under these conditions because the destruction process was only slightly different. As shown in Figure 5.6, an increase in the inner diameter of the tip resulted in higher energy efficiency at a constant gas output velocity. This result

indicated that the system was quite flexible, and the energy efficiency could be improved simply by altering the dimensions of the coupler tip.

The data shown in Figure 5.6 were obtained at an optimal constant gas velocity. With an internal diameter of 1.4 mm, the optimal velocity was 4.5 L/min; however, an increase in energy efficiency can be achieved by increasing the flow rate, although this leads to a decrease in the percent destruction.

High flow rates and initial concentrations provided energy efficiency values greater than 1000 g/kW·h. Assuming that electricity costs \$0.10/kW h, it costs \$0.1/kg of VOC residue to operate the proposed plasma torch system at the aforementioned efficiency rate, which is significantly less than other devices developed for the destruction of VOCs. Ko *et al.* [31] obtained an operating cost of approximately \$35/kg for the destruction of C₂HCl₃ with a microwave argon plasma torch. Moreover, a report by Agnihotri *et al.* [32] estimated that the cost of a non-thermal dielectric-barrier discharge plasma with a humid air stream (88% relative humidity) was approximately \$20/kg-trichloroethane.

5.3.1.4. Effect of the contaminant concentration

The lowermost graph in Figure 5.7 displays the output concentration of C₂HCl₃ and CCl₄ as a function of the initial concentration of contaminant at six different applied microwave powers, from 100 to 1000 W. At an applied power less than 300 W, high concentrations of C₂HCl₃ or CCl₄ could not be used in the inlet gas because the plasma was unstable. Moreover, the output concentration increased with an increase in input concentration; however, this effect was not observed at an applied power greater than 300 W because the output concentration was already low.

The increase in contaminant concentration at the reactor outlet due to an increase in initial concentration is not an accurate measure of the destructive ability of the device because the plasma is receiving a greater amount of product per unit of time. Thus, it is preferable to determine the destruction and removal efficiency (%DRE), which can be calculated from the following expression [33]:

$$\%DRE = 100 \cdot (W_{in} - W_{out})/W_{in}$$

where W_{in} is the mass of waste introduced into the plasma and W_{out} is the mass of contaminant remaining after the treatment.

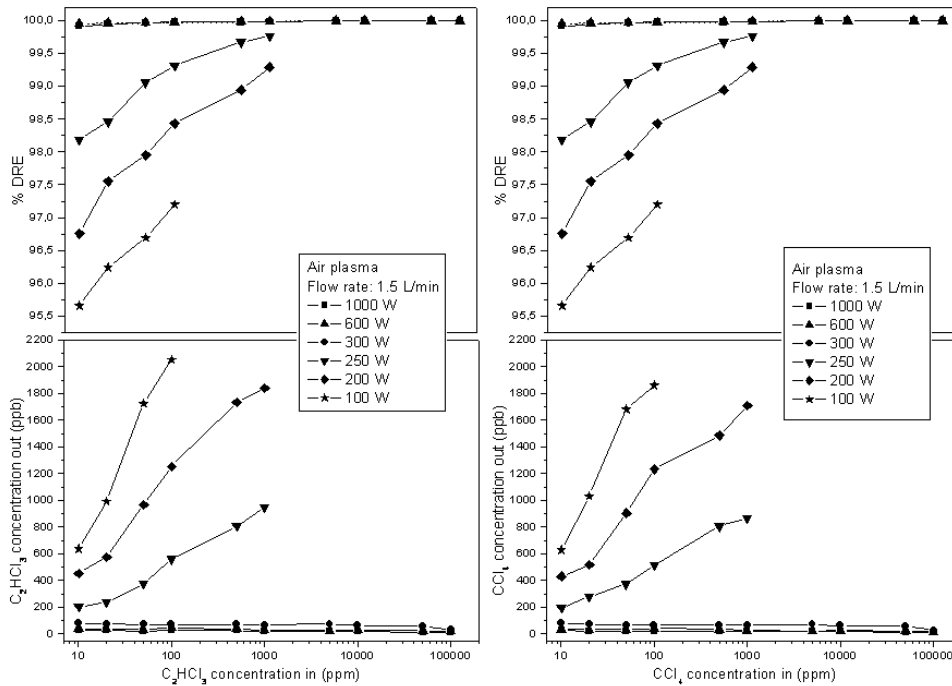


Figure 5.7: The concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 , and the %DRE at the reactor outlet as a function of the initial concentration of contaminants and the applied microwave power.

The uppermost graph in Figure 5.7 shows the %DRE as a function of the initial concentration of VOC in the main gas. The data displayed in both sections of Figure 5.7 is the same; however, the presentation of the data is different. The results in the figure indicated that the destruction efficiency increased with an increase in input concentration. This phenomenon was previously observed by Yamamoto *et al.* [34] and can be ascribed to a side reaction that leads to the destruction of the contaminant. In this process, the contaminant is destroyed via collisions of chlorine radicals, which are produced from the fragmentation of chlorinated VOCs and intact contaminant molecules [35]. As shown in Figure 5.7, this effect was observed at all levels of microwave power; however, an increase in power improved the efficiency of destruction over the entire concentration range. Moreover, at very high concentrations, the destruction efficiency

was nearly 100%. The destruction capacity of the air plasma was slightly higher for CCl_4 than C_2HCl_3 .

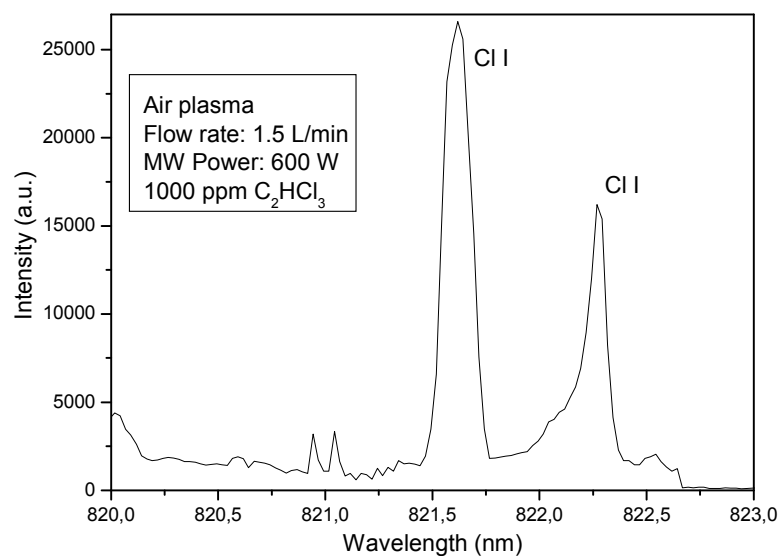


Figure 5.8: Cl I spectral lines observed in the discharge of an air plasma containing C_2HCl_3 .

The results of previous studies are consistent with the assumption of Yamamoto *et al.* [34]. To check for chlorine radicals, spectroscopic measurements were conducted to confirm the presence of atomic chlorine during the destruction process (see figure 5.8).

5.3.2. Analysis of by-products and species present in the plasma

Byproducts formed during and after the destruction of both contaminants in the air plasma were analysed by conducting gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), gas chromatography with electron capture (GC/ECD) and flame ionisation detection (GC/FID), and optical emission spectrometry.

In the destruction of C_2HCl_3 , the analysis of gaseous byproducts by mass spectrometry and electron capture detection (ECD) revealed the presence of two halogenated organic byproducts, in addition to trichloroethylene [36]. Specifically, carbon tetrachloride [37] and tetrachloroethylene [38] were observed in the spectra. Figure 5.9 shows the output concentration of carbon tetrachloride and

tetrachloroethylene as a function of the total gas flow rate, and the results indicated that the concentration of side products never exceeded 40 ppbv.

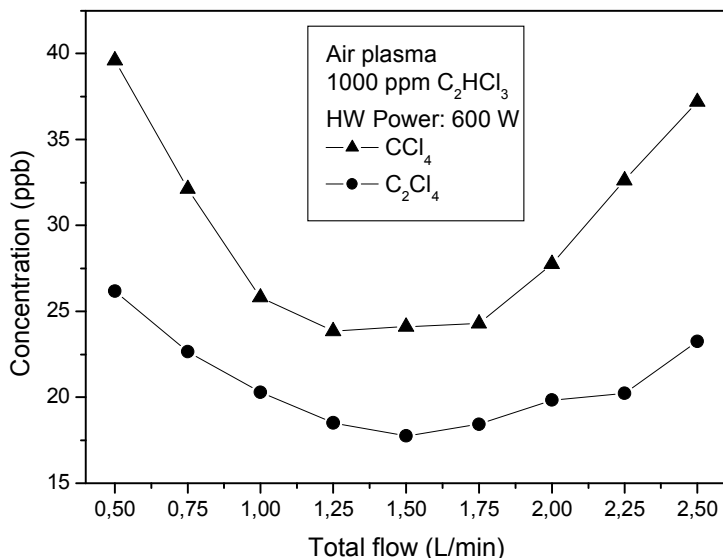


Figure 5.9: The concentration of CCl₄ and C₂Cl₄ at the gas outlet as a function of the total flow rate.

Alternatively, in the destruction of CCl₄, halogen waste other than CCl₄ was not observed. This result suggests that the formation of secondary volatile organic compounds is due to the incomplete destruction of contaminants, where unbroken bonds recombine to form new molecules. However, with CCl₄, bond breakage is complete; thus, radicals cannot bond with fragment molecules in the plasma to form by-products.

GC/MS analyses revealed very low concentrations of Cl₂ [39] (*ca.* 10 ppbv) in the plasma. To identify alternative pathways that lead to the loss of chlorine during the destruction of trichloroethylene and carbon tetrachloride, the solid residue deposited on the reactor walls was analysed by X-ray diffraction spectrometry. The results revealed that the residue contained CuCl and CuCl₂·2H₂O. In addition HCl was not observed, which suggests that virtually all of the chlorine produced in the plasma reacts with copper to form the aforementioned compounds.

GC/MS analyses revealed that byproducts including CO_2 [40], NO [41] and N_2O [42] were present in the reactor outlet gas. The formation of CO_2 is the main pathway for the loss of atomic carbon from fragmented CCl_4 and C_2HCl_3 . In fact, the output concentration of CO_2 increased linearly with an increase in the concentration of VOC introduced into the plasma. Moreover, upon identification of CO_2 in the output gas, an accurate carbon balance was obtained.

The formation of NO and N_2O is the result of the recombination of high temperature gas in the chamber (ca. 400°C). Unlike CO_2 , the output concentration of N_2O and NO were not affected by the amount of VOC introduced into the plasma.

Under optimal conditions, the output concentration of N_2O and NO were approximately 1200 and 600 ppmv, respectively; therefore, effective application of the proposed method requires the analysis of output gases.

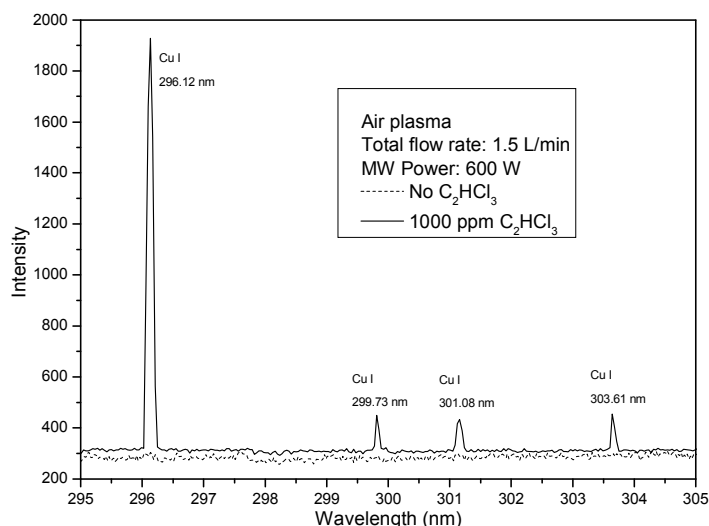


Figure 5.10: Cu (I) spectral lines observed in the discharge of the air plasma in the presence and absence of C_2HCl_3 .

5.3.3. *In situ spectroscopic analysis of intermediates*

The spectra (figure 5.10) contained emission lines for copper (I), which resulted from the erosion of the coupler tip. Copper was only released from the tip of the coupler when the plasma contained trichloroethylene or carbon tetrachloride; thus, copper

reacted with fragmented chlorine to form CuCl. In addition, the spectra exhibited rotational bands of CuCl, which indicated that the compound formed within the flame rather than in the recombination chamber, which was the case for NO and N₂O. Figure 5.11 shows the CuCl bands in the D and E systems ($D^1\Pi - ^1\Sigma$, $E^1\Sigma - ^1\Sigma$) as a function of the input concentration of trichloroethylene. The results obtained for the decomposition of carbon tetrachloride were similar. As shown in the figure, the intensity of CuCl bands increased with an increase in input concentration because the amount of chlorine formed during the destruction process was dependent on the concentration of contaminants.

