

**Zur Entladungscharakteristik und Stoffwandlung im
nichtthermischen Plasma des ferroelektrischen
Schüttungsreaktors**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Rückauf
geb. am 11.05.1971 in Halle (Saale)

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. H. Altenbach

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. M. Sommerfeld
2. Prof. Dr. rer. nat. K. D. Kopinke
3. Prof. Dr. rer. nat. J. Leonhard

Halle (Saale), 18.06.2002

urn:nbn:de:gbv:3-000003540

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003540>]

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Halle-Wittenberg.

Dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Sommerfeld danke ich für die Gewährung der Arbeitsmöglichkeiten und die Unterstützung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. R. Säuberlich, der diese Arbeit anregte, nachhaltig förderte und durch wertvolle Diskussionen zu ihrem Gelingen beitrug.

Herrn Prof. Dr. sc. J. Leonhardt und Herrn Prof. Dr. rer. nat. K.-D. Kopinke danke ich für die Übernahme der Korreferate.

Herrn U. Tamm, Frau H. Nietzschmann, Herrn M. Benesch, Frau U. Füssel und allen anderen Mitarbeitern, die mich bei der Durchführung der Arbeiten hilfreich unterstützt haben, gilt mein Dank für das hervorragende Arbeitsklima und die gute und kreative Zusammenarbeit.

Ferner möchte ich Dipl.-Ing. H. Beyer vom Institut für Plasma- und Lasertechnik der TFH-Wildau sowie Dr.-Ing. R. Rudolph und Dipl.-Ing. K.-P. Francke vom Institut für Umweltechnologien GmbH Berlin (IUT) für den offenen Erfahrungsaustausch und die gemeinsam durchgeführten Messungen danken.

Ein besonderer Dank gebührt auch meinen Eltern, die mich über die Jahre des Studiums und der Promotion begleitet haben, mich finanziell unterstützten und ohne die das Gelingen der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Danken möchte ich auch meiner Lebensgefährtin Ulrike Münchmeyer, die während des Verfassens der Dissertation zweifelsohne ein hohes Maß an Geduld und Verständnis aufgebracht hat.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanziell unterstützt. Auch hierfür möchte ich mich bedanken.

Merseburg, Januar 2002

Andreas Rückauf

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Grundlagen	4
II.1	Elektronenenergie und Stoßprozesse im nichtthermischen Plasma	4
II.2	Reaktionsmodell zur plasmachemischen Stoffwandlung	8
II.3	Teilentladungsprozesse und -kenngößen	14
II.3.1	Durchschlagfeldstärke	14
II.3.2	Entwicklung einer Teilentladung	16
II.4	Eigenschaften dielektrischer und ferroelektrischer Stoffe	20
II.5	Der Barrierenreaktor	24
II.6	Der ferroelektrische Schüttungsreaktor	28
III	Versuchsapparaturen und Meßtechnik	31
III.1	Apparatur zur Bestimmung dielektrischer Kenngößen	31
III.2	Plasmareaktoren	33
III.3	Apparatur zur Untersuchung von Mikroentladungen	35
III.3.1	Versuchsaufbau zur Teilentladungsstrommessung	35
III.3.2	Versuchsaufbau für spektroskopische Untersuchungen	36
III.4	Apparatur zur Untersuchung von Stoffwandlungsprozessen	37
III.4.1	Gasaufbereitungsmodul	37
III.4.2	Reaktormodul	37
III.4.3	Analytik- und Steuermodul	40
III.4.4	Meß- und Regeltechnik	41
IV	Charakterisierung der Entladungsanordnungen	42
IV.1	Entladungsbild und Leistungsdichte in Plasmareaktoren	42
IV.2	Bewertung der dielektrischen Reaktorverluste	45
IV.3	Selbststabilisierende Entladungsanordnungen	51
V	Untersuchung von Teilentladungen	54
V.1	Ladungstransfer in Teilentladungen	54
V.2	Spektrometrische Untersuchung von Gasentladungen	60
V.2.1	Ansatz zur Elektronenenergieberechnung nach FÖRSTER	60
V.2.2	Untersuchung von He-Gasentladungen	61
V.2.3	Ansatz zur Elektronenenergieberechnung nach ROSS	66
V.2.4	Untersuchung von N ₂ -Gasentladungen	68

VI	Modellierungen zur Elektronenenergie	71
VI.1	Numerische Behandlung der Boltzmann-Gleichung	71
VI.2	Modellgüte des Boltzmann-Solvers BOLSIG	75
VI.3	Elektronenenergieverteilung im N ₂ -Plasma	77
VI.4	Elektronenenergie und Energieeintrag im N ₂ /O ₂ -Plasma	80
VII	Stoffwandlungsprozesse in Plasmareaktoren	84
VII.1	Abbau organischer Modellsubstanzen	84
VII.2	Nebenprodukte und Sekundäremissionen	96
VII.2.1	Gasförmige organische Nebenprodukte	96
VII.2.2	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane	100
VII.2.3	Aerosole und Beläge	108
VII.2.4	Anorganische Nebenprodukte	122
VIII	Zusammenfassung/ Summary	129
	Literatur	137
A	Anhang I	I
A.1	Barrierenreaktoren	I
A.2	Schüttungsreaktoren	II
B	Anhang II	V
B.1	PCDD/F-Analysenergebnisse	V
C	Anhang III	VIII
C.1	Wertetabellen	VIII

Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a	spezifische Oberfläche $\left[\frac{m^2}{m^3}\right]$
A	Ausbeute, Fläche $[m^2]$
A_{n-m}	Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand n zum Zustand m $[s^{-1}]$
c_P	spezifische Wärmekapazität $\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$
C	Molkonzentration $\left[\frac{mol}{l}\right]$, Kapazität $[F]$, Curie-Konstante $[K]$
$C_{A/B}$	Konzentration an Aerosolen und Belägen $\left[\frac{nl_{Aerosole/Beläge}}{m^3_{Abgas}} = pptv\right]$
d	Durchmesser, Dicke $[m]$
D	elektrische Verschiebungsdichte $\left[\frac{C}{m^2}\right]$
E	elektrische Feldstärke $\left[\frac{kV}{cm}\right]$
$\frac{E}{n}$	reduzierte elektrische Feldstärke $[Td]$
f	Frequenz $[Hz]$
$\hat{f}_0(W)$	Isotropkomponente der EVF $[eV^{-3/2} \cdot m^{-3}]$
$\hat{f}_1(W)$	Anisotropkomponente der EVF $[eV^{-3/2} \cdot m^{-3}]$
$f_{El}(v)$	Geschwindigkeitsverteilungsdichte der Elektronen $\left[\frac{s}{m}\right]$
$f_{El}(W)$	Energieverteilungsdichte der Elektronen $\left[\frac{1}{eV}\right]$
h	Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$
H	Wahrscheinlichkeit
G	Effektivitätskoeffizient für die Erzeugung von Radikalen $\left[\frac{mol}{J}\right]$
i	Momentanwert des elektrischen Stromes $[A]$
I	Effektivwert des el. Stromes $[A]$, Intensität $\left[\frac{J}{cm^3 \cdot s}\right]$, spektrale Intensität
$I - TEQ$	internationales Toxizitätsäquivalent $\left[\frac{ng}{m^3}\right]$
k	Boltzmann-Konstante $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$, Ratenkonstante $\left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right]$, $\left[\frac{cm^3}{s}\right]$
L	Induktivität $[H]$
m	Masse $[kg]$
m_{El}	Masse des Elektrones $m_{El} = 9,1094 \cdot 10^{-31} kg$
M	molare Masse $\left[\frac{g}{mol}\right]$
n	Teilchendichte $[cm^{-3}]$
\dot{n}	Molenstrom $\left[\frac{mol}{h}\right]$
N	Teilchenanzahl
N_A	Avogadro-Zahl $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
N_n	Besetzungsdichte des Zustandes n $[m^{-3}]$
p	Druck $[Pa]$

P	elektrische Polarisierung $\left[\frac{C}{m^2}\right]$
P_B	elektrische Blindleistung $[W]$
P_S	elektrische Scheinleistung $[W]$
P_W	elektrische Wirkleistung $[W]$
PD	elektrische Leistungsdichte $\left[\frac{W}{l}\right]$
q_{El}	Elementarladung $q_{El} = 1,6022 \cdot 10^{-19} C$
Q	elektrische Ladung $[C]$, integraler Anregungsquerschnitt $[cm^2]$
r	Radius $[m]$, Reaktionsgeschwindigkeit $\left[\frac{kmol}{m^3 \cdot h}\right]$
R	ohmscher Widerstand $[\Omega]$
s	Probendicke $[m]$
S	Schlagweite $[m]$
t	Zeit $[s]$
t_R	Verweilzeit $[s]$
T	Temperatur $[K]$, Periodendauer $[s]$
T^C	Curie-Temperatur $[K]$
u	Momentanwert der Spannung $[V]$
\hat{u}	Amplitudenwert der Spannung $[V]$
U	Umsatz, Effektivwert der Spannung $[V]$
v	Geschwindigkeit $\left[\frac{m}{s}\right]$
V	Volumen $[l]$
V_R	Reaktionsvolumen $[l]$
\dot{V}	Volumenstrom $\left[\frac{l}{h}\right]$
w_{el}	spezifischer elektrischer Energieeintrag $\left[\frac{J}{l}\right]$ (T=273 K; p=101,3 kPa)
W	Energie $[J]$
W_a	Anregungsenergie $[eV]$
\bar{W}_{El}	mittlere Elektronenenergie $[eV]$
X	Molkonzentration $\left[\frac{mol}{l}\right]$
α	Ionisationskoeffizient $[m^{-1}]$
β	Anpassungsparameter $\left[\frac{J}{l}\right]$
γ	Rückwirkungskoeffizient
ε	absolute Dielektrizitätskonstante $\left[\frac{As}{Vm}\right]$
ε_0	allgemeine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante
$\underline{\varepsilon}_r$	komplexe relative Dielektrizitätskonstante

ε'_r	Realteil der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante
ε''_r	Imaginärteil der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante
ϵ	Energie [eV]
ζ_w	Energieanteil
η	Anlagerungskoeffizient [m^{-1}]
λ	Wellenlänge [nm]
λ_M	mittlere freie Weglänge [m]
ν	Strahlungsfrequenz [Hz], stöchiometrischer Koeffizient
ρ	Dichte [$\frac{kg}{m^3}$], Raumladungsdichte [$\frac{C}{m^3}$]
σ	Wirkungsquerschnitt [cm^2]
ϕ	Raumwinkel
Φ	Potential [V]
χ	absolute Feuchte [$\frac{g_{H_2O}}{kg_{Luft}}$]
ω	Kreisfrequenz $\omega = 2\pi \cdot f$ [s^{-1}]
$\tan \delta$	Verlustfaktor

tiefgestellte Indizes

a	außen
A/B	Aerosole und Beläge
B	Barriere
Bulk	Schüttung
C	Koerzitiv-, Curie-
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO _x	Kohlenoxide
DV	dielektrische Verluste
eff	Effektivwert
el	elektrisch
El	Elektron
i	innen
I ⁺	Ion, positiv
I ⁻	Ion, negativ
kr	kritisch
L	Leerraum
LS	Luftspalt

N ₂	Stickstoff
oN	organische Nebenprodukte
O ₂	Sauerstoff
P	Probe, Partikel
r	remanent
R·	Radikale
RF	Radikalfänger
S	Schadstoff, Sättigung, Steuerspannung, Teilchensorte
TE	Teilentladung
Z	Zünd-

hochgestellte Indizes

0	Anfangszustand
Aus	Austritt
Ein	Eintritt
el	elastisch
EL	Elektron
ex	Anregung
I	Ion

sonstige Abkürzungen

AAKVD	Aerosolanzahlkonzentrationsverteilungsdichte
AOKVD	Aerosoloberflächenkonzentrationsverteilungsdichte
AVKVD	Aerosolvolumenkonzentrationsverteilungsdichte
BR	Barrierenreaktor
DBE	dielektrisch behinderte Entladung
DK	Dielektrizitätskonstante
EVF	Elektronenenergieverteilungsfunktion
EVD	Elektronenenergieverteilungsdichte
HS	Hochspannung
ME	mittlere Elektronenenergie
NTP	nichtthermisches Plasma
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine/-furane
TE	Teilentladung
SR	Schüttungsreaktor

I Einleitung

Die Möglichkeit chemischer Stoffwandlungen im nichtthermischen Plasma ist bereits seit dem 18. Jahrhundert bekannt. Schon 1785 beschäftigte sich v. MARUM mit dem bei elektrischen Entladungen in Luft auftretenden typischen Geruch. 1796 erhielten holländische Chemiker eine ölige Substanz als sie Ethylen einer Funkenentladung aussetzten [1]. Nachdem SCHÖNBEIN um 1840 das Ozon entdeckte, begann SIEMENS 1857 mit der Produktion der ersten Plasmaanlage im technischen Maßstab - dem Ozonisator [2]. Weitere Anwendungsgebiete des nichtthermischen Plasmas eröffneten sich mit der Entwicklung von Gasentladungslampen, die bis heute für Beleuchtungszwecke eingesetzt werden. In jüngerer Zeit gewinnt die Plasmabehandlung von Oberflächen, mit deren Hilfe bestimmte Eigenschaften wie etwa der Benetzungsgrad oder die Oberflächenrauigkeit gezielt verändert werden können[3], zunehmend an Bedeutung.

Obwohl in der Vergangenheit verschiedene plasmachemische Verfahren z. T. bis zur Produktionsreife gebracht wurden (NH_3 -Synthese [4], Acetylen-Synthese im SCHÖCH-Prozeß [5], [6]), stellt bis heute die Produktion von Ozon, welches vorrangig zur Wasserentkeimung verwendet wird, die bedeutendste Plasmaanwendung dar. Dabei liegt der Gedanke der Nutzung des nichtthermischen Plasmas zur chemischen Stoffwandlung auf der Hand. Plasmaverfahren können technisch kompakt und einfach umgesetzt werden und benötigen keine Warmlaufphase. In der „aktiven“ Zone eines Plasmareaktors entstehen infolge von Elektron-Molekül-Wechselwirkungen reaktive Spezies, die befähigt sind, bereits unter Umgebungstemperatur Reaktionen zu initiieren, die normalerweise erst bei wesentlich höheren Temperaturen ablaufen. Allerdings steht diesem Vorteil entgegen, daß die im Plasma gebildeten reaktiven Spezies aufgrund ihrer hohen Anregungsenergie in der Regel unselektiv reagieren. Diese Eigenschaft wirkt der Realisierung einer Stoffsynthese, bei der die ausschließliche Bildung eines Zielproduktes angestrebt wird, direkt entgegen. Eine Steigerung der Selektivität läßt sich nur durch meist empirische plasmakatalytische Maßnahmen, die den Einsatz eines Sensibilisators bedingen, realisieren [7].

Seit einigen Jahren entsteht ein völlig neues Einsatzgebiet des nichtthermischen Plasmas auf dem Sektor der Abgasreinigung. Hervorgehoben sei hier die Beseitigung von Geruchsbelastungen, wie sie beispielsweise in der Lebensmittelindustrie oder in der Tierhaltung auftreten. Einige dieser geruchsverursachenden Stoffe werden vom Menschen in extrem kleinen Mengen wahrgenommen. Oft führt bereits eine geringe chemische Veränderung der betreffenden Substanzen zu einer deutlichen Geruchsabschwächung. Im Gegensatz zur Synthese, bei der man zur Produktgewinnung den Ablauf eines bestimmten Reakti-

onspfades gewährleisten muß, kann die plasmachemische Deodorierung durch eine Vielzahl von Reaktionswegen bewirkt werden. Die geringe Selektivität der Umsetzungsprozesse im Plasma stellt daher kein Problem dar.

Gegenwärtig wird versucht, nichtthermische Plasmaverfahren als Alternative zu bestehenden Abgasreinigungstechniken in Bereichen der Abluftbehandlung zu etablieren:

- Beseitigung von SO_2 und NO_x aus Rauchgas [8]-[12]
- Entstickung von Kfz-Abgasen [13],[14],[15]
- Reinigung von mit organischen Stoffen beladenen Industrieabgasen [16]-[20]
- Zerstörung von gasförmigen toxischen Substanzen [21]-[23]
- Plasmaunterstützung biologischer Verfahren [24].

Bislang wurde für derartige Anwendungen der Einsatz von Barrierenentladungs-, Korona-, Mikrowellen- und Elektronenstrahlverfahren untersucht, wobei zur Einschätzung der erreichten Umsatzleistung in der Regel folgende Größen verwendet werden.

- Spezifischer Energieeintrag:

$$w_{el} = \frac{P_W}{\dot{V}} \quad \left[\frac{J}{l} ; \frac{Wh}{m^3} \right] \quad (\text{I.1})$$

- Umsatz (oder auch Abbau) des Schadstoffes:

$$U = \frac{\dot{n}_S^0 - \dot{n}_S}{\dot{n}_S^0} \quad (\text{I.2})$$

- Ausbeute an CO_x :

$$A_{\text{CO}_x} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO}}^0) + (\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{CO}_2}^0)}{\nu \cdot \dot{n}_S^0} \quad (\text{I.3})$$

ν ... Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül S

Die Betriebskosten von Plasmaanlagen ergeben sich in erster Linie aus dem Verbrauch an Elektroenergie. Damit kommt der energetischen Verfahrensbewertung, für die bislang die folgenden Kenngrößen herangezogen werden, eine besondere Bedeutung zu.

- *G-Value*:

Dieser Wert gibt für eine betrachtete Reaktion einer Komponente die Anzahl der umgesetzten Moleküle je 100 eV dissipierter elektrischer Energie an [25].

- *Ethylacetat-Index* $\left[\frac{kWh}{g} \right]$:

Der Ethylacetat-Index definiert die für den Abbau von 1 kg Ethylacetat bei 20°C und 50 % relative Luftfeuchte erforderliche elektrische Energie in kWh, beginnend bei einer Ausgangskonzentration von 1 g/m³ bis zur Reduktion auf 0,5 g/m³ [26].

- *adiabates Temperaturäquivalent:*

Dieser Größe liegt zugrunde, daß die gesamte eingetragene elektrische Energie zur Erwärmung des Abgasstromes verwendet wird. Die erreichte Temperaturerhöhung entspricht dem adiabaten Temperaturäquivalent $\Delta T_{ad} = w_{el} / (\rho_L \cdot c_{pL})$ ¹ [27].

Ob Plasmaverfahren langfristig in der Abluftreinigung Einsatz finden werden, hängt im entscheidenden Maß von der Betriebszuverlässigkeit und der für den Schadstoffabbau aufzubringenden Energie ab. Als besonders robust haben sich in der Vergangenheit Barrierenreaktoren erwiesen, die derzeit als Ozongeneratoren über mehrere 10000 Betriebsstunden störungsfrei arbeiten und zudem kostengünstig hergestellt werden können. Im Hinblick auf die Betriebskosten gibt [26] einen Vergleich verschiedener Abluftreinigungsverfahren. Dieser zeigt, daß für eine wirtschaftliche Betriebsweise der spezifische Energiebedarf von Plasmaverfahren einen Betrag von $50 \frac{J}{l}$ nicht überschreiten darf. Gegenwärtig werden jedoch auch bei geringen Schadstoffkonzentrationen für Umsätze >90 % oft noch spezifische Energieeinträge von $>200 \frac{J}{l}$ benötigt. Die Forschung zielt daher darauf ab, Methoden zur Erhöhung der Reaktoreffizienz zu entwickeln. Ein derzeit verfolgter Ansatz besteht in der Nutzung des meist noch im Reingas vorhandenen Ozons zur nachgeschalteten katalytischen Oxidation von Restschadstoffen ([29], [30]). Bekannt ist auch, daß bestimmte Schadstoffe in Plasmen mit hohen mittleren Elektronenenergien (z. B. Elektronenstrahl-Plasmen) energetisch günstiger abgebaut werden können [31]. Dieser Ansatz stellt die Grundidee der im folgenden dokumentierten Arbeit dar, in der der Einsatz eines ferroelektrischen Schüttungsreaktors zur Abluftreinigung untersucht wurde. Aufgrund der besonderen Geometrie herrschen im ferroelektrischen Schüttungsreaktor spezielle Entladungsbedingungen, die Anlaß zu der Annahme geben, daß in dieser Anordnung verstärkt Grenzflächenprozesse sowie höhere mittlere Elektronenenergien als in Barrierenreaktoren auftreten. Mehrere Quellen der Literatur belegen, daß der Schüttungsreaktor für den Abbau organischer Schadstoffe geeignet ist ([23], [32]-[36]). Genaue Untersuchungen zu den Entladungsvorgängen in einer ferroelektrischen Schüttung sowie ein energetischer Vergleich mit derzeit zur Abluftreinigung eingesetzten Barrierenreaktoren fehlen jedoch. Die im folgenden dokumentierte Arbeit widmete sich in diesem Zusammenhang dem Ziel, anhand vergleichender experimenteller Laboruntersuchungen zu Teilentladungsprozessen sowie zur Umsetzung von Modellsubstanzen in Barrieren- und Schüttungsreaktoren Aussagen zu treffen, inwiefern durch den Einsatz ferroelektrischer Schüttungsreaktoren die energetische Effizienz von Plasmaverfahren zur Abluftreinigung erhöht werden kann.

¹gilt für p=const.

II Grundlagen

II.1 Elektronenenergie und Stoßprozesse im nichtthermischen Plasma (NTP)

Die Ausbildung eines nichtthermischen Plasmas ist in der Regel unmittelbar an die Existenz eines starken elektrischen Feldes gebunden. Innerhalb des Feldes wirken Kräfte auf geladene Teilchen, wogegen neutrale Gasmoleküle unbeeinflusst von dieser Wechselwirkung bleiben. Infolge geringer Ladungsträger- und Stoßdichten wird im Gegensatz zum thermischen Plasma die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichtes verhindert, wodurch im nichtthermischen Plasma zwei Arten von Teilchenenergieverteilungen auftreten. Wie Abbildung II.1 zeigt, besitzen die Elektronen eine deutlich höhere mittlere Energie als die neutralen Gasmoleküle.



Abbildung II.1: Energieverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht und im NTP

Während im thermodynamischen Gleichgewicht die Energieverteilung der Gasteilchen direkt aus der *Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung* folgt,

$$dN = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (\text{II.1})$$

nach der dN Teilchen eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ bzw. eine kinetische Energie zwischen $\frac{1}{2}mv^2$ und $\frac{1}{2}m(v + dv)^2$ besitzen, muß für die Charakterisierung der Elektronenenergieverteilung im nichtthermischen Plasma die allgemeine Form der *Boltzmann-Gleichung* herangezogen werden [28],

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r + \vec{a} \cdot \vec{\nabla}_v\right) \cdot F_{El}(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial F_{El}(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t}\right)_{StoB} \quad (\text{II.2})$$

für die ein numerisches Lösungsverfahren ausführlich in [37] beschrieben wird und die die Berechnung der Elektronenenergieverteilungsfunktion F_{El} ermöglicht.

Die Energie der Elektronen wird in der Regel in Elektronenvolt ($1\text{eV}=1,602\cdot 10^{-19}\text{J}$) angegeben. Es ist jedoch auch möglich, in Anlehnung an die kinetische Gastheorie, dem „Elektronengas“ eine Temperatur zuzuordnen. Diese folgt unter Verwendung der mittleren Elektronenenergie aus folgender Beziehung.

$$\overline{W}_{El} = \frac{1}{2} m_{El} \cdot \overline{v}^2 = \frac{3}{2} k T_{El} \tag{II.3}$$

In einem typischen „kalten“ Plasma mit einer Neutralgastemperatur von $<100^\circ\text{C}$ können Elektronentemperaturen von mehreren 10^4 K auftreten. Die Elektronen fungieren als Energiesammler-, -träger und -überträger und sind Ausgangspunkt für alle plasmachemischen Stoffwandlungsprozesse. Auf ihrem Weg durch den Plasmaraum stoßen sie wiederholt mit neutralen Gasmolekülen zusammen. Entsprechend Gleichung (II.4)

$$\lambda_{M_{El}} = \frac{k \cdot T}{\pi \cdot r_{ML}^2 \cdot p} \tag{II.4}$$

erfolgt solch ein Stoß in Luft unter Normalbedingungen im Mittel nach einer zurückgelegten Strecke des Elektrons, der mittleren freien Weglänge, von $\lambda_{M_{El}}=0,52 \mu\text{m}$. Tabelle II.1 gibt einen Überblick darüber, welche Wechselwirkungen zwischen einem Elektron e^- und einem neutralen Molekül AB im Plasma auftreten können. Grundsätzlich wird zwischen elastischen Stößen, bei denen die Summe der kinetischen Energien der Stoßpartner konstant bleibt und unelastischen Stößen, bei denen ein Teil dieser Energie durch Anregungsprozesse verbraucht wird, unterschieden. Tritt ein unelastischer Stoß auf, läßt sich anhand von experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten ermitteln, welche Anregung der betreffende Stoßpartner infolge der Energieübertragung erfährt. Aus ihnen können mit Hilfe

Tabelle II.1: Elektronenstoßprozesse mit Neutralgasmolekülen im NTP:

Elastischer Stoß	$AB + e^- \rightarrow AB + e^-$
Unelastische Stöße:	
Rotationsanregung	$AB(\text{rot1}) + e^- \rightarrow AB(\text{rot2}) + e^-$
Schwingungsanregung	$AB(\text{vib1}) + e^- \rightarrow AB(\text{vib2}) + e^-$
elektronische Anregung	$AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$
Dissoziation	$AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$
Ionisation	$AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2 e^-$
dissoziative Ionisation	$AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2 e^-$
Elektronenanlagerung	$AB + e^- \rightarrow AB^-$
dissoziative Elektronenanlagerung	$AB + e^- \rightarrow A + B^-$
Rekombination	$A^+ + B + e^- \rightarrow A + B$

Tabelle II.2: Wichtige angeregte molekulare Spezies im N₂/O₂-NTP ([38], [39],[40],[41])

Spezies	Anregungsstufe	Anregungsenergie [eV]	Lebensdauer ¹ [s]
Sauerstoffspezies			
O ₂ ⁺ (X ² Π _g)	Ionisation	12,06	<10 ⁻⁸
O ₂ (B ³ Σ _u ⁻)	elektronisch	6,12	-
O ₂ (A ³ Σ _u ⁺)	elektronisch	4,34	1000
O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)	elektronisch	1,63	13,1
O ₂ (a ¹ Δ _g)	elektronisch	0,98	3000
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)	Schwingungsanregung	n·0,19	>10 ³
Stickstoffspezies			
N ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺)	Ionisation	15,60	<10 ⁻⁸
N ₂ (E ³ Σ _g ⁺)	elektronisch	11,88	2·10 ⁻⁴
N ₂ (a ¹ Π _g)	elektronisch	8,67	10 ⁻⁴
N ₂ (a ¹ Σ _u ⁻)	elektronisch	8,52	10 ⁻⁴
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺)	elektronisch	6,23	2,1
N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	Schwingungsanregung	n·0,29	>10 ³

der Geschwindigkeitsverteilungsdichte der Elektronen $f_{El}(v)$ die Ratenkoeffizienten für die jeweiligen Anregungsprozesse nach Gleichung (II.5) berechnet werden.

$$k = \int_0^{\infty} v \cdot \sigma(v) \cdot f_{El}(v) dv \quad (\text{II.5})$$

Eine Zusammenstellung wichtiger angeregter molekularer Spezies in einem N₂/O₂-Plasma findet sich in Tabelle II.2.

Plasmachemische Stoffwandlungen resultieren aus dem Zusammenspiel von drei grundlegenden Prozessen im NTP:

- Elektronenstoßprozesse
- Schwerteilchenreaktionen
- photochemische Prozesse.

Im folgenden soll eine Abschätzung über die Wichtung dieser Einzelprozesse beim plasmachemischen Abbau von Schadstoffen erfolgen.

¹Lebensdauer der isolierten Spezies

Über Elektronenstoßprozesse erfolgt der Eintrag der von außen dem System zugeführten elektrischen Energie in den Gasraum der Plasmazone. Übersteigt die kinetische Energie eines Elektrons eine Bindungsenergie in einem betrachteten Neutralgasmolekül, so kann es infolge eines Stoßes zur Dissoziation dieses Moleküls kommen. Durch eine Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Schadstoffmolekül kann auf die gleiche Weise eine Abbaureaktion initiiert werden. Elektronenstoßprozesse sind jedoch wie photochemische Prozesse in ihrer Gesamtheit statistisch auf alle Gasteilchen verteilt. Aus den Molkonzentrationen der einzelnen Gaskomponenten und den zugehörigen Molekülradien läßt sich für ein N₂/O₂-Plasma aus Gleichung (II.6) die Wahrscheinlichkeit ermitteln, mit der ein Elektron mit einem Schadstoffmolekül S wechselwirkt.

$$H = \frac{X_S \cdot r_S^2}{X_S \cdot r_S^2 + X_{N_2} \cdot r_{N_2}^2 + X_{O_2} \cdot r_{O_2}^2} \quad (\text{II.6})$$

An dieser Stelle soll H beispielhaft für den Abbau von 100 ppmv Toluol in synthetischer Luft (80 % N₂, 20 % O₂) berechnet werden.

Berechnungsbeispiel II.1.1

Entladungsbedingungen: T = 293 K; p = 101,3 kPa

Molekülradien: r_{C₇H₈} = 0,325 nm; r_{N₂} = r_{O₂} = 0,155 nm [42]

Molkonzentrationen: X_{C₇H₈} = 4,160 · 10⁻⁶ mol/l; X_{O₂} = 8,319 · 10⁻³ mol/l;
X_{N₂} = 3,327 · 10⁻² mol/l

$$H = \frac{0,32^2 \cdot 4,160 \cdot 10^{-6} \left(\text{nm}^2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)}{0,32^2 \cdot 4,160 \cdot 10^{-6} + 0,155^2 \cdot (8,319 \cdot 10^{-3} + 3,327 \cdot 10^{-2}) \left(\text{nm}^2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)}$$

$$H = 4,26 \cdot 10^{-4}$$

Das Ergebnis zeigt, daß aus statistischer Sicht von 2347 Elektronenstößen nur einer mit einem Toluolmolekül stattfindet, wobei berücksichtigt werden muß, daß ein erheblicher Anteil der Stöße elastisch verläuft und nicht zur Anregung von Schadstoffmolekülen führt. Die Betrachtung macht deutlich, daß weniger als 0,1 % der zugeführten Energie direkt durch Elektronenstoßprozesse an die Schadstoffmoleküle übertragen werden. Die verbleibenden 99,9 % verteilen sich auf die restlichen Gasbestandteile, in erster Linie auf Stickstoff und Sauerstoff.

II.2 Reaktionsmodell zur plasmachemischen Stoffwandlung

In der Vergangenheit sind verschiedene Arbeiten durchgeführt worden, deren Ziel in der Erarbeitung eines reaktionskinetischen Modells zur Beschreibung des plasmachemischen Schadstoffabbaus bestand. Das belegt eine Reihe von Veröffentlichungen zu diesem Thema, die in der Regel zu ähnlichen Ergebnissen kommen ([44]-[47], [72]). Im folgenden wird auf einen Ansatz von ROSOCHA in [48] eingegangen, der im Rahmen dieser Arbeit zur Bewertung der experimentellen Ergebnisse aus durchgeführten Abbauprobungen mit Modellspezies verwendet wurde.

Der Modellansatz beschreibt den in einem nichtthermischen Plasma stattfindenden Schadstoffabbau mit Hilfe von drei grundlegenden, unabhängig voneinander ablaufenden Prozessen (siehe Abbildung II.2). Der Prozeß I berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen

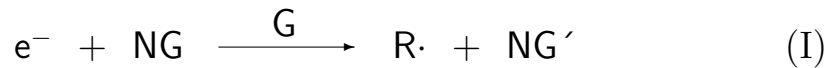


Abbildung II.2: Reaktionsschema des plasmachemischen Schadstoffabbaus nach [48]

Neutralspezies NG (O_2 , N_2 , H_2O) und energiereichen Elektronen e^{-} , in deren Folge angeregte Spezies entstehen, die nach ROSOCHA in erster Linie Radikale $\text{R}\cdot$ bilden. Die entstandenen Radikale reagieren innerhalb kurzer Zeit entweder mit dem Schadstoff S (Prozeß II) oder werden in Reaktionen mit anderen Gasbestandteilen (Radikalfängern) RF verbraucht (Prozeß III).

Zur reaktionstechnischen Formulierung des Modells in Abbildung II.2, das zur näherungsweisen Beschreibung experimentell bestimmter Umsatzverläufe in Plasmareaktoren entwickelt wurde, wird der Plasmareaktor als Strömungsrohrreaktor betrachtet, für den die Stoffbilanzen nach Gl.(II.7) gelten.

$$d\dot{n}_j = \sum_{i=1}^k \nu_{i,j} \cdot r_i \cdot dV_R \quad (\text{II.7})$$

Zudem werden die Verhältnisse im idealen Rohrreaktor zugrunde gelegt. Da sich im Bereich der plasmachemischen Abgasreinigung die Stoffwandlungsprozesse mit Schadstoffkonzentrationen im ppmv-Bereich vollziehen, wird eine Volumenbeständigkeit des Gasstromes ($\dot{V}=\text{const.}$) vorausgesetzt. Für die Änderung des Molenstromes $d\dot{n}_j$ über das infinitesimale Reaktorvolumen dV_R ergibt sich so der Zusammenhang nach Gl.(II.8).

$$\frac{d\dot{n}_j}{dV_R} = \dot{V} \cdot \frac{dC_j}{dV_R} = \frac{dC_j}{dt_R} \quad (\text{II.8})$$

Unter diesen Voraussetzungen können für die einzelnen Reaktionen in Abbildung II.2 die folgende Bilanzen erstellt werden.

• Reaktion I:
$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_R}{dw_{el}} \cdot \frac{dw_{el}}{dt} = G \cdot PD \quad (\text{II.9})$$

• Reaktion II:
$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_S}{dt} = -k_S \cdot C_R \cdot C_S \quad (\text{II.10})$$

• Reaktion III:
$$\frac{dC_R}{dt} = -\sum_i k_{RF_i} \cdot C_{RF_i} \cdot C_R \quad (\text{II.11})$$

Hierbei beschreibt $PD = \frac{dw_{el}}{dt}$ die Reaktorleistungsdichte und $G = \frac{dC_R}{dw_{el}}$ den Effektivitätskoeffizienten für die Radikalerzeugung. Der Term $-\sum_i k_{RF_i} \cdot C_{RF_i} \cdot C_R$ berücksichtigt die Vernichtung von Radikalen infolge von Reaktionen mit Bestandteilen des Neutralgases (Radikalfängern). Dabei kennzeichnen die Größen k_{RF_i} und C_{RF_i} die Ratenkonstante und die Konzentration des i-ten Radikalfängers.

Die in die Bilanzen eingehenden Ratenkonstanten k_S und k_{RF_i} sind hauptsächlich von der Elektronenenergieverteilung im Plasma sowie von der Gaszusammensetzung abhängig, werden durch die Temperatur hingegen nur wenig beeinflusst. Eine Beschreibung von k_S und k_{RF_i} über die klassische *Arrhenius-Beziehung* scheidet daher aus.

Der Angriff von Radikalen auf Schadstoffmoleküle verläuft gewöhnlich sehr intensiv, womit angenommen werden kann, daß die Radikale unmittelbar nach ihrer Bildung wieder verbraucht werden. Folglich ist die Einstellung eines stationären Wertes für C_R im Plasma zu erwarten. Unter Voraussetzung der stationären Bedingung $\frac{dC_R}{dt} = 0$ kann aus den Reaktionsbilanzen in den Gleichungen (II.9) bis (II.11) die Gesamtbilanz für das in Abbildung II.2 dargestellte Reaktionssystem abgeleitet werden (Gl.(II.12)).

$$\frac{dC_R}{dt} = G \cdot PD - k_S \cdot C_S \cdot C_R - \sum_i k_{RF_i} \cdot C_{RF_i} \cdot C_R = 0 \quad (\text{II.12})$$

Wird Gl.(II.12) nach C_R umgeformt, in Gl.(II.10) eingesetzt und die Reaktorleistungsdichte durch den Term $PD = \frac{dw_{el}}{dt}$ ersetzt, erhält man Gl.(II.13),

$$\frac{k_S \cdot C_S + \sum k_{RF_i} \cdot C_{RF_i}}{k_S \cdot C_S} \cdot dC_S = -G \cdot dw_{el} \quad (\text{II.13})$$

die durch Integration über die Grenzen $[C_S^0 \rightarrow C_S]$ und $[0 \rightarrow w_{el}]$ anschließend in Gl.(II.14) überführt werden kann.

$$\frac{C_S}{C_S^0} + \frac{\sum k_{RF_i} \cdot C_{RF_i}}{k_S \cdot C_S^0} \cdot \ln \frac{C_S}{C_S^0} - 1 = \frac{G \cdot w_{el}}{C_S^0} \quad (\text{II.14})$$

Für kleine Umsätze, d.h. wenn $\frac{C_S}{C_S^0} \approx 1 + \ln \frac{C_S}{C_S^0}$ gilt, geht Gl.(II.14) in Gl.(II.15) über.

$$\frac{C_S}{C_S^0} = \exp\left(-\frac{w_{el}}{\beta}\right) \quad (\text{II.15})$$

Eine analoge Beziehung beschreiben die Autoren in [22] und [49]. Der Parameter β , der als charakteristische Energiedichte verstanden werden kann und neben dem Schadstoff vom Trägergas und der mittleren Elektronenenergie abhängt, ergibt sich aus Gl.(II.16).

$$\beta = \frac{1}{G} \cdot C_S^0 + \frac{\sum k_{RF_i} \cdot C_{RF_i}}{G \cdot k_S} \quad (\text{II.16})$$

Zwischen β und der Eingangskonzentration des Schadstoffes besteht danach eine lineare Korrelation. Das Maß der Abhängigkeit zwischen beiden Größen wird durch die Intensitäten bestimmt, mit denen die in Abbildung II.2 dargestellten Prozesse II und III ablaufen. Sind Reaktionen des Prozesses III gegenüber Reaktionen des Prozesses II dominierend, ist der Einfluß von C_S^0 auf β gering.

Genau genommen kann eine mathematische Beschreibung des plasmachemischen Schadstoffabbaus nur anhand der Lösung von Gl.(II.14) erfolgen. Trotzdem zeigen Untersuchungen in [48], daß experimentell ermittelte Umsätze für viele Substanzen durch Gl.(II.17)

$$U_S = 1 - \frac{\dot{n}_S}{\dot{n}_S^0} = 1 - \exp\left(-\frac{w_{el}}{\beta}\right) \quad (\text{II.17})$$

gut wiedergegeben werden. Wie Messungen in [44] und [45] belegen, kann jedoch bei hohen Schadstoffumsätzen ein deutliches Abknicken der experimentellen Verläufe auftreten, das durch die vereinfachte Beziehung in Gl.(II.17) nicht erklärt wird.

Anhand des reaktionskinetischen Modells in [48] können zum Einfluß ausgewählter Betriebsparameter auf den Schadstoffumsatz im Plasma folgende Grundaussagen abgeleitet werden.

spezifischer Energieeintrag w_{el} :

Die Steigerung der in den zu behandelnden Gasstrom eingespeisten elektrischen Energie führt zur Vergrößerung des Schadstoffumsatzes U_S . Der spezifische Energieeintrag geht entsprechend Gl.(II.17) im Verhältnis $-\exp(-w_{el})$ in U_S ein. Diese Abhängigkeit hat zur Folge, daß der auf das Abgasvolumen bezogene Energieverbrauch mit steigendem Umsatz exponentiell zunimmt. In vielen Fällen sind deshalb selbst bei geringen Schadstoffkonzentrationen Umsätze $> 90 \%$ nur noch durch unverhältnismäßig hohe Energieeinträge realisierbar.

Eingangskonzentration C_S^0 :

In der Regel liegen in Abgasen, die mit Hilfe nichtthermischer Plasmen behandelt werden, niedrige Schadstoffkonzentrationen (ppm-Bereich) vor. Die entladungsphysikalischen Eigenschaften des Trägergases werden durch Verunreinigungen in derart geringen Mengen normalerweise kaum verändert. Aus reaktionstechnischer Sicht läßt sich jedoch feststellen, daß nach Gl.(II.16) die Schadstoffkonzentration C_S^0 in β linear und in den Schadstoffumsatz U_S im Verhältnis $-\exp\left(-\frac{1}{C_S^0}\right)$ eingeht. Mit steigendem C_S^0 wird es demnach energetisch immer aufwendiger einen bestimmten Umsatz zu erreichen.