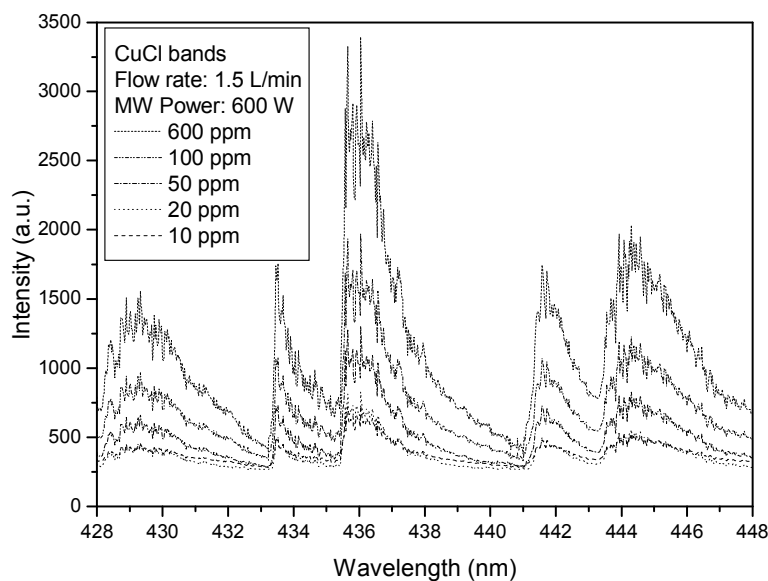


Figure 5.11: The effect of the initial concentration of C₂HCl₃ on the rotational bands of CuCl in the discharge of the plasma.

The spectra exhibited additional rotational bands for CN. Figure 5.12 shows the bands for the violet system of CN ($B^2\Sigma - A^2\Pi$), which were only present within the plasma. CN-containing compounds were not detected among the output gases and solid carbon was not observed in the solid residue deposited on the reactor walls. These species are formed in an early step of the destruction process but undergo subsequent decomposition and recombination reactions to form the aforementioned byproducts.

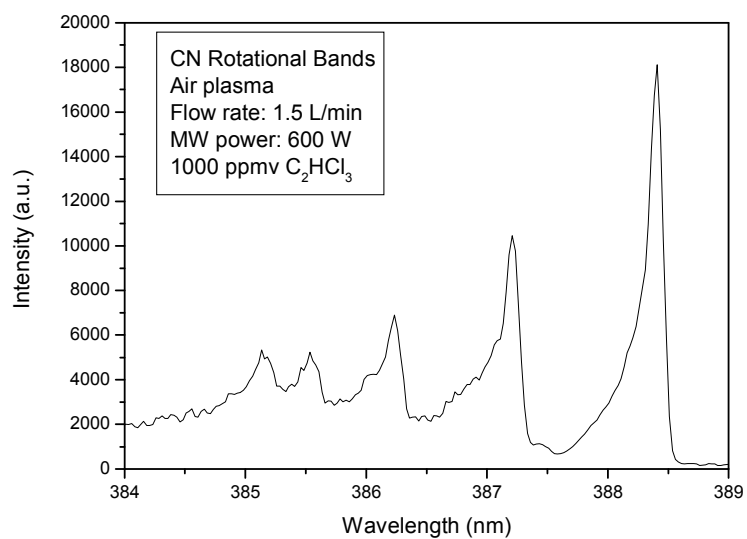


Figure 5.12: CN rotational bands observed in the discharge of the plasma.

5.4. Conclusions

The air plasma used in this study was proven to be effective at decomposing CCl_4 and C_2HCl_3 . The destruction efficiency of the plasma increased with an increase in applied microwave power; however, at 300 W, destruction percentages of 99.99% were achieved. An optimum range of flow rates were observed for each diameter of the coupler tip, and the corresponding gas velocity was *ca.* 48 m/s. The range of optimal flow rates and the ability to replace the tip allowed the efficiency of the process to reach 1000 g/kW·h at an operating cost of approximately \$0.1/kg of VOCs. Moreover, the percent destruction of the proposed system increased with an increase in the input concentration of VOCs, which is consistent with previous results.

The plasma torch investigated in this study can be used in industrial settings for the removal of VOCs because it can be operated with an air plasma at atmospheric pressure and the cost of operation is low. Moreover, the range of treatable VOC concentrations is virtually unrestricted, which is a significant advantage to the proposed method.

The analysis of byproducts formed during the destruction process under optimal conditions revealed that the output concentration of C_2HCl_3 and CCl_4 was in the ppbv range. Moreover, the results indicated that the treatment of C_2HCl_3 generates $ClCl_4$ and C_2Cl_4 at concentrations in the ppbv range. Additional byproducts found in the output gases include CO_2 , N_2O and NO , which can be carefully controlled using the appropriate filters.

Optical emission spectra confirmed the presence of atomic chlorine in the plasma. Furthermore, the results revealed that copper from the coupler tip reacted with chlorine to form $CuCl$, CN and C_2 . The formation of $CuCl$ as a solid deposit constitutes a major pathway for the loss of chlorine during the destruction process. These deposits can be reused as materials for other processes.

5.5. References

- [1] R.E. Doherty: *Journal of Environmental Forensics* **1** (2000) 69-81.
- [2] Urashima K, Chang J-S (2000) *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 7(5):602-614
- [3] L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, *Chem. Eng. Process.* 45, 11 (2006) 959-964
- [4] B. Immaraporn, P.P. Ye, A. J. Gellman, *J. Catal.* 223 (2004) 98-105
- [5] T.E. McMinn, F. C. Moates, J. T. Richardson, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 93-105
- [6] D. Quiguang, W. Xingyi, L Guanzhong, *Appl. Catal. B.* 24 (2008) 192-202.
- [7] T. Tanilmis, S. Atalay, H. E. Alpay, F. S. Atalay, *J. Hazardous. Materials* B90 (2002) 157-167.
- [8] Futamura S, Zhang AH, Yamamoto T (1997) *J. Electrostatics* **42** 51-62.
- [9] Futamura S, Zhang AH, Yamamoto T (1999) *IEEE Trans. Ind. Appl.* **35** (4) 760-766.
- [10] Francke K-P, Miessner H, Rudolph R (2000) *Plasma Chem. Plasma Process* **20** (3) 393-403.
- [11] J.S.Chang: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **69** (2001) 571.
- [12] D.L. Cho, D.C. Chung, G.S. Kim: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **13** (2) (2007) 287-291.
- [13] S. Chavadej, W. Kiatubolpaiboon, P. Rangsunvigit, T. Sreethawong: *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **263** (1-2) (2007) 128-136.
- [14] T. Oda, T. Takahashi, K. Tada, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 35, 2, (1999), 373-416.
- [15] Kogelschatz U (2003) *Plasma Chem Plasma Process* **23** (1) 1-46.
- [16] Y. S. Mok, C. M. Nam, M. H. Cho, I. S. Nam, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30, 1, (2002), 408-416.
- [17] Z. Bo, J. Yan, X. Li, Y. Chi, K. Cen, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 494-501
- [18] M. Moisan, G. Sauvè, Z. Zakrzewski, J. Hubert: *Plasma Sources Science And Technology* **35** (1994) 584-592.
- [19] R. Álvarez, A. Rodero, M. C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, D. Ortega, *J. Appl. Phys.* 98, 093304 (2005), 1-10.
- [20] R. Álvarez, M. C. Quintero, A. Rodero, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 33, 2 (2005) 422-423
- [21] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Álvarez: *Acta Physica Slovaca* **54** (2) (2004) 125-133.
- [22] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero and J.M. Fernandez-Rodriguez: *Journal of Hazardous Materials* **148** (2007) 419-427.
- [23] S. J. Rubio, A. Rodero, M. C. Quintero, *Plasma Chem. Plasma Process.* 28-4 (2008) 415-428.

- [24] A. Roderó, M.C. Quintero, S.J. Rubio, C. Lao, A. Gamero. Spanish Patent n°: P200201328.
- [25] M.B.Chang, S.J.Yu: *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 1587-1592.
- [26] R. Alvarez, A. Roderó, M.C. Quintero, S.J. Rubio: *Acta Physica Slovaca* **54** (2) (2004) 105-113
- [27] A. Roderó, R. Alvarez, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero: *High Temperature Material Processes* **8** (4) (2004) 519-533
- [28] C. Fitzsimmons, F. Ismail, J.C. Whitehead, J.J. Wilman: *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000) 6032-6038.
- [29] B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, P.H. Wallman, A. Kuthi, C.P. Burkhardt, J.R. Bayless: *Pure and Applied Chemistry* **68** (1996) 1083.
- [30] K. Yan, E.J. van Heesch, A.J.M. Pemen and P.A.H.J. Huijbrechts, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **21**-1 (2001) 107-137.[31] Y Ko, G S. Yang, DPY Chang, and Ian M. Kennedy, *Journal of the Air & Waste Management Association*. **53** (5) (2003), 580-585.
- [32] S. Agnihotri.; M.P. Cal; J. Prien, *Proceedings of the Air & Waste Management Association, 95th Annual Meeting and Exhibition* (2002).
- [33] C.R. Brunner: Hazardous air emission from incinerators. Chapman and Hall, New York (1985).
- [34] T. Yamamoto and S Futamura: *Combustion Science and Technology* **133** (1998) 117-133.
- [35] B.M. Penetrante, et al.: *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** (1997) 251-259
- [36] Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5547. Registry: 229017
- [37] NIST Mass Spectrometry Data Center, 1998. Registry: 291258
- [38] NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990. Registry: 114914
- [39] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 245871
- [40] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 69
- [41] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry: 31
- [42] NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002). Registry:70

Acknowledgment: This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Technology within the framework of Projects PPQ 2001-2537 and CTQ2005-04974/PPQ.

DISTRIBUCIÓN

DE

TEMPERATURAS Y ESPECIES

EN EL PLASMA

CAPÍTULO 6

AXIAL DISTRIBUTION OF TEMPERATURES IN ATMOSPHERIC HELIUM PLASMA DURING THE DESTRUCTION OF CARBON TETRACHLORIDE

S.J. Rubio, A. Rodero and M.C. Quintero

Abstract: The axial injection torch has been established as an effective tool for removing chlorinated organic compounds. In this paper, we study the axial distribution of rotational and vibrational temperature in a helium plasma with carbon tetrachloride. Rotational temperature values ranging from 2500 and 6000 K and vibrational temperatures from 3000 and 17000 K are obtained for the different conditions studied, such as microwave power, flow and concentration of carbon tetrachloride. The highest values were obtained at positions closer to the tip of the torch. It is noted that the plasma generated by this torch is a two-temperature plasma separated from thermodynamic equilibrium in the region near the tip of the torch and is closer to that in regions 3 cm above. The plasma volume change, affecting the values of vibrational temperature, has been associated with radial and axial distribution of some of the species present in the discharge.

Enviado a *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*

6.1. Introduction

Maintaining proper air quality has become a prime concern for companies that use chemical products in their daily work. The tightening of international law against pollution and greater social awareness of environmental conservation has fostered the development of efficient and effective techniques that will help avoid any contamination. Specifically, air pollution by volatile organic compounds (VOC) is an issue of major concern for both environmental and medical reasons. Technologies for VOC removal have been reviewed in Urashima *et al.* [1]. Thermal and catalytic oxidation techniques are useful at high VOC concentrations, but they become impractical at low concentrations. By using the adsorption technique, the pollutants are mainly transferred from the gaseous to the solid phase. However, they must be subsequently destroyed, most often by an additional thermal treatment. UV oxidation and photo-catalytic oxidation have drawbacks related to the relatively low efficiency of UV lamps and long residence time requirements. Electron beam irradiation can use a very narrow range of gas flow rates. Non-equilibrium (non-thermal) plasmas are attractive for VOC removal because they can be operated at atmospheric pressure over a wide range of gas flow rates and concentrations [1–5].

These plasmas are highly efficient at producing radicals and oxidising agents, which can react with the VOC molecules and decompose them. In a recent review of the physics and applications of dielectric barrier discharges (DBD) [2], Kogelschatz also addresses the treatment of VOC, mentioning as main advantages of DBDs their simplicity and scalability. Various types of electrical discharges have been investigated for the oxidation of chlorinated hydrocarbons: pulsed corona discharges [5–9], atmospheric pressure glow discharges [10], dielectric barrier discharges [8, 9, 11–16], dielectric packed-bed discharges [3, 4, 8, 12, 15, 17], surface discharges [13, 14, 18], and atmospheric plasma torches [19–22]. A recent review [23] summarises non-thermal plasma techniques for the destruction of air pollutants.