Neutralgas:

Das Neutralgas nimmt den Hauptanteil der durch Elektronenstöße in das Plasma eingebrachten Energie auf. Allein aus diesem Grund ist es für den Schadstoffabbau von entscheidender Bedeutung. Die entladungsphysikalischen und chemischen Eigenschaften des Neutralgases bestimmen die Werte des Effektivitätskoeffizienten für die Radikalbildung G und des Terms $\sum_i k_{RF_i} \cdot C_{RF_i}$, der den Verbrauch gebildeter Radikale durch Bestandteile des Neutralgases charakterisiert. Niedrige Effektivitäten bei der Radikalbildung und hohe Verbrauchsraten von Radikalen durch Reaktionen mit Neutralgasteilchen resultieren in hohen β -Werten und niedrigen Schadstoffumsätzen.

Obwohl in die Größe β keine reaktorspezifischen Parameter eingehen, ist die Übertragung eines β -Wertes von einem Plasmareaktor auf einen anderen in den meisten Fällen nicht möglich, da in unterschiedlichen Entladungsanordnungen oft unterschiedliche Entladungsbedingungen vorliegen. Beträgt beispielsweise die mittlere Elektronenenergie in Normaldruck-Barrierenentladungen mit 1 mm Schlagweite etwa 5 - 10 eV, so werden bei Elektronenstrahlverfahren Elektronen mit wesentlich höheren Energien (ca. 200 - 1000 eV) erzeugt [52]. Da sich die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Stoßprozesse für beide Energiebereiche deutlich unterscheiden, entstehen in den Reaktoren unterschiedliche Arten angeregter Spezies was unmittelbaren Einfluß auf G und damit auch auf β hat.

Die Abbildungen II.3 und II.4 zeigen Wirkungsquerschnitte der wichtigsten Anregungsstufen von Stickstoff und Sauerstoff. Sie verdeutlichen, daß Elektronen mit einer Energie <5 eV fast ausschließlich zur Rotations- und Schwingungsanregung führen. Ab etwa 6,5 eV treten verstärkt elektronische Anregungsstufen und Dissoziationsprozesse auf. Oberhalb von 100 eV wird die zugeführte Energie hauptsächlich in Ionisationsprozesse eingebracht. Die durch Elektronenstöße gebildeten angeregten Spezies fungieren in erster Linie als Initiatoren der Abbaureaktionen, indem sie Radikale bilden. Durch Radikalreaktionen

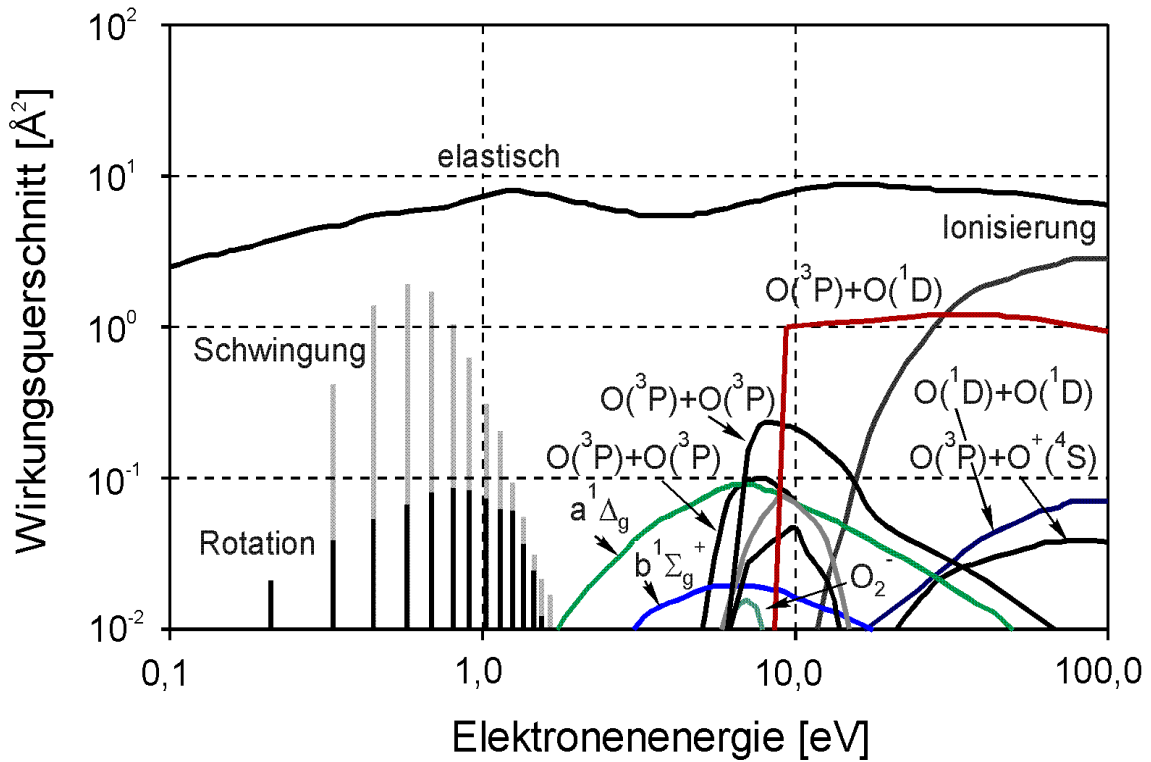


Abbildung II.3: Wirkungsquerschnitte für Anregungszustände des Sauerstoffes [53]

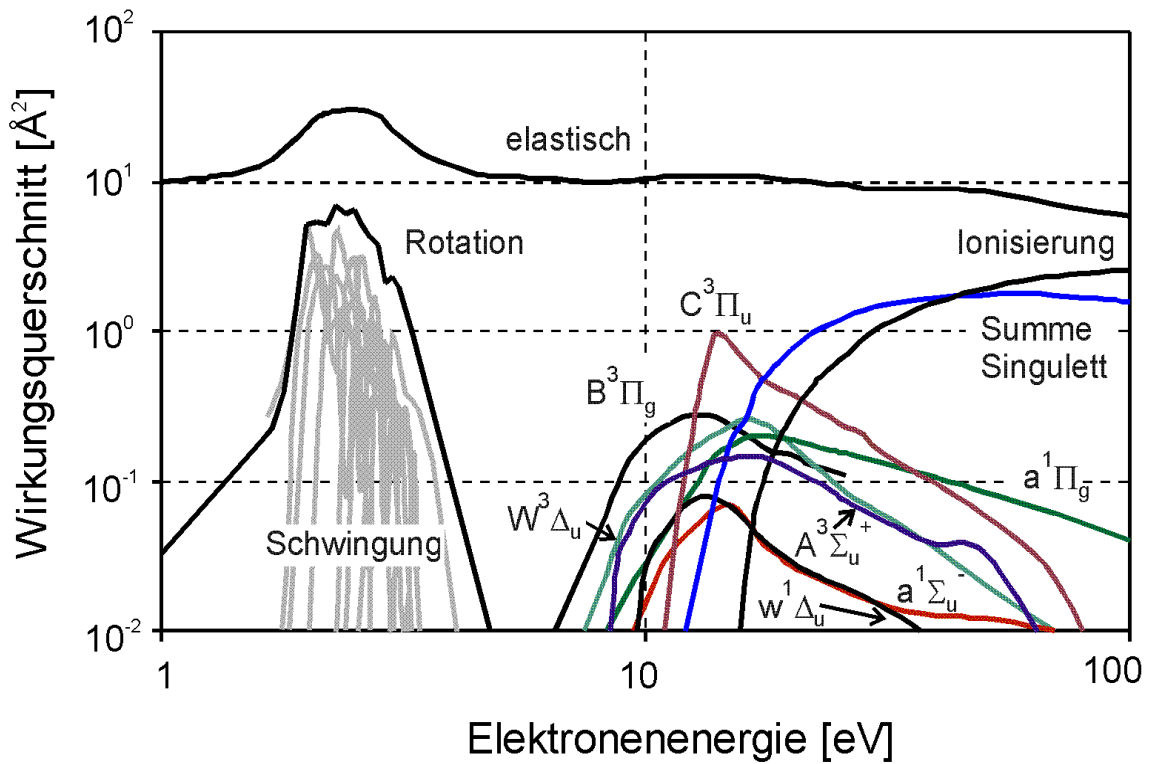
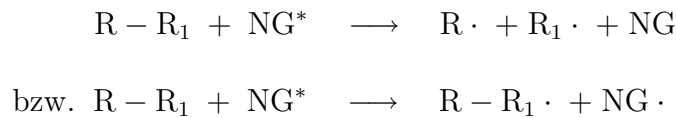


Abbildung II.4: Wirkungsquerschnitte für Anregungszustände des Stickstoffes [53]

wird nach derzeitigem Erkenntnisstand dann die eigentliche Umsetzung der organischen Schadstoffmoleküle bewirkt ([54] - [57]). Grundsätzlich wird in drei verschiedene Typen von Radikalreaktionen unterteilt.

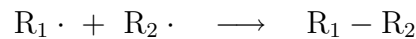
1. Radikalbildung:



2. Radikalübertragung:



3. Rekombination:



Die Radikalbildung stellt den Initialschritt dar, dessen Ablauf von der Art der im Plasma gebildeten reaktiven Spezies NG^* und damit von der Höhe der Elektronenenergie beeinflusst wird. Für die Umsetzung von Schadstoffen ist in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung, in welchem Bereich der mittleren Elektronenenergie ein Maximum an Radikalen erzeugt werden kann bzw. bei welcher mittleren Elektronenenergie die energetische Effizienz des Plasmaverfahrens ein Optimum erreicht.

Verschiedene in der Literatur beschriebene Modellierungen [31] haben gezeigt, daß bei mittleren Elektronenenergien <5 eV verstärkt gering angeregte Spezies gebildet werden (rotations- und schwingungsangeregte O_2/N_2 -Spezies, Ozon), die nicht in der Lage sind, gesättigte C-C Verbindungen aufzuspalten [58] oder reaktive Radikale zu bilden. Ein Großteil der in diesem Elektronenenergiebereich gebildeten Spezies kann somit für den Schadstoffabbau nicht genutzt werden. Zwischen 5 und 50 eV nehmen die Wirkungsquerschnitte nahezu aller elektronischer Anregungszustände und Dissoziationsprozesse ein Maximum an (siehe Abbildungen II.3 und II.4). Die Spezies besitzen eine ausreichend hohe Energie zur Erzeugung von Radikalen und sind in der Lage, auch stabile Bindungen in Schadstoffmolekülen aufzubrechen. Es wird daher vermutet, daß im Bereich zwischen 5 und 50 eV ein Optimum der mittleren Elektronenenergie existiert, innerhalb dessen ein Maximum der in das Plasma eingetragenen elektrischen Energie für den Schadstoffabbau genutzt werden kann. Mittlere Elektronenenergien >50 eV werden unter Normaldruck in der Regel nur in Elektronenstrahlplasmen erreicht und sind bei der Betrachtung von Entladungen in Barrierenreaktoren nur von untergeordneter Bedeutung.

II.3 Teilentladungsprozesse und -kenngrößen

II.3.1 Durchschlagfeldstärke

Teilentladungen (TE) sind statistische Prozesse, die bei Erreichen einer für die Entladungsanordnung typischen elektrischen Feldstärke einsetzen. Exakt betrachtet kann dieser Durchschlagfeldstärke kein fester Wert zugewiesen werden. Vielmehr führt jede Feldstärke mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung einer Teilentladung. Diese Aussage kann anhand der *Furry-Verteilung* [101] anschaulich verdeutlicht werden. Wird als Kriterium für das Einsetzen einer Entladung der empirische kritische Wert der Elektronenzahl in einer Lawine von $N_{kr} = 10^8$ zugrunde gelegt, kann die Wahrscheinlichkeit, mit der eine TE bei einer bestimmten Feldstärke im Spalt mit der Schlagweite S zündet, aus Gl.(II.18) berechnet werden.

$$H(E) = \frac{\int_0^E f(E) \cdot dE}{\int_0^\infty f(E) \cdot dE} \quad (\text{II.18})$$

mit

$$f(E) = \frac{1 - \frac{\eta(E)}{\alpha(E)}}{N_{El}(E)} \cdot \exp\left(-\frac{N_{kr}}{N_{El}(E)}\right) \quad (\text{II.19})$$

und

$$N_{El}(E) = \frac{1}{1 - \frac{\eta(E)}{\alpha(E)}} \cdot \exp[(\alpha(E) - \eta(E)) \cdot S] \quad (\text{II.20})$$

Für Schlagweiten größer 1 mm wird dabei entsprechend Abbildung II.5 eine gute Übereinstimmung der Durchschlagfeldstärken, die aus dem *Paschen-Gesetz* folgen, mit denen, die auf Grundlage der *Furry-Verteilung* errechnet werden, erhalten.

Werden wie in dieser Arbeit sinusförmige Ströme mit $f=50$ Hz für den Reaktorbetrieb verwendet, kann die zeitliche Änderung des äußeren, an die Entladungsanordnung angelegten Potentials auf die Entwicklung einer TE vernachlässigt werden. Diese Annahme folgt direkt aus dem Vergleich der Dauer einer Teilentladung von einigen 10 ns mit der Periodendauer des der Anordnung zugeführten Wechselstromes von 20 ms. Da sich beide Zeiten um mehr als den Faktor 10^6 voneinander unterscheiden, kann vereinfacht von einer äußeren Gleichspannung ausgegangen werden ($\frac{du}{dt} = 0$). Eine Konsequenz dieser Betrachtung ist, daß die von außen aufgeprägte Feldstärke im Luftspalt einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten kann. Wird an einer Stelle des Entladungsspalt die Durchschlagfeldstärke erreicht, setzt sofort eine Entladung ein, die innerhalb weniger ns zu einem partiellen Ladungsausgleich zwischen Elektrode und Dielektrikum führt, der eine Abschwächung des Feldes im Bereich des Entladungskanals zur Folge hat. Das System ist somit durch die

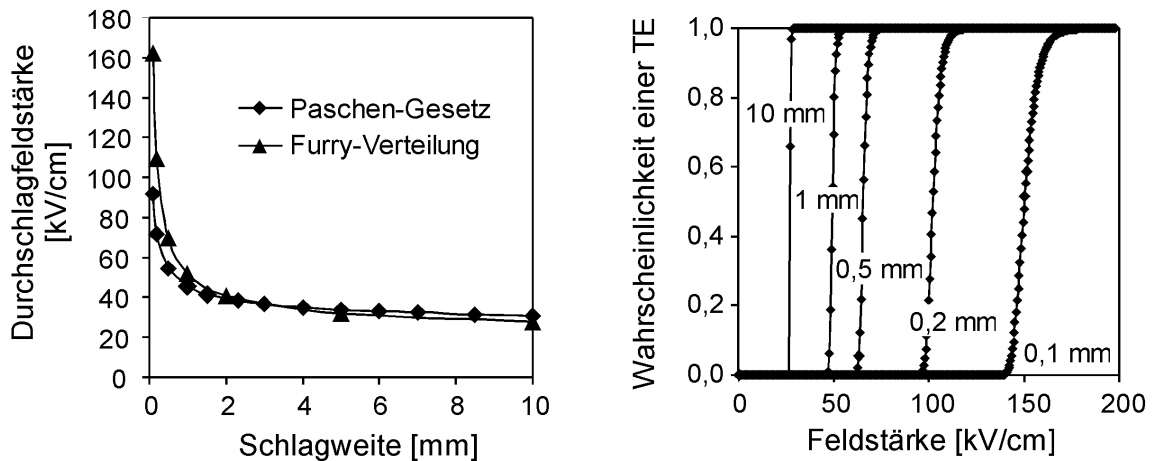


Abbildung II.5: Durchschlagfeldstärke nach PASCHEN und FURRY; Aus der *Furry-Verteilung* berechnete Zündwahrscheinlichkeit einer TE

Bestrebung gekennzeichnet, die von außen aufgeprägte Feldstärke im Luftspalt nicht über die Durchschlagfeldstärke anwachsen zu lassen. Unberücksichtigt bei dieser Betrachtung bleibt jedoch der Einfluß von Raumladungsfeldern, die infolge der Ladungsträgergeneration in Teilentladungen auftreten.

Die Durchschlagfeldstärke im Entladungsraum einer DBE wird von der Schlagweite beeinflusst. Dieser Zusammenhang folgt aus dem *Paschen-Gesetz*, welches besagt, daß für ein vorgegebenes Gas und eine konstante Temperatur die Zündspannung einer Entladung nur eine Funktion des Produktes aus Druck und Schlagweite ist [83]. ELIASSON und KOGEL-SCHATZ sehen in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, durch Variation des Produktes $p \cdot S$ die Feldstärke im Entladungsraum und damit die mittlere Elektronenenergie im Plasma innerhalb grober Grenzen vorzugeben [84], [85].

Barrierenreaktoren werden aus Gründen des Druckverlustes und der Gefahr des Zusetzens durch Ablagerungen gewöhnlich mit Spaltweiten ≥ 1 mm ausgeführt. Aus der Zündspannung, die mit Hilfe der *Paschen-Kurve* für Luft bestimmt werden kann, folgt für diese Spaltweite eine Durchschlagfeldstärke E_Z von etwa $50 \frac{kV}{cm} \approx 200$ Td. Unter diesen Bedingungen werden nach [15], [84] und [85] Elektronen mit einer mittleren Energie von etwa 5-6 eV gebildet.

Im sogenannten ferroelektrischen Schüttungsreaktor, der eine Modifikation des Barrierenreaktors darstellt und im Abschnitt II.6 genauer beschrieben wird, liegen veränderte Entladungsbedingungen vor. Bei dieser Art von Reaktoren bilden sich die Teilentladungen in Mikrospalten zwischen den Körnern einer ferroelektrischen Schüttung aus, die vom Abgas durchströmt wird. Anhand des Minimums der Durchschlagspannung $U_Z(p \cdot S)$ in der

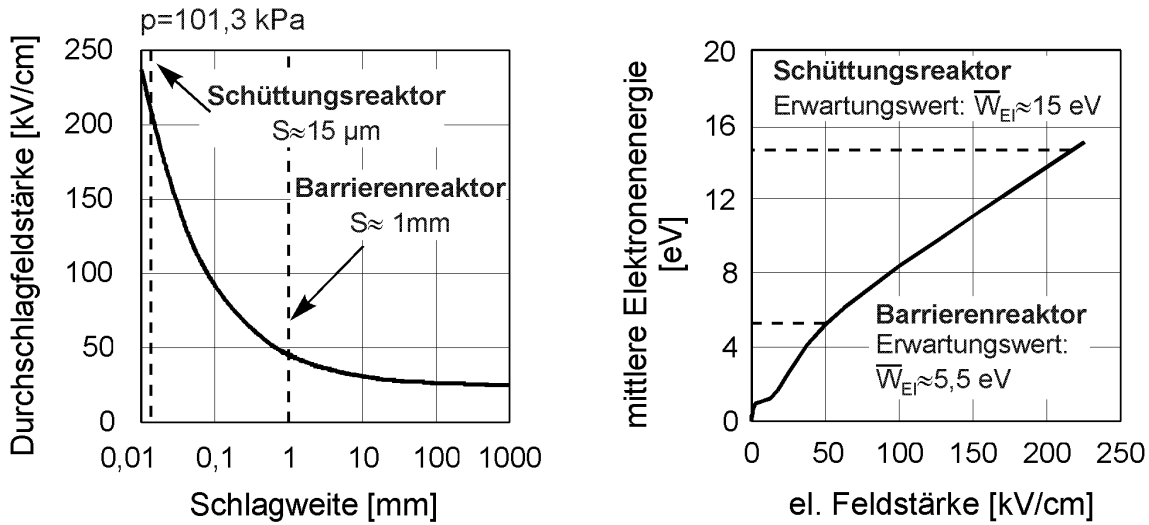


Abbildung II.6: Durchschlagfeldstärke nach PASCHEN [83]; Nach [84] und [85] erwartete mittlere Elektronenenergien im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Paschen-Kurve kann gezeigt werden, daß sich im Fall zwei berührender, potentialführender Körper Entladungen bevorzugt bei einer Schlagweite von etwa $15 \mu\text{m}$ ausbilden (siehe dazu Abschnitt II.6). Die sich aus der daraus resultierenden Durchschlagfeldstärke von $E_Z \approx 220 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ nach [84] und [85] ergebende mittlere Elektronenenergie beträgt entsprechend Abbildung II.6 etwa 15 eV und liegt damit um 10 eV höher als der im Barrierenreaktor berechnete Wert. Diese Abschätzungen lassen deutlich voneinander verschiedene Abbaueigenschaften des Barrieren- und Schüttungsreaktors vermuten.

II.3.2 Entwicklung einer Teilentladung

Die Literatur bietet eine Reihe von Modellierungen ([88], [94], [109]), die ausgehend von der numerischen Lösung der *Kontinuitätsgleichung* (Gl.(II.21)),

$$\frac{dn}{dt} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla n - \vec{v} \cdot n) + S \tag{II.21}$$

die die zeitliche Veränderung der Ladungsträgerdichten im Entladungsraum infolge der Drift- und Diffusionsbewegung von Elektronen und Ionen berücksichtigt, der *Poisson-Gleichung* (Gl.II.22)),

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \tag{II.22}$$

mit deren Hilfe das elektrische Potential aus der ortsabhängigen Raumladung berechnet wird, sowie der *Boltzmann-Gleichung* (Gl.II.2)), die der Ermittlung der Elektronenenergieverteilungsfunktion dient, detaillierte Einblicke in die Vorgänge bei der Ausbildung

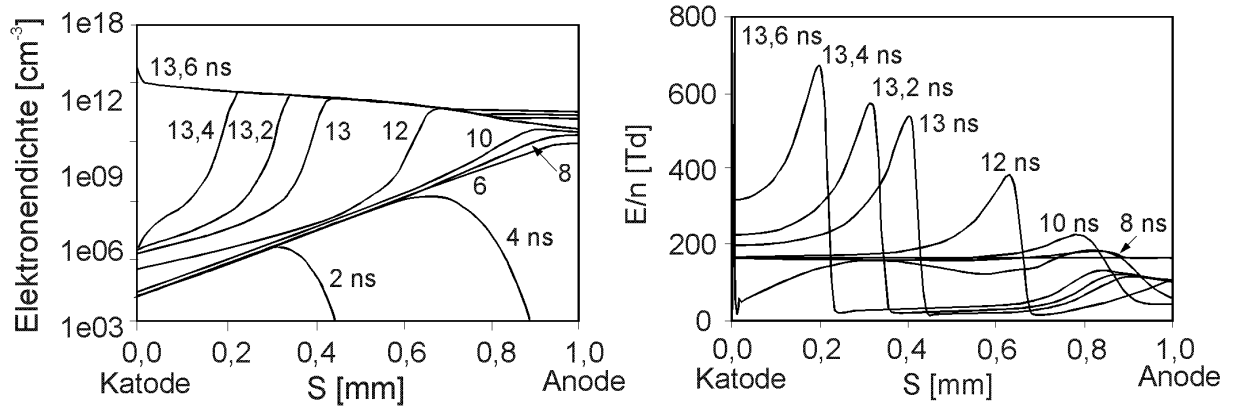


Abbildung II.7: Zeitliche Entwicklung der Elektronendichte und der reduzierten Feldstärke im Entladungsspalt während der Ausbildung einer TE [109]
 Parameter: $p=200$ kPa; $S=1$ mm; Barriere: 3 mm, $\epsilon_R=5$; $E_Z/n=159$ Td

einer Teilentladung geben. So lassen die in [109] simulierte und aus Abbildung II.7 hervorgehenden Verläufe der Elektronendichte sowie der axialen elektrischen Feldstärke eine anschauliche Erklärung der einzelnen Teilprozesse zu. Diese nachfolgend beschriebene Modellierung wurde von PIETSCH ET. AL. ([109]) für eine Barrierenanordnung mit katodenseitigem Dielektrikum (siehe Schema in Abbildung II.12) durchgeführt.

Mit dem Erreichen der Durchschlagfeldstärke im Entladungsspalt beginnt die Ausbildung einer Elektronenlawine, die in Richtung Anode wächst. Das von außen aufgeprägte elektrische Feld im Spalt bleibt dabei nahezu ungestört. Nachdem die Elektronenlawine nach etwa 10 ns die Anode erreicht hat, nimmt der Einfluß des durch freie Ladungsträger erzeugten Raumladungsfeldes stetig zu. Gleichzeitig wandern die durch Ionisation gebildeten positiven Ionen in Richtung Katode. Die Lawine positiver Ionen bildet auf diese Weise eine Art virtuelle Anode, die sich auf die Katode zubewegt. Während das elektrische Feld zwischen Ionenlawine und Anode auf Werte zwischen 50-100 Td absinkt, steigt es im Bereich zwischen Lawine und Katode drastisch an. Durch diesen Effekt wird eine sich selbst verstärkende, streamerähnliche Ionisationswelle ausgelöst, die sich in Richtung Katode fortsetzt und die Ladungsträgerkonzentration im Spalt weiter ansteigen läßt. Im Gegensatz zu PIETSCH ET AL. in [109] macht KURRAT in [94] anstatt des Streamermechanismus eine durch Photoionisationsprozesse bedingte überexponentielle Ladungsträgerbildung für die Auslösung der Ionisationswelle verantwortlich. Nach etwa 13,6 ns erreicht die Lawine positiver Ionen das Dielektrikum. Innerhalb von Bruchteilen einer Nanosekunde bildet sich zwischen den negativen Oberflächenladungen des katodischen Dielektriums und der positiv geladenen Ionenlawine ein Katodenfall aus, der nach [109] eine Breite von etwa

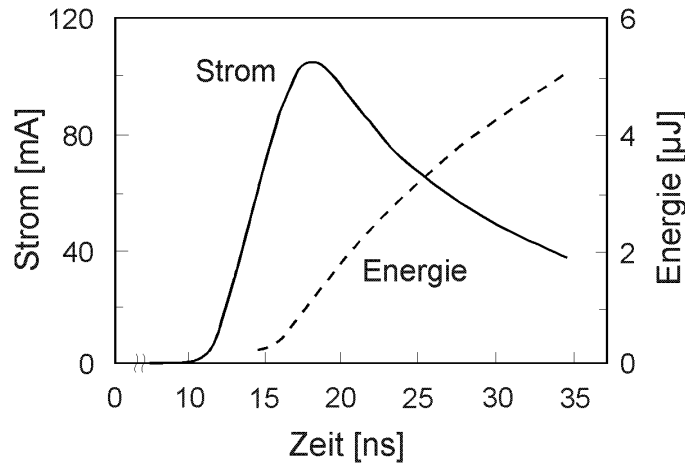


Abbildung II.8: Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes sowie des Energieeintrages in eine Teilentladung nach [109]

Parameter: $p=200$ kPa; $S=1$ mm; Barriere: 3 mm, $\epsilon_R=5$; $E_Z/n=159$ Td

$10 \mu\text{m}$ besitzt, eine Potentialdifferenz von einigen 100 V aufweist und in dem Feldstärken von mehreren 1000 Td auftreten können. Die Ionisationsraten wachsen um Größenordnungen, was mit einem starken Anstieg des externen Stromflusses einhergeht. Durch die kontinuierliche Anlagerung positiver Ladungsträger am Dielektrikum entwickelt sich nahe der Oberfläche ein zunehmend ansteigender radialer Feldgradient, der zur radialen Aufweitung des Katodenfallgebietes führt. Diese bewirkt einen weiteren Anstieg des externen Stromflusses. Bei etwa 18 ns ist der Katodenfall vollständig ausgebildet. Gleichzeitig erreicht entsprechend Abbildung II.8 der Stromfluß ein Maximum, während das elektrische Feld im Spalt auf Werte zwischen 50-100 Td abfällt. Die noch verbliebenen Restladungen driften in Richtung der Elektroden, ohne eine für die Aufrechterhaltung der Entladung ausreichende Zahl neuer Ladungsträger zu bilden. Die Teilentladung klingt langsam ab.

Im Hinblick auf Umsetzungsprozesse im Plasma sind Aussagen darüber, in welcher Phase der Teilentladung Stöße zwischen energiereichen Elektronen und Gasmolekülen stattfinden, die zur Bildung reaktiver Spezies führen, von vorrangigem Interesse. Anhand der Verläufe in den Abbildungen II.7 und II.8 können diesbezüglich grundlegende Schlußfolgerungen abgeleitet werden.

Während der Townsendphase, in der sich die Elektronenlawine in Richtung Anode ausbreitet, haben die Elektronen aufgrund der im Entladungsspalt vorliegenden Durchschlagfeldstärke eine verhältnismäßig hohe Energie die zur Erzeugung energiereicher Spezies ausreicht. Die Elektronendichte in der Entladungszone ist jedoch mit etwa 10^9 cm^{-3} verhältnismäßig gering.

In der Streamer-Phase steigt, bedingt durch die Ionisationswelle, die Anzahl der Elektronen sowie die elektrische Feldstärke im Spalt drastisch an. Die Streamer-Phase ist jedoch mit 4 ns relativ kurz. Zudem überstreicht entsprechend Abbildung II.7 der Bereich hoher Feldstärken zu einem betrachteten Zeitpunkt immer nur einen räumlich eng begrenzten Bereich.

In der Phase der Kathodenfallausbildung treten die höchsten Feldstärken von einigen 1000 Td im Verlauf einer TE auf. Die Elektronen besitzen in dieser Zone eine entsprechend hohe Energie. Allerdings ist der Bereich mit einer Breite von 10 μm bei 1 mm Spaltweite sehr klein, so daß nur etwa $1/100$ -tel des Gasvolumens, welches von der TE eingeschlossen wird, mit ihm in Kontakt kommt.

Der Hauptteil der Energie wird entsprechend Abbildung II.8 in der Abklingphase in eine Teilentladung eingetragen. Die elektrische Feldstärke fällt in dieser Periode auf 50-100 Td ab und ergibt sich nach [94] aus der Bedingung, daß sich Ionisations- und Anlagerungsprozesse in Luft das Gleichgewicht halten. Die mittlere Elektronenenergie liegt nach [109] zwischen 1,2 bis 2,3 eV.

Aus den durchgeführten Betrachtungen ergeben sich somit 2 Phasen, die für die Umsetzungsprozesse im Plasma von vorrangiger Bedeutung sind. Während die Streamer- und Kathodenfall-Phase sehr kurzzeitig und räumlich eng begrenzt sind, erstrecken sich die Townsend- sowie die Abklingphase über einen relativ langen Zeitraum und über die gesamte Spaltbreite. Vergleicht man beide Abschnitte miteinander, so steht in der Townsendphase einer verhältnismäßig hohen Elektronenenergie eine geringe Elektronendichte gegenüber. Letztere ist in der Abklingphase deutlich höher (Faktor 10^3 - 10^4). Die hohe Elektronendichte ist jedoch mit einer geringen mittleren Elektronenenergie verbunden, so daß nur eine eng begrenzte Fraktion des „energiereichen Schwanzes“ der Elektronen befähigt ist, anregende Stöße mit neutralen Gasmolekülen einzugehen. Damit ist letztlich unklar, ob im Resultat in der Abklingphase eine größere Anzahl von Elektronenstößen, die zur Bildung reaktiver Spezies führen, stattfinden als in der Townsendphase. Unter der Voraussetzung, daß die Townsendphase für die Umsetzungsprozesse im Plasma eine dominierende Rolle spielt, wäre ein deutlicher Einfluß der Durchschlagfeldstärke auf die Effizienz des plasmachemischen Schadstoffabbaus zu erwarten.

II.4 Eigenschaften dielektrischer und ferroelektrischer Stoffe

Die dielektrischen Eigenschaften der in Plasmareaktoren verwendeten Barrieren- und Schüttungsmaterialien beeinflussen in hohem Maße reaktorspezifische Parameter wie Energiedichte, dielektrische Verluste und Kapazität.

Werden Stoffe einem elektrischen Feld ausgesetzt, so wirken auf die in ihnen befindlichen polaren Strukturen Kräfte, die zu einer Verlagerung der Ladungsschwerpunkte führen. Je nachdem ob sich Atomhüllen und -kerne, positive und negative Ionen oder ganze Bereiche einheitlicher Dipolstruktur gegeneinander verschieben, spricht man von Elektronen-, Gitter- oder Orientierungspolarisation. Wird die elektrische Polarisation

$$dP = (\epsilon_R - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot dE \tag{II.23}$$

über der elektrischen Feldstärke E aufgetragen, ergibt sich für dielektrische Materialien in der Regel der in Abbildung II.9(a) dargestellte Verlauf¹. Er folgt gewöhnlich über einen weiten Bereich der Feldstärke in linearer Abhängigkeit. Bei sehr hohen Feldstärken kommt es zu einer vollständigen Ausrichtung aller Dipole, so daß die Polarisation einem Grenzwert entgegenstrebt. Diese Sättigungspolarisation wird jedoch bei den meisten Dielektrika nicht erreicht, da die dafür erforderlichen Feldstärken oft über den Durchschlagfeldstärken der Materialien liegen.

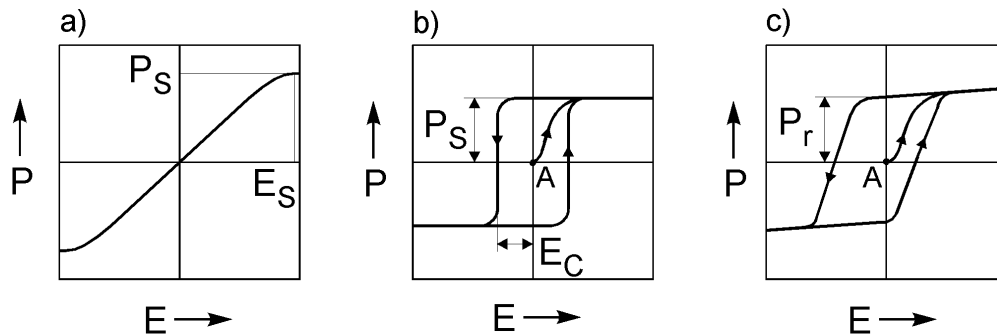


Abbildung II.9: P-E-Verlauf eines Dielektrikums (a)
Hyteresekurve eines idealen (b)/ realen Ferroelektrikums (c)

Ein anderes Verhalten zeigen Ferroelektrika. Im P-E-Verlauf läßt sich eine Hystereseschleife beobachten, die aufgrund der bei diesen Stoffen auftretenden spontanen Polarisation entsteht. Abbildung II.10 verdeutlicht das Prinzip. Der dargestellte Modell-Einkristall widerspiegelt den grundsätzlichen atomaren Aufbau ferroelektrischer Stoffe. Aufgrund asymmetrischer Bindungen der Ionen im Gitter besitzt solch ein Kristall ein inneres elektrisches

¹üblich ist auch die Darstellung im D-E-Diagramm

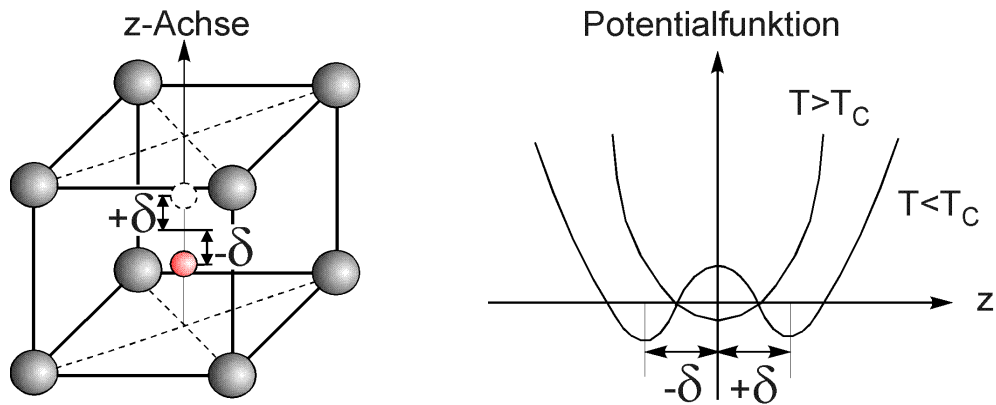


Abbildung II.10: Ferroelektrischer Einkristall; Potentialkurve des Zentralions

Feld sowie ein elektrisches und atomares Dipolmoment. Wie aus der Potentialkurve in Abbildung II.10 hervorgeht, existieren unterhalb einer kritischen Temperatur zwei asymmetrische Potentialminima bzw. Gleichgewichtslagen des Zentralions im Kristallgitter, von denen jeweils nur eine besetzt ist. Der Einkristall erfährt durch diese polare Gitteranordnung eine spontane Polarisierung. Eine charakteristische Eigenschaft ferroelektrischer Stoffe ist die Existenz eines Umwandlungspunktes, der auch als *Curie-Punkt*¹ bezeichnet wird, bei dem der Übergang in eine unpolare Phase erfolgt. Dadurch verschwindet die spontane Polarisierung des Einkristalls. Der entgegengesetzte Effekt läßt sich beobachten, wenn der Curie-Punkt durch Abkühlung wieder unterschritten wird. Dabei können durch die plötzlich eintretende spontane Polarisierung auf der Materialoberfläche beträchtliche Mengen freier Oberflächenladungen entstehen², weshalb die Ferroelektrika auch der Gruppe der Pyroelektrika zugeordnet werden.

In der Gruppe der Pyroelektrika zeichnen sich die Ferroelektrika dadurch aus, daß der Potentialwall bei $z=0$ zwischen den Maxima bei $z=\pm\delta$ relativ flach ist (Abbildung II.10), so daß durch starke äußere elektrische Felder das Vorzeichen der Verschiebung, der Dipolmomente und damit der Polarisierung umgekehrt werden kann. Diese sogenannte Umpolung erfolgt entsprechend Abbildung II.9 bei der Koerzitivfeldstärke E_C und ist für die Ausbildung der Hysterese im P-E-Verlauf verantwortlich.

Eine weitere wichtige Besonderheit von Ferroelektrika ist ihre Domänenstruktur. Domänen sind Bereiche einheitlicher spontaner Polarisierung im Material. Ihre Ausbildung bringt das Ferroelektrikum in einen energetisch günstigeren Zustand, da durch sie die freie Energie des depolarisierenden Feldes, welches sich aufgrund von Oberflächenladungen auf polarisierten Einzelkristallen ausbildet, minimiert wird. Die Existenz der Domänenstruktur

¹nicht zu verwechseln mit der Curie-Temperatur T^C , bei der ϵ_r ein Maximum annimmt

²Ein besonders starker pyroelektrischer Effekt läßt sich bei Turmalin und Lithiumsulfat beobachten.

hat zu Folge, daß der in Abbildung II.9 dargestellte Umpolungspunkt nicht allein durch die Bindungsverhältnisse im Kristall definiert, sondern außerdem durch Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse bei der Domänenumrichtung beeinflußt wird. Aus diesem Grund besitzen real gemessene Hysteresekurven in der Regel eine ähnliche Form wie der in Abbildung II.9(c) dargestellte Verlauf. Keimbildungs- und -wachstumsprozesse führen außerdem dazu, daß die Umpolung eines Ferroelektrikums nicht unmittelbar, sondern erst nach einer bestimmten Relaxationszeit τ_S erfolgt, die über einen weiten Bereich durch die Beziehung

$$\frac{1}{\tau_S} = \frac{\mu}{d} \cdot (E - E') \quad (\text{II.24})$$

μ ... Domänenwandbeweglichkeit; E/E' ... Feld im Material vor/ nach der Umpolung; d ... Dicke der Probe beschrieben werden kann [89]. Aus den in [89] angegebenen Domänenwandbeweglichkeiten für Bariumtitanat resultieren Relaxationszeiten im Bereich zwischen 100-1000 ns. Die physikalische Charakterisierung des Polarisationsvermögens eines Dielektrikums erfolgt anhand der Dielektrizitätskonstante (DK)

$$\varepsilon = \frac{\partial D}{\partial E} \quad (\text{II.25})$$

die üblicherweise in Form der relativen Dielektrizitätskonstante als Verhältnis von absoluter und allgemeiner DK angegeben wird.

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{II.26})$$

Für lineare Dielektrika, die im P-E-Verlauf eine lineare Abhängigkeit entsprechend der Darstellung im Diagramm von Abbildung II.9(a) aufweisen, folgt aus der Beziehung

$$\frac{dP}{dE} = (\varepsilon_r - 1) \cdot \varepsilon_0 = \text{const.}, \quad (\text{II.27})$$

daß die relative Dielektrizitätskonstante unabhängig von der im Material herrschenden Feldstärke ist. Es genügt daher, ε_r bei einem Feldstärkewert zu bestimmen.

Auch bei ferroelektrischen Materialien tritt bei kleinen elektrischen Feldstärken zunächst eine lineare Abhängigkeit im P-E-Verlauf auf. Man spricht in diesem Bereich vom Kleinsignalverhalten des Ferroelektrikums. Nimmt die Feldstärke größere Werte an, wird aufgrund der jetzt einsetzenden Orientierungspolarisation die Abhängigkeit zwischen P und E nichtlinear. Aus

$$\frac{dP}{dE} = (\varepsilon_r - 1) \cdot \varepsilon_0 = f(E) \neq \text{const.} \quad (\text{II.28})$$

folgt nun eine Abhängigkeit der relativen DK von der elektrischen Feldstärke. Dieser Effekt wird dem Großsignalverhalten ferroelektrischer Materialien zugeordnet.

Bei den ständigen Polarisationsprozessen im elektrischen Wechselfeld treten im Material innere energetische Verluste auf. Diese werden in der Wechselstromtechnik durch die komplexe Dielektrizitätskonstante

$$\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r - i \cdot \varepsilon''_r \quad \text{wobei} \quad \varepsilon_r = \sqrt{\varepsilon'^2_r + \varepsilon''^2_r} \quad (\text{II.29})$$

und den Verlustfaktor

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (\text{II.30})$$

berücksichtigt. Mit ihm kann die durch ein Wechselfeld der Frequenz f und der elektrischen Feldstärke E hervorgerufene dielektrische Verlustleistung im Volumenelement dV eines Dielektrikums mit der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r berechnet werden.

$$dP = 2\pi \cdot E^2 \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \tan \delta \cdot dV \quad (\text{II.31})$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ist in der Regel stark temperaturabhängig. Einen für eine ferroelektrische Keramik (BaTiO_3) typischen Verlauf zeigt Abbildung II.11. In einigen Fällen treten im betrachteten Temperaturbereich mehrere Kristallgitterstrukturumwandlungen auf. Dadurch kann es zur Ausbildung mehrerer Maxima der relativen DK kommen. Der Frequenzeinfluß auf die relative Dielektrizitätskonstante ist bei den meisten ferroelektrischen Titanat-Keramiken über einen weiten Bereich gering. In der Regel bleibt ε_r bis zum Erreichen der Relaxationsfrequenz (von etwa 10^8 - 10^9 Hz bei BaTiO_3 [86]) nahezu konstant (siehe Abbildung II.11). Erst bei höheren Frequenzen findet die Domänenausrichtung aufgrund der sehr kleinen Umpolzeiten mit $t < \tau_S$ (Gl.(II.24)) nur noch unvollständig statt, was zu einer zunehmenden Abnahme der DK führt.

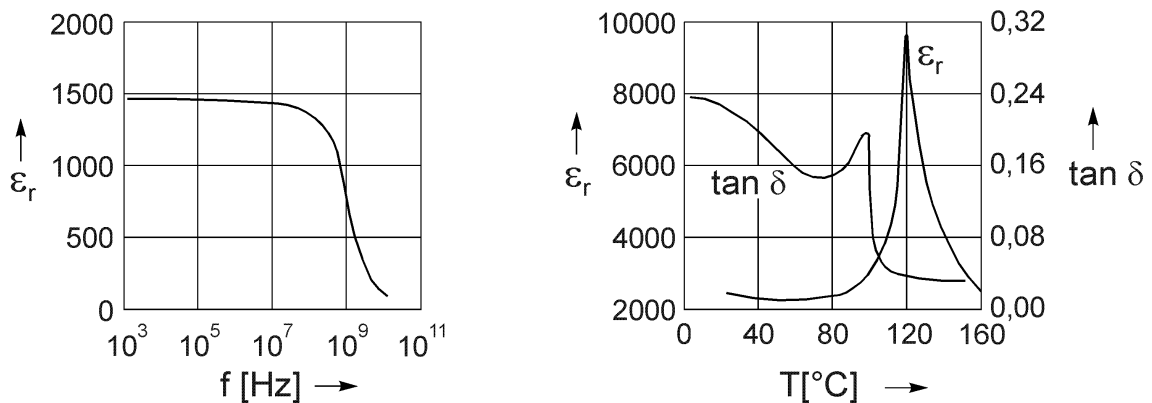


Abbildung II.11: Frequenzabhängigkeit von ε_r ; Temperaturabhängigkeit von ε_r und $\tan \delta$ für BaTiO_3

II.5 Der Barrierenreaktor

Der Barrierenreaktor stellt eine konstruktiv einfache Umsetzung des Plasmareaktors dar. Entsprechend Abbildung II.12 besteht er aus zwei Elektroden, die vom Abgas durchströmt werden. Das eingefügte Dielektrikum fungiert als eine dem Entladungsspalt in Reihe geschaltete Kapazität und dient der Strombegrenzung. Dadurch werden Funken- und Bogenentladungen im Reaktor vermieden, die Entladung wird dielektrisch behindert.

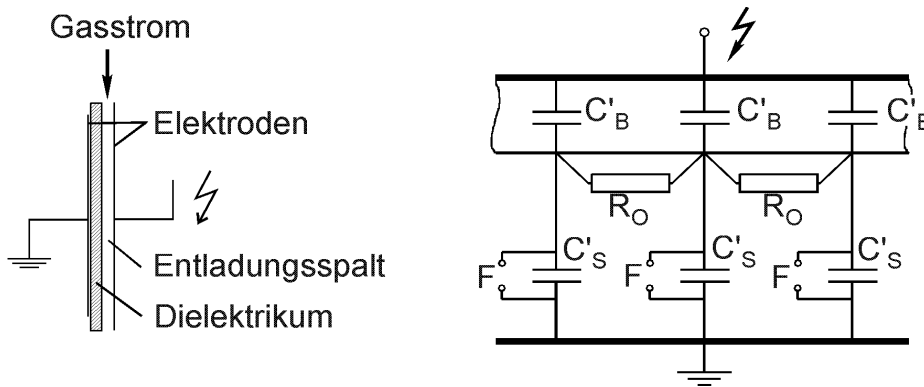


Abbildung II.12: Schema und Ersatzschaltbild eines Barrierenreaktors

Barrierenreaktoren arbeiten in der Regel mit Glas-, Aluminiumoxid- oder TiO₂-Barrieren und Entladungsspalten zwischen 1-10 mm. Sie werden gewöhnlich mit Sinus-, Rechteck- oder gepulster Wechselspannung bei Frequenzen zwischen 50 Hz und einigen hundert kHz betrieben. Die Elektroden sind meist in Form von parallelen Platten, Draht-Rohr- oder konzentrischen Rohranordnungen ausgeführt. Das Anlegen einer Wechselspannung an den Barrierenreaktor führt zur Ausbildung eines elektrischen Wechselfeldes zwischen den Elektroden. Wird die Elektrodenspannung erhöht, vergrößert sich die elektrische Feldstärke im Luftspalt des Reaktors. Gemäß der Beziehung

$$\frac{\alpha}{p} = A \cdot \exp \left[-\frac{B}{E/p} \right] \quad A, B \dots \text{Konstanten} \quad (\text{II.32})$$

steigt dadurch der Ionisierungskoeffizient $\alpha(E)$. Erreicht $\alpha(E)$ einen bestimmten kritischen Wert, so daß die Townsendsche Zündbedingung

$$\gamma \cdot \left(\exp \left(\int_0^s (\alpha - \eta) dx \right) - 1 \right) = 1 \quad (\text{II.33})$$

erfüllt ist, setzt eine selbstständige Entladung ein. Im Spalt bilden sich bei hinreichend hohem Druck eine Vielzahl statistisch verteilter Entladungskanäle, sogenannte Filamente, aus. Der prinzipielle Entladungsmechanismus läßt sich anhand der in Abbildung II.12 dargestellten Ersatzschaltung beschreiben, die auch von den Autoren in [15], [91] und [92] verwendet wurde. Sie besteht aus einer Vielzahl gleichartiger parallel geschalteter Einzel-elemente, wobei jedes von ihnen einem Raumelement des Barrierenreaktors entspricht, daß von einer Teilentladung erfaßt wird. Über den Oberflächenwiderstand des Dielektrikums R_O sind die Einzelemente miteinander verbunden. Aufgrund seines meist hohen Wertes (z. B. $R_O \approx 10^{15}\Omega$ für Glas) kann jedoch in der Regel von einer vollständigen elektrischen Entkopplung der einzelnen Elemente ausgegangen werden [93]. Entsprechend der Darstellung in Abbildung II.12 besteht jedes Einzelement der Ersatzschaltung aus zwei in Reihe geschalteten Kapazitäten, der Barrierenkapazität C'_B und der Spaltkapazität C'_S . Parallel zu C'_S liegt die Entladungsstrecke F. Wird eine Wechselfspannung $u_F(t)$ an die Elektroden des Reaktors gelegt, nimmt $u(t)$ innerhalb einer Periode die Werte von 0 bis $\pm \hat{u}$ an. Solange keine Entladung auftritt und die einzelnen Raumelemente als entkoppelt betrachtet werden, entspricht die Spannung an der Entladungsstrecke dem Wert:

$$u_F(t) = u(t) \cdot \frac{C'_B}{C'_S + C'_B} \tag{II.34}$$

Erreicht $u_F(t)$ die Zündspannung u_{FZ} , entlädt sich die Kapazität C'_S über die Entladungsstrecke F. Gleichzeitig lädt sich C'_B über F auf. Die Spannung $u_F(t)$ bricht zusammen und die Entladung erlischt. Der Wert der Löschespannung liegt nach [93] bei etwa $0,9 \cdot u_{FZ}$. Nimmt die Elektrodenspannung des Plasmareaktors im Verlauf einer Halbwelle weiter zu, so steigt $u_F(t)$ wieder an, bis abermals die Zündspannung u_{FZ} erreicht ist. Durch diesen Mechanismus kommt es in jeder Spannungsflanke zu einer Reihe zeitlich aufeinanderfolgender Entladungsimpulse.

Abbildung II.13 zeigt eine vereinfachte Darstellung eines Entladungsfilamentes. Es besteht aus einem Entladungskanal, der die Transportzone der Elektronen und Ionen markiert und einem Fußpunkt, der sich aufgrund radialer elektrischer Feldgradienten nahe der dielektrischen Barrierenoberfläche ausbildet [94]. Betrachtet man das Entladungsfilament als unabhängiges zylindrisches Raumelement mit dem Durchmesser $d_{Fu\beta}$, so läßt sich die durch die elektrische Verschiebungsdichte D auf dem Dielektrikum der Barriere $A_{Fu\beta} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{Fu\beta}^2$ influenzierte Ladung aus Gl.(II.35)

$$Q = \int D \, dA = \varepsilon_{RB} \cdot \varepsilon_0 \cdot E_B \cdot A_{Fu\beta} \tag{II.35}$$

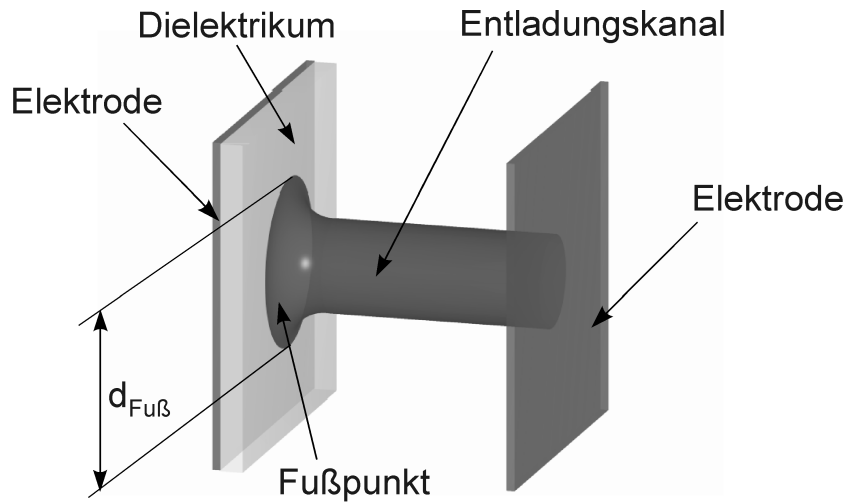


Abbildung II.13: Schema eines Entladungsfilamentes

berechnen. Nach Gl.(II.35) ist Q nur von der Geometrie des Entladungsfilamentes $A_{Fu\beta}$ und der Feldstärke in der Barriere E_B abhängig. Da bis zum Einsetzen einer TE die Größe E_B nach Gl.(II.36)

$$\frac{E_B}{E_{LS}} = \frac{\epsilon_{RLuft}}{\epsilon_{RB}} \cdot E_Z \tag{II.36}$$

an die Feldstärke im Luftspalt E_{LS} gekoppelt ist, kann ihr Betrag entsprechend Gl.(II.37)

$$E_{B_{max}} = \frac{\epsilon_{RLuft}}{\epsilon_{RB}} \cdot E_Z \tag{II.37}$$

einen Maximalwert $E_{B_{max}}$, der von der DK der Barriere und der Durchschlagfeldstärke im Luftspalte abhängig ist, nicht übersteigen. Die Durchschlagfeldstärke im Luftspalt wiederum ergibt sich aus der Zündspannung einer Teilentladung, die nach dem *Paschen Gesetz* eine Funktion des Produktes aus Druck und Schlagweite ist. Somit wird nach Gl.(II.35) und Gl.(II.37) die in einer TE übertragene Ladung von der Höhe der Reaktorspannung nicht beeinflusst. Bei wachsender Schlagweite vergrößern sich aufgrund der längeren Driftstrecke der Elektronen die Anzahl der im Entladungsspalt gebildeten Raumladungen und die damit verbundenen elektrischen Raumladungsfelder. Die sich einstellenden größeren radialen Feldstärkegradienten nahe der Barrierenoberfläche führen zu einer intensiveren Ausbildung des Filamentfußpunktes. Nach Gl.(II.35) hat die damit verbundene Vergrößerung der Fußpunktfläche eine Erhöhung der übertragenen Ladung zur Folge. Dieser Effekt wurde in [95] experimentell bestätigt. Die Autoren stellten in Übereinstimmung mit [96]-[99] fest, daß zwischen der Schlagweite und der in einer TE übertragenen Ladung eine aus Abbildung II.14 hervorgehende lineare Proportionalität besteht. Diese lineare Abhängigkeit bleibt unabhängig von der Barrierendicke sowie der Höhe der relativen DK des Barrierenmaterials bestehen.

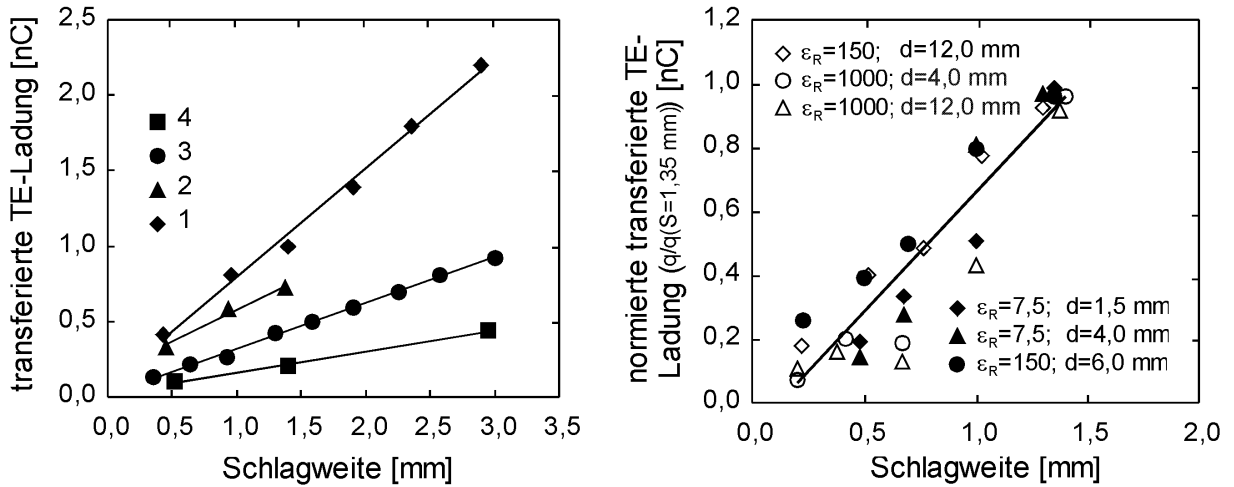


Abbildung II.14: Transferierte TE-Ladung in Abhängigkeit von der Schlagweite, der relativen DK sowie der Barrierendicke d nach [95]-[99]

Quellen linkes Diagramm: Entladung in Luft 1...[97]; 2...[98], [99]
 Entladung in Sauerstoff 3...[98], [99]; 4...[96]

Aus der Abhängigkeit der je TE übertragenen Ladung von der Schlagweite läßt sich ableiten, daß bei konstantem Energieeintrag die Anzahl der Entladungsfilamente mit steigender Schlagweite abnimmt, was zu einer zunehmend inhomogeneren Entladung führt, die eine Verschlechterung des Stoffumsatzes erwarten läßt. Tatsächlich wird in [93] und [95] ein Rückgang der Ozonausbeute bei Erhöhung der Spaltweite in Ozonerzeugern beschrieben. Anhand der durchgeführten theoretischen Betrachtungen können folgende Schlußfolgerungen getroffen werden:

- Die in einer TE übertragene Ladung ist für sinusförmige Reaktor-Betriebsströme im Hz bis kHz-Bereich unabhängig von der Reaktorspannung (siehe auch Abschnitt V.1).
- Die Vergrößerung der Schlagweite führt zu einer Zunahme der transferierten Ladung im Entladungsfilament.
- Die Erhöhung der Schlagweite bewirkt, daß die dem Plasma zugeführte Energie in Form von immer weniger, jedoch energiereicheren TE eingetragen wird. Die Homogenität der Entladung sinkt dadurch.

II.6 Der ferroelektrische Schüttungsreaktor

Der ferroelektrische Schüttungsreaktor wurde erstmals von MIZUNO [32] beschrieben und nachfolgend von YAMAMOTO weiterentwickelt [33]-[36]. Der Reaktor ist aus zwei Plattelektroden aufgebaut, zwischen die eine ferroelektrische Schüttung eingebracht wird. Abbildung II.15 zeigt eine schematische Darstellung. Der Grundgedanke der Entladungsanordnung besteht darin, daß der definierte Luftspalt eines typischen Barrierenreaktors verschwindet und an seine Stelle eine Vielzahl undefinierter Mikrospalte im Mikrometerbereich tritt. Dadurch werden entsprechend des Verlaufes in Abbildung II.6 auf S.16 hohe Durchschlagfeldstärken zwischen den ferroelektrischen Körnern im Entladungsraum erzielt. Gleichzeitig wird die Ausbildung einer Vielzahl von Mikroentladungen im Reaktorbett bewirkt. Durch Verwenden von ferroelektrischem Schüttungsmaterial ergibt sich aufgrund des hohen DK-Wertes eine hohe Kapazität der Schüttung, wodurch auch bei niedrigen Betriebsfrequenzen große Reaktorwirkleistungen realisiert werden können.

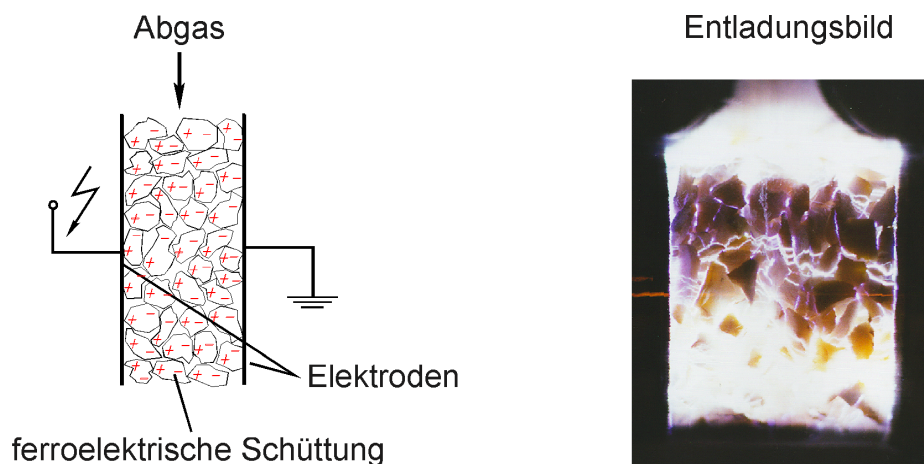


Abbildung II.15: Schema und Entladungsbild des Schüttungsreaktors nach YAMAMOTO

Die ferroelektrische Schüttung ersetzt im Plasmareaktor nach YAMAMOTO die sonst verwendete geschlossene Barriere. Das führt insbesondere bei hohen Leistungsdichten zu Problemen. Der Schüttungsreaktor neigt zur Ausbildung von Funkenentladungen (siehe Abbildung II.15), die sich schnell zu Bogenentladungen weiterentwickeln können. Durch Einfügen einer geschlossenen Barriere in die Entladungsanordnung kann das Problem umgangen werden. Den so erhaltenen stabilisierten Schüttungsreaktor, sowie dessen elektrisches Ersatzschaltbild, das der Übersicht halber nur für drei ferroelektrische Körner und mit stark vergrößerten Mikrospalten erstellt wurde, zeigt Abbildung II.16. Die ferroelektrische Schüttung stellt ein Netz von verknüpften Kapazitäten und Widerständen

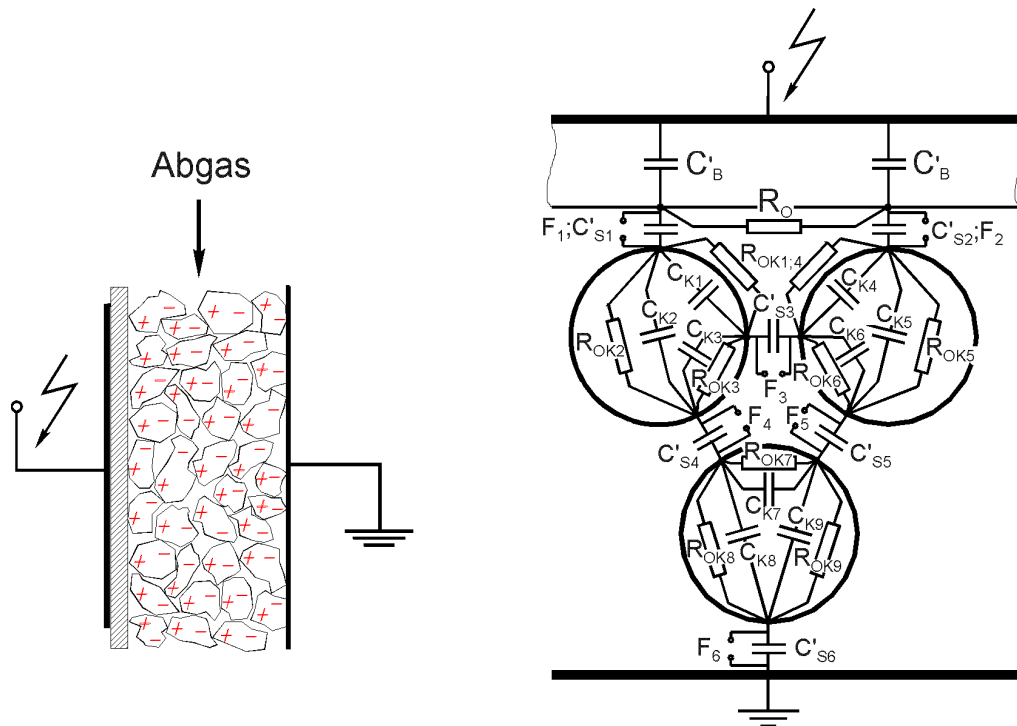


Abbildung II.16: Ersatzschaltbild des stabilisierten ferroelektrischen Schüttungsreaktors dar, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Die Mikrospalte zwischen den Partikeln sind nicht einheitlich, was in variierenden Spaltkapazitäten und Schlagweiten resultiert. Wird eine Wechselspannung¹ $u(t)$ an die Schaltung in Abbildung II.16 angelegt, führt das zum Aufladen der Reaktorkapazität. Sobald an einer Funkenstrecke F_x die Zündspannung u_{FZ_x} erreicht wird, bildet sich eine Teilentladung aus, die die Kapazität C'_{S_x} entlädt und die zugehörige Kornkapazität C'_{K_x} auflädt. Vermutlich löst eine auftretende Teilentladung in Analogie zum Prinzip des *Marx-Generators* eine ganze Serie von Teilentladungen in der ferroelektrischen Schüttung aus. Infolge des zeitlichen Anstieges der Elektrodenspannung innerhalb einer Spannungsflanke kann es zu mehreren Wiederholungen derartiger Entladungsserien kommen.

Analog zur Barrierenentladung erfolgt die Entladung an einer betrachteten Funkenstrecke in Form mehrerer zeitlich aufeinanderfolgender Impulse. Da die Spaltkapazitäten C'_{S_x} über die Ladeströme der Kornkapazitäten C_{K_x} sowie der Barrierenkapazitäten C'_B gespeist werden, nimmt die Anzahl der Impulsentladungen und damit die eingetragene Energie je Spannungsflanke mit steigenden C_{K_x} und C'_B zu. Damit wird deutlich, daß in einem optimierten Schüttungsreaktor die Kapazitäten von Barriere und Schüttung möglichst hoch sein sollten, gleichzeitig aber auch aufeinander abgestimmt werden müssen.

¹Der Betrieb erfolgt gewöhnlich mit sinusförmiger Wechselspannung ($f < 400 \text{ Hz}$)

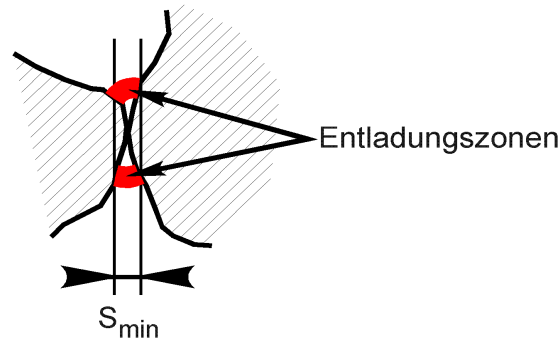


Abbildung II.17: Entladung am Berührungspunkt zweier dielektrischer Körner

Abbildung II.17 zeigt schematisch zwei sich berührende Körner der ferroelektrischen Schüttung. Wird eine Spannung an den Reaktor angelegt, führt dies zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das im Luftspalt etwa 3 Größenordnungen größer als in den ferroelektrischen Körnern ist. Wie Abbildung II.17 beispielhaft zeigt, variiert die Weite des Luftspaltes zwischen den Schüttungskörnern sehr stark. Eine TE wird somit zuerst an der Stelle des Spaltes einsetzen, an der eine minimale Durchschlagspannung zur Ausbildung einer Entladung erforderlich ist. Nach der Paschenkurve liegt das Minimum der Durchschlagspannung für Luft von 297 V bei $p \cdot S = 1,54 \text{ kPa} \cdot \text{mm}$ [83]. Das entspricht unter Normaldruck einer Schlagweite von etwa $15,4 \mu\text{m}$. Steigt die an den Schüttungsreaktor angelegte Wechselspannung im Laufe einer Halbwelle an, werden sich bei einer Spaltweite von $S_{min} \approx 15 \mu\text{m}$ zuerst Teilentladungen ausbilden.

Die Partikel der ferroelektrischen Schüttung im Festbett berühren sich. Damit wird die Breite der Mikropalte praktisch nur durch die Oberflächenrauigkeit des Schüttungsmaterials bestimmt. Die Vorgänge, die zur Ausbildung von Entladungen in derart kleinen Spalten führen, sind derzeit noch nicht ausreichend geklärt. Unklar sind vor allem die Prozesse, die bei einer Schlagweite im Bereich von $15 \mu\text{m}$, also weniger als das dreißigfache der mittleren freien Weglänge der Elektronen, zur Ausbildung von Elektronenlawinen führen.

III Versuchsapparaturen und Meßtechnik

III.1 Apparatur zur Bestimmung dielektrischer Kenngrößen

Für die Untersuchungen zum Kleinsignalverhalten der verwendeten Barrieren- und Schüttungsmaterialien wurde ein LCR-Präzisionsmeßgerät vom Typ *HP 4284 A* der Firma HEWLETT PACKARD verwendet. Eine zugehörige Spezialhalterung diente zur Aufnahme der Proben, die vor der Messung in Tablettenform gebracht wurden. Um Verfälschungen der Meßergebnisse durch Luftspaltkapazitäten zwischen Dielektrikum und Halterungselektroden zu vermeiden, wurden die Proben auf den Stirnflächen mit einer wenige nm dicken Goldschicht bespartert.

Die Kleinsignalmessungen erfolgten mit einer Meßspannung von 1 V und einem Frequenzband von 20 Hz bis 1 MHz. Aus den mit Hilfe der LCR-Präzisionsmeßbrücke bestimmten Werten für C und $\tan \delta$ wurden anhand der Beziehungen in Gl.(II.29) und Gl.(II.30) sowie der Kondensatorgleichung

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{s} \tag{III.1}$$

die Beträge von ε_r , ε_r' und ε_r'' berechnet.

Die Messungen im Großsignalbereich erfolgten mit der in Abbildung III.1 dargestellten Versuchsanordnung, die in Anlehnung an die *Sawyer-Tower Schaltung* [100] aufgebaut wurde. Die Steuerung des Systems erfolgte mittels eines an der FH-Merseburg entwickelten HP-VEE Programms. Dieses weist zu Beginn einer Messung die Multifunktions-PC-Karte *DT 21-EZ* an, über den Ausgang **DI00 bit 0** durch einen Impuls den Frequenzgenerator des Typs *HP 33120 A* (Firma HEWLETT PACKARD) sowie den Hochspannungsverstärker

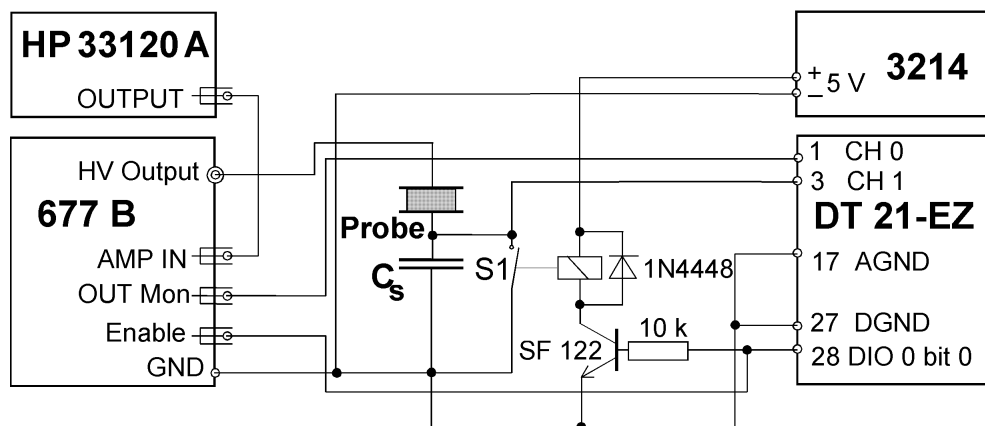


Abbildung III.1: Meßapparatur zur Bestimmung von Großsignaleigenschaften

des Typs 677 B (Firma TREK) zu starten und gleichzeitig durch kurzzeitiges Schließen des Relaischalters S1 den Kondensator C_S zu entladen. Die Monitorspannung am Ausgang OUT-Mon entspricht der Steuerspannung des Hochspannungsausganges HV-Output und wird als Maß der Meßspannung dem x-Kanal des Hystereseschreibers, der in diesem Aufbau durch einen PC ersetzt wurde, zugeführt. Der y-Kanal wird an C_S gelegt. Wird C_S so gewählt, daß $C_{Probe} \ll C_S$ ist, fällt praktisch die gesamte Spannung über der Probe ab. Damit ist die dem x-Kanal zugeführte Meßspannung der Feldstärke in der Probe proportional. Gleichzeitig wird die Spannung an der Kapazität C_S durch die an der Probe gebundene Ladung $Q_{Probe} = Q_S$ bestimmt. Die Polarisation der Probenplatte mit der Fläche A ergibt sich folglich aus Gl.(III.2).

$$P_{Probe} = \frac{Q_S}{A} = \frac{C_S \cdot U_S}{A} \quad (III.2)$$

Die an den y-Kanal gelegte Spannung U_S ist damit der Probenpolarisation direkt proportional. Für eine gegebene Probe ermöglicht die Meßeinrichtung auf diese Weise die Bestimmung des D-E-Verlaufes, wobei sich D aus Gl.(III.3) ergibt.

$$D_{Probe} = P_{Probe} + \varepsilon_0 \cdot E \quad (III.3)$$

Anhand der von der Hysteresekurve eingeschlossenen Fläche, die sich aus dem Integral $\int D dE$ ergibt, erfolgt zudem die Berechnung der dielektrischen Verluste im Material.

Der Meßplatz entsprechend Abbildung III.1 ist durch folgende Parameter gekennzeichnet:

- Meßsignal:
 - sinusförmig (Burst, 1-10 Perioden)
 - Frequenz 1 mHz-500 Hz
 - Spannung 20 V-2000 V
 - maximaler Probenstrom 2 mA
- Auflösung:
 - digitale Auflösung 12 bit
 - 1000 (bei $f < 50$ Hz 2000) Datenpunkte je Periode
- Ladungsbereiche:
 - 1, 10, 100, 1000 μC

III.2 Plasmareaktoren

Für die Untersuchung des Abbaus organischer Substanzen im nichtthermischen Plasma wurden die im Anhang A in den Abbildungen A.1 bis A.6 dargestellten Plasmareaktoren verwendet. Die Barrierenreaktoren (BR) BR I und BR II stellen Entladungsanordnungen dar, wie sie üblicherweise für die Erzeugung von Ozon eingesetzt werden. In den Reaktoren wurden Barrieren unterschiedlicher Wandstärke verwendet, die im BR I 5 mm und im BR II 2,5 mm betrug. Dieser konstruktive Unterschied ließ eine Verringerung der Betriebsspannung von 20 kV im BR I auf 12 kV im BR II zu. Durch die dünne Barriere in Verbindung mit dem kleinen Entladungsspalt von 1 mm bildete der BR II eine im Hinblick auf die Erzeugung von Ozon optimierten Entladungsanordnung [93], die zudem im Vergleich zum BR I durch ein optisch homogeneres Entladungsbild im Luftspalt gekennzeichnet war. Der Barrierenreaktor BR III wurde speziell für die Untersuchung der Belagbildung in Langzeitversuchen konstruiert. Die Barriere ließ sich einfach entfernen und besaß zudem eine geringe Eigenmasse. Dies war Voraussetzung für gravimetrische Untersuchungen der Belagbildung, da die entstandene Belagmasse meist nur wenige mg betrug. Als Barrierenwerkstoff wurde in den verwendeten Barrierenreaktoren Borosilikat-Glas der Firma SCHOTT eingesetzt, für das wichtige Kenngrößen aus Tabelle III.1 hervorgehen.

Tabelle III.1: Ausgewählte Kenngrößen verwendeter Barrierenwerkstoffe

	Glas	Titandioxid [107]	BaSrTiO ₄
Material:	Borosilikat-Glas	Sinterkeramik	Sinterkeramik
verwendet in:	BR I bis III	SR II	SR III
Hersteller:	Schott	Vishay Electronic GmbH	HITK e.V.
relative DK (50 Hz ; 20°C):	11	85	1935
tan δ (50 Hz ; 20°C):	0,02	<0,5·10 ⁻³	0,04
spez. Widerstand:	10 ¹¹ Ω · cm	10 ¹⁰ Ω · cm	10 ⁹ Ω · cm

Die in den Experimenten verwendeten Schüttungsreaktoren gehen aus den Abbildungen A.4 bis A.6 (siehe Anhang A) hervor. Der Reaktor SR I entspricht den von YAMAMOTO beschriebenen unstabilierten ferroelektrischen Schüttungsreaktor, der ähnlich wie der BR III aufgrund seiner geringen Eigenmasse zur gravimetrischen Untersuchung der Belagbildung eingesetzt wurde. Da der Reaktor entsprechend den Ausführungen in Abschnitt II.6 jedoch oberhalb einer charakteristischen Leistungsdichte elektrisch instabil arbeitete und zur Ausbildung von Funkenentladungen neigte, wurden die Untersuchungen zu Umsetzungsprozessen im nichtthermischen Plasma mit stabilisierten Schüttungs-



Pb_3ZrTiO_8 (PK 51) $BaSrTiO_4$ (BST 911) $BaTiO_3$
 Korngröße: 2,0-2,5 mm Korngröße: 2,0-5,0 mm Korngröße: 2,5-3,0 mm

Abbildung III.2: Aufnahmen von Partikeln verwendeter Schüttungsmaterialien

reaktoren durchgeführt. Die Stabilisierung erfolgte im SR II durch eine Außenbarriere aus TiO_2 (Kenngrößen siehe Tabelle III.1). Im SR III kam eine $BaSrTiO_4$ -Innenbarriere zum Einsatz. Als Schüttung dienten die in Abbildung III.2 dargestellten Materialien: Pb_3ZrTiO_8 , das von der Firma MARCO GMBH unter der Bezeichnung PK51 vertrieben wird, $BaSrTiO_4$ der Firma HERMSDORFER INSTITUT FÜR KERAMIK E.V. sowie $BaTiO_3$. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Materialien finden sich in Tabelle III.2.

Tabelle III.2: wichtige Eigenschaften der verwendeter Schüttungsmaterialien

	Pb_3ZrTiO_8 ¹	$BaSrTiO_4$ ²	$BaTiO_3$ ³
Hersteller:	marco GmbH	HITK e.V.	marco GmbH
Korngröße:	2,0-2,5 mm	2,0-5,0 mm	2,5-3,0 mm
Schüttdichte:	3740 $\frac{kg}{m^3}$	2600 $\frac{kg}{m^3}$	2620 $\frac{kg}{m^3}$
Feststoffdichte:	7800 $\frac{kg}{m^3}$	4620 $\frac{kg}{m^3}$	7800 $\frac{kg}{m^3}$
Schüttungsporosität:	0,52	0,44	0,66
Dielektrizitätskonstante ϵ_R : (50 Hz)	1315	1935	1950
Verlustfaktor $\tan \delta$ (20°C, 50 Hz):	0,02	0,04	–
BET-Oberfläche:	0,0009 $\frac{m^2}{g}$	0,212 $\frac{m^2}{g}$	0,0005 $\frac{m^2}{g}$

¹ Pb_3ZrTiO_8 ist ein Mischoxid aus Pb_3O_4 , ZrO_2 und TiO_2

² $BaSrTiO_4$ ist ein Mischoxid aus BaO , SrO und TiO_2

³ $BaTiO_3$ ist ein Mischoxid aus BaO und TiO_2

III.3 Apparatur zur Untersuchung von Mikroentladungen

III.3.1 Versuchsaufbau zur Teilentladungsstrommessung

Für elektrische Untersuchungen von Entladungen im Mikroschlitz wurde die in Abbildung III.3 dargestellte Apparatur entwickelt. Sie besteht aus einem gasdichten Gehäuse, in dem die Entladungen in einem Schlitz zwischen einer masseseitigen dielektrischen Glasplatte ($\epsilon_r \approx 7$) bzw. einer ferroelektrischen BaTiO₃-Platte ($\epsilon_r = 1950$) und einer hochspannungsseitig angebrachten ferroelektrischen Spitze aus Pb₃ZrTiO₈ ($\epsilon_r = 1315$) erzeugt wird. Die Verwendung einer metallischen Hochspannungs-Elektroden spitze hatte sich im Vorfeld der Untersuchungen als ungeeignet erwiesen, da hier die gemessenen Stromimpulse der TE durch z. T. sehr intensive Gleitentladungen stark verfälscht wurden. Mit Hilfe der in Abbildung III.3 dargestellten Mikrometerschraube konnte eine Variation der Schlagweite im Bereich zwischen 0 und 5 mm bei einer Genauigkeit von 10 μm vorgenommen werden. Die Apparatur wurde mit einer sinusförmigen Wechselspannung zwischen 0,5 und 4 kV bei 50 Hz betrieben, wobei zur Erfassung der Entladungsströme die Schaltung in Abbildung III.4 diente. Über einen 1 k Ω Meßwiderstand erfolgte zunächst die Wandlung der Stromimpulse in Spannungssignale, welche anschließend dem 200 MHz-Oszilloskop vom Typ 9304AM der Firma LE CROY zugeführt wurden, das eine maximale Abtastrate von 100 MS/s zuließ.