Our group has studied the destruction of carbon tetrachloride in a helium plasma at atmospheric pressure for different plasma conditions that produce destruction and removal efficiencies (DRE) greater than 99.99%. The by-products detected at the reactor outlet were carbon tetrachloride, in the order of ppbv, CO₂, Cl₂, trace amounts of NO_x,

and solid products deposited inside the reactor, such as CuCl. In this work, we have measured the distribution of rotational and vibrational temperatures along the plasma flame as part of the characterisation of the VOC destruction process with this device. The results can be used to optimise this and other similar devices, thus increasing their efficiency.

There is previous literature [25-27] that analyses the temperature distribution in helium plasmas. In this study, spectroscopically measured rotational bands of radicals and molecular ions and atomic lines are used to estimate the rotational and vibrational temperatures along the entire flame, using the simulation software LIFBASE [28]. These values were validated by well-known techniques, as described by Mermet [29].

Radial distributions of some species in the discharge were also obtained, which is a modification of the Abel inversion technique, developed by Alvarez et al. [30].

6.2. Experimental set-up

6.2.1. Plasma production

The Axial Injection Torch (AIT) generates a short, thin plasma that is highly resistant to changes in the external plasma conditions. The AIT was described in detail in previous papers [31-34] and is shown, with its accompanying waveguide structure, in Fig. 6.1. The WR-340 waveguide system carries the microwave power supplied at 2.45 GHz by the microwave generator to the excitation structure. The TE₁₀ waveguide mode transforms into TEM mode at the AIT coaxial line. The microwave energy propagates to the end of the line, a conical nozzle, at the tip of which the He flowing through the coaxial line absorbs the energy, and the plasma is created. The AIT produces a free-expansion, stable plasma in which two different parts can be observed. The most intense one, which is about 1 mm diameter and variable length, ranges between 10 and 20 mm depending on the supplied power and gas flow-rate conditions and is called the dart of the discharge. A less intense zone surrounds the dart, which can be 15 cm high; it is called the plume of the discharge and is produced by the excitation of ambient air species. This plasma was enclosed in a reactor designed by our group [24, 35].

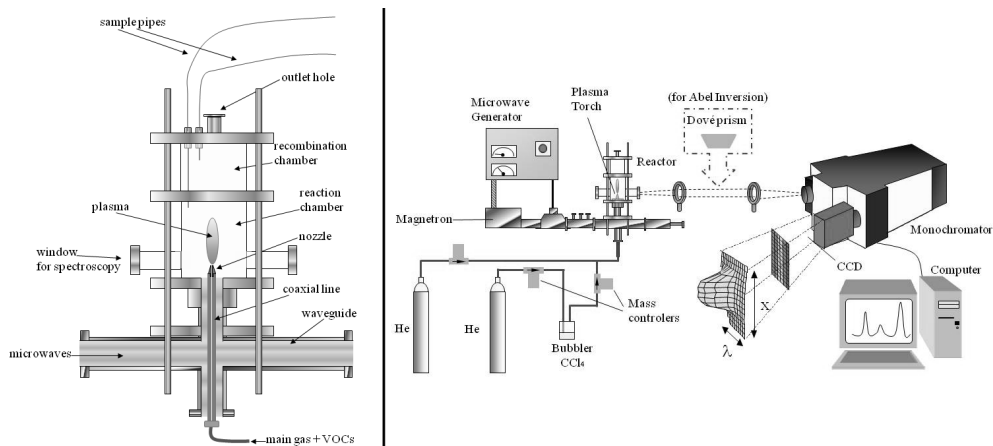


Figure 6.1: Schematic diagram of the reactor and the proposed VOC destruction system.

6.2.2. Sample insertion

Carbon tetrachloride of 99.99% purity was used as the chlorinated VOC to be destroyed. As in other studies, the contaminants were introduced to the plasma in vapour form by bubbling the main gas, air, through it [36]. In this way, the gas left the bubbler saturated with CCl_4 , allowing allowed high concentrations of contaminant in the gas to be obtained. This gas can be mixed with the main one to control the concentration introduced in the plasma.

6.2.3. Spectroscopic Instrumentation

As can be seen in the set-up depicted in Fig. 6.1, an optical system produces an image of the discharge onto the entrance slit of a monochromator that splits the incoming light into its wavelength components. The resulting wavelength-dispersed image is collected by a bidimensional array of photosensitive detectors (an intensified charge coupled device or ICCD) placed at the exit of the monochromator, which returns a numerical value proportional to the light intensity for each wavelength. This experimental set-up therefore allows one to obtain a spectrum for each axial position in the plasma in a single measurement, which can be used to estimate rotational and vibrational temperatures.

Radial distribution of species into the flame was calculated with the Abel Inversion method. Because it was necessary to obtain emission intensity values from every lateral position in the discharge, the optical system in Fig. 6.1 was modified by adding a Dové prism to rotate the plasma image 90°. This process allowed a side-on integrated circular slice of the plasma to be selected at any desired height above the nozzle. The light coming from each lateral position x fell on a different row of the ICCD used for detection, while different wavelengths fell on different columns. This experimental set-up therefore allows one to obtain a spectrum for each lateral position in the plasma in a single measurement.

6.3. Temperatures in the plasma

6.3.1. *Electronic and gas temperature*

The microwave energy provided by the coupler is absorbed by electrons and then transferred to the heavy particles through collisions. The amount of energy depends on the mass ratio between the electrons and heavy particles (m_e / m_H). If the difference between the masses is very large, a large number of collisions are required to reach equilibrium between the two species. In plasmas in which this occurs, the gas and electron temperature is equal. When this does not occur, both temperatures are different, and it is possible to talk of a two-temperature plasma (2T).

There are factors that influence the values of temperature for a small plasma at atmospheric pressure when volatile organic compounds are introduced inside for disposal, as used in this work. In these plasmas increase the species present and the mechanisms that take place in the discharge.

In a plasma of high electron density, as is used in this work, electron collisions are the leading factors in the elimination of the compounds introduced. In the case of carbon tetrachloride, the bonds of the molecules are broken, releasing more electrons and ions that absorb energy.

Other factors to consider are the entry of molecular and atomic species into the discharge from the outside due to turbulence created by the gas velocity, the formation

of by-products in the interior of the discharge, and erosion of the coupler tip, which introduces copper atoms into the plasma. This copper goes into the discharge and plays an important role in the uptake of chlorine in the breach of CCl_4 . It was found that the amount of loose copper increases with gas flow due to increased drift velocity.

These introduced species in the discharge influence its thermal conductivity. Table 6.1 shows the thermal conductivities of the main species present in the plasma.

Compound	Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Helium	0.1513
Argon	0.01772
Chlorine	0.0089
Hydrogen	0.1805
Nitrogen	0.02583
Oxygen	0.02658
Carbon	140
Cooper	400
Air	0.02

Table 6.1: Thermal conductivity of different species.

By changing the discharge conditions (total gas flow rate, microwave power supplied, and the concentration of carbon tetrachloride introduced), the plasma changes its shape and overall volume. This volume change may involve a change in the energy density that is distributed in the plasma when the supplied energy remains constant.

6.3.2. Rotational and vibrational temperature

The electron temperature can be considered close to the vibrational temperature and the excitation temperature. The gas temperature can be assumed to be equal to the rotational temperature under high energy exchange between the kinetics of heavy particles and roto-vibrational states of molecular species. The relationship between the temperatures in a non-thermal plasma would be

$$T_{\text{electronic}} \geq T_{\text{vibrational}} \geq T_{\text{excitation}} \gg T_{\text{rotational}} \geq T_{\text{gas}}$$

To determine the rotational and vibrational temperature, we used LIFBASE modeling program [29]. This software compares spectra of rotational bands of some radical and molecular ions obtained experimentally with a theoretical model. Specifically, for this work, we employ rotational bands of CN and N_2^+ . The model allows the simulation of spectra from plasmas without thermal equilibrium, as used in this work, considering the rotational and vibrational temperatures, which do not have the same value in these plasmas.

To check the validity of temperatures estimated by the model, the temperatures were compared with those obtained using the Boltzmann plot method. The rotational temperature was obtained from seven lines of the R branch of the rotational band of the first negative system (0-0) of N_2^+ , assuming a Boltzmann distribution of ro-vibrational levels [30]. The emissivity for each line, ϵ_i , was obtained from the intensity measured for each axial position of the plasma flame. Following the procedure described by Mermet [30], K'' is the assignment of the lowest state of a transition of the rotational band, and the parameters A and B are defined as

$$A = 2(K''+1)$$

$$B = (K''+1)(K''+2)$$

where ϵ_i / A_i is directly related to the population of the highest level of transition and B_i with the energy of that level.

Table 6.2 lists the values of these parameters for the lines used. Admitting a Boltzmann distribution for rotational levels of the band then implies that $\ln [\epsilon_i / A_i]$ is proportional to B_i for each level i and that the proportionality factor depends on $1/T_g$. A linear fit was performed for each axial position, using the least squares method to represent $\ln [\epsilon_i / A_i]$ vs. B_i . Finally, T_g was obtained from the slope of the Boltzmann plot for each axial position.

Moreover, to validate the vibrational temperature values obtained by LIFBASE, the excitation temperature was calculated. In a plasma such as that used in this work, it is to be accepted that the vibrational and excitation temperatures are very similar for atoms

with closer levels, such as copper. These temperatures can be related to electronic ones. The excitation temperature was determined also by the Boltzmann plot method, assuming equilibrium in the excited states of copper detached from the tip. We used the emissivity of emission lines from this compound, with well-known transition probabilities, and the energy of higher levels.

Longitud de onda λ (nm)	Número de línea (K'')	A_i $2(K''+1)$	B_i $(K''+1)(K''+2)$
390.29	8	18	90
390.08	10	22	132
389.85	12	26	182
389.33	16	34	306
389.04	18	38	380
388.74	20	42	462
388.41	22	46	552

Table 6.2: Main parameters of the emission lines of the R branch of the first negative system (0-0) of N_2^+ used in the calculation of the gas temperature.

The results of the rotational and vibrational temperature estimated by LIFBASE are compared in Figure 6.2 with the values obtained from a Boltzmann diagram for different axial positions of the helium plasma flame with 1000 ppm of carbon tetrachloride, 600 W power and 1.5 L / min total flow. One can see that the values are very close and can be considered within the margin of error.

The difference between vibrational and rotational temperatures gives an idea of thermal equilibrium separation in the plasma discharge, which may be seen when performing actions on the higher ground of the flame. The temperature values are close, which can be understood as a situation closer to thermal equilibrium. This is a consequence of that, in the area near the tip of the torch, the electrons absorb most of the microwave energy supplied to the coupler. The collision energy is distributed to other particles and molecules of the discharge. In contrast, highland areas inside and outside of the combustion flame produced oxygen from the air. This study supports the separation of thermodynamic equilibrium existing in the plasma dart area as discussed in previous work for a helium plasma without introduction of VOCs [28].

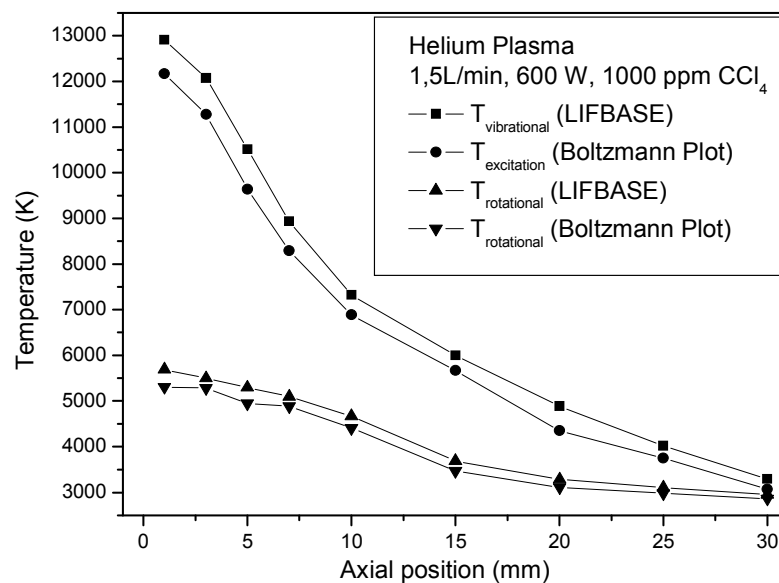


Figure 6.2: Comparison between the estimated vibrational and rotational temperatures.

6.4. Results

Our research group studied the radial distribution of temperatures and species introduced into the flame from the surrounding atmosphere [28] in a plasma of helium for an axial position of $z = 1$ mm, which is at maximum emission intensity ($z = 0$ mm is at the tip of the torch). In the pure helium plasma, intensity decreases very rapidly in the axial direction, dying just above the maximum. The coupled plasma torch has all of the microwave energy at the end of the tip, decreasing over the flame until it is insufficient to maintain the ionisation, resulting in extinction of the plasma.