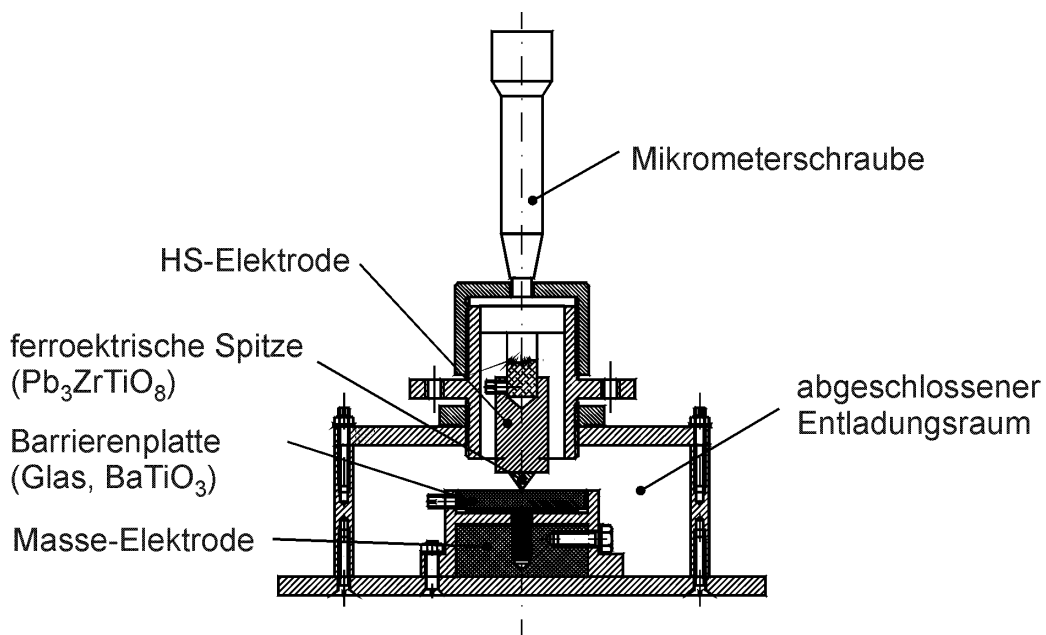


Abbildung III.3: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von Teilentladungen im Mikroschlitz

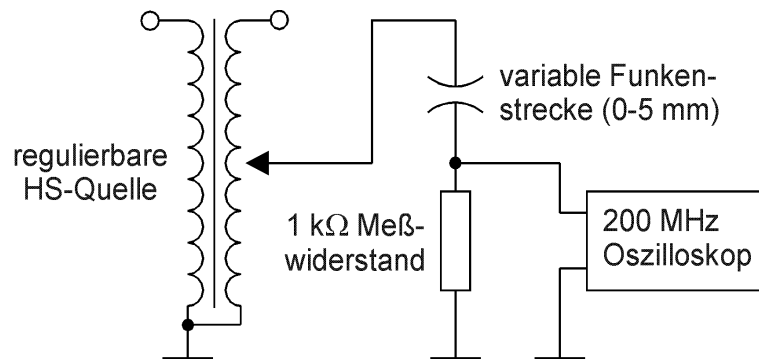


Abbildung III.4: Elektrische Schaltung zur Messung von Teilentladungsströmen

III.3.2 Versuchsaufbau für spektroskopische Untersuchungen

Den Aufbau für spektroskopische Untersuchungen zeigt Abbildung III.5. Das Kernstück bildete die Entladungsanordnung, für die wahlweise ein Schüttungsreaktor, ein Barrierenreaktor oder die in Abbildung III.3 dargestellte Mikrospalt-Anordnung eingesetzt wurde. In den Experimenten wurden Helium- und Stickstoffentladungen erzeugt. Das entsprechende Gas durchströmte dabei die Entladungsanordnungen mit einem Durchsatz von $60 \frac{l}{h}$. Die Erfassung der von der Entladung ausgesandten Strahlung erfolgte mit einem Lichtleiterkabel, welches in der Mikrospalt-Anordnung unmittelbar vor dem Entladungsspalt zwischen Pb_3ZrTiO_8 -Spitze und $BaTiO_3$ -Platte platziert wurde. Im Barrieren- und Schüttungsreaktor wurde die Kabelspitze an einer geeigneten Stelle mit möglichst hoher Entladungsintensität positioniert. Die empfangene Emissionsstrahlung wurde an ein UV-vis Gitterspektrometer des Typs *S 2000* der Firma OCEAN OPTICS (Messungen im He-Plasma), bzw. an ein hochauflösendes Spektrometer vom Typ *SI-OMA* der Firma SPECTROSKOPY INSTRUMENTS (Messungen im N_2 -Plasma) übertragen und dort analysiert. Letzteres verfügte über einen 0,5 nm Gittermonochromator der Firma ACTON sowie einen MCP-Bildverstärker mit CCD-Kamera.

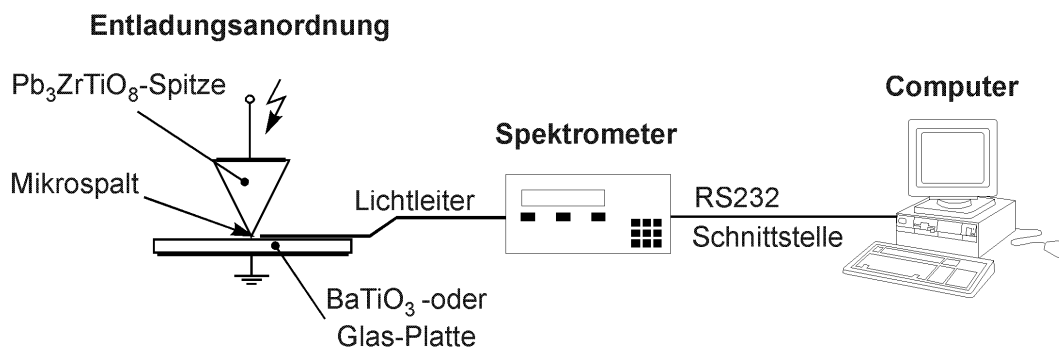


Abbildung III.5: Versuchsaufbau zur Aufnahme von Plasma-Emissionsspektren

III.4 Apparatur zur Untersuchung von Stoffwandlungsprozessen

Der Aufbau der Apparatur für Experimente zum Abbau organischer Substanzen im nichtthermischen Plasma geht aus Abbildung III.6 hervor. Sie kann in drei Module, das Gasaufbereitungs-, das Reaktor- und das Analytikmodul, unterteilt werden. Um Sorptionseffekte in der Apparatur auf ein Minimum zu beschränken, wurden ausschließlich Edelstahl-, Teflon- und Glasteile für die Verrohrung eingesetzt. Die Verbindung der Edelstahl- und Teflonleitungen erfolgte mit Messing-Fittings.

Wird bei Laboruntersuchungen Raumluft als Nullgas verwendet, stellt sich eine präzise Messung des beim Abbau organischer Substanzen im Plasmareaktor gebildeten Kohlendioxids als schwierig dar. Ursache dafür ist die ständige Veränderung der CO₂-Nullkonzentration in der Raumluft, die infolge der Atmung von Labormitarbeitern verursacht wird. In den experimentellen Untersuchungen konnte das Problem umgangen werden, indem das Nullgas über eine Kartusche mit NaOH-Pellets geleitet wurde. Da NaOH-Pellets stark hygroskopisch sind und zum Zerfließen neigen, war zudem eine der CO₂-Abscheidung vorangehende Trocknung des Nullgases mit Silicagel erforderlich.

III.4.1 Gasaufbereitungsmodul

Das Kernstück des Gasaufbereitungsmoduls bildete eine eigens entwickelte und konstruierte Gasmischstation (siehe Abbildung A.7 im Anhang A), die auf dem Prinzip der Sättigungsmethode arbeitete und die Beladung eines Nullgases mit zwei flüchtigen flüssigen Komponenten sowie einer gasförmigen Substanz im Konzentrationsbereich zwischen 0 und etwa 2000 ppmv zuließ. Ein in der Versuchsapparatur integrierter Luftbefeuchter, der als temperaturgeregelte beheizte Waschflasche ausgeführt war, ermöglichte die Vorgabe einer definierten Luftfeuchte im zu untersuchenden Modellgas. Die Regelung der Gasströme erfolgte mittels Massflow-Controllern des Typs *Modell* 1259/1559 der Firma MKS. Zur Überwachung der Flüsse wurden Schwebekörper-Durchflußmesser eingesetzt.

III.4.2 Reaktormodul

Im Reaktormodul kamen die im Abschnitt III.2 beschriebenen Plasmareaktoren zum Einsatz, wobei die erforderliche Hochspannung durch ein Isolationsprüfgerät des Typs *WGT* 300 – 35/50 der Firma HCK bereitgestellt wurde. Die Bestimmung der für die Berechnung des spezifischen Energieeintrages notwendigen Reaktorwirkleistung P_W erfolgte mit der in Abbildung III.7 dargestellten Meßapparatur. Die integrierte Tastspitze mit der

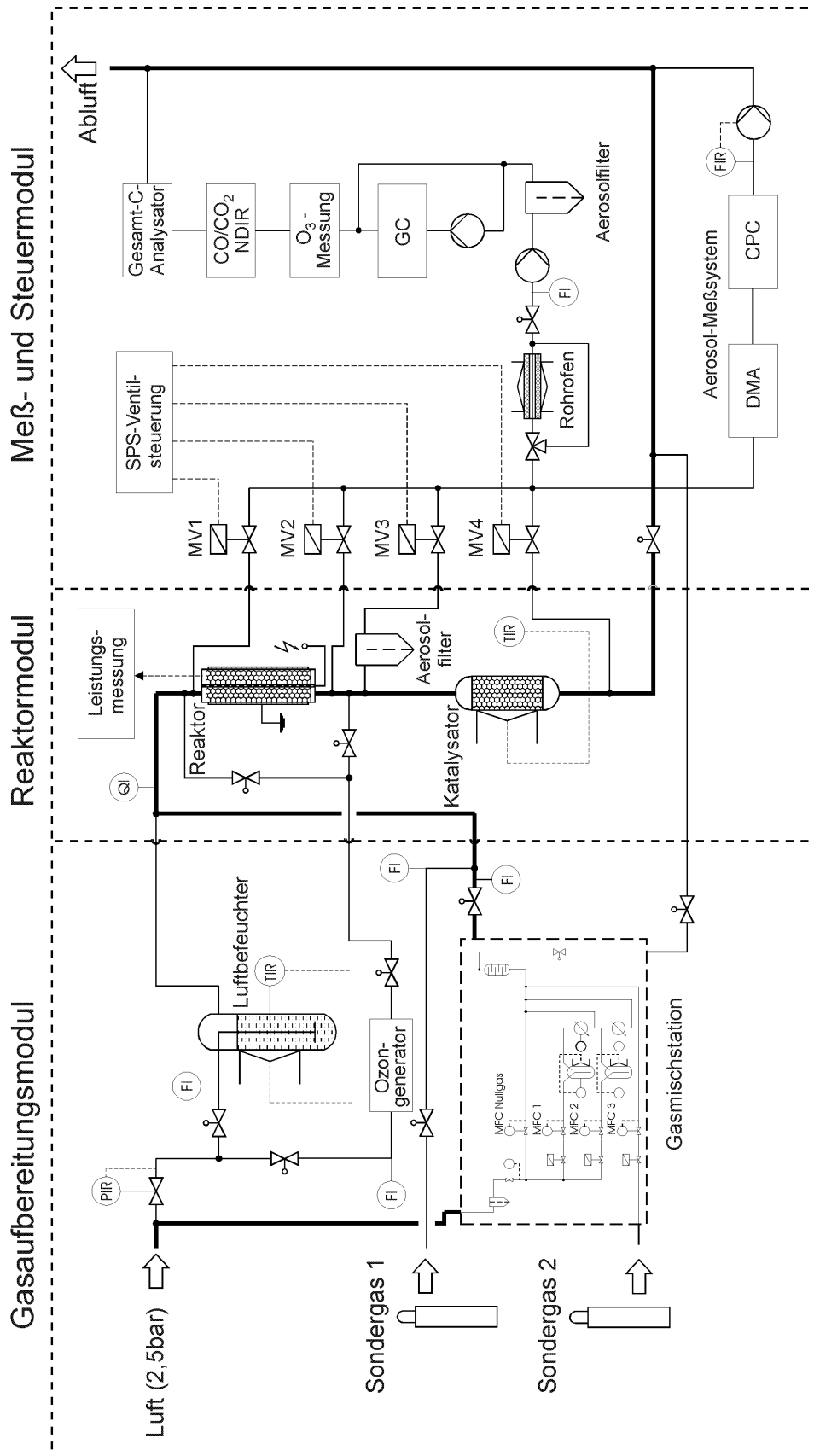


Abbildung III.6: Apparatur zur Untersuchung chemischer Abbauprozesse

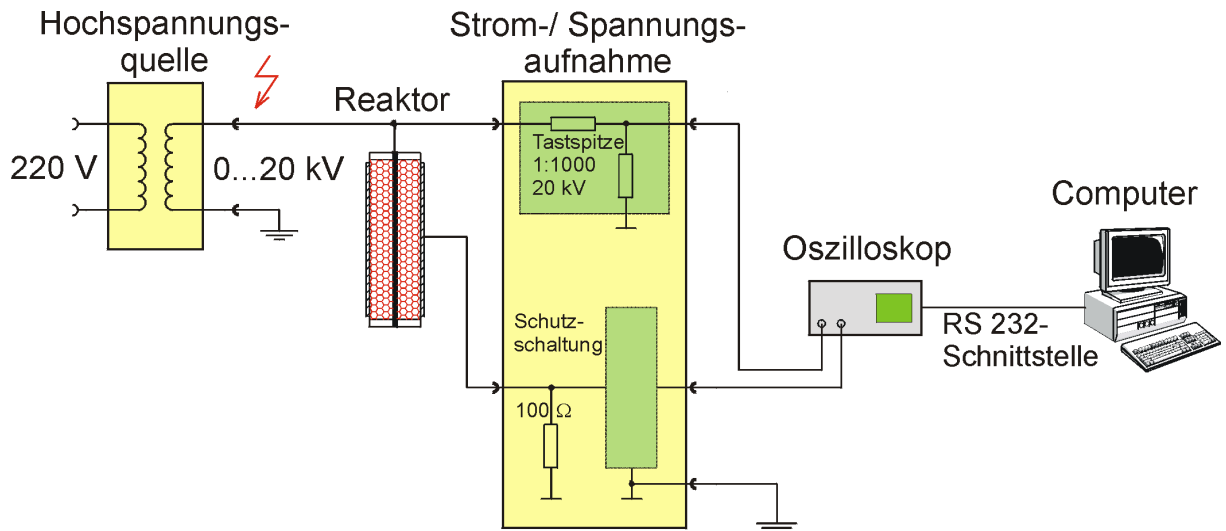


Abbildung III.7: Elektrische Schaltung zur Bestimmung der Plasmareaktorleistung

Teilung 1:1000 diente zur Aufnahme der Reaktorspannung die an den Kanal 1 des 20 MHz Oszilloskops vom Typ HA555 der Firma HAMEG gelegt wurden. Das Stromsignal, welches über ein 100 Ω Meßwiderstand als Spannung abgegriffen wurde, wurde dem Kanal 2 zugeführt. Anschließend erfolgte die Übertragung der digitalen Daten vom Oszilloskop zum PC, der die Wirk-, Blind- und Scheinleistungsberechnung übernahm, welche auf den im folgenden dargestellten Grundlagen basiert.

Der Zusammenhang zwischen Momentan- und Effektivwerten von Spannung und Strom sowie der Wirkleistung wird durch nachfolgende Beziehungen hergestellt.

$$U_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T u(t)^2 dt}; \quad I_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T i(t)^2 dt} \quad (III.4)$$

$$P_W = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) \cdot i(t) dt \quad (III.5)$$

Diskretisiert man die Momentanwerte für Spannung und Strom durch Messungen in äquidistanten Zeitabständen Δt über die Meßdauer $T = n \cdot \Delta t$, so werden die Berechnungsgleichungen für U_{eff} , I_{eff} und P_W aus der Substitution der Integrale durch Summen gewonnen.

$$U_{eff} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n u(t)_k^2} \quad (III.6)$$

$$I_{eff} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n i(t)_k^2} \quad (III.7)$$

$$P_W = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n u(t)_k \cdot i(t)_k \quad (\text{III.8})$$

Die Reaktorschein- und -blindleistung folgt dann aus den Gleichungen (III.9) und (III.10).

$$P_S = U_{eff} \cdot I_{eff} \quad (\text{III.9})$$

$$P_B = \sqrt{P_S^2 - P_W^2} \quad (\text{III.10})$$

III.4.3 Analytik- und Steuermodul

Das Analytikmodul beinhaltet die Meßtechnik zur Konzentrationsbestimmung von O₃, CO, CO₂, organischer Komponenten und organisch gebundenen Gesamtkohlenstoff. Die Probenahme erfolgte über die Magnetventile MV1 und MV4. Alle Größen wurden durch einen Datenlogger vom Typ *ALMEMO 8990-6* der Firma AHLBORN erfaßt und in Zeitintervallen von 10 s gespeichert. Der in Abbildung III.6 dargestellte Gesamtkohlenstoffanalysator der Firma BENATH ATOMIC wurde nur in Ausnahmefällen verwendet, da er eine starke Querempfindlichkeit gegenüber Ozon aufwies. Auch der zur CO-Bestimmung eingesetzte Analysator *Binos 100* der Firma ROSEMOUNT zeigte eine O₃-Querempfindlichkeit, die durch die Korrekturgleichung (III.11) berichtigt wurde.

$$C_{CO_{wahr}} [ppmv] = C_{CO_{mess}} [ppmv] - 14,1 \cdot C_{O_3} \left[\frac{g}{m^3} \right] \quad (\text{III.11})$$

Mit Hilfe des in der Versuchsanlage integrierten Rohrofens, der mit Kupferoxid befüllt bei einer Temperatur von ca. 650°C betrieben wurde, konnte die im Probegasstrom befindliche Menge organischen Kohlenstoffs sowie CO zu CO₂ zu konvertiert werden. Das ermöglichte auf einfache Weise die kontinuierliche Überprüfung der Kohlenstoffbilanz zwischen Reaktorein- und -austritt. Trat eine Differenz auf, so deutete dies auf Sorptionsprozesse bzw. auf die Abscheidung schwerflüchtiger Reaktionsprodukte im Reaktor hin.

Zur Untersuchung der Aerosolbildung in Plasmareaktoren wurde ein Meßsystem bestehend aus einem Aerosolklasierer vom Typ *Modell 3080* der Firma TSI und einem Kondensationskernzähler vom Typ *CPC Modell 3022A* der Firma TSI eingesetzt. In einem solchen System werden die Aerosole mit Hilfe eines Differentialbeweglichkeitsanalysator (DMA) zunächst fraktioniert ([102], [103], [104]) und anschließend in einem Kondensationskernzähler (CPC) gezählt. Um die nur wenige nm großen Teilchen detektieren zu können, verwendet der CPC ein Kondensationsverfahren zur Partikelvergrößerung ([105], [106]). Die Bestimmung der Partikelkonzentration erfolgt bis zu einer Konzentration von $10^5 \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}$ im Partikel-Einzelzählmodus. Oberhalb von $10^5 \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}$ schaltet der CPC auf ein Streulichtverfahren um. Das verwendete Meßprinzip stellt die derzeit präziseste verfügbare Methode zur Bestimmung von Aerosolgrößenverteilungen dar.

III.4.4 Meß- und Regeltechnik

Die folgende Auflistung gibt einen zusammenfassenden Überblick über die eingesetzte Meß- und Regeltechnik, deren Funktionsprinzip, Meßbereiche sowie Meß- und Regelfehler.

- Gasmischstation:

Hersteller: Eigenkonstruktion nach dem Prinzip der Sättigungsmethode
Gerätetyp: GMS-BTR-97
Modellgasfluß: 0 - 6 m³/h
relativer Konzentrationsfehler im Modellgas: <6 %¹
eingesetzte Mass-Flow-Controller (MFC): Typ 1259/Typ1559 der Firma MKS
MFC-Regelfehler: ±0,8 % v. EW. (Typ 1259); ±1 % v. EW. (Typ 1559)

- Ozommessung:

Hersteller: ANSEROS
Gerätetyp: OZOMAT GM-Pro
Meßverfahren: optisch; Meßbande bei 253,7 nm
Meßbereich: 0-50 $\frac{g}{m^3}$
Auflösung: 0,01 $\frac{g}{m^3}$
rel. Meßfehler: <5 %

- CO/CO₂-Messung

Hersteller: FISCHER-ROSEMOUNT
Gerätetyp: BINOS 100
Meßverfahren: optisch, nichtdispersive IR-Messung
Meßbereich: 0-2000 ppmv
Meßfehler: Linearitätsabweichung: 1 % v. Ew.;
Druckeinfluß: 0,1 % je hPa bei CO, 0,15 % je hPa bei CO₂

- organische Komponenten (GC):

Hersteller: PERKIN ELMER
Gerätetyp: GC Autosystem XL
Meßverfahren: gaschromatografisch
Detektor: FID
Säule: Kapillarsäule P5, 50 m x 0,32 mm
rel. Meßfehler: <5 %¹

- Aerosolmeßsystem:

Hersteller: TSI
Gerätetyp: Modell 3080 (DMA); Modell 3022A (CPC)
Meßverfahren: elektrostatische Klassierung und anschließende Partikelzählung
Meßbereich: 10 - 1000 nm (DMA); 0 - 9,99·10⁶ Teilchen je cm³ (CPC)
Meßfehler: 0 - 5·10⁵ Teilchen je cm³: ±10 %
5·10⁵ - 9,99·10⁶ Teilchen je cm³: ±20 %

¹bestimmt in eigenen Validierungsmessungen

IV Charakterisierung der Entladungsanordnungen

Die Ausbildung transientser Entladungen in dielektrisch behinderten Entladungsanordnungen wird entscheidend von den dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Reaktormaterialien (ϵ_R , $\tan \delta$) beeinflusst. Sich daraus ergebende wichtige Reaktorparameter wie die Betriebsspannung, die erreichte Leistungsdichte, die Homogenität der Entladung sowie das Temperaturverhalten werden in den folgenden Abschnitten charakterisiert.

IV.1 Entladungsbild und Leistungsdichte in Plasmareaktoren

Ein Barrierenreaktor ist in der Regel durch eine definierte Geometrie gekennzeichnet. Der Luftspalt besitzt eine feste Breite und wird entsprechend Abbildung IV.1 gleichmäßig durch Teilentladungen ausgefüllt. Ihm kann eine Kapazität und eine Durchschlagfeldstärke zugeordnet werden. In der Regel handelt es sich bei den eingesetzten Barrierenwerkstoffen um lineare Dielektrika, womit die Beurteilung dielektrischer Verlustprozesse anhand des Kleinsignalverhaltens der Materialien erfolgen kann.

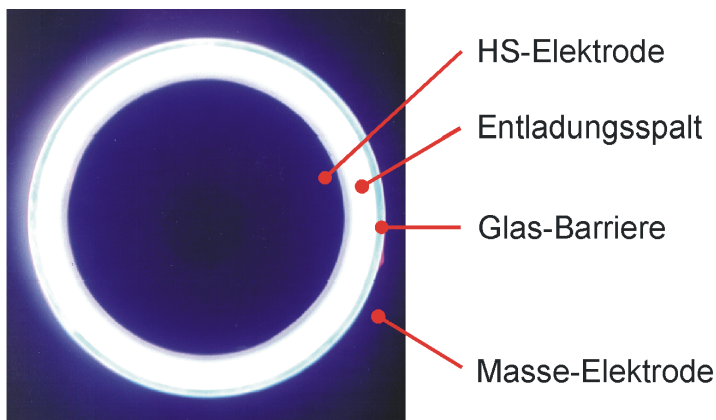


Abbildung IV.1:

Visuelles Entladungsbild im
Barrierenreaktor BR II

Im ferroelektrischen Schüttungsreaktor stellen sich die Zusammenhänge komplexer dar. Die definierte Geometrie der Entladungszone fehlt in dieser Anordnung. Es können keine Aussagen darüber getroffen werden, welcher Anteil des freien Schüttungsvolumens von Entladungen ausgefüllt wird. Zudem werden die elektrischen Eigenschaften des Schüttungsreaktors durch das Zusammenspiel von drei Dielektrika (Barriere, Schüttung und Luftspalt) bestimmt. Die Kapazitäten, die sich über eine Brücke von Schüttungselementen zwischen den Elektroden und der Barriere eines Schüttungsreaktors ergeben, veranschaulicht Abbildung IV.2. Wie bereits in Abbildung II.16 angedeutet, bilden exakt betrachtet die Barriere, die Luftspalte und die ferroelektrischen Körner ein viel komplexeres Netzwerk von Kapazitäten und Widerständen. Dennoch eignet sich das in Abbildung IV.2

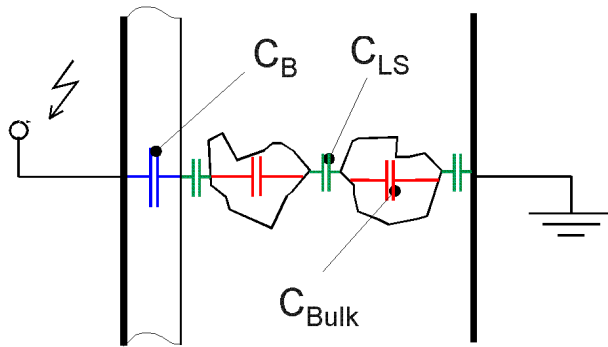
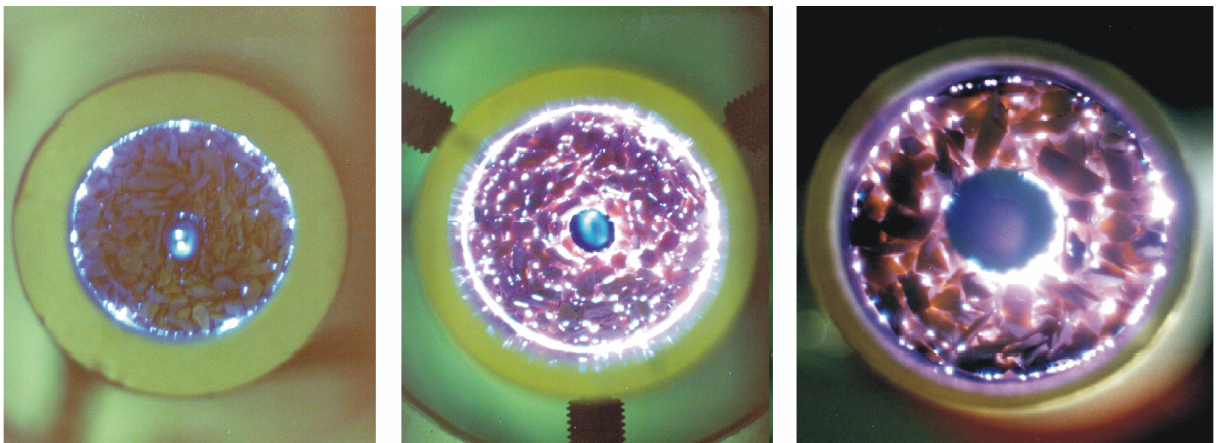


Abbildung IV.2:
Vereinfachte Darstellung
der Kapazitäten in einem
Schüttungsreaktor

dargestellte vereinfachte Schaltbild zur Erklärung grundlegender beobachteter Effekte im Schüttungsreaktor. Es zeigt eine Reihenschaltung von Kapazitäten, auf die sich die Elektrodenspannung gemäß der Beziehung in Gl.(IV.1) aufteilt.

$$U = \sum_i U_{B_i} + \sum_i U_{Bulk_i} + \sum_i U_{LS_i} = \frac{Q}{\sum_i C_{B_i}} + \frac{Q}{\sum_i C_{Bulk_i}} + \frac{Q}{\sum_i C_{LS_i}} = \frac{Q}{C_{ges}} \quad (IV.1)$$

Der Betrag der Spannungen, die über die Barriere, die Schüttung bzw. die Luftspalte abfallen, ist umgekehrt proportional zu deren Kapazität. Werden dielektrische Barrieren niedriger DK zur Stabilisierung der Teilentladungen in einem ferroelektrischen Schüttungsreaktor verwendet, so stehen der geringen Barrierenkapazität ungleich höhere Kapazitäten der Schüttung (hohes ϵ_R) und der Luftspalte (kleine Spaltweiten im μm Bereich) gegenüber. Folglich fällt der Hauptbetrag der Elektrodenspannung über der Barriere ab. Wie Ab-



a.)
Außenbarriere: Al_2O_3 ($\epsilon_R=5$)
Schüttung: PK51 ($\epsilon_R=1315$)
U= 15 kV

b.)
Außenbarriere: TiO_2 ($\epsilon_R=85$)
Schüttung: PK51 ($\epsilon_R=1315$)
U= 10 kV

c.)
Innenbarriere: $BaSrTiO_4$ ($\epsilon_R=1935$)
Schüttung: PK51 ($\epsilon_R=1315$)
U=5 kV

Abbildung IV.3: Visuelles Erscheinungsbild von Entladungen in ferroelektrischen Schüttungsreaktoren mit unterschiedlichen Barrierenmaterialien

bildung IV.3a zeigt, kann dieser Effekt derart stark ausgeprägt sein, daß es trotz hoher Reaktorspannung nur zu einer schwachen Ausbildung von Teilentladungen zwischen den Körnern der ferroelektrischen Schüttung kommt.

Durch den Einsatz von Barrierenmaterialien höherer DK, kann dieses Problem vermieden werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich bereits mit TiO₂-Barrieren ($\epsilon_R \approx 85$) intensive Entladungen in der Schüttung erzeugen lassen (siehe Abbildung IV.3b). Durch Hoch-DK-Barrieren aus BaSrTiO₄ ($\epsilon_R = 1935$) (Abbildung IV.3c) konnten die erreichbaren Leistungsdichten bei gleichzeitiger Senkung der Betriebsspannung im Plasmareaktor weiter vergrößert werden. Abbildung IV.4 zeigt in Abhängigkeit von der Elektrodenspannung die in den verwendeten Plasmareaktoren erreichten Leistungsdichten, die sich entsprechend Gl.(IV.2) aus dem Verhältnis der Reaktorwirkleistung zum freien Reaktorvolumen ergeben.

$$PD = \frac{P_W}{V_L} \tag{IV.2}$$

Hohe Leistungsdichten führen im Betriebszustand zu einer merklichen Erwärmung der Entladungsanordnung, was im Dauerbetrieb von Plasmareaktoren mit Problemen verbunden sein kann. Aus hohen Energieeinträgen in kleine Reaktorvolumina resultieren gewöhnlich starke Temperaturgradienten, welche sich in Strömungsrichtung des Gases über den Entladungsraum der Plasmareaktoren ausbilden. In heißen Zonen der Entladungsanordnungen kommt es zu einer verstärkten Wärmeausdehnung des durchgeleiteten Gases, wodurch eine Vergrößerung der reduzierten Feldstärke $\frac{E}{n}$ bewirkt wird. Das führt

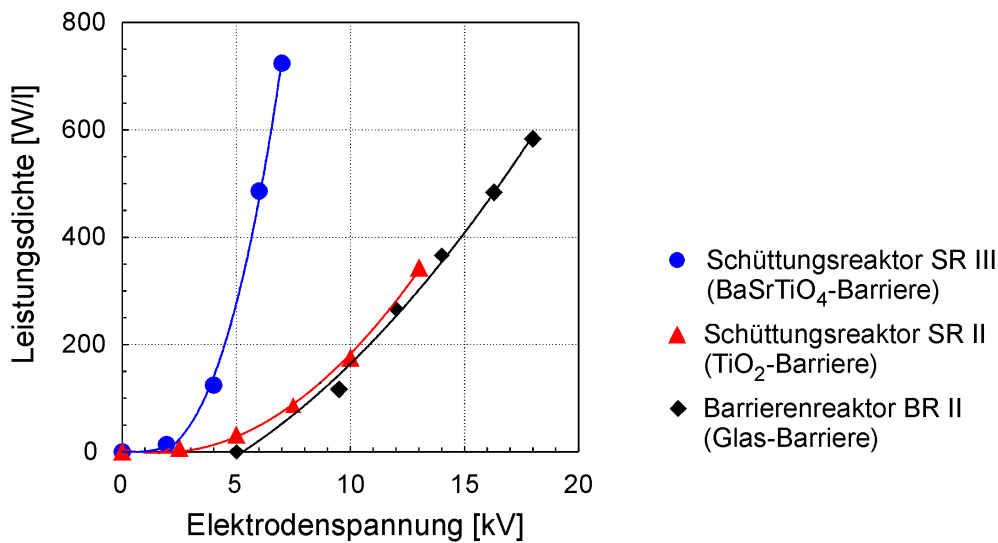


Abbildung IV.4: Leistungsdichten in untersuchten Barrieren- und Schüttungsreaktoren als Funktion der Elektrodenspannung

zum Anstieg der mittleren Elektronenenergie und damit zu größeren Ionisationsgraden im Plasma, was letztlich in höheren Entladungsströmen in heißen Zonen des Reaktors resultiert. Eine zusätzliche Verstärkung des Effektes tritt auf, wenn im Plasmareaktor dielektrische Barrieren- oder Schüttungsmaterialien mit positiven Temperaturkoeffizienten der relativen DK eingesetzt werden. Die bereits durch den Anstieg der reduzierten elektrischen Feldstärke $\frac{E}{n}$ in heißen Zonen des Entladungsspaltess verursachte Zunahme des Energieeintrages wird durch die Vergrößerung der Barrierenkapazität infolge der mit der Temperatur ansteigenden DK des Barrierenmaterials noch unterstützt. In der Praxis äußert sich die beschriebene Problematik in der zunehmenden Konzentration auftretender Teilentladungen in heißen Reaktorzonen, die im ungünstigsten Fall mit der thermischen Zerstörung der Barriere einhergehen kann.

IV.2 Bewertung der dielektrischen Reaktorverluste

Exakt betrachtet erscheint die Definition eines energetischen Wirkungsgrades von Plasmareaktoren unsinnig. Die elektrische Energie, die zunächst zur Erzeugung reaktiver Teilchen im Plasma verbraucht wird, wird unabhängig vom erreichten Schadstoffabbau infolge von Rekombinationsprozessen und plasmachemischen Reaktionen nahezu vollständig als Wärmeenergie wieder frei gesetzt. In eigenen Untersuchungen an einem Technikums-Plasmareaktor im 1 kW Maßstab (Schüttungsreaktor) wurden 95 % der zugeführten elektrischen Energie am Reaktoraustritt in Form von Wärme wiedergefunden (siehe Tabelle IV.1). Die Reaktionsenthalpien der im Plasma ablaufenden Prozesse scheint aufgrund der sehr kleinen umgesetzten Stoffmengen in der Energiebilanz nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Tabelle IV.1: Energiebilanz für einen 1 kW Schüttungsreaktor (stationäre Bedingungen)

Gas:	Umgebungsluft
Durchsatz:	$31 \frac{m^3}{h}$
Reaktorwirkleistung:	524 W
Gastemperatur:	Eintritt: 12,2°C Austritt: 56,5°C
spezifischer Energieeintrag:	$16,9 \frac{Wh}{m^3}$
spezifische Wärmeentwicklung:	$16,0 \frac{Wh}{m^3}$
prozentuale Umwandlung der zugeführten Elektroenergie in Wärme:	
	95 %

Für den Schadstoffumsatz ist letztlich entscheidend, in welchem Maße die eingebrachte elektrische Energie für die Erzeugung diesbezüglich geeigneter reaktiver Spezies genutzt werden kann. In diesem Zusammenhang erscheint von besonderem Interesse, welcher Energieanteil in Form dielektrischer Verluste dem Abbauprozess von vornherein verloren geht. Im folgenden soll daher für die Laborreaktoren BR II und SR III eine Abschätzung des Anteils dielektrischer Verluste an der eingetragenen Gesamtenergie erfolgen.

Die Charakterisierung dielektrischer Kenngrößen kann für lineare Dielektrika (wie z. B. Glas) anhand von Messungen im Kleinsignalebereich erfolgen. Abbildung IV.5 zeigt für den in den Barrierenreaktoren BR I bis III eingesetzten Glaswerkstoff die frequenzabhängigen Verläufe der relativen DK und des Verlustfaktors $\tan \delta$. Unter Verwendung von Gl.(IV.3) kann mit diesen Größen eine Bewertung der Verlustleistung vorgenommen werden.

$$P_{v_{DV}} = \int 2 \pi f \cdot E^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \tan \delta \, dV \tag{IV.3}$$

Wird beim Betrieb mit einer 50 Hz sinusförmigen Hochspannung für die aus Abbildung A.2 hervorgehende Geometrie des Barrierenreaktors BR II von der mittleren Feldstärke in der Barriere

$$\bar{E} = \frac{U}{\epsilon_{R_{Glas}} \cdot \left[\frac{1}{\epsilon_{R_{Luft}}} \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{1}{\epsilon_{R_{Glas}}} \cdot \ln \left(\frac{r_a}{r_2} \right) \right]} \tag{IV.4}$$

ausgegangen, so ergeben sich bei einem Barrierenvolumen von 83,1 cm³ in Abhängigkeit von der Elektrodenspannung im Reaktor BR II die Verluste entsprechend Abbildung IV.6. Bevor die Entladung bei etwa 5 kV in der Entladungsanordnung einsetzt, beträgt der Anteil der dielektrischen Verluste an der Gesamtenergie 100 %. Mit steigender Betriebsspannung und der zunehmenden Ausbildung von Teilentladungen sinkt dieser Wert auf unter 3 %.

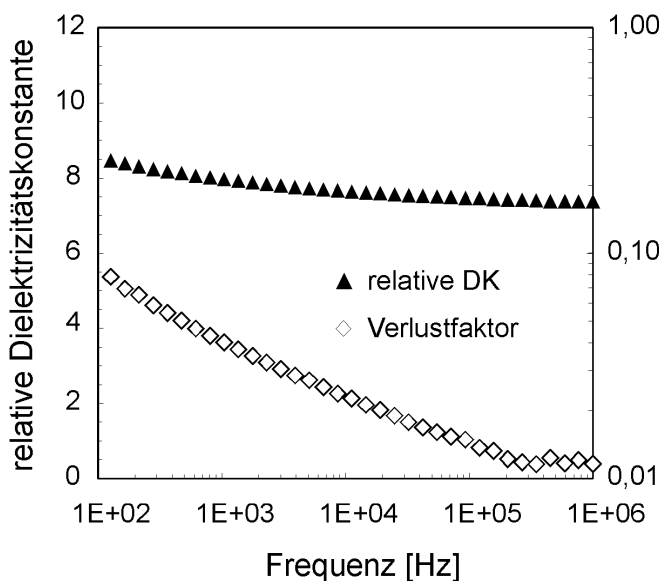


Abbildung IV.5:
 $\tan \delta$ und ϵ_R von Borosilikat-Glas
 in Abhängigkeit von der Frequenz
 $T=298 \text{ K}$, $U_{Meß}=1 \text{ V}$

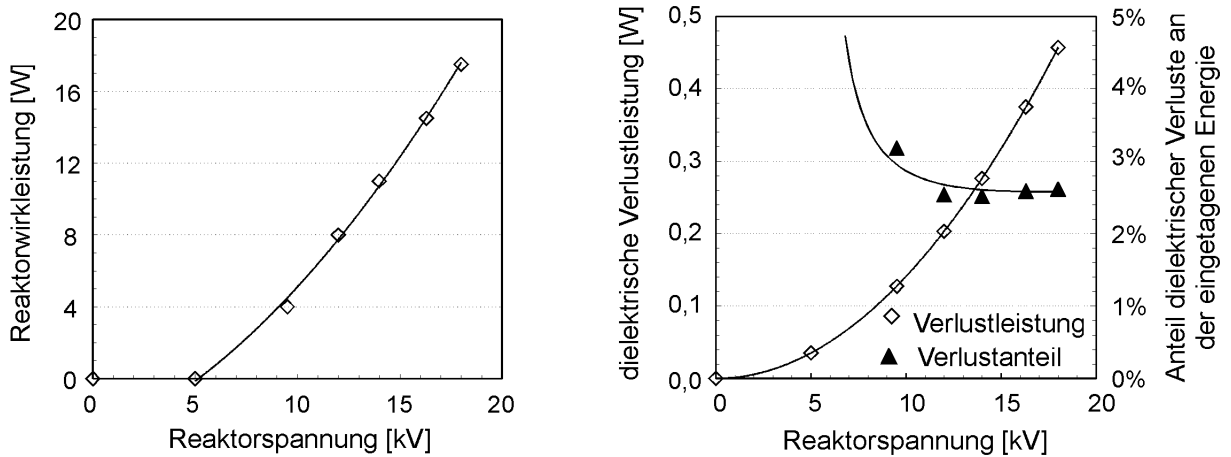


Abbildung IV.6: Dielektrische Verluste im Barrierenreaktor BR II in Abhängigkeit von der Elektroden Spannung

Im Vergleich zum Barrierenreaktor BR II ist im Schüttungsreaktor SR III eine deutlich größere Menge an Keramik in die Entladungszone eingebunden. Zudem treten Hystereseverluste im ferroelektrischen Material auf. Erwartungsgemäß müßte demnach der Anteil dielektrischer Verluste an der eingetragenen Energie deutlich höher ausfallen als im Barrierenreaktor.

Abbildung IV.7 zeigt die Kleinsignal-Frequenzabhängigkeit der relativen DK sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$ für $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ und BaSrTiO_4 . Die relativen DK beider Materialien nahmen auch bei Frequenzen bis 1 MHz kaum ab, was belegt, daß die Relaxationsfrequenzen noch nicht erreicht wurden. Die Werte für $\tan \delta$ schwankten zwischen 0,01 und 0,12. Während die Erhöhung der Frequenz zu einer Abnahme des Verlustfaktor von BaSrTiO_4

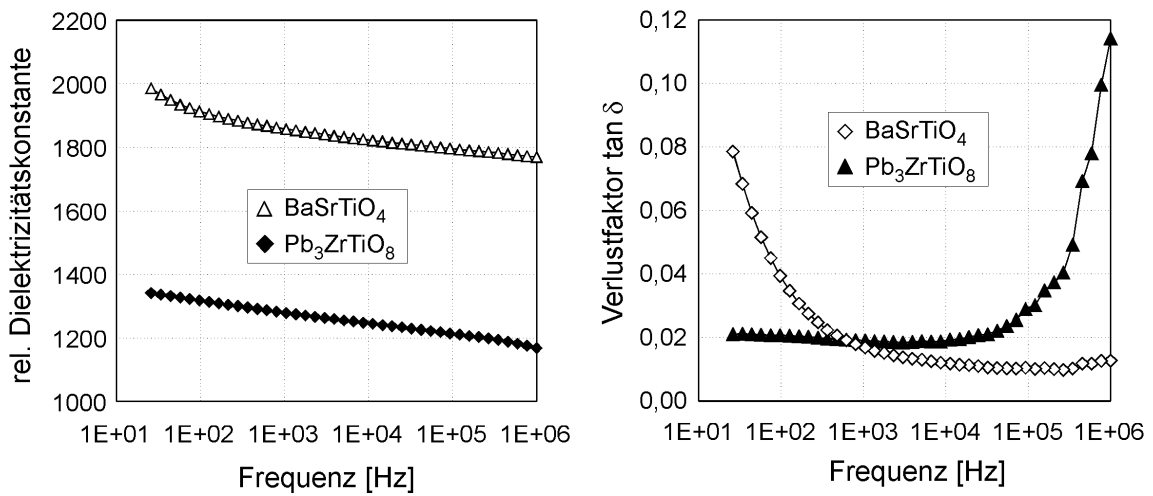


Abbildung IV.7: Frequenzabhängigkeit von ϵ_r und $\tan \delta$ für BaSrTiO_4 und $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$; $T=293 \text{ K}$, $U_{Me\beta}=1 \text{ V}$

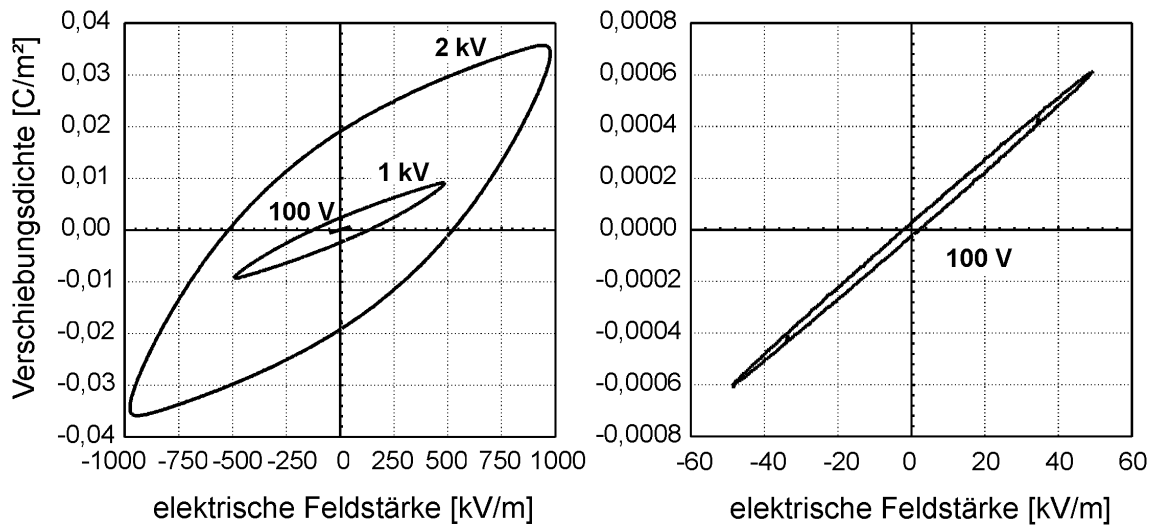


Abbildung IV.8: Hysteresekurven für Pb_3ZrTiO_8 ($T=298$ K)

$$E_{max}: 100 \text{ V} \dots 0,49 \frac{kV}{cm}; 1 \text{ kV} \dots 4,89 \frac{kV}{cm}; 2 \text{ kV} \dots 9,76 \frac{kV}{cm}$$

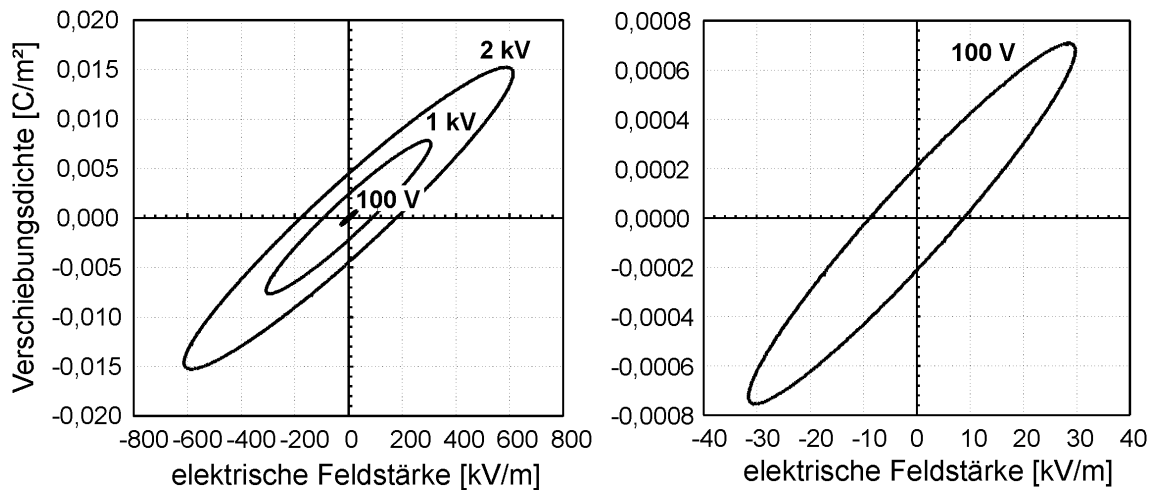


Abbildung IV.9: Hysteresekurven für $BaSrTiO_4$ ($T=298$ K)

$$E_{max}: 100 \text{ V} \dots 0,31 \frac{kV}{cm}; 1 \text{ kV} \dots 3,06 \frac{kV}{cm}; 2 \text{ kV} \dots 6,13 \frac{kV}{cm}$$

führte, ließ sich der entgegengesetzte Effekt bei der Pb_3ZrTiO_8 -Keramik (PK51) beobachten.

Die Untersuchung des Großsignalverhaltens von Pb_3ZrTiO_8 offenbarte bei kleinen Feldstärken die in Abbildung IV.8 dargestellte sehr schmale Hysteresekurve, die sich mit wachsender Wechselfeldstärke im Material zunehmend aufweitet. Im Gegensatz dazu zeigt $BaSrTiO_4$ keine „echte“ ferroelektrische Hysterese (siehe Abbildung IV.9), was darauf zurückzuführen ist, daß sich diese Keramik bereits unter Umgebungsbedingungen oberhalb der *Curie-Temperatur* befindet. In den Untersuchungen konnte die gemessene Ellipse durch einen Leitwert nahezu vollständig kompensiert werden. Der Flächeninhalt der Kurve $\int DdE$ beschreibt somit hauptsächlich lineare Verlustprozesse.

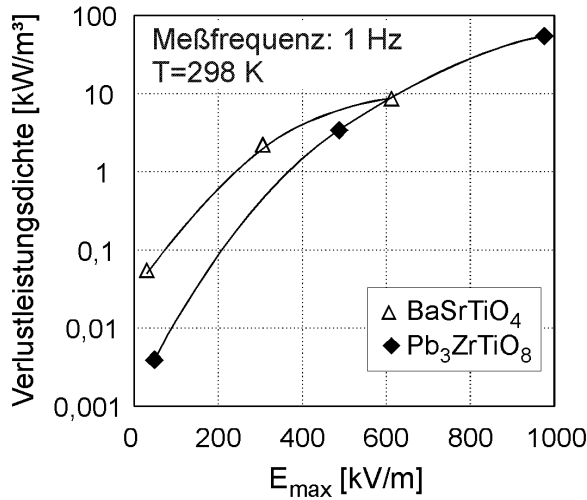


Abbildung IV.10:

Verlustleistungsdichte als Funktion der in einer Wechselspannungsperiode auftretenden maximalen Feldstärke E_{max} im Ferroelektrikum

Die Sättigungspolarisation wurde im Rahmen des Versuchsprogramms in beiden Proben nicht erreicht. Da es sich bei den untersuchten Keramiken um reale Ferroelektrika handelt, beschreibt die durch die experimentelle Hysterese eingeschlossene Fläche neben den durch Orientierungspolarisation verursachten Hystereseverlusten auch ohmsche Verluste sowie Verluste durch Relaxationsprozesse. Dies ist jedoch unproblematisch, da zur Charakterisierung der dielektrischen Reaktorverluste die Verlustanteile in ihrer Gesamtheit betrachtet werden müssen. Bezieht man die Gesamtverluste auf das untersuchte Probenvolumen und die Periodendauer der Wechselspannung, so läßt sich dem Material in Abhängigkeit von der Feldstärke eine Verlustleistungsdichte zuordnen. Die auf diese Weise für Pb₃ZrTiO₈ und BaSrTiO₄ ermittelten Werte zeigt Abbildung IV.10.

Anhand dieser Größen wurde eine Bewertung der dielektrischen Verluste im Schüttungsreaktor SR III vorgenommen. Die Berechnung der mittleren elektrischen Feldstärke in der Innenbarriere E_B erfolgte in Analogie zum Barrierenreaktor BR II mit Gl.(IV.5). Zur Abschätzung der mittleren Feldstärke in der Schüttung (\bar{E}_{Bulk}), wurde diese vereinfacht als ferroelektrischer Zylinder behandelt. Damit läßt sich unter Einbeziehung der Reaktor-geometrie in Abbildung A.6 Gl.(IV.6) ableiten.

$$\bar{E}_B = \frac{U}{\varepsilon_{RB} \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_{RBulk}} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{\varepsilon_{RB}} \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_i}\right) \right]} \quad (IV.5)$$

$$\bar{E}_{Bulk} = \frac{U}{\varepsilon_{RBulk} \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_{RB}} \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_i}\right) + \frac{1}{\varepsilon_{RBulk}} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \right]} \quad (IV.6)$$

Ausgehend von einem wahren Schüttungsvolumen von 40,8 cm³ und einem Barrierenvolumen von 11,7 cm³ werden für den Schüttungsreaktor SR III die Verlustleistungen in Abbildung IV.11 erhalten. Hierbei ist zu beachten, daß durch die angenommene Vereinfachung, die die ferroelektrische Schüttung durch einen Zylinder beschreibt, bei einer

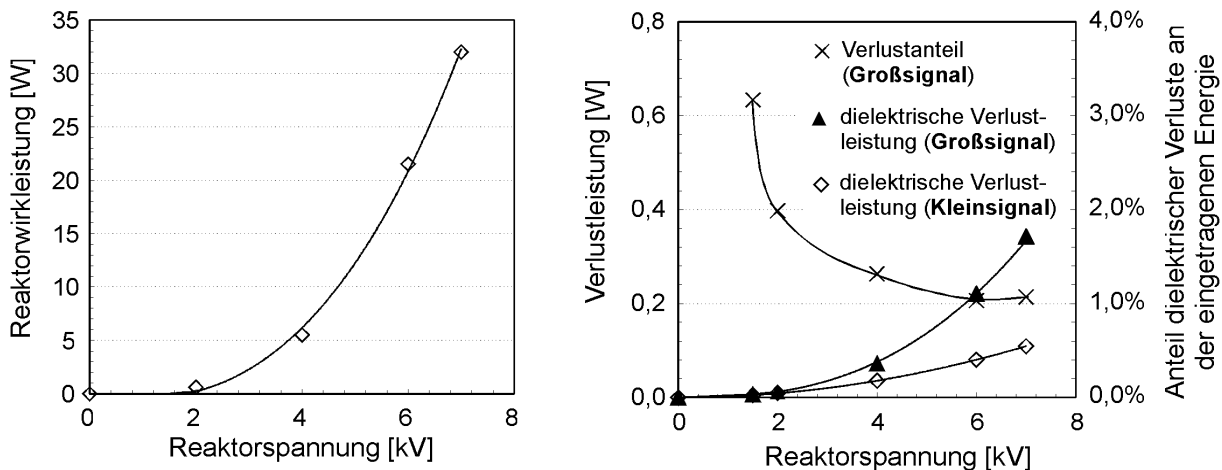


Abbildung IV.11: Dielektrische Verluste im Schüttungsreaktor SR III in Abhängigkeit von der Elektrodenspannung

definierten Reaktorspannung eine zu hohe Feldstärke in Barriere und Schüttung berechnet wird, da in Wirklichkeit aufgrund der Kapazitätsverhältnisse die Spannung hauptsächlich über die Luftspalte und nicht über das Barrieren- und Schüttungsmaterial abfällt. Die dielektrischen Reaktorverluste werden damit überschätzt.

Abbildung IV.11 stellt die dielektrischen Verluste, die auf Grundlage der Meßergebnisse zum Klein- und Großsignalverhalten berechnet wurden, gegenüber. Insbesondere bei hohen Reaktorspannungen wird deutlich, daß die Berechnung der dielektrischen Materialverluste auf Basis der Kleinsignaleigenschaften zu viel zu niedrigen Ergebnissen führt. Die Verläufe in Abbildung IV.11 zeigen, daß im Schüttungsreaktor SR III der Anteil der Verluste an der eingetragenen Gesamtenergie mit $< 2\%$ im Halb- und Vollastbetrieb unter denen des Barrierenreaktors BR II liegt. Dieses Ergebnis wird auf die niedrige Betriebsspannung, den verhältnismäßig großen Elektrodenabstand und die damit verbundenen geringen Feldstärken im Barrieren- und Schüttungsmaterial des SR III zurückgeführt. Während in der Borosilikatglas-Barriere des Barrierenreaktors BR II mittlere Feldstärken bis $16,1 \frac{kV}{cm}$ auftreten, betragen sie im Barrieren- und Schüttungsmaterial des SR III maximal $5,4 \frac{kV}{cm}$. Da entsprechend Gl.(IV.3) die Feldstärke quadratisch in die dielektrische Verlustleistung eingeht, ergeben sich hohe dielektrische Verluste im Barrierenreaktor.

Die Ergebnisse belegen, daß die dielektrischen Verluste im Barrieren- und Schüttungsreaktor in praxisrelevanten Betriebszuständen unter 3% liegen. Damit wird deutlich, daß die Energieeffizienz dieser Reaktoren durch die Minimierung der dielektrischen Verluste mit Hilfe neuer Barrieren- und Schüttungsmaterialien kaum noch verbessert werden kann.

IV.3 Selbststabilisierende Entladungsanordnungen

Wie bereits im Abschnitt IV.1 diskutiert, kann bei der betriebsbedingten Erwärmung eines Plasmareaktors ein sich selbst verstärkender Prozeß auftreten, der zu axialen und radialen Temperaturgradienten im Reaktor führt und mit der Entstehung einer inhomogenen Entladungsbildung verbunden ist. Bei Barrierenreaktoren mit linearen dielektrischen Barrierenwerkstoffen wird dieser Effekt durch den Anstieg der reduzierten Feldstärke $\frac{E}{n}$ in Kombination mit der Vergrößerung der relativen Barrieren-DK in heißen Entladungszonen des Reaktors ausgelöst. Bei Schüttungsreaktoren sind die Materialfaktoren dominierend. Aufgrund von Umwandlungsprozessen in der Kristallgitterstruktur zeigen ferroelektrische Stoffe oft drastische Schwankungen der dielektrischen Eigenschaften bei Veränderung der Temperatur [86]. Ein solcher Umwandlungspunkt, den Abbildung II.11 für BaTiO₃ zeigt, ist in der Regel durch eine Curie-Temperatur gekennzeichnet, bei der die relative DK ein Maximum annimmt. Wird ein Schüttungsreaktor mit ferroelektrischen Material unterhalb der Curie-Temperatur betrieben, so bewirkt eine Temperaturerhöhung die Vergrößerung der Kapazität der Entladungsanordnung, wodurch auch bei konstanter Elektrodenspannung der Energieeintrag ins Plasma wächst. Der Erwärmungsprozeß in bereits heißen Zonen des Plasmareaktors wird so zusätzlich unterstützt. Abbildung IV.12 zeigt die temperaturabhängigen Verläufe der relativen Dielektrizitätskonstante sowie des Verlustfaktors für BaCaTiO₄ und Pb₃ZrTiO₈. Bei beiden Stoffen kann unterhalb von 1 kHz ein Anstieg der DK im Temperaturbereich zwischen 0-150°C beobachtet werden. Kommt eine derartige Materialkombination für Schüttung und Barriere im Schüttungsreaktor zum

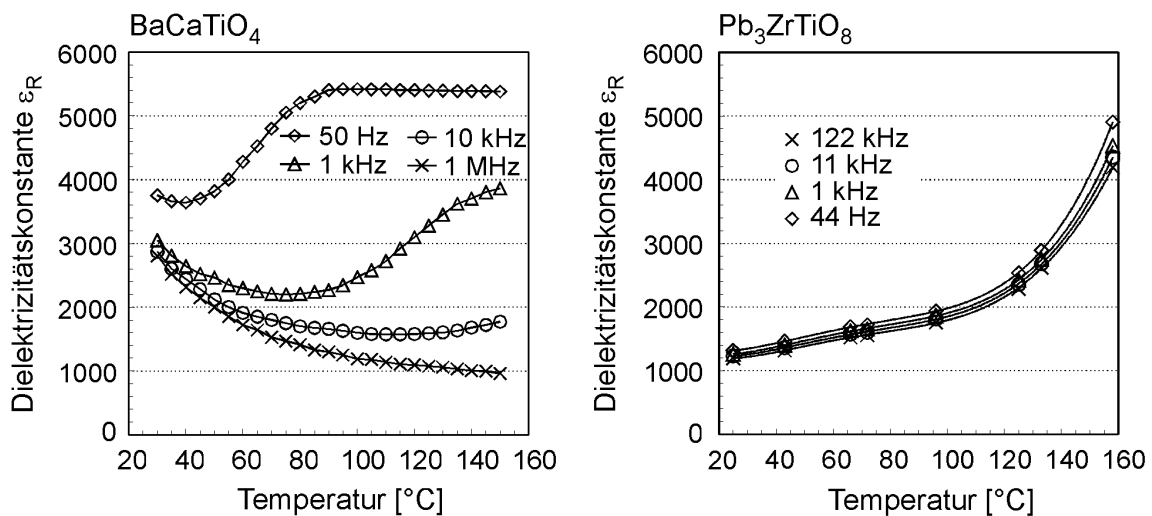


Abbildung IV.12: Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante von BaCaTiO₄ [87] und Pb₃ZrTiO₈ ($U_{Me\beta}=1V$)

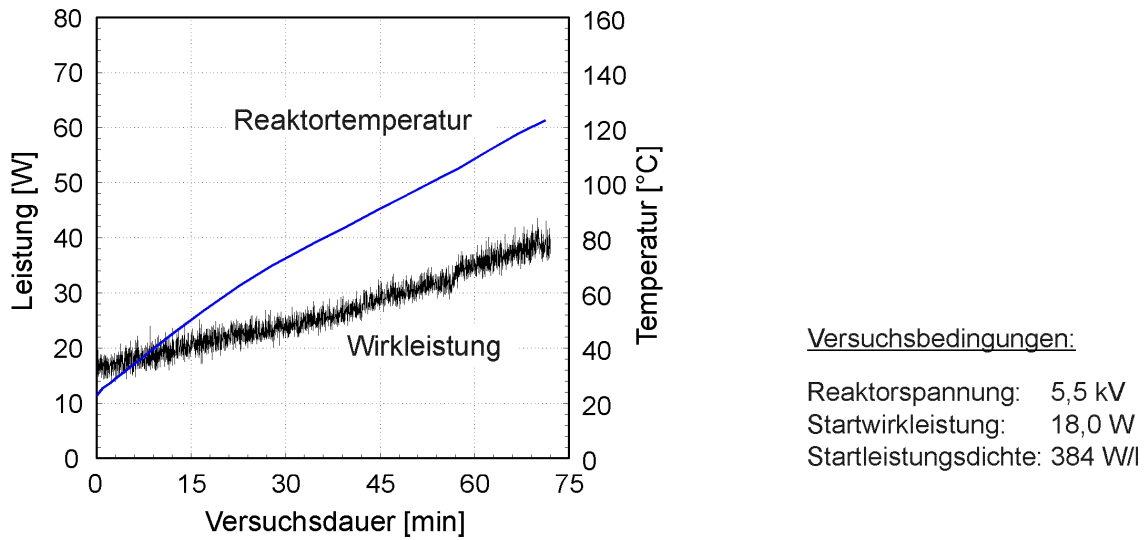


Abbildung IV.13: Betriebsverhalten des Schüttungsreaktors SR III mit BaCaTiO₄-Barriere und Pb₃ZrTiO₈-Schüttung

Einsatz, muß mit einem Temperaturverhalten ähnlich dem in Abbildung IV.13 gerechnet werden. Die Aufnahme der Verläufe in Abbildung IV.13 erfolgte in einem Experiment am Schüttungsreaktor SR III, der mit einer BaCaTiO₄-Barriere und einer Pb₃ZrTiO₈-Schüttung betrieben wurde. Wie der Verlauf der Wirkleistung zeigt, kommt es bei der betriebsbedingten Erwärmung des Reaktors trotz konstanter Elektrodenspannung aufgrund der mit der Temperatur steigenden DK von Schüttung und Barriere zu einem wachsenden Energieeintrag in die Entladungsanordnung. Die Temperatur stabilisiert sich auch auf hohem Niveau nicht, was in der Praxis zu einer thermischen Zerstörung des Schüttungsreaktors führen könnte.

Die Idee einer sich thermisch und elektrisch selbst stabilisierenden Entladungsanordnung besteht darin, ferroelektrisches Material mit Curietemperaturen unterhalb der Betriebs-

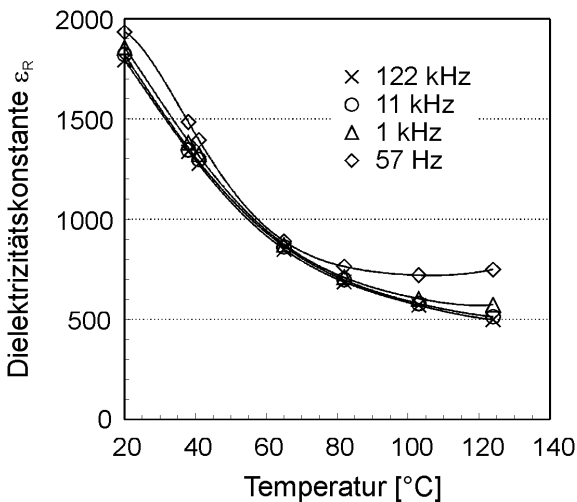


Abbildung IV.14:
 Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante von BaSrTiO₄

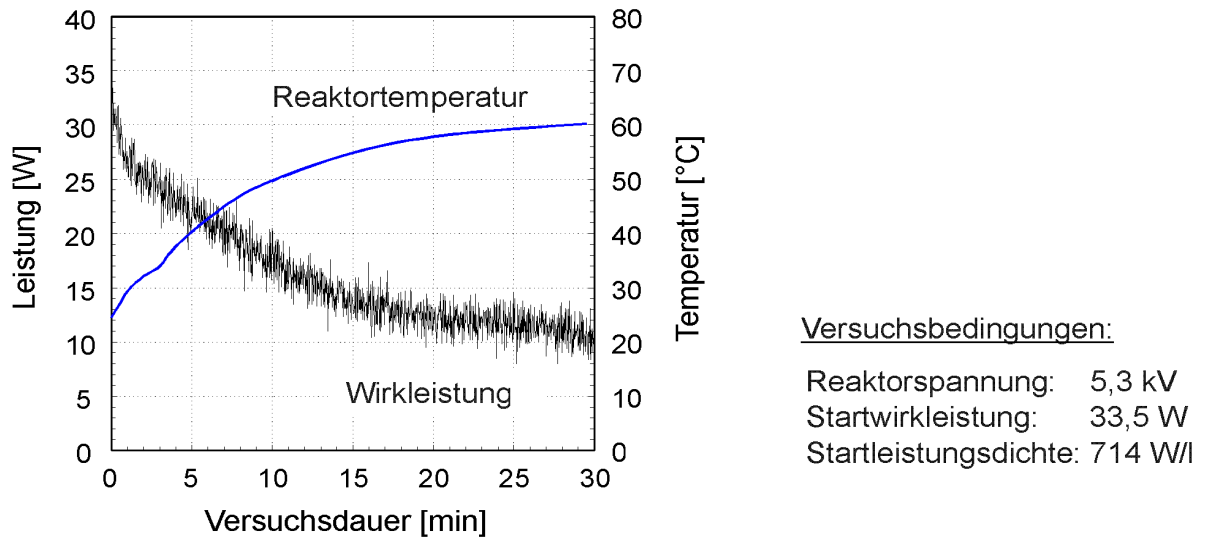


Abbildung IV.15: Betriebsverhalten des Schüttungsreaktors SR III mit BaSrTiO₄-Barriere und BaSrTiO₄-Schüttung

temperatur im Reaktor einzusetzen. Wie die Verläufe in Abbildung IV.14 zeigen, besitzt die relative DK von BaSrTiO₄ im Bereich zwischen 40°C und 150°C einen negativen Temperaturkoeffizienten. Die Werte von ϵ_R sinken mit steigender Temperatur, wodurch die Kapazität des Ferroelektrikums abnimmt. Auf diese Weise wirkt das Material dem wachsenden Energieeintrag bei Erwärmung selbstständig entgegen. Abbildung IV.15 verdeutlicht diesen Effekt. In dem betrachteten Experiment wurde der Schüttungsreaktor SR III mit einer Barriere sowie einer Schüttung aus BaSrTiO₄ betrieben. Im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen in Abbildung IV.13 führte die betriebsbedingte Erwärmung des Reaktors bei dieser Materialkombination zu einer Verringerung der Wirkleistung, wodurch sich das Temperaturniveau nach einiger Zeit bei etwa 60°C stabilisierte. Damit wird deutlich, daß im ferroelektrischen Schüttungsreaktor eine thermische wie elektrische Autostabilisierung durch den Einsatz ferroelektrischer Materialien mit negativen Temperaturkoeffizienten der DK einfach zu realisieren ist. Denkbar ist auch die Verwendung selbststabilisierender Materialien in Barrierenreaktoren. Dieses Konzept scheitert allerdings derzeit noch fertigungsbedingt an der Herstellung ausreichend großer Geometrien der Barrierenmaterialien.

V Untersuchung von Teilentladungen

Wie im Abschnitt II.6 ausgeführt, liegt dem Konzept des ferroelektrischen Schüttungsreaktors der Ansatz zugrunde, daß sich bedingt durch kleine Entladungsspaltweiten und durch die Verwendung von Barrieren- und Schüttungsmaterialien hoher DK, intensive Mikroentladungen in der Schüttung ausbilden, die aufgrund der hohen Durchschlagfeldstärken nach [84] und [85] eine im Vergleich zur klassischen Barrierenentladung höhere mittlere Elektronenenergie erwarten lassen. Unberücksichtigt bei dieser Betrachtung bleiben die Raumladungsfelder, die infolge der in einer Teilentladung generierte Ladungsträgerlawine entstehen. Modellierungen in [94] und [109] zeigen, daß in einer Barrierenentladung die Raumladungsfelder die Durchschlagfeldstärke um ein Vielfaches übersteigen können aber insbesondere während der Abklingphase einer TE auch geringe Feldstärken im Entladungspalt auftreten (siehe Abschnitt II.3.2). Es stellt sich somit die Frage, ob die Durchschlagfeldstärke einen maßgeblichen Einfluß auf die Höhe der mittleren Elektronenenergie hat bzw. ob die im Vergleich zum Barrierenreaktor höheren Durchschlagfeldstärken im Schüttungsreaktor tatsächlich zur Erzeugung energiereicherer Elektronen führt.

Neben der mittleren Elektronenenergie ist die übertragene Ladung eine wichtige TE-Kenngröße. Je größer die TE-Transferladung ist, desto inhomogener erfolgt in der Regel der Energieeintrag in die Gasphase.

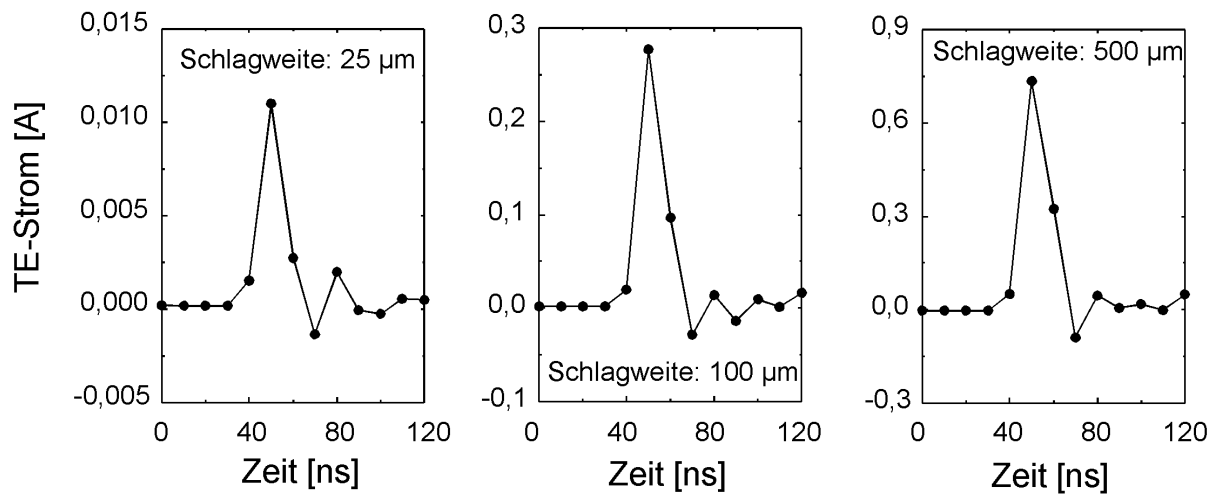
Anhand der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurde mit Hilfe elektrischer und spektrometrischer Messungen eine Charakterisierung des Ladungstransfers sowie der mittleren Elektronenenergie im Plasma des Barrieren- und Schüttungsreaktors vorgenommen.

V.1 Ladungstransfer in Teilentladungen

Die Experimente zur Charakterisierung des Einflusses der Schlagweite und der relativen DK des Barrierenmaterials auf die in einer Teilentladung fließenden Ströme und übertragenen Ladungen erfolgten an der Apparatur in Abbildung III.3. Als Prozeßgas wurde Luft ($T=298\text{ K}$, absolute Feuchte $< 5\frac{\text{g}}{\text{kg}}$) verwendet. Die Ströme der sich im Spalt zwischen einer ferroelektrischen Spitze ($\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$) sowie einer Platte aus BaTiO_3 bzw. Glas ausbildenden Teilentladungen wurden mit Hilfe der in Abbildung III.4 dargestellten Schaltung erfaßt.

Trägt man die auf diese Weise ermittelten TE-Ströme über der Zeitachse auf, ergeben sich in Abhängigkeit von der Schlagweite sowie vom verwendeten Barrierenmaterial die Verläufe in Abbildung V.1. Jede der in den Diagrammen dargestellten Kurven repräsentiert

Pb₃ZrTiO₈-Spitze auf BaTiO₃-Platte



Pb₃ZrTiO₈-Spitze auf Glasplatte

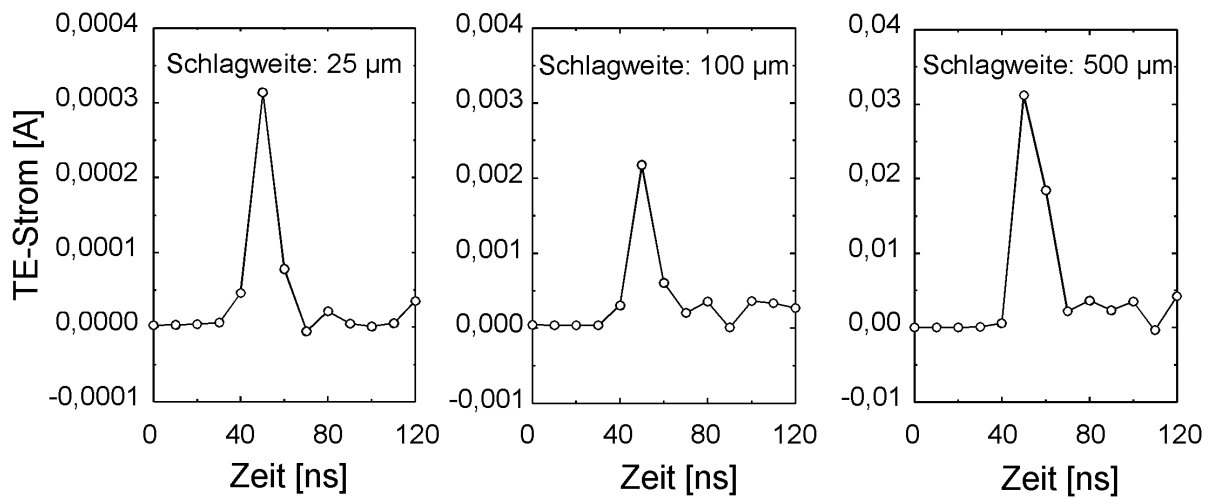


Abbildung V.1: Teilentladungsströme im Mikrometerspalt; Abhängigkeit von der Schlagweite und dem Barrierenmaterial

tiert einen Mittelwert aus 500 Messungen. Auf diese Weise konnte trotz der geringen Abtastrate des Oszilloskops von 100 MS/s eine ausreichende Genauigkeit der gemessenen Stromverläufe gewährleistet werden. Die Stromimpulse der Teilentladungen erstreckten sich über einen Zeitraum von etwa 20-30 ns, was in guter Übereinstimmung mit den in [94] und [109] beschriebenen Modellierungen, in denen Impulszeiten von etwa 35 ns angegeben werden, steht. Die Verläufe in Abbildung V.1 zeigen einen starken Anstieg des TE-Strommaximums mit steigender Entladungsspaltweite, was entsprechend den Betracht-

tungen in Abschnitt II.5 auf die infolge der längeren Driftstrecke der Elektronen intensivere Ladungsträgergenerierung im Entladungsspalt zurückzuführen ist. Eine Erhöhung des TE-Strommaximums um den Faktor 30-100 wurde beobachtet, als ein Austausch der Glasbarriere durch eine BaTiO₃-Barriere in der Versuchsanordnung in Abbildung III.3 erfolgte.

Die Fläche, die von einem Strompeak und der Abszisse in Abbildung V.1 eingeschlossen wird, bezeichnet die in einer TE transferrierte Ladung. Trägt man die aus dem Integral $\int idt$ berechneten Q_{TE} -Werte über der Schlagweite auf, so erhält man für die Anordnungen Pb₃ZrTiO₈-Spitze/BaTiO₃-Platte sowie für Pb₃ZrTiO₈-Spitze/Glasplatte die in Abbildung V.2 dargestellten Verläufe. In Analogie zu den Stromverläufen belegen sie eine starke Abhängigkeit der übertragenen TE-Ladung von der Schlagweite. Für die Anordnung Pb₃ZrTiO₈-Spitze/Glasplatte wird entsprechend Abbildung V.2 und V.3 eine lineare Abhängigkeit zwischen der Schlagweite und der in einer TE übertragenen Ladung festgestellt. Der Einsatz einer BaTiO₃ Barriere führt, als Konsequenz der höheren TE-Ströme (Abbildung V.1), im Vergleich zur Glasbarriere zu einer Steigerung der übertragenen TE-Ladung um den Faktor 10-20. Die in einem Filament des Durchmessers $d_{Fu\beta}$ übertragene Ladung (siehe Abbildung II.13) wird in erster Linie von der Menge der auf der Fußpunktfläche der Barriere gespeicherten Oberflächenladungen bestimmt, die wiederum vom Betrag der Barrierenkapazität abhängt. Die Erhöhung der DK des Barrierenmaterials resultiert daher zwangsläufig in stromintensiveren TE.

In Abbildung V.2 fällt auf, daß im Gegensatz zur Anordnung Pb₃ZrTiO₈-Spitze/Glasplatte die in einer Teilentladung zwischen einer Pb₃ZrTiO₈-Spitze und einer BaTiO₃-Platte übertragene Ladung keine lineare Abhängigkeit von der Schlagweite zeigt. Die Ursache

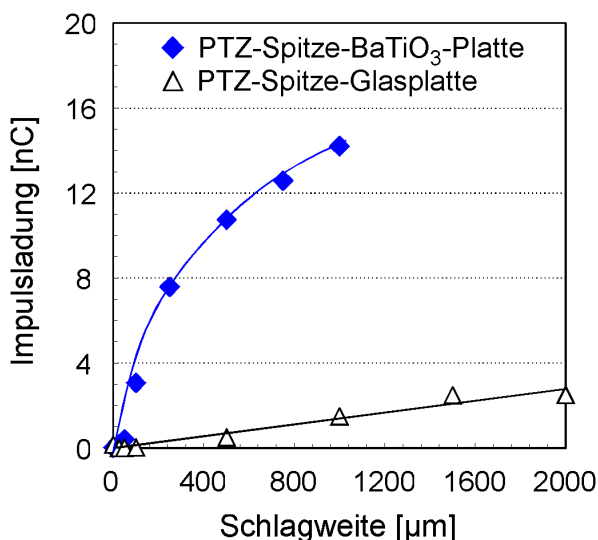


Abbildung V.2:
Transferrierte TE-Ladung
im Mikropalt als Funktion
der Schlagweite

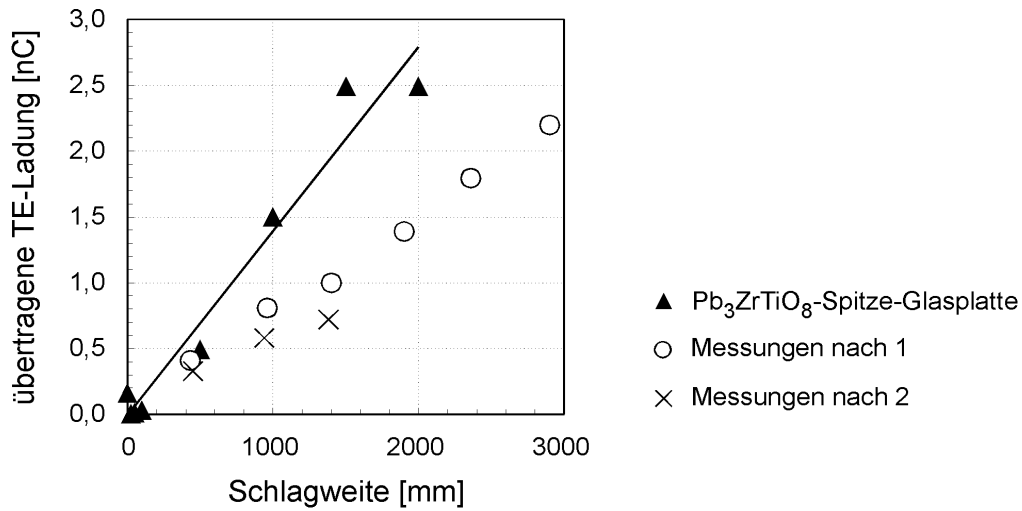


Abbildung V.3: Vergleich der im Mikrospalt gemessenen übertragenen TE-Ladungen ($\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Spitze/Glasplatte) mit Literaturwerten
 Quellen: 1... [97]; 2... [98], [99]

dieses Ergebnisses konnte nicht vollständig geklärt werden. Möglicherweise nähern sich aufgrund der mit steigender Schlagweite zunehmenden Transferladungen die elektrischen Feldstärken im ferroelektrischen Material der Sättigungsfeldstärke, was in einer zunehmenden Verringerung des Anstieges $\frac{dQ_{TE}}{dS}$ im Q-S-Verlauf resultieren würde.