This paper aims to deepen our knowledge, in different conditions, of the nature of the helium plasma discharge when there is one organochlorine compound present. The values of rotational and vibrational temperature for each axial position have been calculated for the helium plasma with carbon tetrachloride.

The axial variation of temperature values (rotational and vibrational), when amending gas flow rate, microwave power and concentration of waste introduced, is studied in the next sections.

6.4.1. Gas flow rate

Figure 6.3 shows the values of rotational temperature along the plasma flame when discharged in helium with 1000 ppm CCl_4 and 600 W of microwave power. Data are shown for four values of the gas flow rate from 1.0 to 2.5 L/min. The trend is a decrease in rotational temperature with increasing flow.

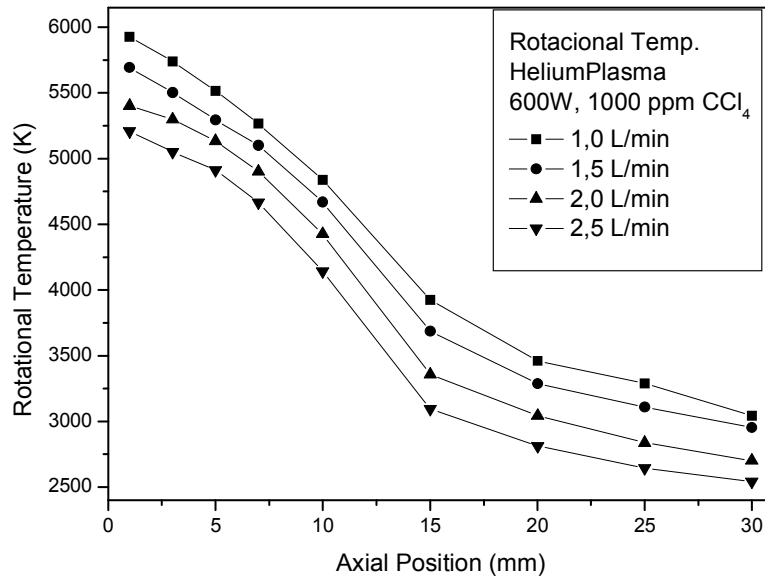


Figure 6.3: Axial distribution of rotational temperature in a plasma of helium with 1000 ppm of carbon tetrachloride for four different values of the gas flow rate.

The cooling of the discharge, observed in Figure 6.3, can be explained by the presence of copper in the discharge that increases with the drift velocity of the gas, as already mentioned. Li et al. [37] explained that the introduction of metallic particles inside a plasma discharge contributes to their cooling, due to the variation of thermal conductivity, and studied the behaviour of different metals, like copper.

Figure 6.4 shows the axial distribution of vibrational temperature for the helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride. The value of temperature decreases for all flows studied in the axial direction, as in the case of rotational temperature, as shown in Figure 6.3. It can also be seen in Figure 6.4 that the vibrational temperature increases when using a higher gas flow rate for all flow values analysed. Experimentally, we

observed a reduction in the thickness of the plasma flame with increasing gas flow, which may translate into a higher energy density coupled to the particles and therefore an increase in electron temperature.

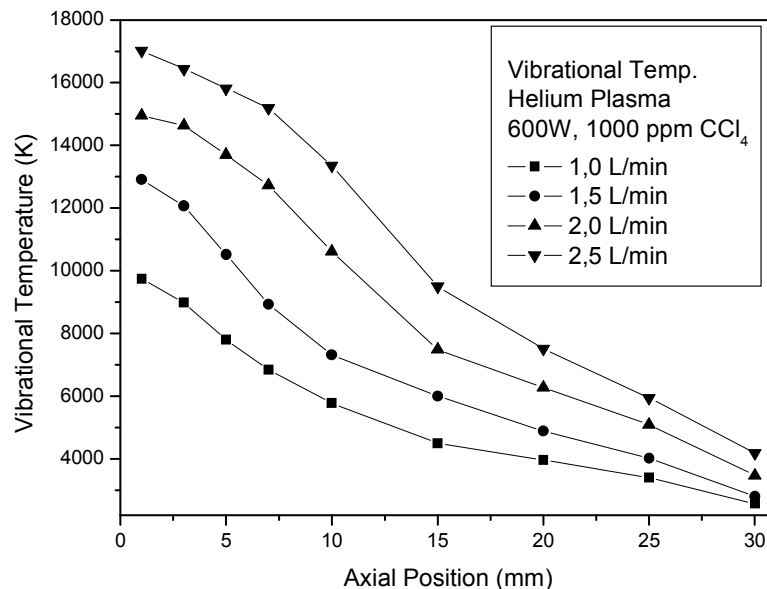


Figure 6.4: Axial distribution of vibrational temperature in a helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for four different values of the gas flow rate.

Figure 6.5 shows the radial and axial distribution of the CN radical that is used to estimate the rotational and vibrational temperatures for different values of gas flow. Similar results were obtained from other bands and rotational emission lines.

It can be seen that, with an increasing gas flow rate, the flame is compressed, thus reducing its size. If you provide the same microwave power, the energy supplied is the same but with a lower plasma volume, so the energy is concentrated in a smaller area, which helps explain the vibrational temperature increase observed.

The high values of vibrational temperature obtained, between 10.000 and 17.000K at the beginning of discharge ($z = 1$ mm), suggest that the fragmentation of the molecules introduced is practically total. This fact is supported by the presence of intense atomic chlorine lines, ionised and doubly ionised, and the non-detection of rotational bands of CCl_4 . Figure 6.6 shows the axial and radial distribution of the three

species mentioned, which can be seen as doubly ionised chlorine emitted in the central regions of the plasma and near the tip of the torch, which have the most energy, while the chlorine atom is concentrated in zones outside the plasma where the temperatures are lower.

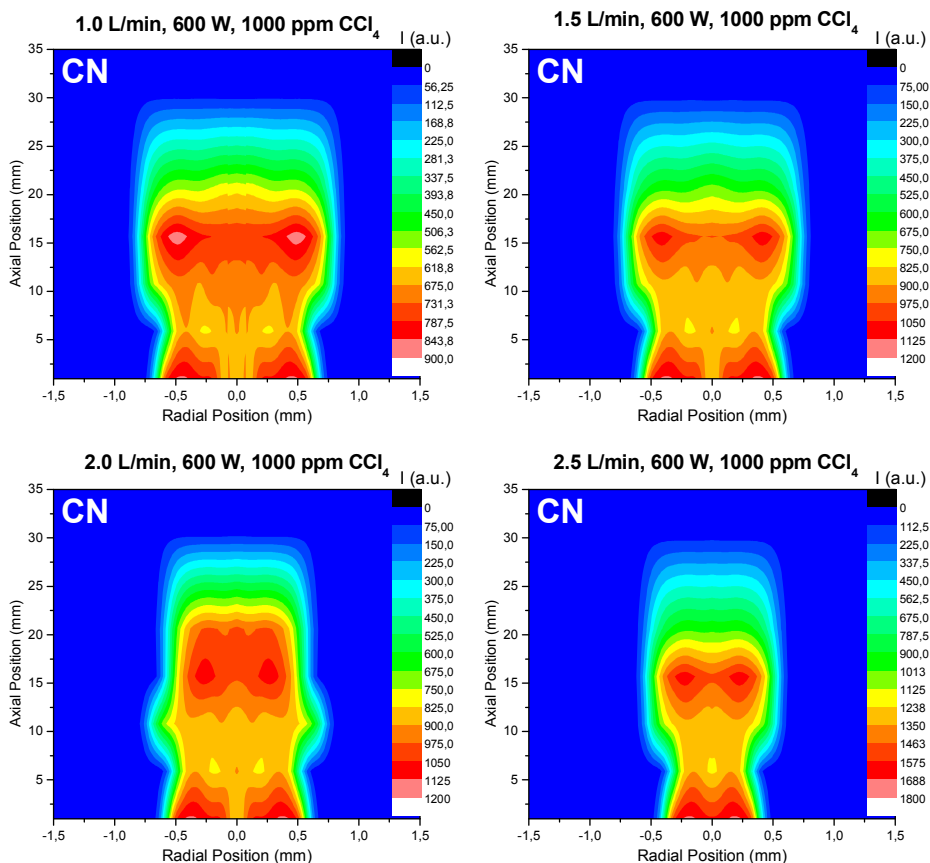


Figure 6.5: Radial and axial distribution of CN in the helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride and 600 W of microwave power for four different values of flow-rate.

In previous work, we obtained a decrease of %DRE with increasing gas flow due to an increase in carbon tetrachloride detected at the outlet of the reactor. Assuming that the compound is completely fragmented in the plasma, the presence of carbon tetrachloride in the output of the reactor is due to recombination in the colder areas of the reactor. Recombination of carbon tetrachloride is more likely at temperatures below 1000 K. The decrease in gas temperature with increasing flow involves a reduction of

temperature in the upper zone of the reactor (recombination chamber, Fig. 6.1) so that recombination is more favourable and decreases the rate of destruction.

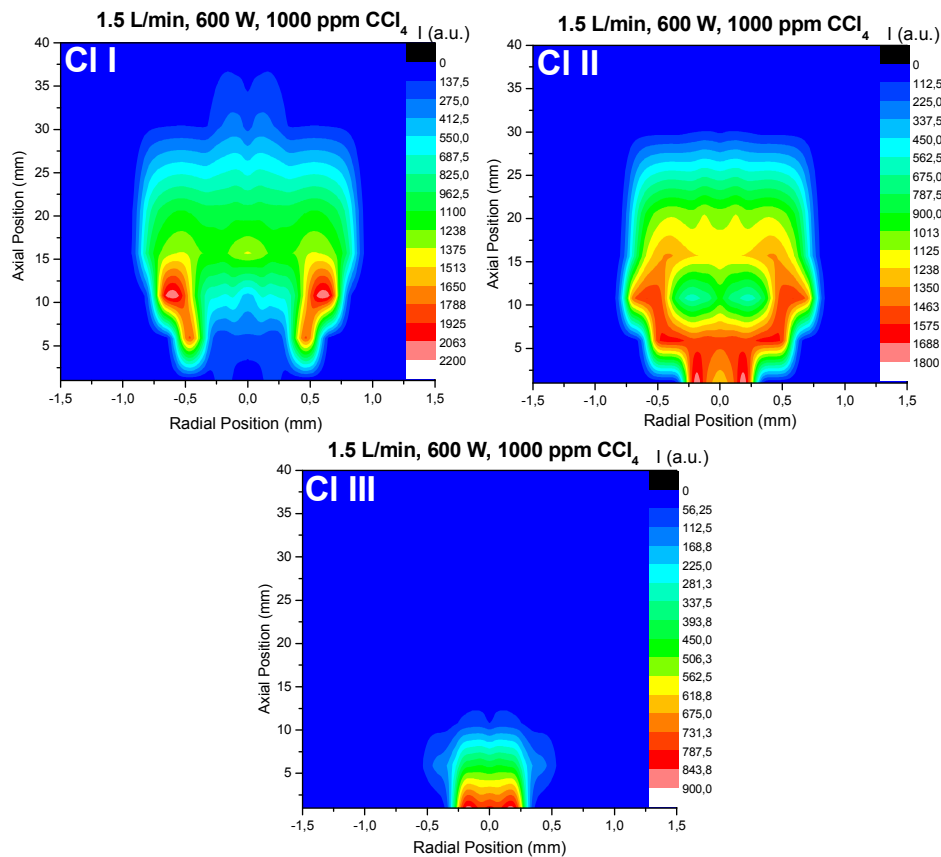


Figure 6.6: Radial and axial distribution of Cl I, Cl II and Cl III in helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride, 600 W power and 1.5 L / min flow.

6.4.2. Microwave power

The study of microwave power supplied to the plasma torch is important to the use of this system as a method of treating industrial waste. The destruction of VOCs improves with increasing power [21, 22], resulting in destruction rates above 99.99% for a range of powers between 300 and 900 W, with this device. Below 300 W, DRE values are below 95%, and over 900 W, the destruction does not significantly improve but the energy efficiency of the device is lower. For this reason, we have chosen to analyse the temperature values for three different powers: 300, 600 and 900 W.

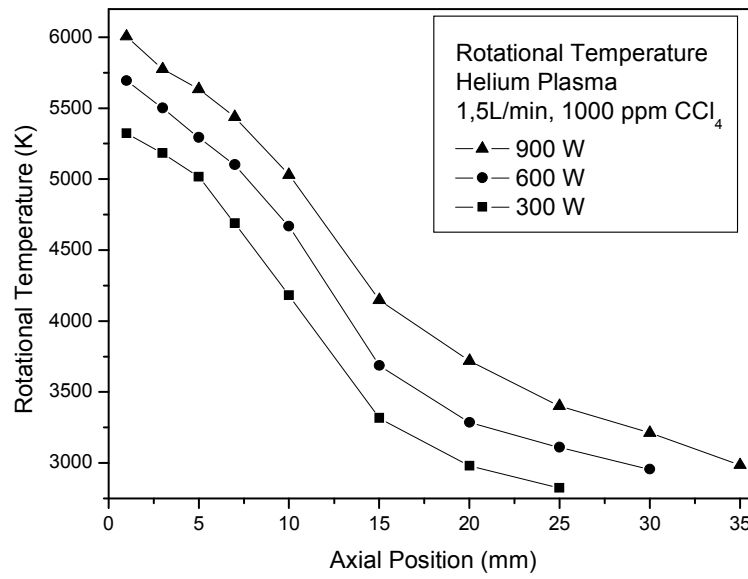


Figure 6.7: Axial distribution of rotational temperature in a helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for three different values of microwave power.

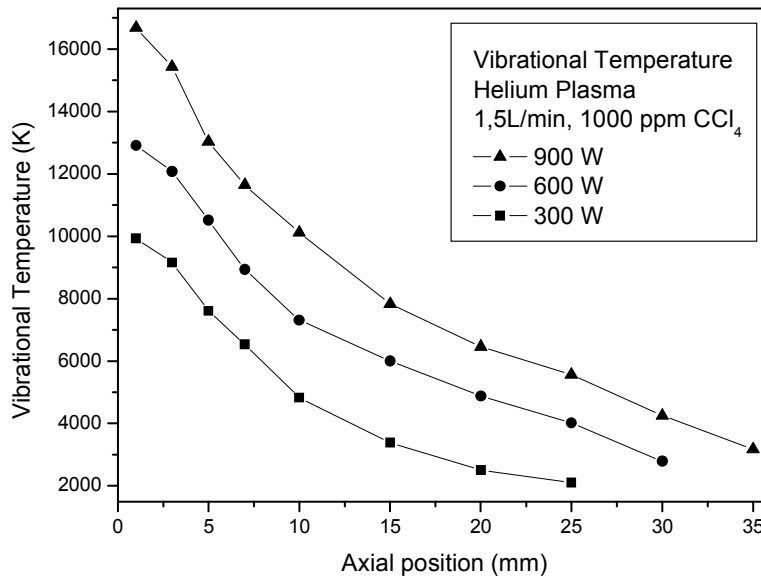


Figure 6.8: Axial distribution of vibrational temperature in a helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for three different values of microwave power.

Figure 6.7 shows that the power increase translates into an increase in the rotational temperature. The same is true in the case of vibrational temperature (Fig. 6.8), which shows that the temperature increases with increasing microwave power supplied to the plasma, keeping the same decline in their values for higher axial positions. This increase in temperatures is due to greater input of energy to electrons, which is then transmitted by heavy particle collisions. The rotational temperature increase results in the highest percentage of destruction detected, which is a result of the reduced chance of recombination of initial CCl_4 by the dependence of recombination with the gas temperature, as was discussed in the previous section.

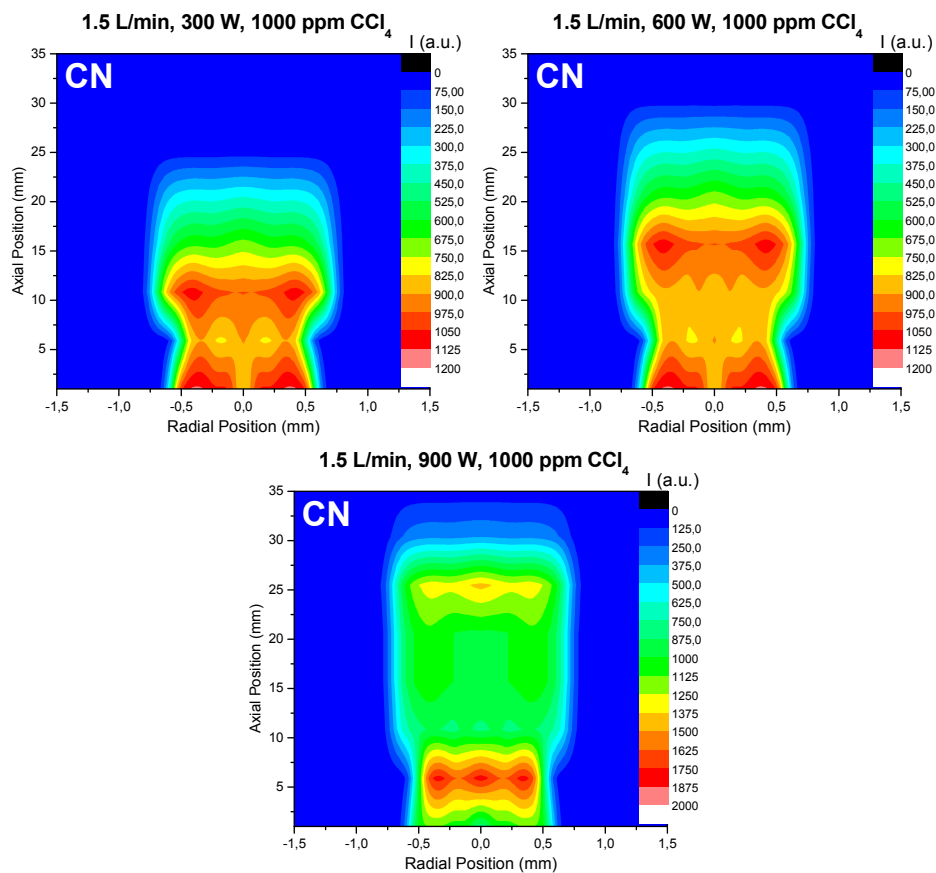


Figure 6.9: Radial and axial distribution of CN in the helium plasma with 1000 ppm of carbon tetrachloride for three different values of microwave power.

As can also be seen in Figures 6.7 and 6.8, when the microwave power increases, the height of the plasma increases. In Figure 6.9, values of the axial and radial head intensity of the molecular radical band of CN are shown for the three values of microwave power discussed. It may be noted that in this case, the plasma increases in intensity and height, increasing the energy received by the electrons and the volume of plasma.

6.4.3. Concentration of carbon tetrachloride

In the previous sections, a fixed concentration of 1000 ppm CCl_4 has been used. The rotational temperature variation with different concentrations (0 to 10000 ppm) is shown in Figure 6.10. The axial behaviour is similar to that discussed above. The energy decays and points away from the coupler, and the temperature decreases.

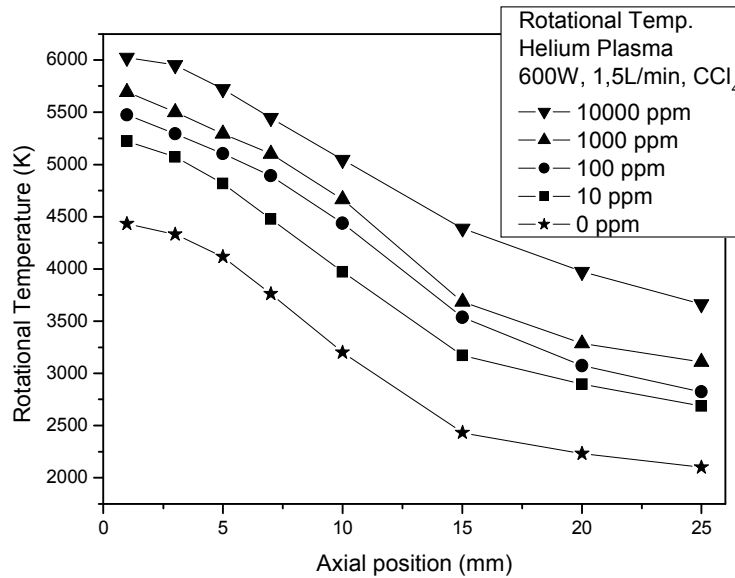


Figure 6.10: Axial distribution of rotational temperature in a helium plasma for four concentrations and the situation with no residue.

An increase is observed in the rotational temperature by introducing more CCl_4 as a result of reduced thermal conductivity due to the increased presence of chlorine in the interior of the discharge (Table 6.1). This result is consistent with the rate of destruction

results obtained in previous works, where it was found that DRE increases with higher concentrations of introduced pollutants [21, 22].

Figure 6.11 shows that in the case of the vibrational temperature, a decreasing behaviour with increasing concentration of residue introduced. Figure 6.12 represents an axial and radial distribution of CN for the four tested concentration levels. There is an increase in plasma volume when an increasing concentration is introduced such that the microwave energy is distributed in a larger volume, decreasing the electronic and vibrational temperature.

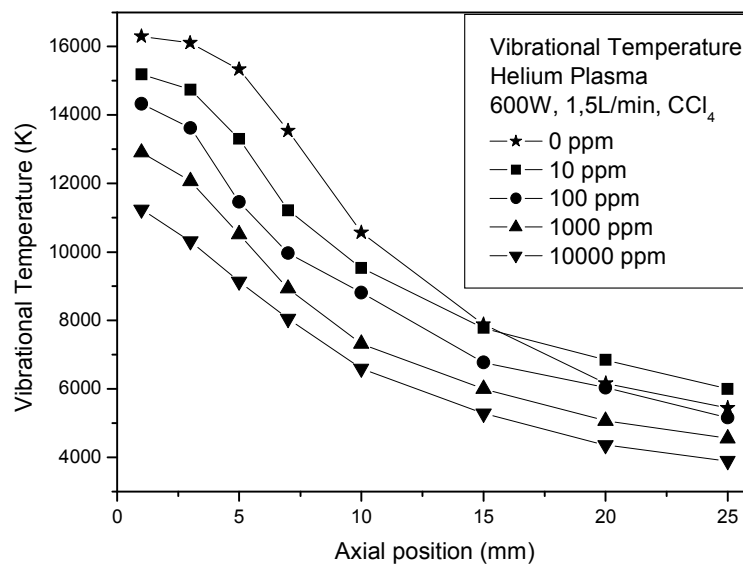


Figure 6.11: Axial distribution of vibrational temperature in a helium plasma for four concentrations and the situation with no residue.

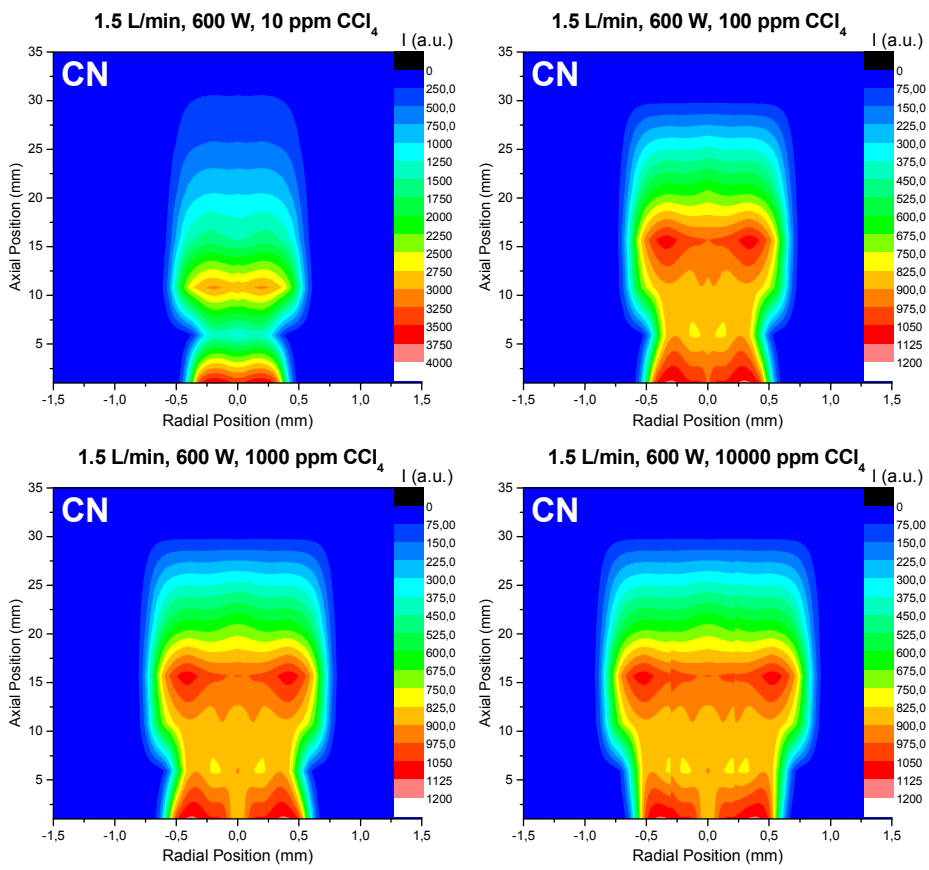


Figure 6.12: Radial and axial distribution of CN in the helium plasma with 600 W and 1.5 L / min for four different concentrations of carbon tetrachloride.