In der Literatur findet sich eine Reihe von Daten zum Ladungstransfer in Teilentladungen ([97], [98], [99]). Als experimentelle Versuchsanordnungen werden miniaturisierte Reaktoren mit dielektrischen Barrieren (Glas) beschrieben [95], wobei die übertragene Ladung in der Regel mit einem Integrationskondensator erfaßt wird. Aus der während der Meßzeit aufgenommenen Gesamtladung und der Anzahl der registrierten Teilentladungen ergibt sich die mittlere Einzelimpulsladung. Vergleicht man die Literaturwerte mit den Meßergebnissen, die an der Anordnung $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Spitze/Glasplatte aufgenommen wurden, so läßt sich entsprechend Abbildung V.3 eine gute Übereinstimmung feststellen.

Die theoretischen Betrachtungen in Abschnitt II.5 sagen eine Unabhängigkeit der transferierten TE-Ladung von der Höhe der an der Entladungsanordnung anliegenden Spannung voraus. Sie werden durch die Verläufe in Abbildung V.4 bestätigt. Lediglich bei Schlagweiten $>500 \mu\text{m}$ trat eine leichte Erhöhung der transferierten TE-Ladung mit steigender Elektrodenspannung auf. Die Ergebnisse unterstützen somit die Aussage, daß bei Konstanz von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung das Auftreten einer Teilentladung nur an die Existenz einer bestimmten Durchschlagfeldstärke $\frac{U_Z}{S}$ im Entladungsspalt gekoppelt ist, die wiederum ausschließlich von der Schlagweite abhängt. Aus der Konstanz

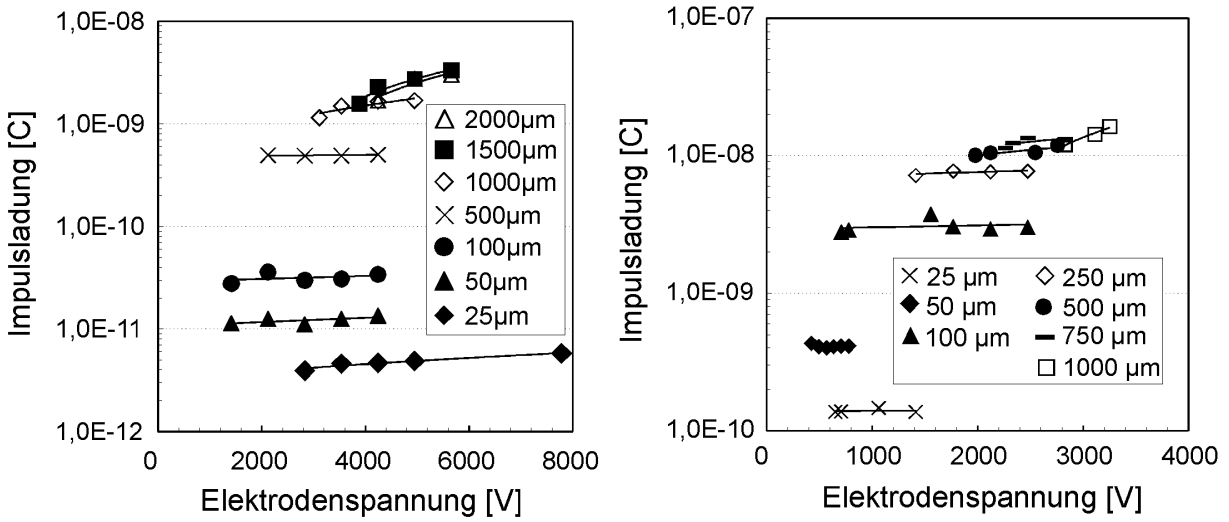


Abbildung V.4: Transferrierte TE-Ladung als Funktion von Spannung und Schlagweite
links: Pb₃ZrTiO₈-Spitze/Glasplatte; rechts: Pb₃ZrTiO₈-Spitze/BaTiO₃-Platte

von U_Z folgt zudem, daß auch die in eine TE eingebrachte Energie

$$W = \int_{\phi_1}^{\phi_2} Q(U) dU \quad \text{mit} \quad \phi_2 - \phi_1 = U_Z \quad (\text{V.1})$$

unabhängig von der Spannung an der Entladungsanordnung sein muß. Der bei Erhöhung der Elektrodenspannung beobachtete Anstieg des Energieeintrages in eine Gasentladung kann daher nur durch das Auftreten einer erhöhten Anzahl von TE erklärt werden. Wie die Diagramme in Abbildung V.5 belegen, ist das der Fall. Die Verläufe erstrecken sich

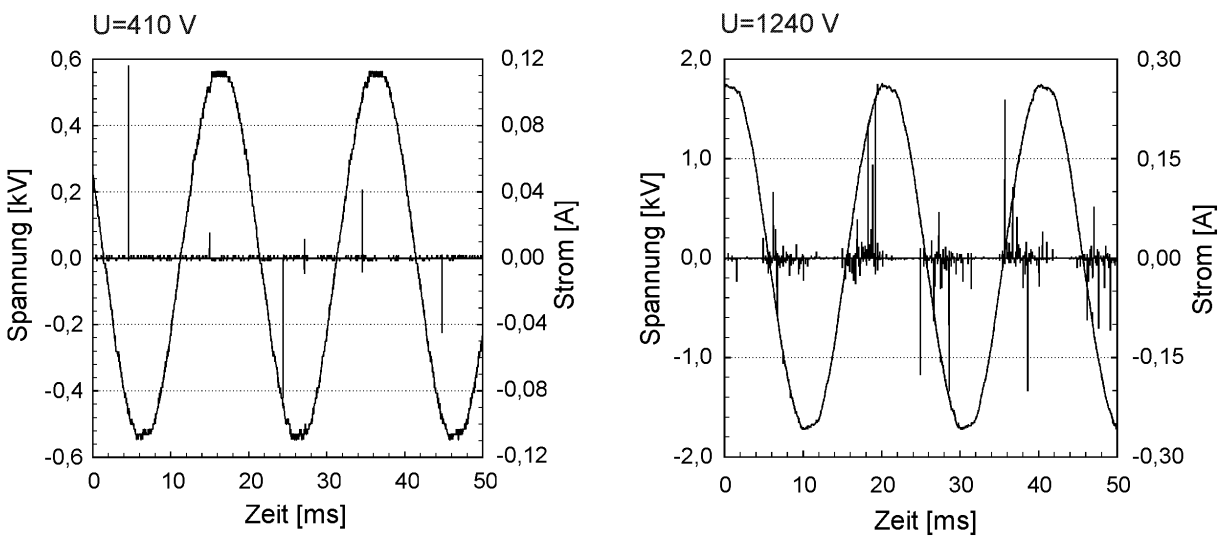


Abbildung V.5: Abhängigkeit der TE-Anzahl von der Elektrodenspannung
Schlagweite: 100µm; Anordnung: Pb₃ZrTiO₈-Spitze/BaTiO₃-Platte

über einen Zeitintervall von 20 ms, was exakt einer Periode der von außen dem System aufgeprägten 50 Hz Wechselfeldspannung entspricht. Jeder der dargestellten Grafen beinhaltet 200000 Meßpunkte, die mit einem Abtastintervall von 100 ns aufgenommen wurden.

Anhand der gewonnenen Untersuchungsergebnisse lassen sich zusammenfassend folgende Schlußfolgerungen ableiten

- Die in einer Teilentladung transferrierte Ladung wächst mit steigender Schlagweite.
- Die dielektrischen Eigenschaften des Barrierenmaterials beeinflussen die Höhe der übertragenen Ladung. Größere spezifische Barrierenkapazitäten¹ führen zu höheren TE-Strömen und Transferladungen.
- Eine Erhöhung der Elektrodenspannung führt zur Vergrößerung der Anzahl der je Periode auftretenden Teilentladungen. Der Betrag der transferrierten TE-Ladungen bleibt dabei nahezu konstant.
- Die elektrische Energie wird bei großen Schlagweiten durch wenige energiereiche Teilentladungen, bei sehr kleinen Schlagweiten durch eine Vielzahl von Teilentladungen geringer Intensität, also homogener, in die Gasphase eingebracht.
- Mit der Konfiguration $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Spitze/Glasplatte bei 1 mm-Schlagweite werden im Mikropalt vergleichbare Entladungsbedingungen erreicht wie im Barrierenreaktor BR II. Die Konfiguration $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Spitze/ BaTiO_3 -Platte bei 25 μm Schlagweite entspricht etwa den Gegebenheiten im ferroelektrischen Schüttungsreaktor. Vergleicht man die an diesen Anordnungen erhaltenen Ergebnisse, so lassen sich für die mittlere transferrierte TE-Ladung im Barrierenreaktor BR II 1,5 nC und im Schüttungsreaktor 0,14 nC abschätzen.

¹Quotient aus Barrierenkapazität und Barrierenoberfläche

V.2 Spektrometrische Untersuchung von Gasentladungen

Aufgrund von Elektronenstößen sowie Wechselwirkungen mit Photonen oder anderen energiereichen Spezies erfahren Gasmoleküle in elektrischen Entladungen eine energetische Anregung. Die Art der Anregung hängt in erster Linie von der Energie der Stoßpartner ab. Sofern es sich um keinen metastabilen Zustand handelt, kommt es innerhalb kurzer Zeit zur Rekombination unter Aussendung von Dipolstrahlung, die in Form von für das verwendete Gas und der Anregungsenergie charakteristischen Emissionlinien/-banden auftritt. So kann in der Regel in einem Plasma einer bestimmten Elektronenenergieverteilung eine definierte Intensitätsverteilung der vom Gas ausgesandten Strahlungsbanden zugeordnet werden. Der Zusammenhang kann umgekehrt dazu verwendet werden, anhand von aufgenommenen Emissionsspektren Rückschlüsse auf die mittlere Elektronenenergie in einer Entladung zu ziehen.

Unter der mittleren Elektronenenergie wird im allgemeinen der aus der Elektronenenergieverteilungsdichte nach Gl.(V.2) berechnete integrale Mittelwert

$$\bar{W}_{El} = \int_0^{\infty} W \cdot f_{El}(W) \cdot dW \quad (\text{V.2})$$

verstanden, der in einer Gasentladung in erster Linie von Druck, Temperatur, Gasart und elektrischer Feldstärke abhängig ist. Die Betrachtungen in Abschnitt II.3.2 verdeutlichen, daß es während einer Teilentladung zur Ausbildung starker Raumladungsfeldgradienten im Entladungsspalt kommt, infolge dessen die Elektronenenergieverteilungsfunktion einer örtlichen wie zeitlichen Veränderung unterliegt. Mit Hilfe spektroskopischer Messungen kann aufgrund der erforderlichen Belichtungszeiten von $>100 \mu\text{s}$ nur ein zeitliches Mittel der zeitlich und örtlich variierenden mittleren Elektronenenergie (nachfolgend als ME abgekürzt) bestimmt werden.

Das Ziel der spektroskopischen Untersuchungen bestand in der Charakterisierung der ME in den verwendeten Entladungsanordnungen. Ausgangspunkt für die nachfolgend beschriebenen Experimente bildeten zwei, aus der Literatur entnommene Ansätze zur Berechnung der ME aus den Emissionsspektren von He- und N₂-Gasentladungen.

V.2.1 Ansatz zur Elektronenenergieberechnung nach FÖRSTER

Ein Ansatz zur Berechnung der ME aus Emissionsspektren von He-Gasentladungen wird von FÖRSTER in [110] beschrieben. Die Quelle beinhaltet eine Methode, mit deren Hilfe sich aus den Verhältnissen der Intensitäten ausgewählter Emissionslinien nach Gl.(V.3)

die mittlere Energie der Elektronen im Plasma berechnen läßt.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{\int_{W_{a1}}^{\infty} \sigma_1(W) \cdot \sqrt{W} \cdot \exp\left(-\frac{W}{\bar{W}_{El}}\right) dW}{\int_{W_{a2}}^{\infty} \sigma_2(W) \cdot \sqrt{W} \cdot \exp\left(-\frac{W}{\bar{W}_{El}}\right) dW} \quad (\text{V.3})$$

Hierin bezeichnen $\sigma_1; \sigma_2$ die Anregungsfunktionen, $W_{a1}; W_{a2}$ die Anregungsenergien und $\nu_1; \nu_2$ die Frequenzen des betrachteten Linienpaares. Nach FABRIKANT [111] können die Integrale der Anregungsfunktionen näherungsweise durch die Approximation nach Gl.(V.4)

$$Q(W) = Q(W_m) \cdot \frac{W - W_a}{W_m - W} \cdot \exp\left(1 - \frac{W - W_a}{W_m - W}\right) \quad (\text{V.4})$$

ersetzt werden, wobei $Q(W_m)$ der Wert im Maximum der Anregungsfunktion, W_a das Anregungspotential und W_m die Elektronenenergie im Maximum der Anregungsfunktion ist. Nach BOTSCHOWKA und SCHREIDER [112] gibt diese Näherung sowohl die Verläufe für Singulett- wie auch für Tripletlinien in der Nähe des Maximums der Anregungsfunktionen richtig wieder. Wird Gl.(V.4) in Gl.(V.3) eingesetzt, erhält man Gl.(V.5),

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 \cdot Q(W_{m1})}{\lambda_1 \cdot Q(W_{m2})} \cdot f(\bar{W}_{El}) \quad (\text{V.5})$$

mit

$$f(\bar{W}_{El}) = \frac{(W_{m2} - W_{a2}) \cdot \left(1 + \frac{\bar{W}_{El}}{W_{m2} - W_{a2}}\right)^3 \cdot \left(2 + \frac{W_{a1}}{\bar{W}_{El}} + \frac{W_{a1}}{W_{m1} - W_{a1}}\right)}{(W_{m1} - W_{a1}) \cdot \left(1 + \frac{\bar{W}_{El}}{W_{m1} - W_{a1}}\right)^3 \cdot \left(2 + \frac{W_{a2}}{\bar{W}_{El}} + \frac{W_{a2}}{W_{m2} - W_{a2}}\right)} \cdot \exp\left(\frac{W_{a2}}{\bar{W}_{El}} - \frac{W_{a1}}{\bar{W}_{El}}\right)$$

aus der sich mittels Iteration die ME in [eV] bestimmen läßt. Nach [110] ist die Anwendbarkeit der Methode nach Gl.(V.3) bei einem Druck kleiner 8 Torr gegeben. Oberhalb dieser Schranke können nach FOWLER [113] die Messung verfälschende Einflüsse wie Strahlungsreabsorption, Stöße zweiter Art, Stufenprozesse, Kaskadenübergänge und Rekombination nicht mehr vernachlässigt werden.

V.2.2 Untersuchung von He-Gasentladungen

Eine Gasentladung in Helium weist im Vergleich zu Luft bzw. Stickstoff Unterschiede auf. Während die Elektronen in Plasmen mit molekularen Gasen bereits auf niedrigem Niveau Energie übertragen können, die zur Auslösung von Schwingungs- und Rotationszuständen führt, liegt die erste Anregungsstufe von Helium bei 19,82 eV ($1s1s \rightarrow 1s2^3s$). Unterhalb dieser Energieschranke erfolgen ausschließlich elastische Stöße zwischen den Elektronen und He-Atomen. Folglich behalten die Elektronen einen Großteil ihre Energie

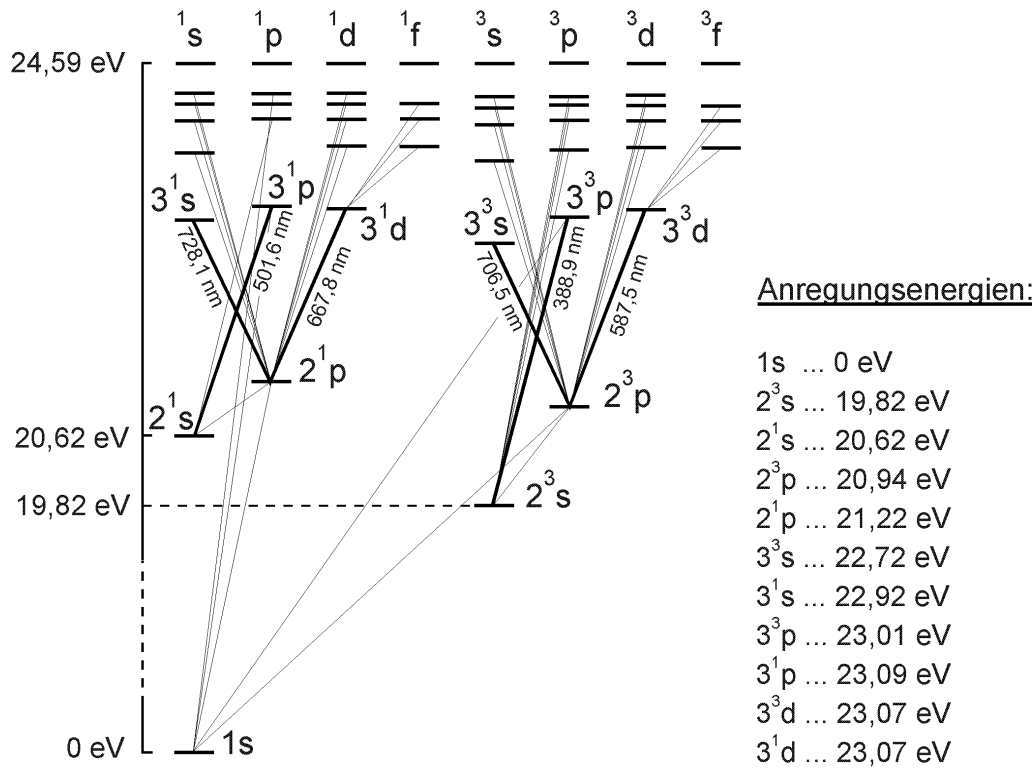


Abbildung V.6: Termschema für Helium

und werden durch das Feld weiter beschleunigt, bis sie ein zur He-Anregung ausreichendes Energieniveau erreicht haben. Im Vergleich zu molekularen Gasen werden auf diese Weise bei gleichem Betrag der elektrischen Feldstärke höhere mittlere Elektronenenergien im Plasma erreicht. Abbildung V.6 zeigt das Termschema von Helium, das sich aus einem Singulett- und einem Triplettssystem zusammensetzt. Nach [114] sind diese Systeme voneinander unabhängig und kombinieren auch bei höheren Gasdrücken kaum miteinander. Die Terme in Abbildung V.6 unterscheiden sich durch den fehlende Grundterm 1s1s im Triplettssystem. Zwischen der ersten Triplett-Anregungsstufe 1s2³s und dem Grundzustand existiert zudem kein Strahlungsübergang, womit es sich in diesem Fall um einen metastabilen, langlebigen Anregungszustand handelt. Die Langlebigkeit des 1s2³s-Zustandes bewirkt eine Aufkonzentration metastabiler Spezies im Plasma. Das führt dazu, daß im Vergleich zum Singulettssystem, in dem für das Erreichen einer Anregungsstufe eine Mindestenergie von 20,62 eV erforderlich ist, die gleichen Zustände im Triplettssystem über die metastabile Zwischenstufe 1s2³s bei 19,82 eV erreicht werden können. Auf diese Weise ist es im Gegensatz zum Singulettssystem im Triplettssystem auch mit Elektronen geringerer Energie möglich, durch Stufenanregungsprozesse (z. B. 1s2³s→1s2³p oder 1s2³s→1s2³d) hochangeregte Spezies zu erzeugen. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Singulett- und

Triplettspezies gleicher Anregungsstufe ist demnach ein Indikator für die mittlere kinetische Energie der stoßende Elektronen. Nach [114] und [115] besteht für eine angeregte Spezies A zwischen der Intensität einer zugehörigen Strahlungslinie und der Besetzungsdichte der Spezies über die Beziehung

$$I = N_n \cdot A_{n-m} \cdot h\nu \quad (\text{V.6})$$

N_n ... Besetzungsdichte; A_{n-m} ... Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand n zu m

eine lineare Korrelation. Eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses zweier Spezies wird somit durch eine Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen zugehörigen Emissionslinien widerspiegelt. Auf diese Weise ist es umgekehrt möglich, anhand von Intensitätsverhältnissen zwischen Singulett- und Tripletlinien Rückschlüsse auf das Konzentrationsverhältnis zwischen beiden Spezies zu ziehen, das wiederum ein Maß für die mittlere Elektronenenergie im Plasma darstellt. So deutet eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses hin zur Singulett-Linie auf höhere Elektronenenergien im Plasma hin. Abbildung V.7 zeigt die von einem Normaldruck He-Plasma ausgesandten Emissionsbanden für unterschiedliche Schlagweiten der Entladung. Die Verläufe, die an der Versuchsanlage in Abbildung III.3 aufgenommen wurden, lassen erkennen, daß die Anzahl und Intensitäten der beobachteten Singulett-Linien sowie die Linien hoher Anregungsstufen mit sinkender Schlagweite zunehmen. Die Emissionsbanden unterhalb 380 nm wurden durch geringe Stickstoffverunreinigungen (ppm-Bereich) verursacht. Während die Singulett-Übergänge bei 50 μm Schlagweite deutlich ausgeprägt sind, verschwinden sie oberhalb von 1500 μm . Ähnliche Tendenzen werden zwischen den Spektren des Barrieren- und Schüttungsreaktors in Abbildung V.8 beobachtet. Wie im 50 μm -Spalt können im Schüttungsreaktor gut sichtbare Singulett-Übergänge beobachtet werden, die im Gegensatz dazu im Barrierenreaktor nicht auftreten.

Werden die im Mikrospekt (Abbildung III.3) aufgenommenen Intensitätsverhältnisse zwischen den Singulett- und Tripletlinien der Übergänge $3p \rightarrow 2s$, $3d \rightarrow 2p$ und $3s \rightarrow 2p$ über der Schlagweite aufgetragen, ergeben sich die Verläufe in Abbildung V.9. Sie zeigen, daß sich alle betrachteten Intensitätsverhältnisse bei abnehmender Schlagweite in Richtung Singulettanregung verschieben, was auf eine zunehmende ME hindeutet. Eine Berechnung der mittleren Elektronenenergie anhand der in Abschnitt V.2.1 beschriebenen Methode nach FÖRSTER führte unter Verwendung der experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse zu keinen auswertbaren Ergebnissen. Die Ursache dafür ist vermutlich in Schwerteilchenprozessen zu suchen, die unter Normaldruck ablaufen, jedoch im Ansatz

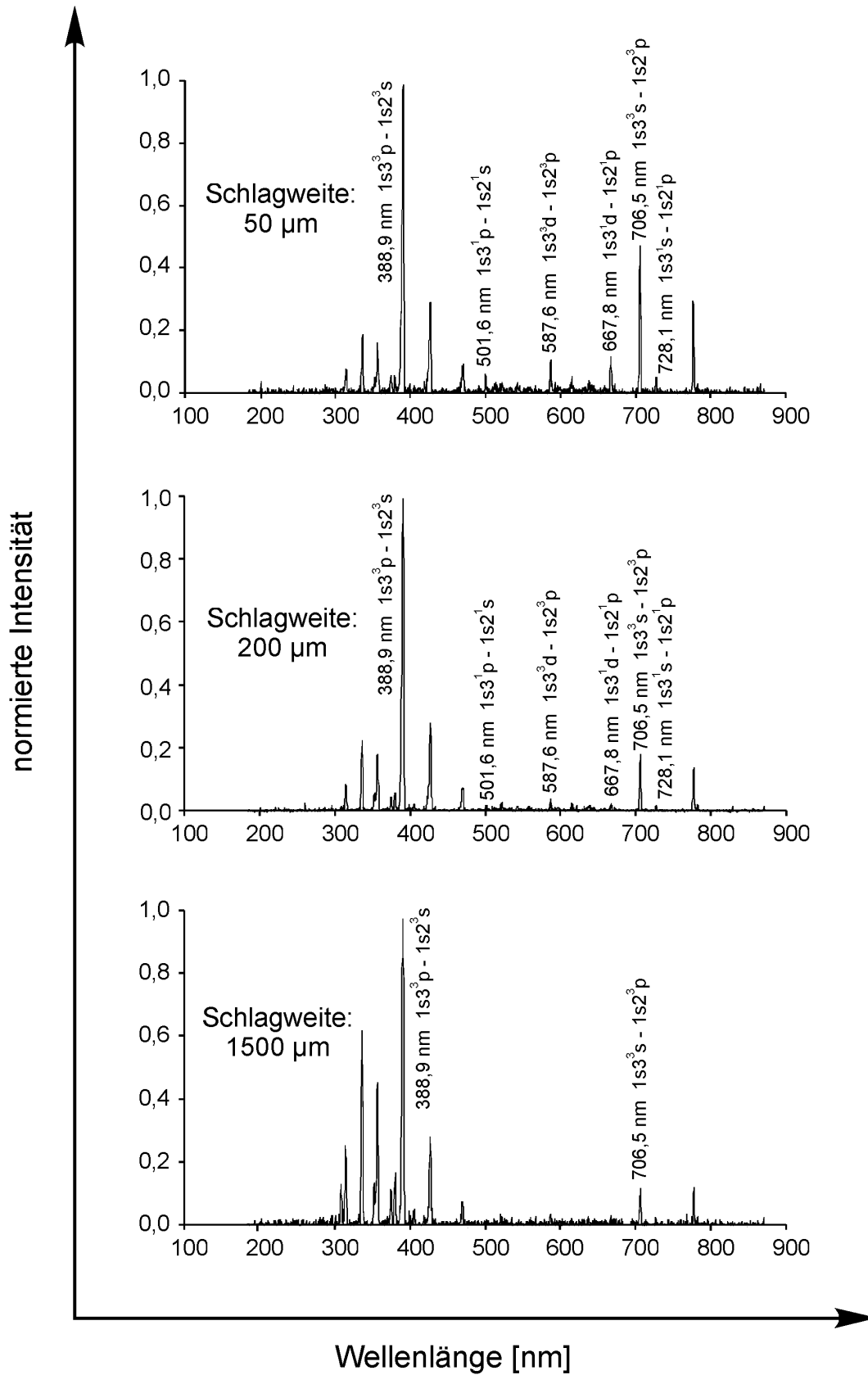


Abbildung V.7: Heliumspektren in Abhängigkeit von der Schlagweiten

Anordnung: Mikrospalt, Pb_3ZrTiO_8 -Spitze/ $BaTiO_3$ -Platte; $p=101,3$ kPa; $T=298$ K

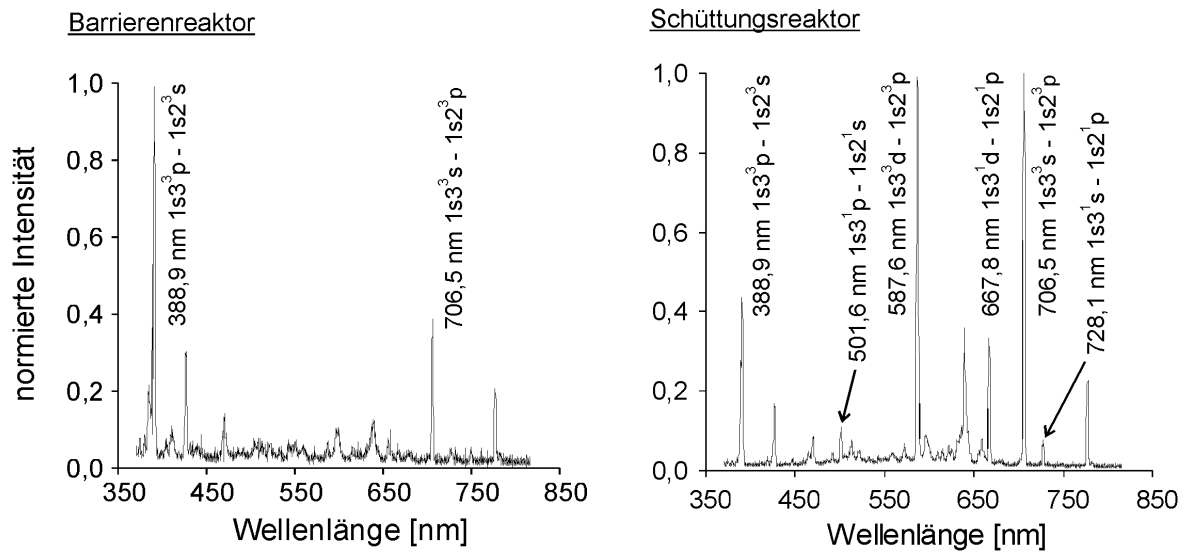


Abbildung V.8: Heliumspektren im Barrieren- und Schüttungsreaktor

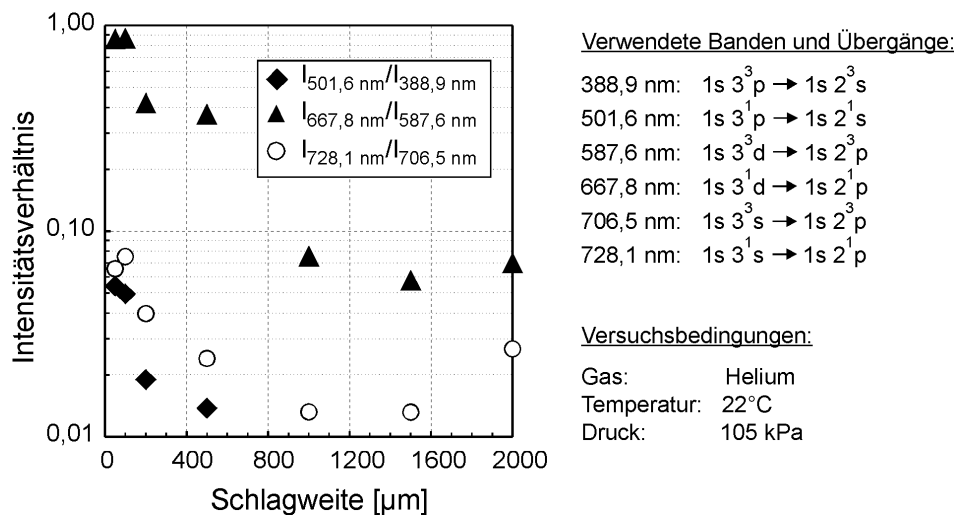
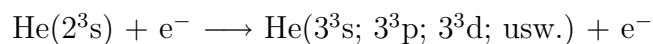


Abbildung V.9: Intensitätsverhältnisse zwischen ausgewählten Heliumbanden als Funktionen der Schlagweite

nach FÖRSTER nicht berücksichtigt werden. Hinzu kommt, daß höhere angeregte Triplett-Zustände verstärkt über den Prozeß



erreicht werden. Das verstärkte Auftreten der metastabilen Zwischenstufe 2^3s hat daher zur Folge, daß die Spektrallinienintensität eines höher als 2^3s angeregten Triplettzustandes neben der ME auch von der Elektronendichte abhängt, was bei der Berechnung der ME nach FÖRSTER zu zusätzlichen Fehlern führt.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an He-Entladungen lassen damit keine quantitativen Aussagen über die ME zu. Die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse deutet aber auf eine im Vergleich zum Barrierenreaktor höhere ME im Schüttungsreaktor und auf den Anstieg der ME mit sinkender Schlagweite hin.

V.2.3 Ansatz zur Elektronenenergieberechnung nach ROSS

In [116] wird eine Methode zur Berechnung der ME anhand des Spektrums eines Normaldruck-Stickstoffplasmas vorgestellt. Das Prinzip dieses Ansatzes beruht auf der Auswertung des Intensitätsverhältnisses zwischen der 0-0-Bande des 1.negativen Systems $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ (Wellenlänge $\lambda=391,44$ nm) und der 0-2-Bande des 2.positiven Systems $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ (Wellenlänge $\lambda=380,49$ nm). Beide Banden sind, wie Abbildung V.10 zeigt, durch stark unterschiedliche Wirkungsquerschnitte der Elektronenstoßanregung gekennzeichnet. Für die Bandenintensitäten sowie die Besetzungsdichten werden in [116] folgenden Beziehungen nach Gl.(V.7) und Gl.(V.8) angegeben.^{1,2}

$$I_{B-X,0-0} = N_{N_2^+(B,0)} \cdot A_{B-X,0-0} \cdot h \cdot \nu_{B-X,0-0} \tag{V.7}$$

$$I_{C-B,0-2} = N_{N_2(C,0)} \cdot A_{C-B,0-2} \cdot h \cdot \nu_{C-B,0-2} \tag{V.8}$$

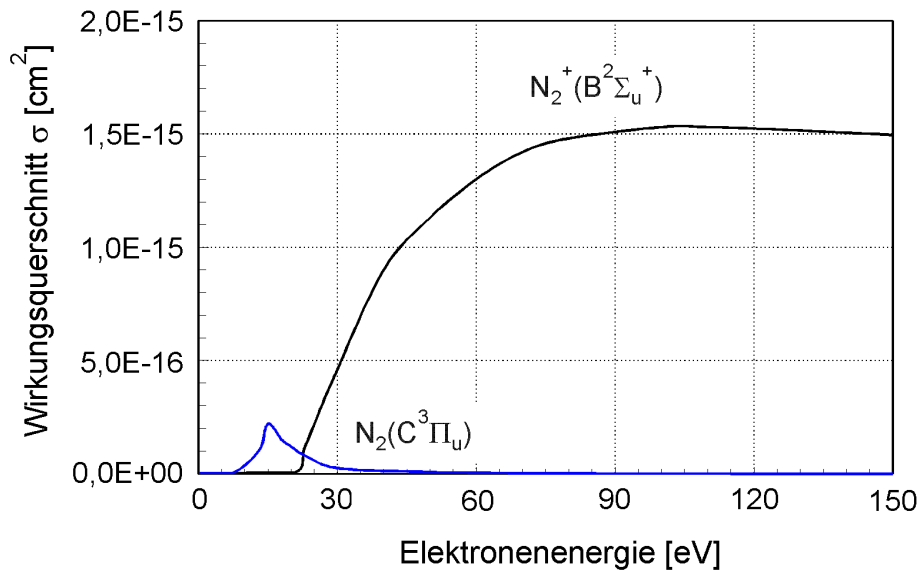


Abbildung V.10: Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßanregung der Stickstoffspezies $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ und $N_2(C^3\Pi_u)$ nach [117]

¹ $I_{B-X,0-0}$... Intensität der 0-0-Bande des Systems $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$

² $I_{C-B,0-2}$... Intensität der 0-2-Bande des Systems $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$

Hierin bezeichnen I die Bandenintensitäten, A die Übergangswahrscheinlichkeiten, ν die Übergangsfrequenzen der Strahlung, k die Ratenkonstanten, n_{El} die Elektronendichte und N die Besetzungsdichten. Für die zeitliche Veränderung der Besetzungsdichten der Spezies $N_2(C^3\Pi_u)$ und $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ergeben sich die Bilanzen nach Gl.(V.9) und Gl.(V.10).

$$\frac{dN_{N_2(C,0)}}{dt} = n_{El} \cdot k_{X-C} \cdot N_{N_2(X)} - N_{N_2(C,0)} \cdot \left(A_{C-B,0-2} + \sum_i k_C^i \cdot N_i + \sum_j A_C^j \right) \quad (V.9)$$

$$\frac{dN_{N_2^+(B,0)}}{dt} = n_{El} \cdot k_{X-B} \cdot N_{N_2(X)} - N_{N_2^+(B,0)} \cdot \left(A_{B-X,0-0} + \sum_k k_B^k \cdot N_k + \sum_m A_B^m \right) \quad (V.10)$$

Unter der Voraussetzung, daß die darin eingehenden Prozesse einen stationären Zustand erreichen, ergeben sich aus $\frac{dN_{N_2(C,0)}}{dt} = 0$ und $\frac{dN_{N_2^+(B,0)}}{dt} = 0$ die Gleichungen (V.11) und (V.12),

$$N_{N_2(C,0)} = \frac{n_{El} \cdot k_{X-C} \cdot N_{N_2(X)}}{A_{C-B,0-2} + \sum_i k_C^i \cdot N_i + \sum_j A_C^j} \quad (V.11)$$

$$N_{N_2^+(B,0)} = \frac{n_{El} \cdot k_{X-B} \cdot N_{N_2(X)}}{A_{B-X,0-0} + \sum_k k_B^k \cdot N_k + \sum_m A_B^m} \quad (V.12)$$

aus denen anschließend Gl.(V.13) hergeleitet werden kann.

$$\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}} = \frac{k_{X-B}}{k_{X-C}} \cdot \frac{\eta_{B-X,0-0}}{\eta_{C-B,0-2}} \cdot \frac{\lambda_{C-B,0-2}}{\lambda_{B-X,0-0}} \quad (V.13)$$

Das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten

$$\frac{\eta_{B-X,0-0}}{\eta_{C-B,0-2}} = \left(\frac{1 + \frac{\sum_i k_C^i \cdot N_i + \sum_j A_C^j}{A_{C-B,0-2}}}{1 + \frac{\sum_k k_B^k \cdot N_k + \sum_m A_B^m}{A_{B-X,0-0}}} \right) \quad (V.14)$$

beträgt nach [118] für Luft bei 1 bar

$$\frac{\eta_{B-X,0-0}^{1bar}}{\eta_{C-B,0-2}^{1bar}} = \frac{9,6 \cdot 10^{-4}}{1,3 \cdot 10^{-2}} = 7,38 \cdot 10^{-2}. \quad (V.15)$$

Gleichung (V.13) läßt sich mit dieser Angabe in eine Form überführen, die unabhängig von der Elektronendichte im Plasma ist. Aus den Fluoreszenzausbeuten und den experimentell bestimmten Intensitäten, die sich aus den Flächenbeträgen der Banden ergeben, kann damit anhand des Verhältnisses der Ratenkonstanten $\frac{k_{X-B}}{k_{X-C}} = f(\overline{W}_{El})$ die ME im Plasma berechnet werden.

V.2.4 Untersuchung von N₂-Gasentladungen

Ausgehend von den im Abschnitt V.2.3 beschriebenen Ansatz zur Elektronenenergieberechnung wurden spektroskopische Untersuchungen im N₂-Normaldruckplasma des Mikrospaltes nach Abbildung III.3 sowie des Barrierenreaktors BR II und des Schüttungsreaktors SR III durchgeführt. Mit Hilfe eines Spektrometers vom Typ *SI-OMA* der Firma SPECTROSCOPY INSTRUMENTS mit 0,5 nm Gittermonochromator, MCP-Bildverstärker und CCD-Kamera erfolgten Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 375-395 nm. Die Spektren wurden mit Belichtungszeiten zwischen 100-500 μ s bei 100-500 Akkumulationen aufgenommen. Abbildung V.11 zeigt die auf diese Weise bei 30 μ m und 200 μ m Schlagweite im Mikrospalt erhaltene N₂-Banden. In allen durchgeführten Messungen lag die Intensität der 0-0-Bande bei 391,44 nm deutlich unter der der 0-2-Bande bei 380,49 nm. Wie bereits in den Experimenten mit Helium beobachtet, führte die Variation der Mikrospalbreite im Stickstoffplasma zur Veränderung des Verhältnisses zwischen den Strahlungsintensitäten der untersuchten Banden. So bewirkte die Erhöhung der Schlagweite von 30 μ m auf 200 μ m eine Halbierung des Intensitätsverhältnisses zwischen der 0-0-Bande bei 391,44 nm des Systems N₂⁺(B² Σ_u^+ →X² Σ_g^+) (*I*_{B-X,0-0}) und der 0-2-Bande des Systems N₂(C³ Π_u →B³ Π_g) bei 380,49 nm (*I*_{C-B,0-2}). Ein deutlicher Unterschied wurde auch zwischen den Spektren des Barrieren- und Schüttungsreaktors in Abbildung V.12 beobachtet. Während sich im Schüttungsreaktor eine deutliche Bande bei 391,44 nm zeigte, war diese im Barrierenreaktor kaum meßbar.