6.5. Conclusions

The values of vibrational and rotational temperature obtained indicate that the helium plasma with carbon tetrachloride on the inside is a 2T with electron temperatures up to 16000 K and gas temperatures near 6000 K. This separation is mitigated for higher axial positions. Both obtained temperatures are high enough to ensure complete fragmentation of the compound and explain the high rates of destruction for this device found in previous works.

It was found that the entry of copper into the plasma with increasing gas flow, from the tip of the coupler, leads to a variation in thermal conductivity, affecting the rotational temperature values. The thermal conductivity is also affected by the introduction of larger amounts of chlorine as a result of the increased concentration of CCl_4 .

Changes in plasma volume, which were detected when changing the gas flow and the concentration of the compound introduced, are responsible for the vibrational temperature changes through changes in the distribution of microwave energy at different volumes. These volume changes are shown by representations of the axial and radial distribution of CN for different values of flow, power and concentration.

6.6. References

- [1] Urashima K, Chang J-S (2000) IEEE Trans Diel Electr Insul 7(5):602–614
- [2] Kogelschatz U (2003) Plasma Chem Plasma Process 23(1):1–46
- [3] Futamura S, Zhang AH, Yamamoto T (1997) J Electrostatics 42:51–62
- [4] Futamura S, Zhang AH, Yamamoto T (1999) IEEE Trans Ind Appl 35(4):760–766
- [5] Francke K-P, Miessner H, Rudolph R (2000) Plasma Chem Plasma Process 20(3):393–403
- [6] Kirkpatrick MJ, Finney WC, Locke BR (2003) Plasmas Polym 8(3):165–177
- [7] Futamura S, Yamamoto T (1997) IEEE Trans Ind Appl 33(2):447–453
- [8] Futamura S, Einaga H, Zhang A (2001) IEEE Trans Ind Appl 37(4):978–985
- [9] Hsiao MC, Merritt BT, Penetrante BM, Vogtlin GE, Wallman PH (1995) J Appl Phys 78:3451–3456
- [10] Verriest R, Morent R, Dewulf J, Leys C, Van Langenhove H (2003) Plasma Sources Sci Technol 12:412
- [11] Evans D, Rosocha LA, Anderson GK, Coogan JJ, Kushner MJ (1993) J Appl Phys 74:5378–5386
- [12] Futamura S, Zhang A, Einaga H, Kabashima H (2002) Catal Today 72:259–265
- [13] Oda T, Takahashi T, Tada K (1999) IEEE Trans Ind Appl 35(2):373–379
- [14] Oda T, Takahashi T, Kohzuma S (2001) IEEE Trans Ind Appl 37(4):965–970
- [15] Oda T, Yamaji K, Takahashi T (2004) IEEE Trans Ind Appl 40(2):430–436
- [16] Han SB, Oda T, Ono R (2005) IEEE Trans Ind Appl 41(5):1343–1349
- [17] Oda T, Takahashi T, Yamaji K (2004) IEEE Trans Ind Appl 40(5):1249–1256
- [18] Oda T (2003) J Electrostatics 57:293–311
- [19] Leins M, Alberts L, Kaiser M, Walker M, Schulz A, Schumacher U, Stroth U. “Development and Characterisation of a Microwave-heated Atmospheric Plasma Torch”, Plasma Processes and Polymers 6 (2009) S227-S232.
- [20] Leins M, Schulz A, Walker M, Schumacher U, Stroth U. “Development and characterization of an atmospheric-pressure microwave plasma torch”, IEEE Transactions on Plasma Science 36 (4) (2008) 982-983.
- [21] S.J. Rubio, A. Rodero, M.C. Quintero. “Application of a microwave helium plasma torch operating at atmospheric pressure to destroy trichloroethylene”. Plasma Chem. Plasma Process 28 (2008) 415–428.
- [22] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, J.M. Fernandez Rodriguez. “Assessment of a new carbon tetrachloride destruction system based on a microwave plasma torch operating at atmospheric pressure”. Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 419–427.
- [23] Kim HH (2004) Plasma Process Polym 1(2):91–110

- [24] A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, C. Lao, A. Gamero: Spanish Patent n°: P200201328.
- [25] Park HS, Kim SJ, Joh HM, Chung TH, Bae SH, Leem SH. “Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet with a capillary electrode”, *Physics of Plasmas* 17 3 (2010).
- [26] Xian Y, Lu X, Tang Z, Xiong Q, Gong W, Liu D, Jiang Z, Pan Y. “Optical and electrical diagnostics of an atmospheric pressure room-temperature plasma plume”, *Journal of Applied Physics* 107 6 (2010).
- [27] R. Álvarez, M.C. Quintero, A. Rodero. “Radial distribution of electron density, gas temperature and air species in a torch kind helium plasma produced at atmospheric pressure”. *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 709–721.
- [28] J. Luque, D.R. Crosley. “LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.6)”. SRI International Report MP (1999), 99-109.
- [29] J.M. Mermet, “Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part II”. P.W.J.M. Boumans, John Willey & Sons (1987) Cap. 10
- [30] R. Álvarez, A. Rodero, M.C. Quintero. “An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch”. *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1665–1680.
- [31] M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrewski, J. Hubert, “An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3 (1994) 584–592.
- [32] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, “Preliminary spectroscopic experiments with helium microwave-induced plasma produced in air by use of a new structure: the axial injection torch”, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 467–479.
- [33] M.C. Quintero, A. Rodero, M.C. García, A. Sola, “Determination of the excitation temperature in a non-thermodynamic equilibrium high-pressure helium microwave plasma torch”, *Appl. Spectrosc.* 51 (6) (1997) 778–784.
- [34] A. Rodero, M.C. García, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, “An experimental study of the deviation from equilibrium in a high-pressure microwave helium plasma produced by an axial injection torch”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 681–686.
- [35] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero: Spanish Patent n°: P200302980.
- [36] M.B.Chang, S.J.Yu: *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1587-1592.
- [37] Xingwen Li, Degui Chen, YiWu and Ruicheng Dai. “A comparison of the effects of different mixture plasma properties on arc motion”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6982-6988.

CAPÍTULO 7

AXIAL DISTRIBUTION OF TEMPERATURES AND SPECIES IN THE AXIAL INJECTION TORCH DURING THE TRICHLOROETHYLENE DESTRUCTION

S.J. Rubio, A. Rodero, M.C. Quintero and R. Álvarez

Abstract: The Axial Injection Torch is a non-thermal open-air plasma that has shown a very good result for the destruction of hazardous compounds. In this work, the axial distribution of species present in this plasma and the values of vibrational, rotational and excitation temperatures have been calculated by spectroscopic methods during the trichloroethylene destruction. The results have been compared with the destruction and removal efficiency percentage obtained in this torch at the same experimental conditions.

Microwave Discharges: Fundamentals and Applications, ISBN 5-8037-0343-5 (2006) 145

7.1. Introduction

Nowadays there is growing environmental awareness which makes it increasingly unacceptable for industrial processes to be sources of pollution. This problem is expressed in a number of ways, such as through public opinion, and results in legislation and changing practices in companies and other organizations. Regulatory requirements mandate a very high destruction and removal efficiency (greater than 99.9%).

For the past ten years, atmospheric pressure non-thermal plasmas have been studied as an optimal method in the area of pollution abatement. These non-thermal plasmas (or more correctly non-equilibrium plasmas) are characterized by the electrons in the plasma having a higher mean energy than the ions or atoms and molecules, and this higher energy of the electrons can produce sufficient active chemical radicals which lead to the destruction of gaseous pollutants. It is necessary identify and quantify the species produced in the plasma process.

Optical emission spectroscopy (OES) offers a simple, in situ diagnostic of heavy species in reactive plasmas. Emission intensities alone provide limited insight into fundamental plasma parameters. Because the emission intensity depends strongly upon both excitation and nonradiative deexcitation rates as well as radiative decay rates, it usually does not provide direct information on ground state species concentrations. Since electronically excited atoms and molecules are responsible for optical emission from the plasma, the emission intensity is proportional to the populations of these electronically excited levels. The fraction of the ground state species which become electronically excited into the emitting level is determined by the electron energy distribution function (EEDF) of the plasma. That is out of the scope of this study.

Volatile organic compounds (VOCs), such as carbon tetrachloride (CCl_4), toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), o-xylene [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$], and trichloroethylene (C_2HCl_3), are typical emission gases from the semiconductor and paint industries. Specifically, trichloroethylene has shown evidence of being a carcinogen in animals and is suspected of being a human carcinogen and teratogenic agent [1].

In this work the species produced in the process of destruction of C_2HCl_3 has been studied by spectroscopic techniques. The system has been used for the destruction

of C_2HCl_3 achieve destruction and removal efficiencies greater than 99.99% by using microwave power values lower than 1000 W.

7.2. Experimental / Theory

The plasma was produced by an axial injection torch (Torche à Injection Axiale or TIA). This device provides a free expanding microwave plasma that is comparatively stiff to impedance changes -caused by the introduction of samples- than other microwave plasmas [2]. This is an advantageous feature for the destruction of volatile organic compounds. The VOCs to be destroyed were introduced into the plasma by pre-mixing them with the carrier gas, helium, using a gas mixer.

In order to isolate and analyse the gases after the plasma destruction, a reaction chamber was designed and placed after the wave-guide [3]. Gas samples can be extracted from the chamber in order to be analysed by gas chromatography. The gas mixture can then be exhausted into a fume hood via a $CaCO_3$ fluidised bed to absorb the VOCs and their discharge products [4].

The highest concentrations of TCE were obtained by passing a controlled helium flow rate through a bubbler containing the volatile organic compound in order to carry VOC vapour with it. These concentrations were calibrated with the gas chromatograph.

A schematic diagram of the experimental set-up is presented in Fig. 7.1.

Different diameters of the tip of the torch were used in order to increase the energy efficiency. A higher cross-section results in our ability to destroy a larger quantity of VOC per unit time.

The analysis of the species present in the plasma during the destruction of CCl_4 was consistent with the gaseous byproducts and deposited solids identified (by gas chromatography, mass spectrometry and x-ray diffractometry), and suggested new pathways for the loss of chloride and carbon in the reaction with copper at the coupler tip. This analysis, which was done spectroscopically, required altering the Pyrex tube in the reaction chamber of the reactor with respect to the original patent [3] in order to open two flat windows for precise focusing of light from the most intense zone in the plasma

onto an achromatic lens that in turn focused it at the entrance slit of a 1-meter focal length monochromator. The resulting wavelength-dispersed image of a slice of the discharge falls on an intensified CCD camera placed at the monochromator exit window. The thus obtained bidimensional array of data provides an emission spectrum for each different lateral position of the discharge [5].

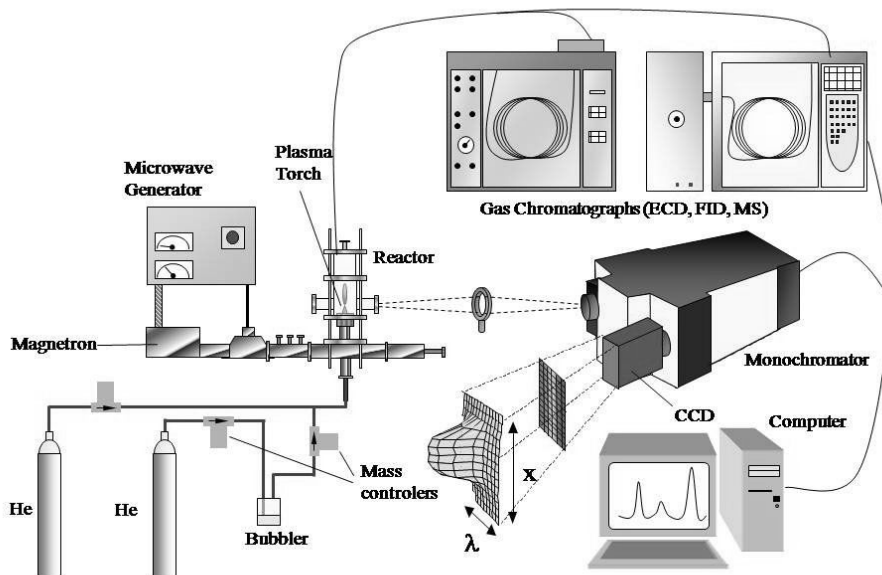


Figure 7.1: Schematic diagram of the used VOC destruction system.

The measurements were made at different positions of the flame above the nozzle tip, with 0,5 to 2,5 L/min He flow-rates, for different supplied microwave power values in the range 300-1000 W.

The excitation temperature was obtained by the population of the excited states of Chlorine (Cl I). The vibrational and rotational temperatures were obtained by the rotational bands of N_2^+ that is fitted to theoretically calculated spectrum using the LIFBASE program [6].

7.3. Results

To study the axial distribution of the species in the plasma flame allow to deduce the chemical reaction and the position where these have been produced. In figure 7.2 we can see the axial distribution of chlorine (Cl I, Cl II and Cl III) in a helium plasma with 600 W of microwave power supply, 1,5 L/min of total main flow, and 1000 ppm of trichloroethylene concentration. These values of the parameters of the plasma produce a very good destruction and removal efficiency percentage, upper to 99,98% [7].

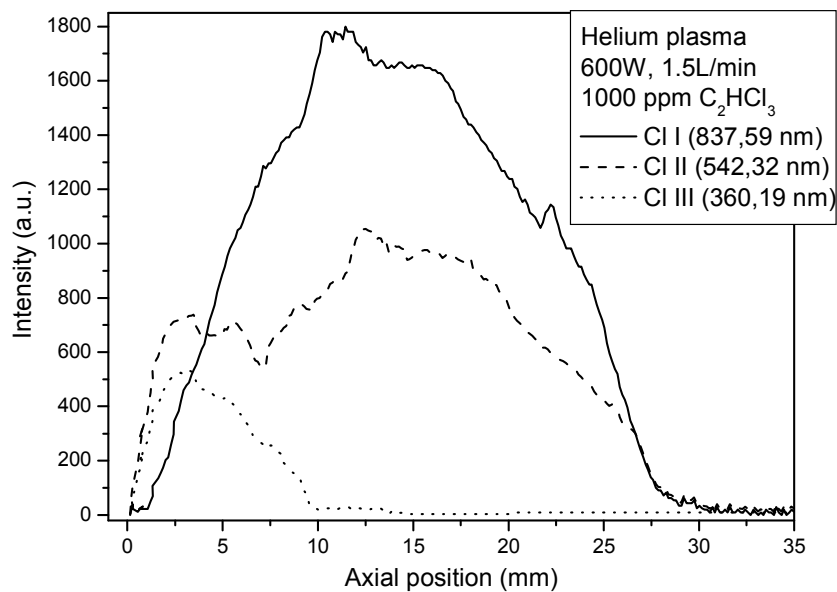


Figure 7.2: Axial distribution of ions of chlorine in the plasma flame.

In the lower region, where the microwave energy is higher, we can see the third ionization of Cl, but the first ionization is more intense in the region of 15 mm over the tip of the torch.

The ionization species of chlorine produce chemical reactions of recombination and production of new molecules with the rest of atoms ionized and excited in the plasma.

In figure 7.3 we graph the temperatures in different points along the flame in the same conditions shown in figure 7.2. We have the highest values of temperatures in the

region near of the tip. These temperatures decrease for higher values of the axial position.

The complete interpretation of these results and their influence in the destruction percentage is now waiting for other results of mass spectrometry to identify on-line the ionization species in different points of the plasma flame.

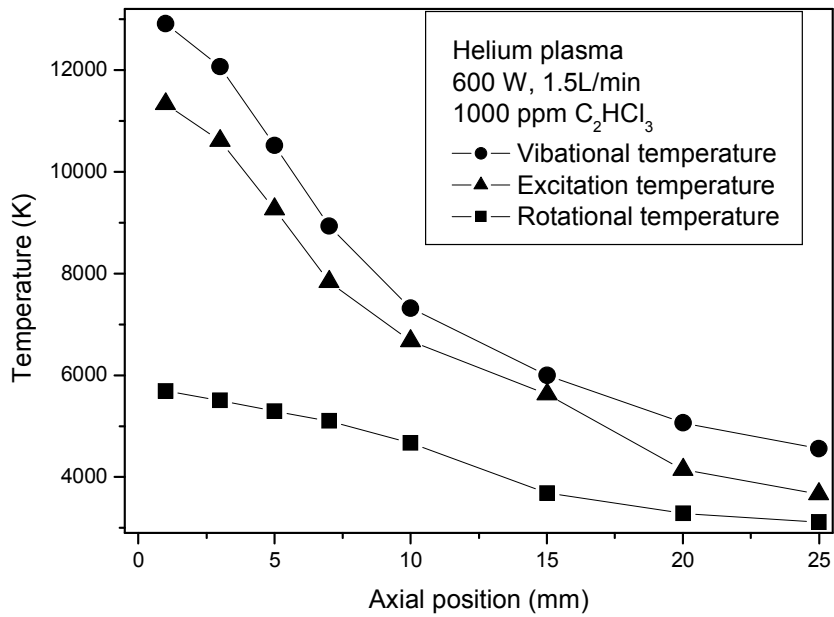


Figure 7.3: Vibrational, excitation and rotational temperatures at different points of the plasma flame.

7.4. References

- [1] N.J. Park Ridge. Halogenated solvent cleaners. Radiant Corporation, 1990.
- [2] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola and A. Gomero. *Spectrochimica Acta Part B*, 1996, 51, 467.
- [3] A. Rodero, M.C. Quintero, S. Rubio, C. Lao, A. Gomero. Spanish Patent nº: P200201328.
- [4] J. Chang, T. Myint, A. Chakrabarti and A. Miziolek. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 1997, 36, 5018.
- [5] R. Alvarez, A. Rodero and M.C. Quintero. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57, 1665.
- [6] J.Luque, D.R. Crosley. LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.6), SRI International Report MP 1999, 99-009.
- [7] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Alvarez. *Acta Physica Slovaca*, 2004, 54, 125.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Technology within the framework of Projects PPQ 2001-2537 and CTQ2005-04974/PPQ.

CAPÍTULO 8

DISTRIBUTION OF EXCITED SPECIES IN A HELIUM PLASMA FLAME DURING THE DESTRUCTION OF CARBON TETRACHLORIDE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

S.J. Rubio, M.C. Quintero and A. Rodero

Abstract: The distribution of excited species in a helium plasma torch is studied during the introduction of carbon tetrachloride in the main gas. This paper provides information on the processes occurring in the plasma. The method uses a fast high-resolution acquisition set-up, as well as a new data processing procedure based on the Abel inversion technique that provides the radial profile of thin plasmas.

IEEE Transactions on plasma science, vol. 36, 4 (2008) 984

8.1. Manuscript

Volatile organic compounds (VOCs) such as carbon tetrachloride (CCl_4) are widely used as industrial solvents on account of their high evaporation rate, and low inflammability and reactivity, and also of their ability to dissolve in a rapid, efficient manner, a wide range of organic substances; hence their utility in degreasing, and metal and dry cleaning processes [1]. The toxicity of VOCs has promoted the development of a variety of methods for their destruction, but in last years non-thermal plasmas have been constituted as an effective alternative to the previous classical methods and afford the production of highly reactive species.

In addition to their high residue destruction ability, studied in previous works [2], non-thermal plasmas provide valuable advantages that make them highly competitive with other decomposition techniques including low installation and maintenance costs, and the need for no high power levels in order to obtain high residue removal efficiency.

The plasma torch used in this work is described in detail in a paper by Moisan et al. [3]. Microwave energy propagates to the end of a coaxial line, a conical nozzle at the tip of which the helium flows and creates the discharge. The helium plasma thus produced acts as a load at the end of the coaxial-like transmission line. This area is coupled to the reactor patented by our group [4]. The antenna tip is extended into the reaction chamber of the plasma reactor, which constitutes the lower section and is fitted with two windows intended to facilitate spectroscopic analyses. The recombination chamber, which constitutes the upper section, is furnished with a central hole for evacuating output gases and two additional holes for collection of gas samples from the reactor.

In order to characterize these plasmas and the excited species formed inside by measuring the values of their main parameters, spectroscopical methods are widely used. In these kind of measurements the light collected from the plasma and an Abel inversion is necessary to obtain the emissivity at each radial position. The Abel inversion procedure used in this work, viz. the Hankel-Fourier method, is described in detail in a previous paper of our group [5]. As a result of the carbon tetrachloride decomposition and of air entrainment, the plasma contains a large number of species apart from helium. In this work the radial distribution of the most intense emission lines and molecular

bands have been measured for different axial positions along the plasma flame. The lateral distributions of emission intensity of the excited species for each axial position were obtained by calculating the area under each spectral profile at each lateral position. Following Abel inversion, such distributions provided the radial distributions of the emissivity for the different studied excited species: Cl I, Cl II, Cl III, Cu I, CuCl, N_2^+ , CO_2 , C_2 , CN, O I and N I.

The data in figure 8.1 show that in the area where the temperature is higher, near the tip, chlorine is ionized and carbon bands are observed as a result of the destruction of CCl_4 . A little higher, chlorine reacts with copper booted from the tip to form CuCl. Copper booted from the tip can be seen only in areas higher than 20 mm, because in areas below reacts with chlorine. The atmospheric gases such as nitrogen, oxygen and CO_2 are excited in the upper and external zone of the plasma flame, where it is colder and there are entry surrounding gases. The source of CO_2 is also due to the reaction of products of the destruction with atmospheric gases.

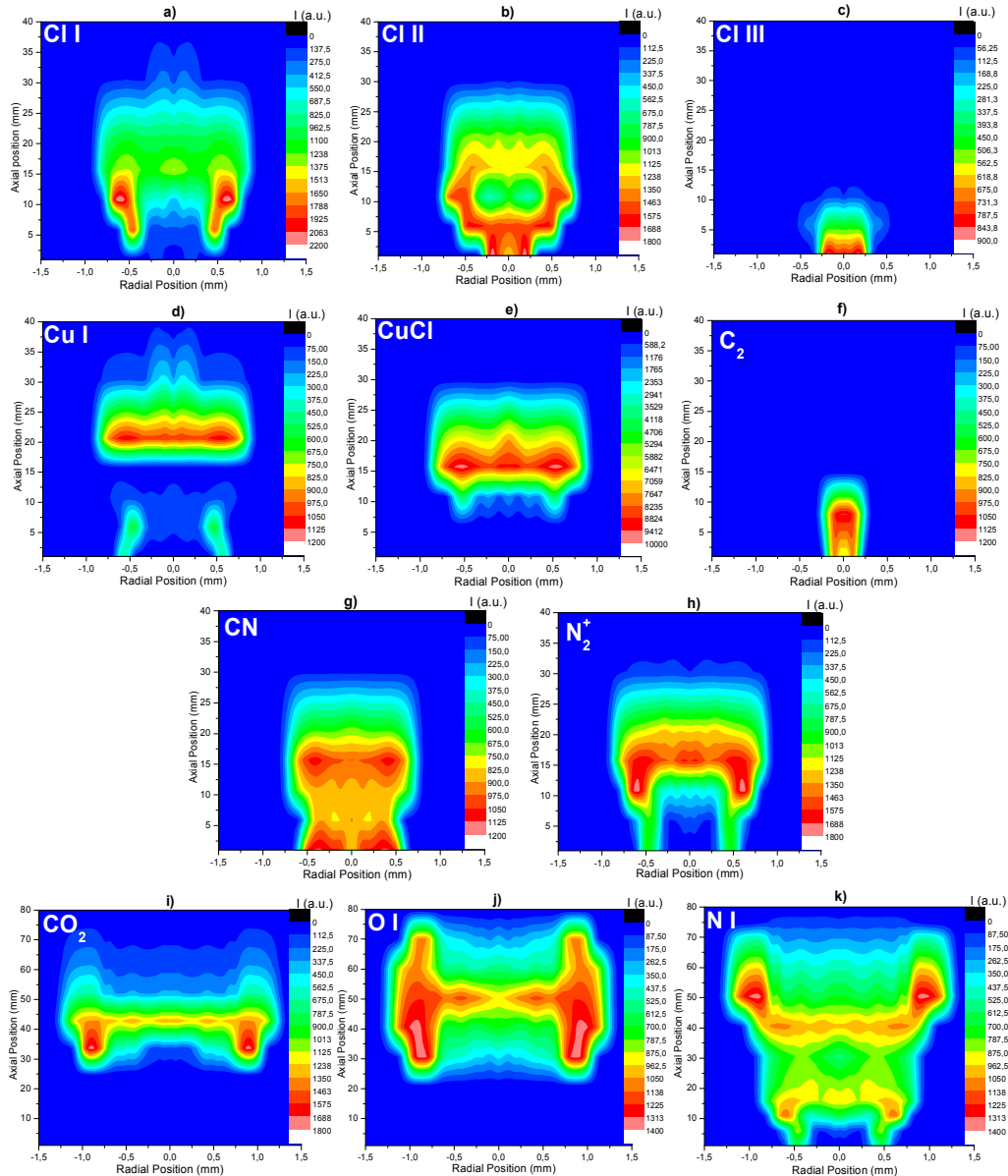


Figure 8.1: Axial and radial distribution of the excited species produced in the helium plasma during the destruction of CCl_4 . Figures from **a** to **g** and **i** correspond to excited species from destruction of CCl_4 and subsequent recombinations. In the figures **d** and **e** appear copper as an element introduced into the plasma by erosion of the tip of the torch. Figures **h**, **j** and **k** show excitation of the elements of the surrounding air outside the plasma. The gradation of colors corresponds to the intensity of the lines in arbitrary units. The wavelengths and the molecular transitions of the lines and the rotational bands used in each figure are: **a)** Cl I (754.7 nm), **b)** Cl II (479.4 nm), **c)** Cl III (374.9 nm), **d)** Cu I (296.1 nm), **e)** CuCl $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ system E (433.3 nm), **f)** C_2 $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ Swan system (467.9 nm), **g)** CN $B^2\Sigma^- \rightarrow A^2\Pi$ cyanogen violet system (388.3 nm), **h)** N_2^+ $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ first negative system (391.4 nm), **i)** CO_2 Fox system (337.7 nm), **j)** O I (844.6 nm), **k)** N I (746.8 nm).