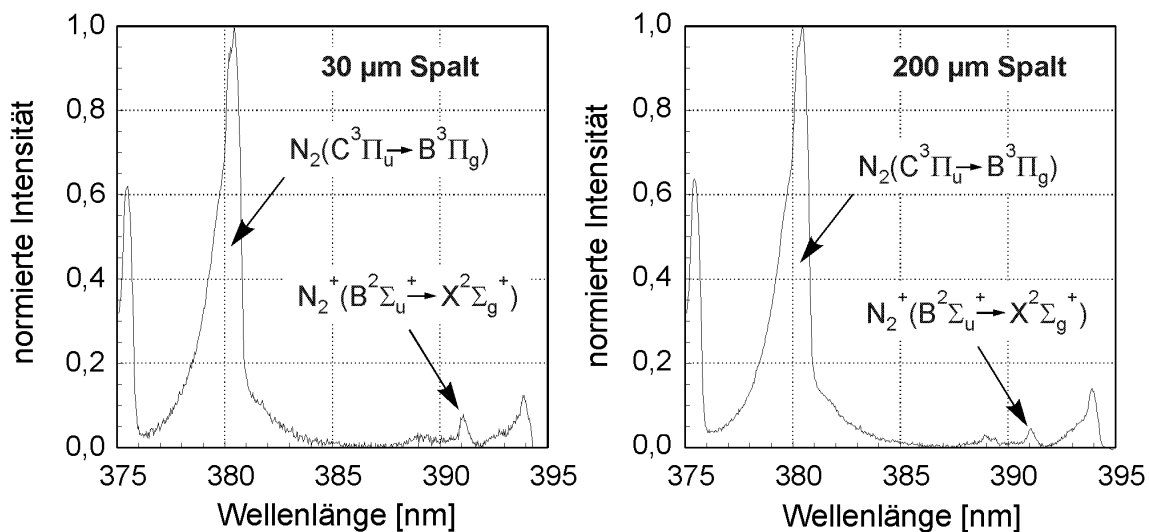


Abbildung V.11: Normierte Intensitäten der 0-0-Bande des Systems N₂⁺(B² Σ_u^+ →X² Σ_g^+) und der 0-2-Bande des Systems N₂(C³ Π_u →B³ Π_g) im Mikrospalt in Abhängigkeit von der Schlagweite

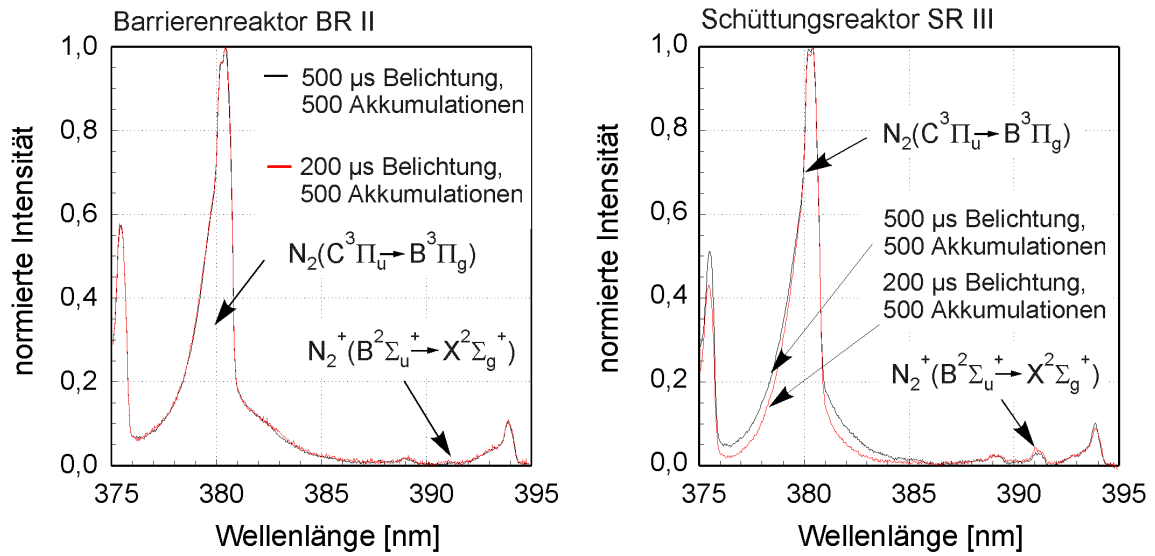


Abbildung V.12: Normierte Intensitäten der 0-0-Bande des Systems $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ und der 0-2-Bande des Systems $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Nach [116] ergeben sich die Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}}$ aus den Verhältnissen der mittels Integration bestimmten Flächen der Bandenpeaks bei 380,49 nm und 391,44 nm. Abbildung V.13 zeigt ihren Verlauf für den Mikrosplatt in Abhängigkeit von der Schlagweite. Die höchsten $\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}}$ -Werte wurden bei 30 μm erreicht. Bei etwa 200 μm durchlaufen die Meßergebnisse ein Minimum und steigen bei zunehmender Schlagweite wieder an. Ein derartiges Minimum, welches auf den zunehmenden Einfluß von Raumladungsfeldern auf die Höhe der ME bei steigender Entladungsspaltbreite hindeutet, wurde auch in Versuchen mit Helium beobachtet (siehe V.9).

Vergleichend zu den Ergebnissen im Mikrosplatt zeigt Abbildung V.13 die im Barrieren- und Schüttungsreaktor ermittelten $\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}}$ -Verhältnisse, die sich als Mittelwert von 2 Messungen ergaben. Während das $\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}}$ -Verhältnis im Schüttungsreaktor annähernd dem im Mikrosplatt bei einer Schlagweite von 100 μm entspricht, ist der im Barrierenreaktor bestimmte Betrag um etwa den Faktor 4 geringer.

Die Stickstoffspektren bestätigen damit die qualitativen Ergebnisse der Untersuchungen an He-Gasentladungen und lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Die ME steigt mit sinkender Schlagweite. Im ferroelektrischen Schüttungsreaktor belegen die Meßergebnisse eine höhere ME als im Barrierenreaktor. Nach dem Ansatz in [116] kann die Berechnung des Betrages der ME aus den Verhältnissen der Ratenkonstanten $\frac{k_{X-B}}{k_{X-C}}$ erfolgen, die sich aus den Intensitätsverhältnissen $\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}}$ ergeben.

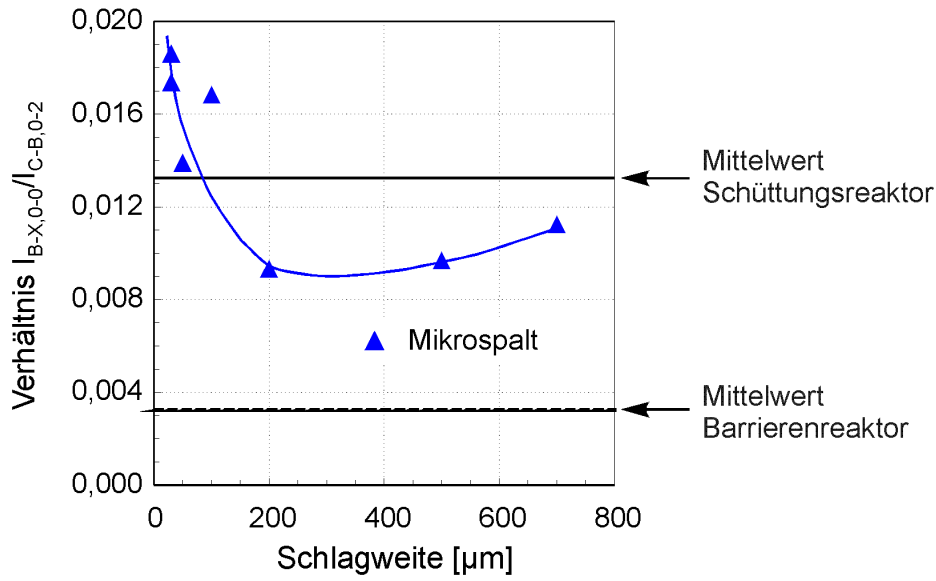


Abbildung V.13: Intensitätsverhältnisse zwischen der 0-0 Bande des Systems $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ (391,44 nm) und der 0-2 Bande des Systems $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ (380,49 nm) im Mikrospalt, im Barrierenreaktor BR II und im Schüttungsreaktor SR III

Entsprechend Gl.(II.5)

$$k = \int_0^{\infty} v \cdot \sigma(v) \cdot f_{El}(v) dv$$

geht in beide Ratenkonstanten die EVF ein. Für ein definiertes Verhältnis der Bandenintensitäten bzw. der Ratenkonstanten existiert genau eine EVF, die die Bedingung nach Gl.(V.13) erfüllt. Die Berechnung von Elektronenenergieverteilungsfunktionen erfordert die numerische Lösung der Boltzmann-Gleichung auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

VI Modellierungen zur Elektronenenergie

Anhand der Spektrenbewertung in Abschnitt V.2 wurde gezeigt, daß sich die Elektronentemperatur im Plasma bei abnehmender Entladungsspaltweite vergrößert. Die Ergebnisse ließen jedoch keine Aussagen zum Betrag der mittleren Elektronenenergie bzw. zur Energieverteilung im „Elektronengas“ zu.

Die Elektronenenergieverteilung, die sich infolge der Energiezufuhr durch das elektrische Feld und der Energieabgabe in Stößen mit Schwerteilchen ausbildet, wird durch die Boltzmann-Gleichung in Gl.(II.2) beschrieben. Mittlerweile existieren für deren Lösung leistungsstarke Algorithmen (sogenannte Boltzmann-Solver), mit deren Hilfe aus gegebenen Entladungsbedingungen die Elektronenenergieverteilungsfunktionen mit hoher Genauigkeit modelliert werden können.

Der folgenden Abschnitt stellt eine Methode vor, die es ermöglicht, anhand von experimentell gewonnenen Spektren und unter Verwendung des Boltzmann-Solvers BOLSIG, die EVF sowie die mittlere Elektronenenergie im Plasma zu berechnen.

VI.1 Numerische Behandlung der Boltzmann-Gleichung

Das Programm BOLSIG [120] basiert auf einen von PITCHFORD ET AL. in [121] erarbeiteten Lösungsalgorithmus. Diesem liegt ein Ansatz zugrunde, in dem die EVF nach Legendre-Polynomen entwickelt wird. Der entscheidende Vorteil des Lösungsverfahrens besteht darin, daß mit geringem numerischen Aufwand eine hohe Genauigkeit der Berechnungsergebnisse erzielt wird.

PITCHFORD ET AL. gehen in [121] von räumlich homogenen und stationären Bedingungen aus, so daß $F_{El} = F_{El}(\vec{v})$ gilt. Die Boltzmann-Gleichung nach Gl.(II.2) stellt sich für diesen speziellen Fall in der Form

$$\frac{e}{m} \cdot E \cdot \nabla_{\vec{v}} F_{El}(\vec{v}) = \sum_s \mathfrak{S}_s(\vec{v}) \quad (\text{VI.1})$$

dar. Der Stoßterm $\mathfrak{S}(\vec{v})$ beschreibt die Umverteilung der Elektronenenergie infolge von elastischen und unelastischen Stößen.

$$\mathfrak{S}(\vec{v}, F_{El}) = \mathfrak{S}_s^{el}(\vec{v}, F_{El}) + \mathfrak{S}_{s,k}^{ex}(\vec{v}, F_{El}) \quad (\text{VI.2})$$

PITCHFORD verweist bei der Herleitung der Stoßtermgleichung auf Quellen von HOLSTEIN [122], ALLIS [123] und HUXLEY [124]. In diesen Arbeiten werden ausschließlich teilchenerhaltende Stöße berücksichtigt. Ionisationsprozesse werden als anregende Stöße

in das Modell eingebunden. Diese Vorgehensweise kann gewählt werden, da im Modell von einem homogenen elektrischen Feld ausgegangen wird und *Coulomb-Stöße* zwischen den Elektronen unberücksichtigt bleiben. Nach LISTER [125] können Wechselwirkungen zwischen Elektronen bei Ionisationsgraden unter 10^{-6} bis 10^{-5} vernachlässigt werden.

Die Definition des Stoßtermes ergibt sich aus der Betrachtung, daß Stößen, bei denen Elektronen aus dem betrachteten Element des Geschwindigkeitsraumes $d\vec{v}$ herausstreuen, Stöße gegenüberstehen, bei denen Elektronen aus einem benachbarten Element $d\vec{v}'$ nach $d\vec{v}$ einstreuen. Der Stoßterm läßt sich daher entsprechend Gl.(VI.3) als Differenz aus Ein- und Ausstreutermen darstellen,

$$\mathfrak{S}(\vec{v}, F_{El}) = \mathcal{E}_s^{el}(\vec{v}, F_{El}) - \mathcal{A}_s^{el}(\vec{v}, F_{El}) + \mathcal{E}_s^{ex}(\vec{v}, F_{El}) - \mathcal{A}_s^{ex}(\vec{v}, F_{El}) \quad (\text{VI.3})$$

wobei $\mathcal{E}_s^{el/ex}$ und $\mathcal{A}_s^{el/ex}$ die Ein- bzw. Ausstreuterm für elastische (el) bzw. anregende (ex) Stöße mit der Teilchensorte s bezeichnen. SIGENEGGER gibt in [128] unter Verwendung des Richtungsvektors $\frac{\vec{v}'}{v'}$ die einzelnen Ein- und Ausstreuterm wie folgt an.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_s^{el}(\vec{v}, F_{El}) = & n_s \cdot v \int F_{El}(v, \frac{\vec{v}'}{v'}) \cdot \sigma_s^{el}(v, \phi) d(\frac{\vec{v}'}{v'}) \\ & + n_s \cdot \frac{m_{El}}{m_s} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left[\int F_{El}(v, \frac{\vec{v}'}{v'}) \cdot v^4 (1 - \cos \phi) \cdot \sigma_s^{el}(v, \phi) d(\frac{\vec{v}'}{v'}) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.4})$$

$$\mathcal{A}_s^{el}(\vec{v}, F_{El}) = n_s \cdot v \cdot F_{El}(\vec{v}) \cdot \int \sigma_s^{el}(v, \phi) d\theta \quad (\text{VI.5})$$

$$\mathcal{E}_{s,k}^{ex} = n_s \cdot v \cdot \int F_{El}\left(v'_{s,k}, \frac{\vec{v}'}{v'}\right) \cdot \left(\frac{v'_{s,k}}{v}\right)^2 \cdot \sigma_{s,k}^{ex}(v'_{s,k}, \phi) d\left(\frac{\vec{v}'}{v'}\right) \quad (\text{VI.6})$$

$$\mathcal{A}_{s,k}^{ex} = n_s \cdot v \cdot F_{El}(\vec{v}) \cdot \int \sigma_{s,k}^{ex}(v, \phi) d\theta \quad (\text{VI.7})$$

Die Größe ϕ bezeichnet den Winkel in dem das Elektron infolge des Stoßes gestreut wird, $v'_{s,k}$ stellt die Geschwindigkeit des Elektrons vor dem Stoß, der zum k-ten Anregungszustand des Teilchens s führte, dar (Gl.(VI.8)).

$$v'_{s,k} = \sqrt{v^2 + \frac{2 \cdot W_{a,s,k}}{m}} \quad (\text{VI.8})$$

Zur weiteren Behandlung der Boltzmann-Gleichung wird zunächst die EVF entsprechend Gl.(VI.9) nach Legendre-Polynomen entwickelt.

$$F_{El}(\vec{v}) = \sum \hat{f}_n(v) \cdot P_n(\cos \theta) \quad (\text{VI.9})$$

mit dem Richtungskosinus

$$\cos \theta = \frac{v_z}{v}$$

und

$$P_n \left(\frac{v_z}{v} \right) = \frac{1}{2^n \cdot n!} \cdot \frac{d^n}{d \left(\frac{v_z}{v} \right)^n} \left[\left(2 \cdot \left(\frac{v_z}{v} \right)^2 - 1 \right)^n \right] \quad (\text{VI.10})$$

Werden die Gleichungen (VI.4) bis (VI.9) unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsrelation [126] nach Gl.(VI.11)

$$\int_{-1}^1 P_m \left(\frac{v_z}{v} \right) \cdot P_n \left(\frac{v_z}{v} \right) = \begin{cases} 0 & \text{falls } m \neq n \\ \frac{2}{2n+1} & \text{falls } m = n \end{cases} \quad (\text{VI.11})$$

in die Boltzmann-Gleichung (Gl.(VI.1)) eingearbeitet, so ergibt sich das System von n Differentialgleichungen in Gl.(VI.12).

$$\begin{aligned} & \frac{n+1}{2n+3} \cdot \frac{q_{El} \cdot E}{m_{El}} \cdot \frac{1}{v^{n+2}} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left[v^{n+2} \cdot \hat{f}_{n+1}(v) \right] \\ & - \frac{n}{2n-1} \cdot \frac{q_{El} \cdot E}{m_{El}} \cdot v^{n-1} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{v^{n-1}} \cdot \hat{f}_{n-1}(v) \right] \\ & = \sum_s \left\{ \frac{m_{El}}{m_s} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left[v^4 \cdot n_s \cdot \hat{f}_n(v) \cdot \left(Q_{s,n}^{el}(v) - Q_{s,1n}^{el}(v) \right) \right] \right\} \\ & - \sum_s \left\{ v \cdot n_s \cdot \hat{f}_n(v) \cdot \left(Q_{s,0}^{el}(v) - Q_{s,n}^{el}(v) \right) \right\} \\ & - \sum_{s,k} \left\{ v \cdot n_s \cdot \hat{f}_n(v) \cdot Q_{s,k,n}^{ex}(v) - \sum_k v \cdot n_s \cdot \hat{f}_n(v'_{s,k}) \cdot \left(\frac{v'_{s,k}}{v} \right)^2 \cdot Q_{s,k,n}^{ex}(v'_{s,k}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{VI.12})$$

Zur weiteren Behandlung des DGS erweist es sich als erforderlich, die Legendre-Polynomentwicklung auf eine geeignete Anzahl a von Entwicklungskoeffizienten zu beschränken. Dadurch reduziert sich das DGS in Gl.(VI.12) auf a Gleichungen aus denen die Werte $\hat{f}_n(v)$ mit $0 \leq n < a$ bestimmt werden können. (In der a-ten Gleichung werden die Glieder mit den Entwicklungstermen $\hat{f}_{n+1}(v)$ vernachlässigt.) PITCHFORD verwendet in [121] zur Berechnung der EVF die Zwei-Term-Näherung nach Gl.(VI.13)

$$F_{El}(\vec{v}) = \hat{f}_0(v) + \hat{f}_1(v) \cdot \frac{v_z}{v}, \quad (\text{VI.13})$$

die nach [127] für die Lösung der Boltzmann-Gleichung unter räumlich homogenen und stationären Bedingungen eine hinreichende Genauigkeit erreicht. In der Zwei-Term-Näherung geht das DGS in Gl.(VI.12) in das Differentialgleichungssystem in Gl.(VI.14) über.

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{3} \cdot \frac{q_{El} \cdot E}{m_{El}} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left[v^2 \cdot \hat{f}_1(v) \right] + J_0^{el}(v) + J_0^{ex}(v) &= 0 \\
-\frac{q_{El} \cdot E}{m_{El}} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \hat{f}_0(v) + J_1^{el}(v) + J_1^{ex}(v) &= 0
\end{aligned} \tag{VI.14}$$

Die zugehörigen Stoßterme ergeben sich nach [128] entsprechend Gleichung (VI.15) und (VI.16)

$$\begin{aligned}
J_0^{ex}(v) &= \sum_s \frac{m_{El}}{m_s} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left[v^4 \cdot n_s \cdot \hat{f}_0(v) \cdot 2\pi \int_{-1}^1 \sigma_s^{el}(v, \phi) \cdot (1 - \cos \phi) d(\cos \phi) \right] \\
J_0^{ex}(v) &= \sum_{s,k} \left\{ v \cdot n_s \cdot Q_{s,k}^{ex}(v) \cdot \hat{f}_0(v) - v \cdot \left(\frac{v'_{s,k}}{v} \right)^2 \cdot n_s \cdot Q_{s,k}^{ex}(v'_{s,k}) \cdot \hat{f}_0(v'_{s,k}) \right\}
\end{aligned} \tag{VI.15}$$

sowie

$$\begin{aligned}
J_1^{el} &= \sum_s v \cdot n_s \cdot \hat{f}_1(v) \cdot 2\pi \int_{-1}^1 \sigma_s^{el}(v, \phi) \cdot (1 - \cos \phi) d(\cos \phi) \\
J_1^{ex} &= \sum_{s,k} v \cdot n_s \cdot \hat{f}_1(v) \cdot Q_{s,k}^{ex}
\end{aligned} \tag{VI.16}$$

Zur numerischen Umsetzung des DGS VI.14 hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Geschwindigkeit v durch die kinetische Energie $W = \frac{m}{2}v^2$ zu ersetzen. Gleichzeitig werden die transformierten Entwicklungskoeffizienten

$$\hat{f}_n(W) = 2\pi \cdot \left(\frac{2}{m_{El}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \hat{f}_n(v) \tag{VI.17}$$

eingeführt ([37], [121], [128]). Nach Lösung der Zwei-Term-Näherung können aus Gl.(VI.18) die mittlere Elektronenenergie \overline{W}_{El} ,

$$n_{El} \cdot \overline{W}_{El} = \int_0^{\infty} \hat{f}_0(W) \cdot W^{3/2} dW \tag{VI.18}$$

aus Gl.(VI.19) die Elektronendichte

$$n_{El} = \int_0^{\infty} \hat{f}_0(W) \cdot W^{1/2} dW \tag{VI.19}$$

und aus Gl.(VI.20) die normierte Verteilungsdichte der Elektronenenergie

$$\frac{d\tilde{n}(W)}{dW} = \frac{\hat{f}_0(W) \cdot W^{1/2}}{n_{El}} \quad [eV^{-1}] \quad \text{mit} \quad \tilde{n}(W) = \frac{n_{El}(W)}{n_{El}} \tag{VI.20}$$

berechnet werden.

Der Boltzmann-Solver BOLSIG verwendet zur Berechnung der EVF die Zwei-Term-Näherung, deren numerische Lösung durch ein iteratives Verfahren erfolgt. Zur stetigen Beschreibung der Energieabhängigkeit wird die EVF nach einer kubischen B-Spline-Interpolation entwickelt, die eine dynamische Schrittweitenregulation ermöglicht. Das Energieintervall der Berechnung wird in der Skalierung \sqrt{W} in 150 Schritte unterteilt. Die Festlegung des modellierten Energieintervalls erfolgt so, daß die EVF zwischen 0 und W_{max} mindestens 8 Größenordnungen durchläuft.

VI.2 Modellgüte des Boltzmann-Solvers BOLSIG

Die Berechnung der Boltzmann-Gleichung über die Zwei-Term-Näherung der EVF hat sich für stoßbestimmte, schwachionisierte Plasmen in einer Reihe von Arbeiten als effektive und hinreichend genaue Methode erwiesen ([37], [128], [129]). In [121] erfolgte im Energieintervall von 0-14 eV die Berechnungen der Isotropkomponente der EVF \hat{f}_0 für ein Stickstoffplasma mit einer Sechs-Term-Näherung. Die Ergebnisse, deren Fehler mit unter 1 % angegeben wird, gehen aus Abbildung VI.1 hervor. Vergleichend dazu ist der mit BOLSIG modellierte Verlauf dargestellt. Bis zu einer Energie von etwa 2 eV liefern beide Berechnungen nahezu identische Ergebnisse. Bei höheren Energien treten geringe Abweichungen der mit BOLSIG berechneten Werte auf, die unter 2 % liegen.

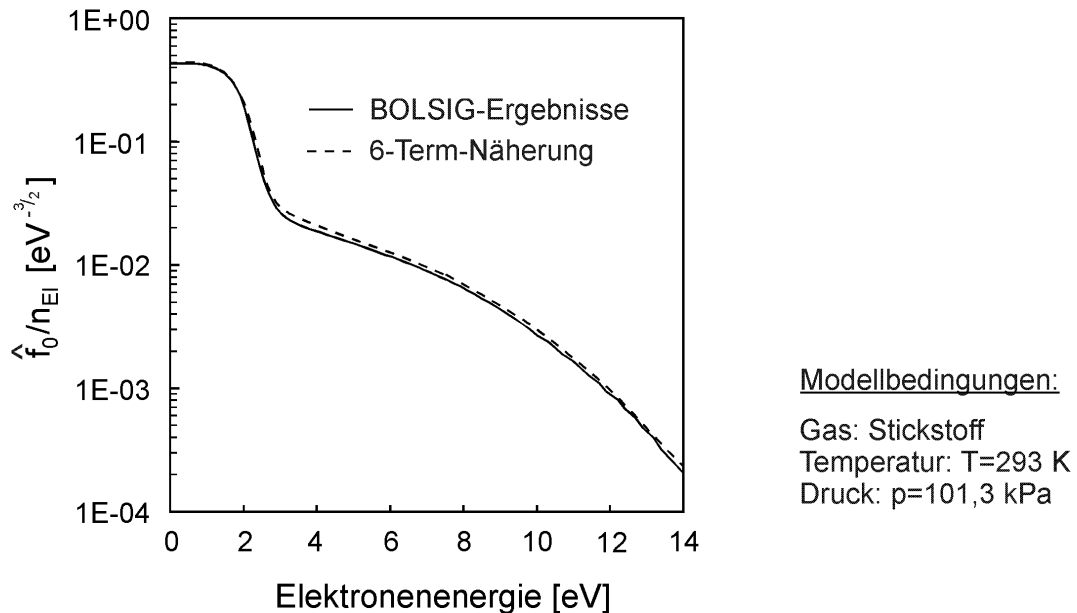


Abbildung VI.1: Mit der 2-Term- (BOLSIG) und der 6-Term-Näherung berechnete normierte Isotropkomponente der EVF \hat{f}_0/n_{EI} im N₂-Plasma

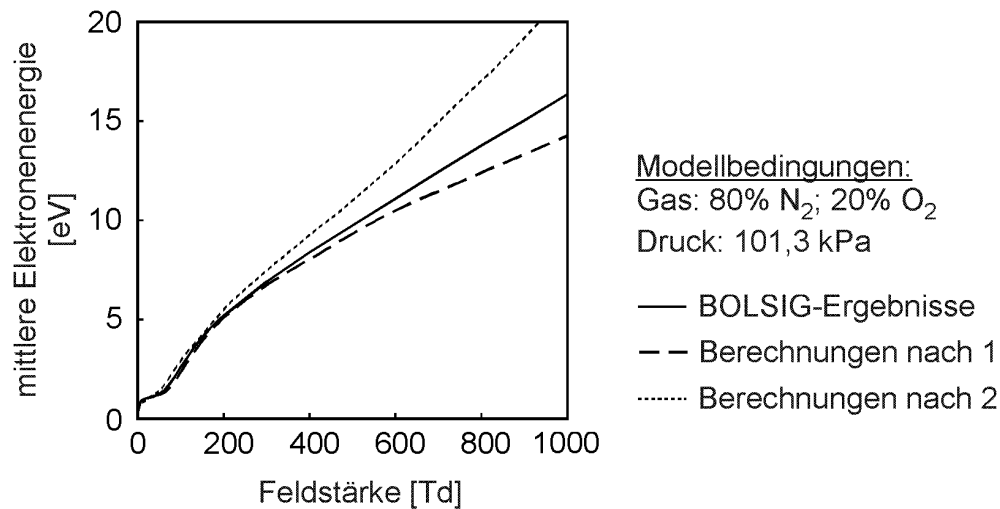


Abbildung VI.2: Vergleich der im elektrischen Homogenfeld mit BOLSIG berechneten mittleren Elektronenenergien im N₂/O₂-Plasma mit Literaturdaten.
 Quellen: 1 ... [38]; 2 ... [130]

Abbildung VI.2 zeigt Literaturwerte sowie eigene Berechnungsergebnisse für die Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie von der Feldstärke in einem N₂/O₂-Plasma. Die mit BOLSIG berechneten Werte stimmen unterhalb von 200 Td gut mit den Literaturdaten überein. Bei höheren Feldstärken treten wachsende Abweichungen zwischen den Berechnungsergebnissen auf, die vermutlich auf die unterschiedliche Handhabung der in diesem Bereich zunehmend an Bedeutung gewinnenden Ionisationsprozesse zurückzuführen sind und oberhalb 600 Td bis über 10 % ansteigen. So vernachlässigen beispielsweise einige Boltzmann-Solver Mehrfachionisationsprozesse, was bei größeren Feldstärken zur Berechnung von zu hohen mittleren Elektronenenergien führt. BOLSIG berücksichtigt zwar Ionisationsprozesse in einem Gesamtwirkungsquerschnitt in den Mehrfachionisationsstufen eingehen, vernachlässigt aber wiederum Coulombstöße und Einflüsse von Raumladungsfeldern, was bei höheren Ladungsträgerdichten Berechnungsfehler zur Folge hat.

Der Vergleich der Modellergebnisse mit Literaturdaten zeigt dennoch, daß die Güte des verwendeten Boltzmann-Solvers BOLSIG für eine hinreichend genaue Modellierung der Elektronenenergieverteilung in schwachionisierten, stoßbestimmten Plasmen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ausreicht. Aufgrund der wachsenden Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern sowie des steigenden Einflusses von Raumladungsfeldern wird bei hohen Ionisationsgraden im Plasma jedoch eine präzise Berechnung der EVF mit Hilfe der stationären, homogenen Boltzmann-Gleichung zunehmend schwerer.

VI.3 Elektronenenergieverteilung im N₂-Plasma

In den Abschnitten VI.1 und VI.2 wurde gezeigt, daß mit dem Boltzmann-Solver BOLSIG Elektronenenergieverteilungsfunktionen in schwachionisierten Plasmen hinreichend genau modelliert werden können. Damit eröffnet sich die Möglichkeit anhand der experimentell aufgenommenen Intensitäten der 0-0-Bande des Systems N₂⁺(B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺) und der 0-2-Bande des Systems N₂(C³Π_u → B³Π_g) sowie unter Verwendung des im Abschnitt V.2.3 beschriebenen Ansatzes nach [116] die mittleren Elektronenenergien im Barrieren- und Schüttungsreaktor sowie im Mikropalt zu berechnen. Zunächst wird dazu ein Startwert der mittleren Elektronenenergie vorgegeben, für den die zugehörige EVF und das Verhältnis der Ratenkonstanten $\frac{k_{X-B}}{k_{X-C}}$ ermittelt wird. Unter Verwendung der experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse wird in einem iterativen Algorithmus die EVF solange variiert, bis die Bedingung nach Gl.(VI.21)

$$\frac{I_{B-X,0-0}}{I_{C-B,0-2}} = 7,17 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{k_{X-B}}{k_{X-C}} \quad (\text{VI.21})$$

mit

$$k_{X-B} = \sqrt{\frac{2}{m_{El}}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\hat{f}_0(W_{El})}{n_{El}} \cdot W_{El} \cdot \sigma_{X-B}(W_{El}) dW_{El} \quad (\text{VI.22})$$

und

$$k_{X-C} = \sqrt{\frac{2}{m_{El}}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\hat{f}_0(W_{El})}{n_{El}} \cdot W_{El} \cdot \sigma_{X-C}(W_{El}) dW_{El} \quad (\text{VI.23})$$

innerhalb eines festgelegten Abbruchkriteriums erfüllt ist. Die für die Berechnung der EVF in Stickstoff erforderlichen Wirkungsquerschnitte, von denen ein Teil aus Abbildung II.4 hervorgeht, wurden [53] entnommen. Die Wirkungsquerschnitte σ_{X-B} und σ_{X-C} , die in die Gleichungen (VI.22) und (VI.23) eingehen, sind in Abbildung V.10 dargestellt und stammen aus [118].

Der numerische Lösungsalgorithmus zur Ermittlung der mittleren Elektronenenergie kann anhand der Abbildung VI.3 grafisch nachvollzogen werden. Das linke Diagramm zeigt die experimentell ermittelten Bandenintensitätsverhältnisse, das rechte gibt die für einen Elektronenenergiebereich von 5-9 eV berechneten Werte des Terms $7,17 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{k_{X-B}}{k_{X-C}}$ auf der rechten Seite von Gl.(VI.21) wieder. Anhand der Verbindungslinie zwischen gleichen Funktionswerten beider Grafen erfolgt die Zuordnung einer mittleren Elektronenenergie zu einem experimentell bestimmten Intensitätsverhältnis. Auf diese Weise wurde im Barrierenreaktor BR II ein Betrag von $\overline{W}_{El}=5,87$ eV ermittelt. Dem gegenüber ergab sich mit 7,72 eV im Schüttungsreaktor SR III eine mittlere Elektronenenergie, die deutlich unter dem Wert liegt, der ausgehend von den Betrachtungen in Abschnitt II.3.1 erwartet wurde.

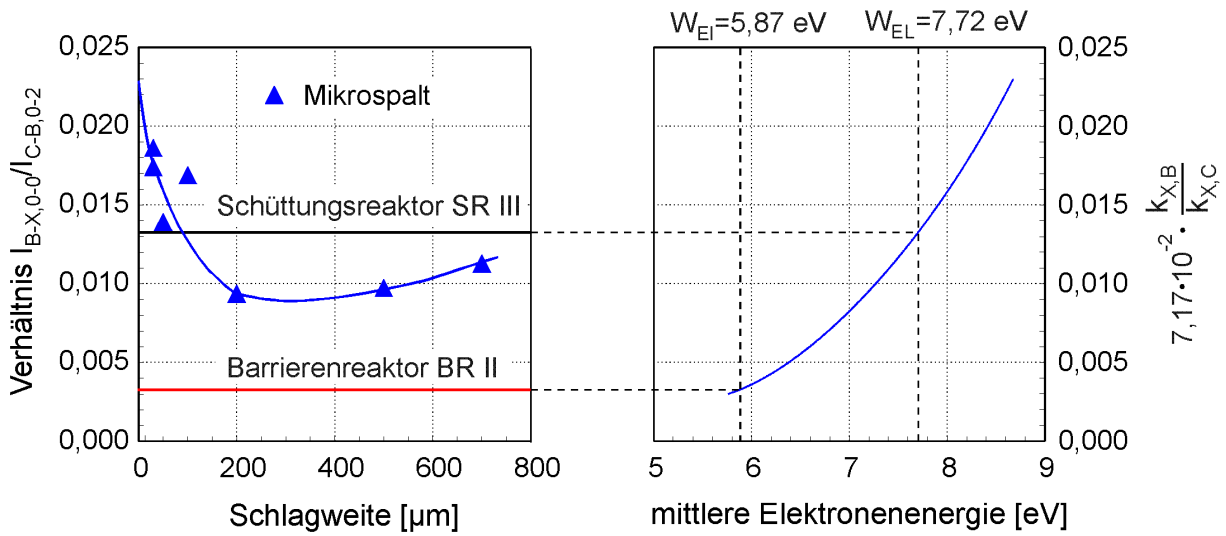


Abbildung VI.3: Grafische Ermittlung der mittleren Elektronenenergie aus experimentell bestimmten Bandenintensitätsverhältnissen im N₂-Plasma

Das Ergebnis scheint darauf hinzudeuten, daß, wie bereits in Abschnitt II.3.2 diskutiert, der Betrag der mittleren Elektronenenergie in hohem Maße durch Prozesse während der Abklingphase einer Teilentladung bestimmt wird und der Einfluß der Townsend-Phase eher gering ist. Diese Hypothese wird auch durch die Ergebnisse zur mittleren Elektronenenergie im Mikrospalt in Abbildung VI.4 gestützt. Nach dem *Paschen-Gesetz* führt die Verringerung der Schlagweite von 1 mm auf 30 µm etwa zu einer Verdreifachung der Durchschlagfeldstärke in Luft von 200 Td auf 600 Td. Durch Modellierung der Elektronenenergieverteilungsfunktion kann gezeigt werden, daß sich für eine Entladung im Homogenfeld die mittlere Elektronenenergie bei einer Erhöhung der reduzierten Feldstärke von 200 Td auf 600 Td verdoppelt ([84], [85]). Der Verlauf in Abbildung VI.4 zeigt jedoch, daß diese Modellierung durch die experimentellen Ergebnisse nicht bestätigt wird.

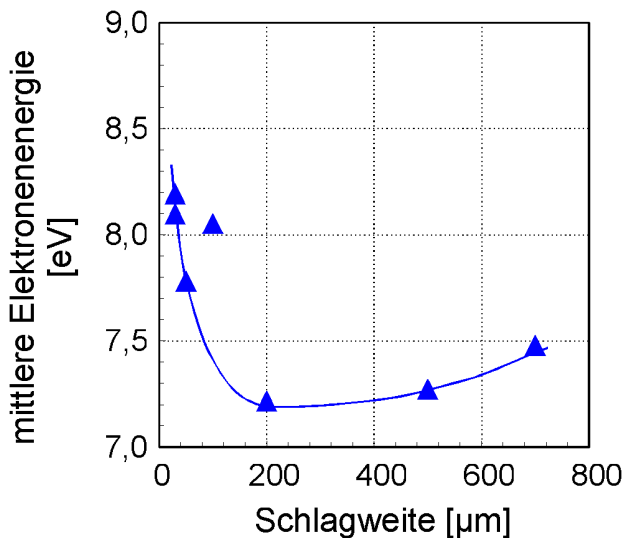


Abbildung VI.4:
Mittlere Elektronenenergie als Funktion der Mikrospaltbreite
Anordnung: Pb₃ZrTiO₈-Spitze/BaTiO₃-Platte
Berechnungsparameter: 100 % N₂, 101,3 kPa
verwendeter Programmcode: BOLSIG

Durch die Verringerung der Schlagweite von $700\ \mu\text{m}$ auf $30\ \mu\text{m}$ wurde ein Anstieg der mittleren Elektronenenergie von $7,5\ \text{eV}$ auf $8,2\ \text{eV}$ bewirkt, was lediglich einem Zuwachs von $9\ \%$ entspricht. Zudem wurde festgestellt, daß die Verengung des Entladungsspalt auf $200\ \mu\text{m}$ zunächst zu einem leichten Rückgang von \overline{W}_{El} führte, die bei größeren Schlagweiten aber wieder anstieg. Eine wahrscheinliche Ursache dafür ist in dem zunehmenden Einfluß von Raumladungsfeldern auf die mittlere Elektronenenergie aufgrund steigender Ladungsträgerdichten bei höheren Schlagweiten zu suchen. Unterschiedliche Ladungsträgerdichten sind vermutlich auch die Ursache dafür, daß bei nahezu gleicher Schlagweite im Barrierenreaktor BR II und im Mikropalt mit ferroelektrischer Barriere verschiedene mittlere Elektronenenergien ermittelt wurden. Während die auf experimentellen Ergebnissen basierenden Berechnungen im Reaktor BR II, der mit Glasbarriere betrieben wurde, zu $\overline{W}_{El}=5,9\ \text{eV}$ führten, ergab sich im $0,7\ \text{mm}$ -Mikropalt (Anordnung: $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Spitze/ BaTiO_3 -Platte) eine mittlere Elektronenenergie von $7,5\ \text{eV}$. In Abschnitt V.1 wurde bereits festgestellt, daß die Barrierenkapazität entscheidenden Einfluß auf den TE-Strom, die übertragene Ladung und damit auch auf die Ladungsträgerdichte in einer TE hat. So führte der Austausch einer Glasbarriere durch eine BaTiO_3 -Barriere im Mikropalt zu einer Erhöhung des TE-Stromes um 1-2 Größenordnungen. Die damit verbundenen größeren Ladungsträgerdichten in ferroelektrischen Entladungsanordnungen

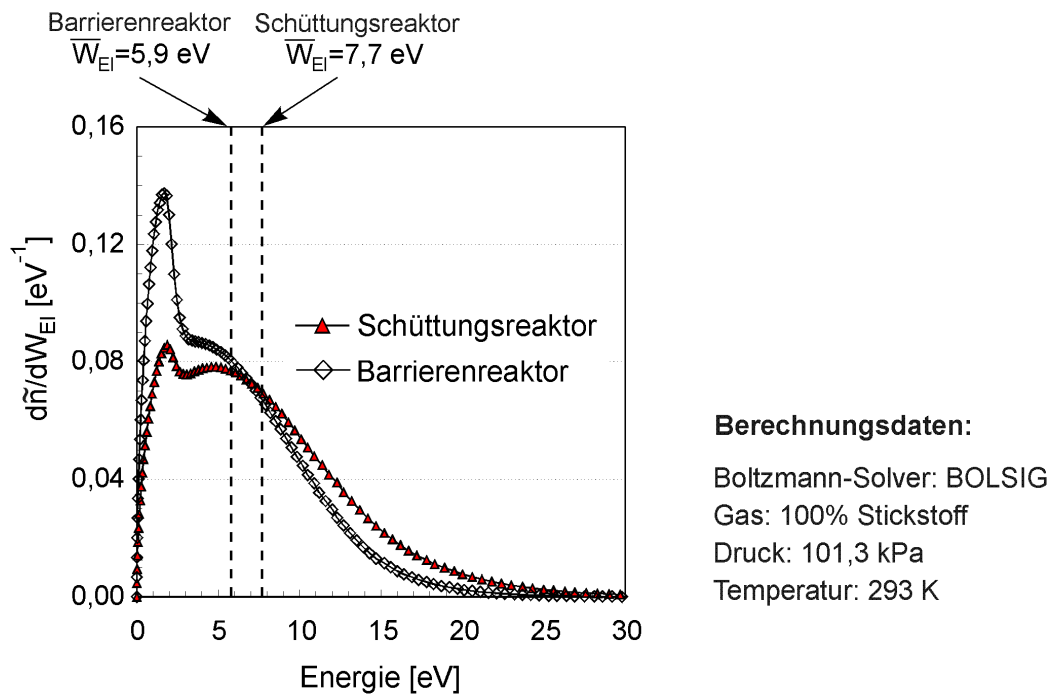


Abbildung VI.5: Elektronenenergieverteilungsdichte im N_2 -Plasma des Barrierenreaktors BR II und des Schüttungsreaktors SR III

erzeugen höhere Raumladungsfelder, die eine Erklärung für die im Vergleich zum 1 mm Spalt des Barrierenreaktors BR II deutlich höhere mittlere Elektronenenergie im 0,7 mm-Mikrospalt ($\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Spitze/ BaTiO_3 -Platte) geben könnten.