8.2. References

- [1] R.E. Doherty, “A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene and... in the United States”, *Journal of Environmental Forensics* 1, 69-81 (2000).
- [2] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, J.M. Fernandez, “Assessment of a new carbon tetrachloride destruction system based on a microwave plasma torch operating at atmospheric pressure”, *Journal of Hazardous Materials* 148, 419-427 (2007)
- [3] M. Moisan, G. Sauvè, Z. Zakrzewski, J. Hubert, “An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design”, *Plasma Sources Science And Technology* 3, 4 584-592 (1994).
- [4] A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, C. Lao, A. Gamero. Spanish Patent n°: P200201328.
- [5] R. Álvarez, A. Rodero, M.C. Quintero, “An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch”, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1665-1680 (2002)

CONCLUSIONES GENERALES

- Ha sido posible diseñar un sistema eficaz de destrucción de residuos orgánicos volátiles basado en el conjunto antorcha de plasma de microondas y reactor acoplado. Asimismo ha sido posible desarrollar y optimizar un método que permita alcanzar porcentajes de destrucción considerablemente altos, próximos al 100% acorde con las exigencias medioambientales.
- El plasma de argón se muestra más eficaz que el de helio y el de aire, siendo este último el menos destructivo. Aunque en vista a reducir el gasto económico puede utilizarse el plasma de aire, ya que la diferencia en el porcentaje de destrucción entre los tres plasmas es siempre inferior al 0,1%.
- En los plasmas de helio y aire se observa la aparición de un máximo de destrucción en la dependencia con el flujo de gas (para una misma boquilla del acoplador). Este máximo se desplaza hacia valores de flujo más altos cuando se emplea más potencia de microondas. En el plasma de argón no se aprecia dicho máximo debido a que su porcentaje de destrucción es prácticamente contante para valores bajos de caudal de gas.
- Incrementar la potencia de microondas suministrada al dispositivo, para un flujo de gas y concentración de residuo fijos, conlleva un aumento en el porcentaje de destrucción, que se estabiliza para potencias cercanas a 1000 W, no apreciándose variaciones destacables del %DRE para valores más altos.

- En el caso de residuos orgánicos volátiles halogenados, la introducción de mayor concentración en el gas plasmógeno se traduce en un incremento del porcentaje de destrucción para los mismos valores de potencia de microondas y flujo de gas. Este hecho permite aumentar la eficiencia y la rentabilidad del proceso, variando la concentración.

- La eficiencia energética del proceso puede aumentarse considerablemente mediante el empleo de una boquilla del acoplador de diámetro interno mayor. Se comprobó que la dependencia del porcentaje de destrucción con el flujo de gas está realmente relacionada con la velocidad de salida del gas, por lo que manteniendo la velocidad óptima es posible incrementar el caudal de gas al aumentar el diámetro del orificio de salida. Con dicho aumento del caudal, manteniendo el porcentaje de destrucción en un valor adecuado, se consigue destruir más masa de residuo por unidad de tiempo y, por tanto, aumentar la eficiencia energética.

- El análisis de los subproductos halogenados consecuencia de la destrucción de tricloroetileno y tetracloruro de carbono muestra que aparecen cantidades del orden de ppb de tetracloroetileno y tetracloruro de carbono en la destrucción de tricloroetileno. En cambio, en la destrucción de tetracloruro de carbono no se observa ningún subproducto clorado, salvo el propio CCl_4 . A lo largo del trabajo ha ido vislumbrándose que la eliminación de compuestos introducidos en el plasma es total, pero la aparición de subproductos como los citados es consecuencia de la recombinación de los elementos componentes de las moléculas de tricloroetileno y tetracloruro de carbono.

- El principal subproducto gaseoso encontrado a la salida del reactor fue CO_2 , además de trazas de Cl_2 y NO_x . De estos resultados se extrae que el principal canal de pérdidas de carbono procedente de la destrucción es la formación de dióxido de carbono.

- Los subproductos sólidos hallados sobre la superficie interna del reactor fueron CuCl y $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los cuales constituyen una vía de captación del cloro procedente de la destrucción. El cobre aparece como consecuencia de la erosión de la

punta del acoplador. La formación de estos compuestos minimiza la emisión de cloro gaseoso (sólo se detectaron algunas trazas).

- El análisis de la distribución axial de temperaturas de la descarga muestra que la temperatura rotacional aumenta con la concentración de residuo, disminuyendo con el incremento del flujo de gas. Estos cambios en la temperatura rotacional se explican por variaciones en la conductividad térmica del plasma cuando se introducen nuevas especies en su interior. Con el aumento de flujo de gas se desprende más cobre de la punta, lo que se traduce en un aumento de la conductividad térmica, y cuando aumenta la concentración de residuo se aumenta el número de átomos de cloro presentes en la descarga, disminuyendo la conductividad.

- Se observó que la temperatura vibracional aumenta su valor con el caudal, decreciendo cuando se sube la concentración de residuo introducida. Estas variaciones se deben a la disminución de volumen del plasma apreciada cuando se aumenta el flujo de gas, lo que se traduce en una mayor concentración de la energía. Cuando aumenta la concentración de residuo se observó que aumenta el volumen del plasma, por lo que la energía de microondas se reparte en más espacio y desciende la temperatura vibracional.

- Un aumento en la potencia de microondas suministrada a la antorcha se traduce en una subida de las temperaturas rotacional y vibracional, lo que debe entenderse porque el aumento de energía disponible se emplea en incrementar dichos valores de temperaturas. Se observa que el volumen del plasma aumenta también como consecuencia del empleo de mayor energía de microondas.

- Las especies presentes en el plasma se estudiaron axial y radialmente, comprobando que el plasma se *estrecha* cuando aumenta el caudal de gas, *crece* en altura cuando aumenta la potencia, y se *ensancha* cuando se incrementa la concentración de residuo introducido, lo que ha sido comentado más arriba. Asimismo el estudio de las especies reveló las distintas regiones de la llama de plasma en las que aparecen las especies encontradas, por ejemplo se aprecia que existe cloro iónico en zonas muy cercanas a la punta del acoplador, donde el plasma es más energético.

- En resumen, se comprobó que el dispositivo puesto a punto en este trabajo permite eliminar residuos volátiles halogenados de un modo eficiente y con mínimos requerimientos de energía. Sus parámetros de configuración pueden ser seleccionados en función del producto que se desee eliminar y de la aplicación a que quiera ser destinado. Dichos parámetros, además de flujo de gas, potencia de microondas, concentración de residuo y diámetro de punta del acoplador, incluyen el tipo de atmósfera que circunda el plasma (inerte, oxidativa, etc), la temperatura de la cámara de recombinación o los diferentes materiales de la punta del acoplador. Esta multitud de factores que influyen en el proceso de destrucción deja abiertas muchas vías de desarrollo de este dispositivo para su uso industrial.

Producción científica fruto de esta Tesis

Artículos publicados

- “*Removal of VOCs by a High Pressure Microwave Plasma Torch*”, S. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Álvarez. *Acta Physica Slovaca*, 54 (2004) 125.
- “*Distribution of Excited Species in a Helium Plasma Flame During the Destruction of Carbon Tetrachloride at Atmospheric Pressure*”, S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36-4 (2008) 984.
- “*Application of a Microwave Helium Plasma Torch Operating at Atmospheric Pressure to Destroy Trichloroethylene*”, S.J. Rubio, A. Rodero, M.C. Quintero. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28-4 (2008) 415.
- “*Assessment of a New Carbon Tetrachloride Destruction System Based on a Microwave Plasma Torch Operating at Atmospheric Pressure*”, S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, J.M. Fernández Rodríguez. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 419.

Patente internacional

- “*Método de eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante plasma de microondas*”, S. Rubio, M.C. Quintero y A. Rodero. *Patente internacional con número de publicación WO2005/061097 (2005)*.

Capítulo de libro

- “*Axial distribution of temperatures and species in the axial injection torch during the trichloroethylene destruction*”, S.J. Rubio, A. Rodero, M.C. Quintero, R. Álvarez. *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, ISBN 5-8037-0343-5 (2006) 145.

Contribuciones a congresos

- “*Dstrucción de residuos tóxicos mediante plasmas de microondas*”, S. Rubio, R. Álvarez, A. Rodero, C. Lao, M.C. Quintero. *I Congreso Andaluz de Ciencias Ambientales, Libro de Ponencias (2002)*. Córdoba (España).
- “*Dstrucción de tricloroetileno mediante un plasma de microondas a presión atmosférica*”, S. Rubio, A. Rodero, M.C. Quintero, R. Álvarez, C. Lao, A. Sola y A. Gamero. *II Congreso Ibérico de Espectroscopía y XVIII Reunión Nacional de Espectroscopía*, p. S26 (2002). Coimbra (Portugal).
- “*Destruction of trichloroethylene in an atmospheric microwave plasma produced by the axial injection torch*”, S. Rubio, A. Rodero, M. C. Quintero, R. Álvarez, C. Lao y A. Gamero. *16th European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG) and fifth International Conference on Reactive Plasmas (I.C.R.P.)*, p. 357 (2002). Grenoble (Francia).
- “*Destruction of carbon tetrachloride in a microwave plasma produced at atmospheric pressure by the axial injection torch*”, S. Rubio, A. Rodero y M. C.

Quintero. *16th International Symposium on Plasma Chemistry*, p-758 (2003). Taormina (Italia).

- “Removal of VOCs by a high pressure microwave plasma torch”, S. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Álvarez. *14th Symposium on Application of Plasma Processes*, p. 41 (2003). Liptovsky Mikulás (República Slovaca).
- “Destruction of TCE in a high-pressure microwave plasma reactor”, S. Rubio, D. Ortega, A. Rodero, M.C. Quintero, R. Álvarez, C. Lao, A. Sola y A. Gamero. *Low Temperature Plasma Physics: Basis and Applications course*, (2004). Bochum (Alemania).
- “Spectroscopic measurements of the existing species produced by destruction of volatile organic compounds in an argon plasma torch”, S. Rubio; M. C. Quintero; A. Rodero. *XVIII European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases. XIX ESCAMPIG*, p. 123 (2006). Lecce (Italia).
- “Comparison between trichloroethylene and carbon tetrachloride destruction in a microwave air plasma”, S. Rubio, A. Rodero and M.C. Quintero. *18th International Symposium on Plasma Chemistry*, p. 198 (2007). Kyoto (Japón).
- “Distribution of temperatures and species in the axial injection torch during the trichloroethylene destruction”, S.J. Rubio, M.C. Quintero and A. Rodero. *18th International Symposium on Plasma Chemistry*, p. 199 (2007). Kyoto (Japón).
- “Estimation of the rotational temperatures in an argon plasma at atmospheric pressure during the destruction of trichloroethylene”, S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, L. Lazar, L. Zajickova. *XI International Symposium on High pressure, Low temperature Plasma Chemistry (XI Hakone)*, p. 213 (2008). Oléron Island (Francia).
- “Axial distribution of temperatures and species in a helium plasma of the axial injection torch during the trichloroethylene destruction”, S. Rubio, A. Rodero and M. C. Quintero. *19th European Sectional Conference on the Atomic and*

Molecular Physics of Ionized Gases. XIX ESCAMPIG, (2008). Granada (España).

- “Destruction of trichloroethylene and carbon tetrachloride in a microwave air plasma”, S. Rubio, M. C. Quintero and A. Rodero. *19th European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases. XIX ESCAMPIG*, (2008). Granada (España).
- “Experimental verification of a 2-D model for axial injection torch”, S. Rubio, A. Rodero, M.C. Quintero, R. Álvarez y L.L. Alves. *The third Central European Symposium on Plasma Chemistry*, p. 136 (2009). Kiev (Ucrania).
- “Destruction of VOCs by a helium argon and air microwave plasma torch”, S. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero. *The third Central European Symposium on Plasma Chemistry*, p. 126 (2009). Kiev (Ucrania).