Abbildung VI.5 stellt die ausgehend von den experimentell bestimmten mittleren Elektronenenergien für Umgebungsdruck im N_2 -Plasma berechneten normierten Elektronenenergieverteilungsdichten im Barrieren- und Schüttungsreaktor gegenüber. Die Darstellung zeigt, daß im Barrierenreaktor deutlich mehr Elektronen mit einer Energie <5 eV erzeugt werden als im Schüttungsreaktor. Oberhalb von 7 eV erreicht die Verteilungsdichte im Schüttungsreaktor größere Werte. Elektronen mit Energien >25 eV sind in beiden Reaktoren praktisch nicht vorhanden. Der charakteristische Knick der EVD bei 2-3 eV folgt aus den sehr hohen Werten der Anregungsfunktionen für Schwingungs- und Rotationsanregungszustände von Stickstoff bei Energien zwischen 2 und 4 eV. Diese bewirken einen intensiven Energieaustausch zwischen energiearmen Elektronen und N_2 -Molekülen, der zur Quenchung der Elektronenenergie unterhalb von 5 eV führt.

VI.4 Elektronenenergie und Energieeintrag im N_2/O_2 -Plasma

Modellierungen von PENETRANTE in [130] zeigen, daß sich die mittlere Elektronenenergie im N_2 -Plasma durch Beimengungen von O_2 , CO_2 und H_2O in Konzentrationen bis 20 % kaum verändert. Ursache dafür ist, daß die Energieverlustprozesse der Elektronen durch Stöße mit N_2 -Molekülen dominiert werden. Folglich kann davon ausgegangen werden, daß die für das N_2 -Plasma der Reaktoren BR II und SR II berechneten Beträge der mittleren Elektronenenergie mit geringen Abweichungen auch für Luft zutreffen. Damit lassen sich anhand der in Abschnitt VI.3 bestimmten mittleren Elektronenenergien von 5,9 eV im Barrierenreaktor BR II bzw. 7,7 eV im Schüttungsreaktor SR III die zugehörigen Elektronenenergieverteilungen für eine Entladung in Luft (20 % O_2 , 80 % N_2) berechnen. Wie Abbildung VI.6 zeigt, sind diese mit den für gleiche Bedingungen in N_2 -Plasmen modellierten Elektronenenergieverteilungen nahezu identisch. Deutlich erkennbar ist auch hier die Quenchung der Elektronenenergie unterhalb 5 eV, die durch die hohen Anregungsquerschnitte der Rotations- und Schwingungsanregung von N_2 und O_2 in diesem Bereich verursacht wird.

Wie in N_2 -Entladungen findet auch im N_2/O_2 -Plasma des Barrierenreaktors BR II eine starke Bildung von Elektronen mit Energien <5 eV statt. Im ferroelektrischen Schüttungsreaktor SR III wird hingegen eine höhere Anzahl energiereicher Elektronen mit $W_{EI} >7$ eV beobachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenenergieverteilungen ist zu erwar-

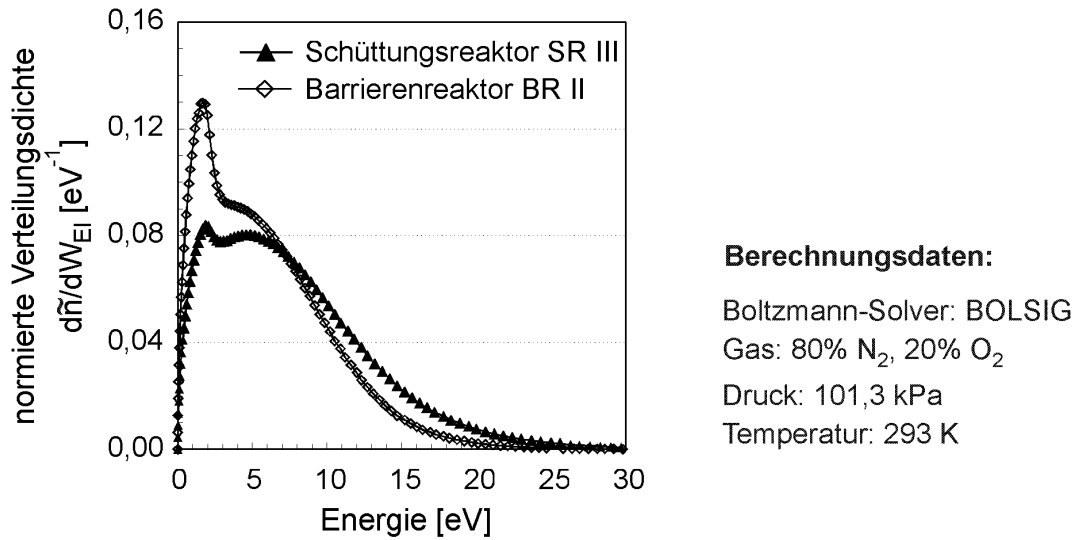


Abbildung VI.6: Normierte Elektronenenergieverteilungsdichte im N₂/O₂-Plasma des Barrieren- und Schüttungsreaktors

ten, daß die dem System zugeführte elektrische Energie in beiden Reaktoren durch unterschiedliche Elektronenstoßprozesse in das Plasma eingebracht wird. Die Energie, die in einem betrachteten Anregungsprozeß dissipiert wird, ist abhängig von dessen Wirkungsquerschnitt und Anregungsenergie. Sind diese Größen für die in der Entladung auftretenden Elektronenstoßprozesse bekannt, kann der Anteil der in einem Anregungsprozeß dissipierten Energie an der in das Plasma eingetragenen Gesamtenergie nach Gl.(VI.24) berechnet werden.

$$\zeta_{WS} = \frac{W_{aS} \cdot \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{m_{El}}} \cdot \frac{\hat{f}_0(W_{El})}{n_{El}} \cdot W_{El} \cdot \sigma_S(W_{El}) dW_{El}}{\sum_i \left(W_{a_i} \cdot \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{m_{El}}} \cdot \frac{\hat{f}_0(W_{El})}{n_{El}} \cdot W_{El} \cdot \sigma_i(W_{El}) dW_{El} \right)} \quad (VI.24)$$

Die für eine Entladung in synthetischer Luft (80 % N₂, 20 % O₂) bei Normaldruck mit BOLSIG modellierte Energiedissipation in Elektronenstoßprozesse zeigt Abbildung VI.7. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Anregungsprozesse nicht in ihrer Gesamtheit sondern zusammengefaßt als Rotations-, Schwingungs-, Singulett- sowie elektronische und Ionisationsanregung in Abbildung VI.7 dargestellt. Die Verläufe zeigen, daß nahezu über den gesamten dargestellten Bereich der mittleren Elektronenenergie die Energiedissipation durch Anregungsprozesse des Stickstoffs dominiert wird. Unterhalb 3 eV werden 50-95 % der Gesamtenergie durch die Schwingungsanregung von N₂ verbraucht. Erst bei mittleren Elektronenenergien ab 3,5 eV treten verstärkt elektronische Anregungsprozesse, Sauerstoffdissoziation und Ionisation auf. Oberhalb 10 eV wird ein zunehmend steigender Anteil der Energie in Ionisationsprozessen dissipiert. Anhand der in

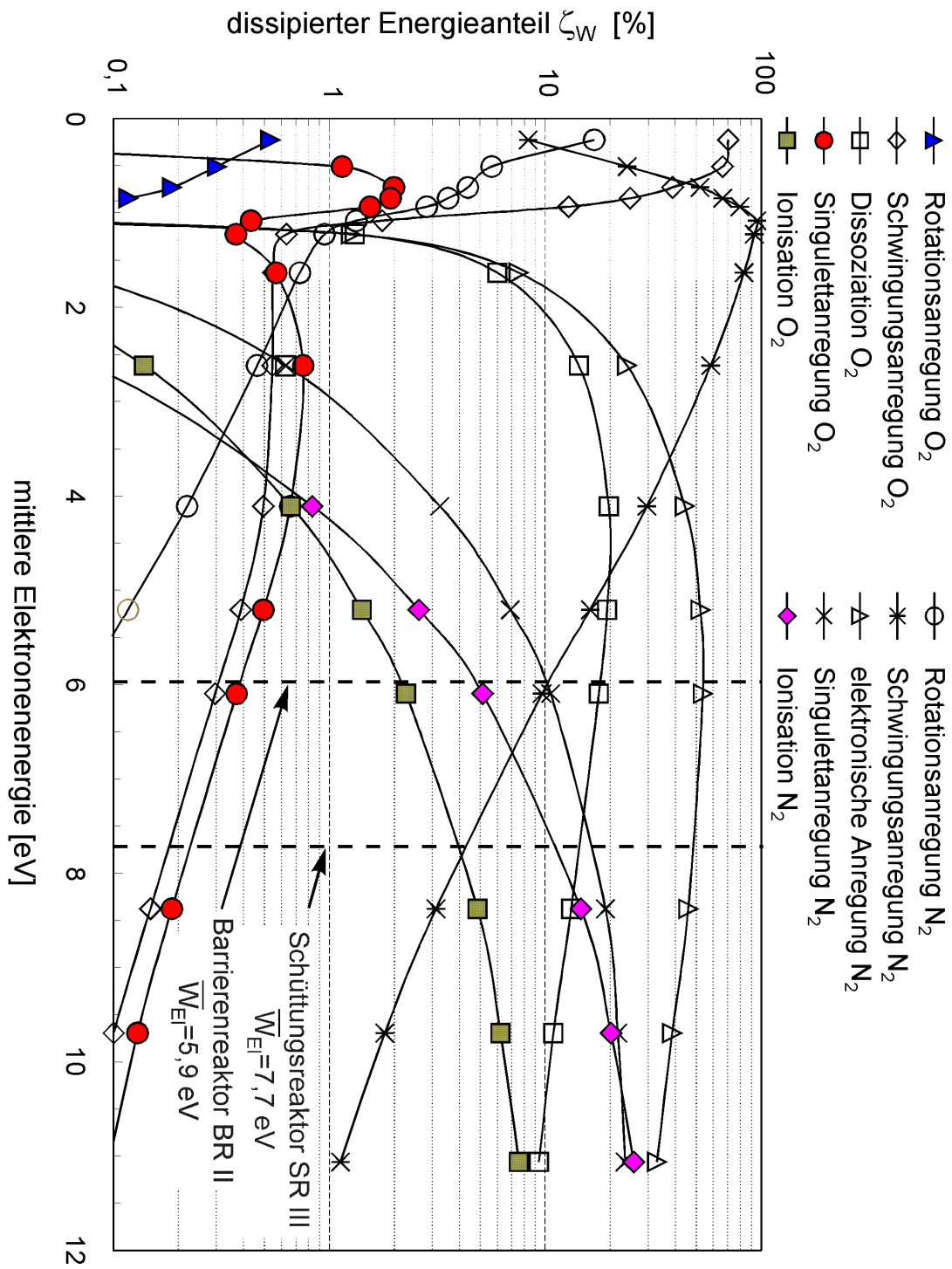


Abbildung VI.7: Aufteilung der zugeführten elektrischen Energie auf Elektronenstoßprozesse im N_2/O_2 -Plasma

Parameter: Programm: BOLSIG; Gas: 80 % N_2 , 20 % O_2 ; Druck: 101,3 kPa

Tabelle VI.1: Aufteilung der elektrischen Energie auf Stoßprozesse im N₂/O₂-Plasma des Barrierenreaktors BR II und des Schüttungsreaktors SR II

Prozeß	Barrierenreaktor dissipierter Energieanteil [%]	Schüttungsreaktor dissipierter Energieanteil [%]
Rotationsanregung N ₂ :	<0,5	<0,5
Schwingungsanregung N ₂ :	10,3	4,5
elektronische Anregung N ₂ :	53	48
Singulettanregung N ₂ :	10,6	15,9
Ionisation N ₂ :	4,4	11,7
Rotationsanregung O ₂ :	<0,5	<0,5
Schwingungsanregung O ₂ :	<0,5	<0,5
Dissoziation O ₂ :	18,2	14,6
Singulettanregung O ₂ :	<0,5	<0,5
Ionisation O ₂ :	2,0	4,0
Summe N₂:	78,4	80,3
Summe O₂:	21,6	19,7

Berechnungsparameter: Programmcode: BOLSIG; Gasgemisch: 80 % N₂, 20 % O₂; Druck: 101,3 kPa

Abbildung VI.7 dargestellten Markierungen der berechneten mittleren Elektronenenergien im Barrierenreaktor BR II (5,9 eV) und im Schüttungsreaktor SR III (7,7 eV) läßt sich für diese Entladungsanordnungen die Aufteilung der eingetragenen elektrischen Energie auf die Plasmaprozesse bestimmen. Tabelle VI.1 gibt dafür eine zusammenfassenden Übersicht. In beiden Reaktoren werden nahezu 50 % der Gesamtenergie für die elektronische Anregung von N₂ verbraucht. 10-20 % werden in die Dissoziation von Sauerstoff und in die Singulettanregung von Stickstoff eingetragen. Rotations- und Schwingungsanregungsprozesse sind nur von untergeordneter Bedeutung. Lediglich bei der Schwingungsanregung von N₂ beträgt der dissipierte Energieanteil im Barrierenreaktor 10,3 %, im Schüttungsreaktor 4,5 %.

Die Berechnungsergebnisse in Tabelle VI.1 belegen, daß sich die dem Plasma zugeführte elektrische Energie im Barrieren- und ferroelektrischen Schüttungsreaktor in ähnlichen Verhältnissen auf die einzelnen Anregungsprozesse aufteilt. Es müssen somit in beiden Reaktortypen bei identischen spezifischen Energieeinträgen annähernd gleiche reaktive Spezies in vergleichbaren Konzentrationen entstehen. Aus entladungsphysikalischer Sicht ist daher nicht zu erwarten, daß sich die in den Reaktoren beim plasmachemischen Abbau von Schadstoffen erzielten Umsätze deutlich voneinander unterscheiden.

VII Stoffwandlungsprozesse in Plasmareaktoren

Wie anhand der Ausführungen in den Abschnitten II.5 und II.6 dargelegt wurde, weisen die Konzepte des Barrieren- und Schüttungsreaktors Unterschiede im Hinblick auf die Entladungsgeometrie, die Durchschlagfeldstärke, die verwendeten Reaktormaterialien sowie hinsichtlich der spezifischen Feststoffoberfläche, mit der Gasstrom und Entladung in Kontakt treten, auf. Die Durchführung der nachfolgend dokumentierten Arbeiten erfolgte unter dem Gesichtspunkt, die Auswirkungen dieser voneinander abweichenden Reaktoreigenschaften auf die Effizienz des Abbaus von Schadstoffen sowie auf die Bildung von Nebenprodukten darzustellen.

VII.1 Abbau organischer Modellsubstanzen

Die Auswahl der verwendeten Modellsubstanzen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, Vertreter möglichst vieler unterschiedlicher Stoffklassen in die Experimente einzubeziehen. Davon ausgehend wurde der Abbau folgender Stoffe in Barrieren- und Schüttungsreaktoren untersucht:

<u>Vertreter:</u>		<u>Stoffklasse:</u>
n-Heptan	-	Paraffine
Methanol	-	Alkohole
Formaldehyd	-	Aldehyde
Aceton	-	Ketone
Ethylacetat	-	Ester
Toluol	-	Aromaten
Chlorbenzol	-	halogenierte Aromaten
CO	-	anorganische Substanzen

Die Abbauprobversuche erfolgten an der in Abbildung III.6 dargestellten Versuchsanlage. Im Vorfeld der Arbeit durchgeführte Experimente zeigten, daß die Umgebungsluft Schwankungen der CO₂-Konzentration unterliegt, die sich als störend im Hinblick auf die Bilanzierung des Gesamtkohlenstoffs und auf die Berechnung der CO_x-Ausbeute erweisen. Aus diesem Grund wurde CO₂-freie Luft, deren Taupunkttemperatur unter -25°C ($\chi \approx 0 \frac{g}{kg}$) lag, als Trägergas (Nullgas) für die Modellsubstanzen verwendet. Eine Beurteilung der experimentellen Ergebnisse erfolgte anhand der in den Gleichungen (I.1) bis (I.3) definierten Größen sowie des in Abschnitt II.2 beschriebenen β -Parameters.

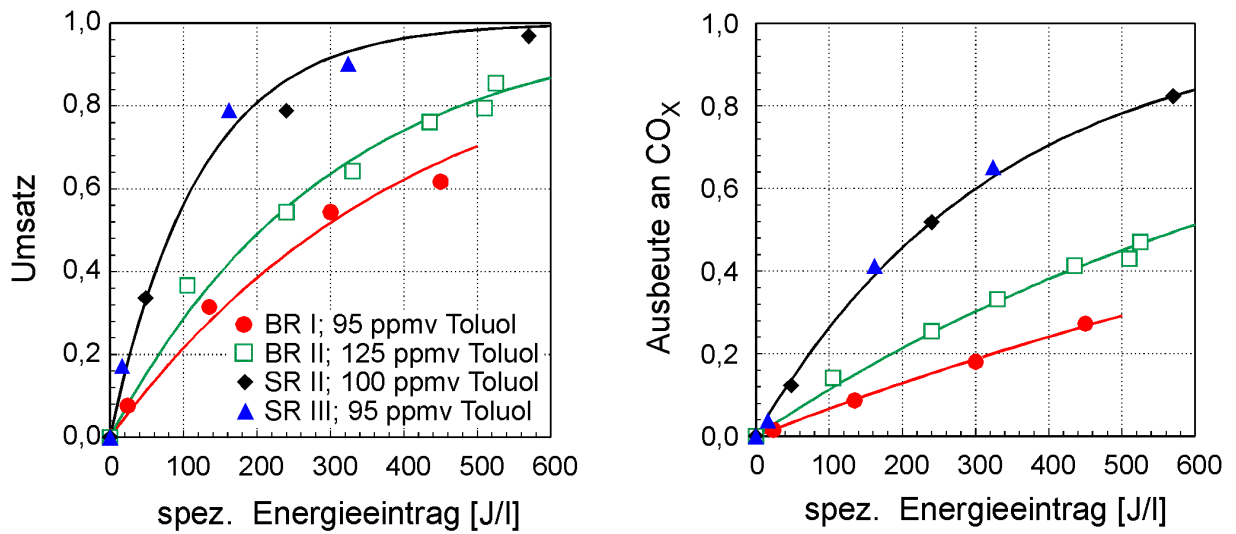


Abbildung VII.1: Umsätze und CO_x-Ausbeuten für den Abbau von Toluol in trockener Luft in Barrieren- und Schüttungsreaktoren (p=101,3 kPa)

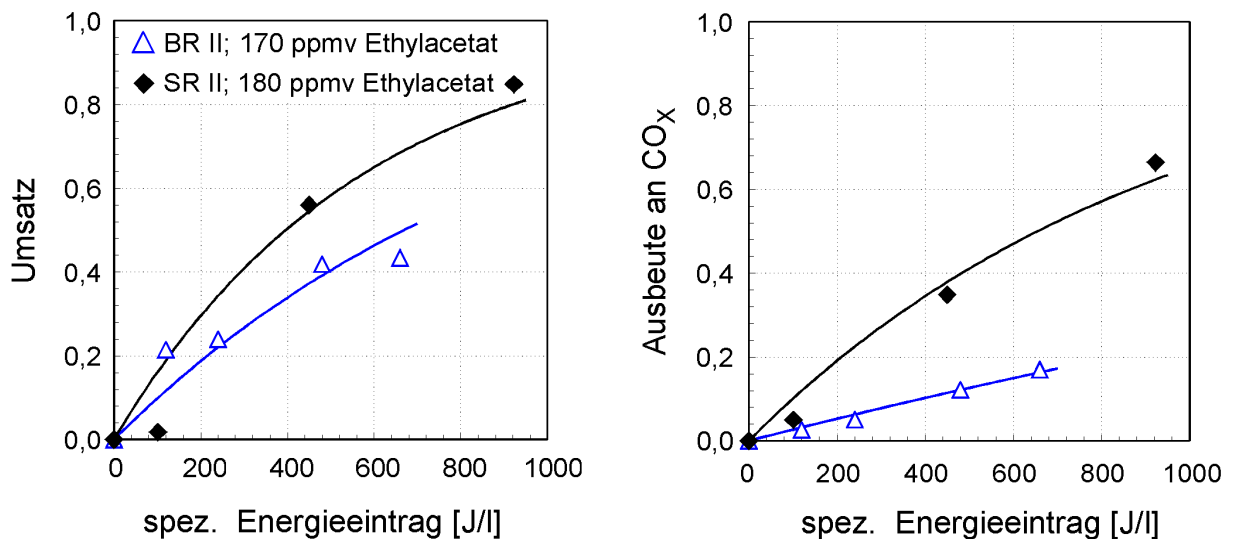


Abbildung VII.2: Umsätze sowie CO_x-Ausbeuten für den Abbau von Ethylacetat in trockener Luft im BR II und SR II

Parameter: $\dot{V}=120 \frac{Nl}{h}$; p=101,3 kPa

Die Abbildungen VII.1 und VII.2 zeigen die beim plasmachemischen Abbau von Toluol und Ethylacetat in den Barrierenreaktoren BR I und BR II sowie in den Schüttungsreaktoren SR II und SR III bestimmten Verläufe der Umsätze sowie der Ausbeuten an CO_x in Abhängigkeit vom spezifischen Energieeintrag. Die Ergebnisse belegen, daß für die untersuchten Substanzen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen in den Schüttungsreaktoren SR II und SR III zum Erreichen eines bestimmten Stoffumsatzes teilweise deutlich niedrigere Energieeinträge als in den Barrierenreaktoren BR I und BR II erforderlich sind. Zudem werden die Modellschubstanzen in den Schüttungsreaktoren in ei-

nem höheren Maß vollständig oxidiert, was sich in höheren CO_X -Ausbeuten widerspiegelt. Während unter konstanten Versuchsbedingungen die Umsätze und die Ausbeuten an CO_X in den Schüttungsreaktoren SR II und SR III nahezu identisch sind, liefert der Barrierenreaktor BR I schlechtere Abbauergebnisse als BR II. Nach eigenen Untersuchungen ist dieser Effekt auf die größere Entladungsspaltbreite im Barrierenreaktor I zurückzuführen ($S=2$ mm im BR I; $S=1$ mm im BR II). Die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt V zeigen, daß die Erhöhung der Entladungsspaltweite zu einer Vergrößerung der in einer TE transferrierten Ladung führt. Ein bestimmter Energiebetrag wird daher mit steigender Schlagweite in Form immer weniger, aber energiereicherer Entladungsimpulse eingebracht. Die damit verbundene steigende Inhomogenität der Entladung, die sich in der zunehmenden Einschnürung des Plasmas auf wenige intensive Entladungskanäle ausdrückt, führt zu einer Verschlechterung des Umsatzes. Zu diesem Ergebnis gelangte auch KÜCH, der in [93] eine abnehmende Ozonausbeute bei Erhöhung der Spaltweite im Ozonisor beschreibt. Nach den Ausführungen in den Abschnitten II.1 und II.2 laufen die Stoffwandlungsprozesse im nichtthermischen Plasma (Elektron-Neutralteilchen-Wechselwirkungen, Radikalreaktionen) im ns- bis ms-Bereich ab¹. Der erzielte Umsatz hängt in erster Linie von der Konzentration reaktiver Spezies und damit vom Energieeintrag ab. Obwohl die Verweilzeit in diesen Betrachtungen nicht als eine, die plasmachemische Schadstoffumsetzung beeinflussende Größe hervortritt, wirkt sich ihre Veränderung in einigen Fällen dennoch auf den Umsatz bzw. die Ausbeute an CO_X aus. Wie Abbildung VII.3 zeigt, führte in den Experimenten die Verringerung der Verweilzeit beim Abbau von Toluol im Barrierenreaktor zu einer geringen Abnahme des Umsatzes und der CO_X -Ausbeute. Der Effekt war im Barrierenreaktor BR I mit 2 mm Spaltweite stärker ausgeprägt als im Barrierenreaktor BR II, dessen Spaltbreite 1 mm betrug. Zur Deutung dieses Ergebnisses muß Abbildung V.4 in Abschnitt V herangezogen werden. Betrachtet man den Verlauf der je TE transferrierten Ladung, so zeigt sich, daß diese bei geringen Schlagweiten nahezu unabhängig von der Elektrodenspannung ist, bei höheren Schlagweiten jedoch mit steigender Elektrodenspannung zunimmt. Die unmittelbare Kopplung der Verweilzeit an den Gasfluß durch den Reaktor hat zur Folge, daß mit sinkender Verweilzeit der Eintrag einer bestimmten spezifischen Energie auf immer höherem Spannungsniveau erfolgt. Im Barrierenreaktor mit Spaltbreiten von 1-2 mm führt dies zu einer zunehmenden Inhomogenisierung der Entladung, die für die Verschlechterung des Schadstoffabbaus in Abbildung VII.3 verantwortlich gemacht werden muß.

¹Eine Ausnahme bilden Reaktionen mit O_3

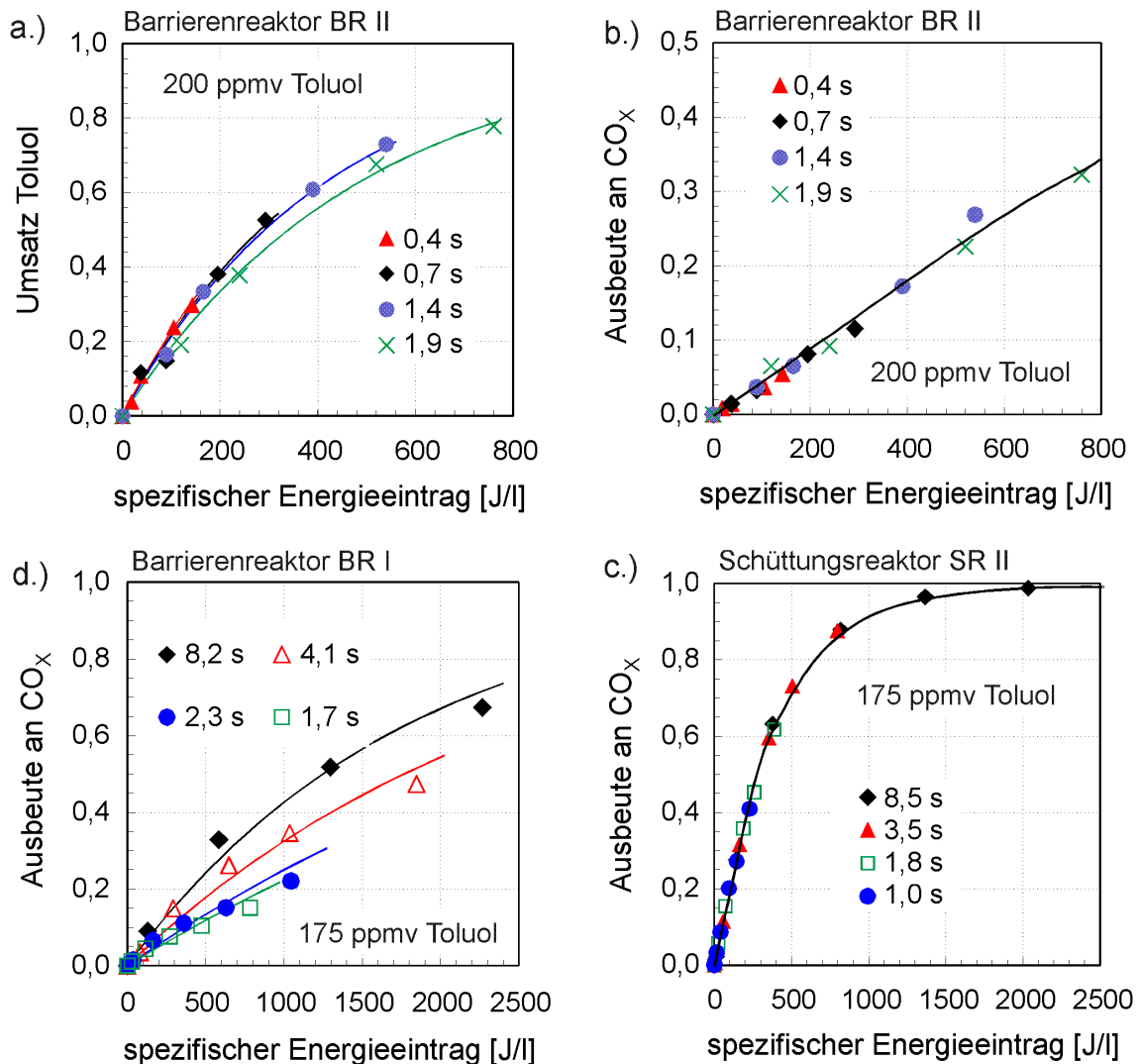


Abbildung VII.3: Abhängigkeit des Umsatzes an Toluol sowie der Ausbeute an CO_x von der Verweilzeit (p=101,3 kPa)

Im Gegensatz zum Barrierenreaktor liegen im ferroelektrischen Schüttungsreaktor Entladungsspalte in der Größenordnung einiger μm vor. Entsprechend Abbildung V.4 wird in diesem Bereich keine Abhängigkeit der Transferladung einer TE von der Elektrodenspannung beobachtet. Die Homogenität der Entladung ist daher unabhängig von der Verweilzeit, wodurch, wie Abbildung VII.3 zeigt, die Ausbeute an CO_x im Schüttungsreaktor nicht durch die Verweilzeit beeinflusst wird.

Generell wird beim oxidativen Abbau gasförmiger Stoffe im nichtthermischen Plasma beobachtet, daß der zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes notwendige spezifische Energieeintrag mit steigender Eingangskonzentration der betrachteten Komponente zunimmt. Die Abbildungen VII.5 und VII.4 zeigen die für verschiedene Substanzen in den

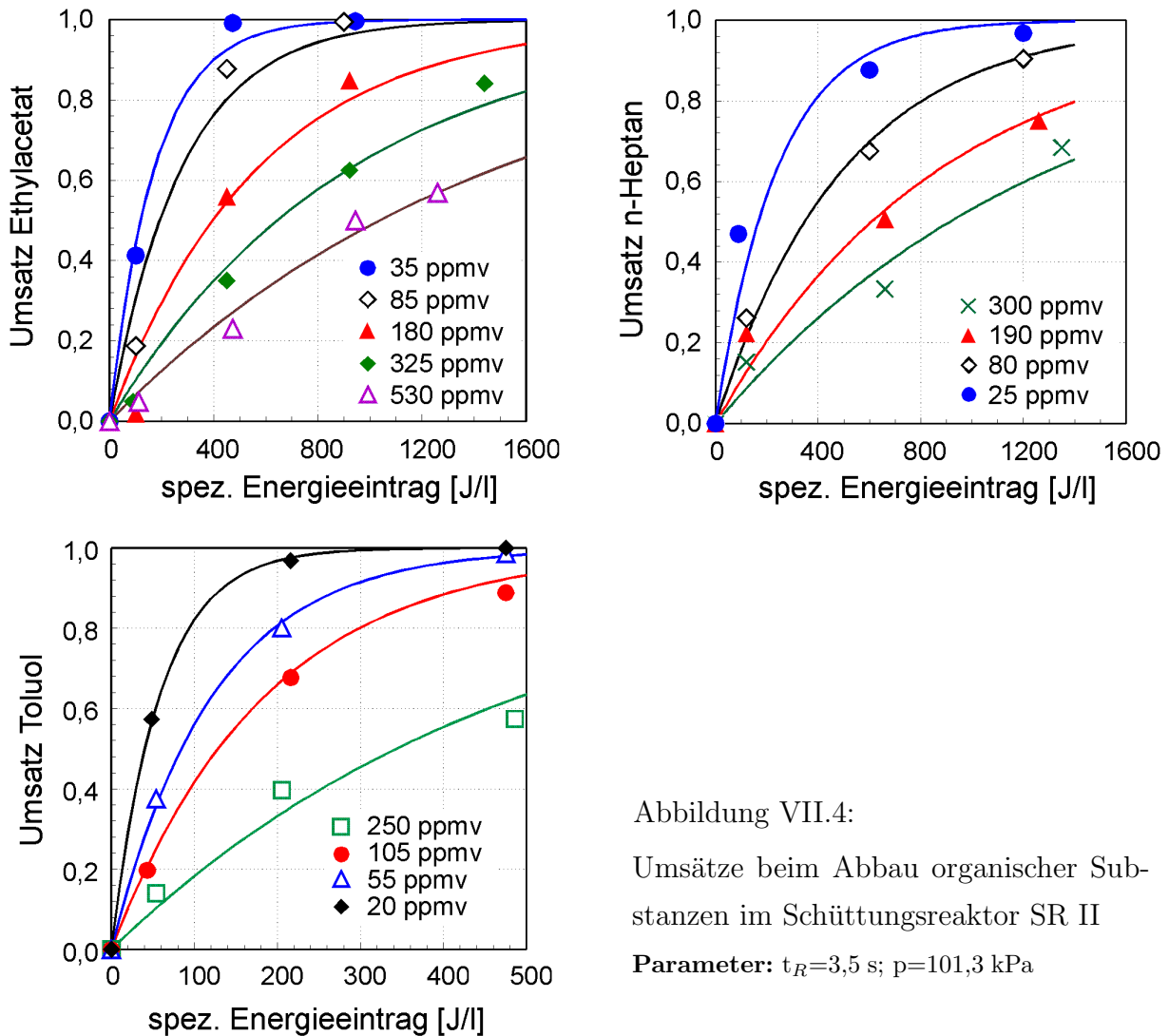


Abbildung VII.4:

Umsätze beim Abbau organischer Substanzen im Schüttungsreaktor SR II

Parameter: $t_R=3,5$ s; $p=101,3$ kPa

Schüttungsreaktoren SR II und SR III in Abhängigkeit vom spezifischen Energieeintrag und für unterschiedliche Eingangskonzentrationen der Modellsubstanzen erhaltenen Umsätze. Rückblickend auf Abschnitt II.2 gehorchen diese Verläufe der Abhängigkeit in Gl.(VII.1).

$$U = 1 - \exp\left(-\frac{w_{el}}{\beta}\right) \quad (\text{VII.1})$$

Wie die Abbildungen VII.4 und VII.5 erkennen lassen, geben die aus Gl.(VII.1) berechneten exponentiellen Verläufe im Bereich hoher Umsätze die experimentellen Werte für Methanol, Formaldehyd und Chlorbenzol nicht exakt wieder, was unterstreicht, daß das Modell in Abschnitt II.2 nur als eine erste grobe Annäherung zur Beschreibung des plasmachemischen Schadstoffabbau zu verstehen ist.

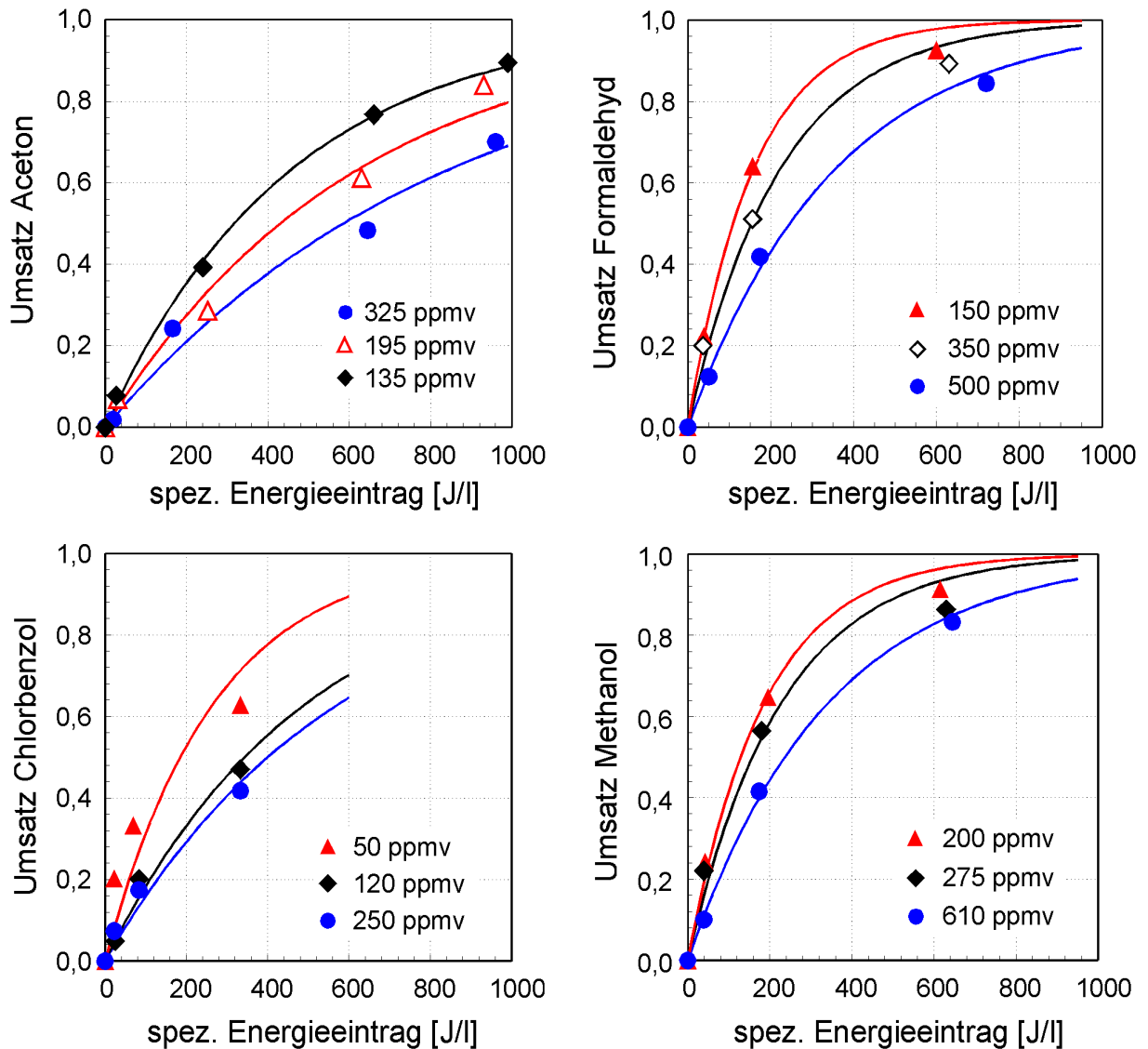


Abbildung VII.5: Umsätze beim plasmachemischen Abbau organischer Substanzen im Schüttungsreaktor SR III

Parameter: $t_R=1,4$ s; $p=101,3$ kPa

Zur Ermittlung des stoffspezifischen Parameters β wird Gl.(VII.1) durch einfache Umformung in Gl.(VII.2) überführt.

$$\ln(1 - U) = -\frac{1}{\beta} \cdot w_{el} \tag{VII.2}$$

Wird wie in Abbildung VII.6 $\ln(1 - U)$ über dem spezifischen Energieeintrag w_{el} aufgetragen, kann β durch lineare Interpolation aus dem Anstieg $-\frac{1}{\beta}$ der Regressionsgerade bestimmt werden. Auf diese Weise erhält man für jede Stoffkonzentration einen β -Wert.

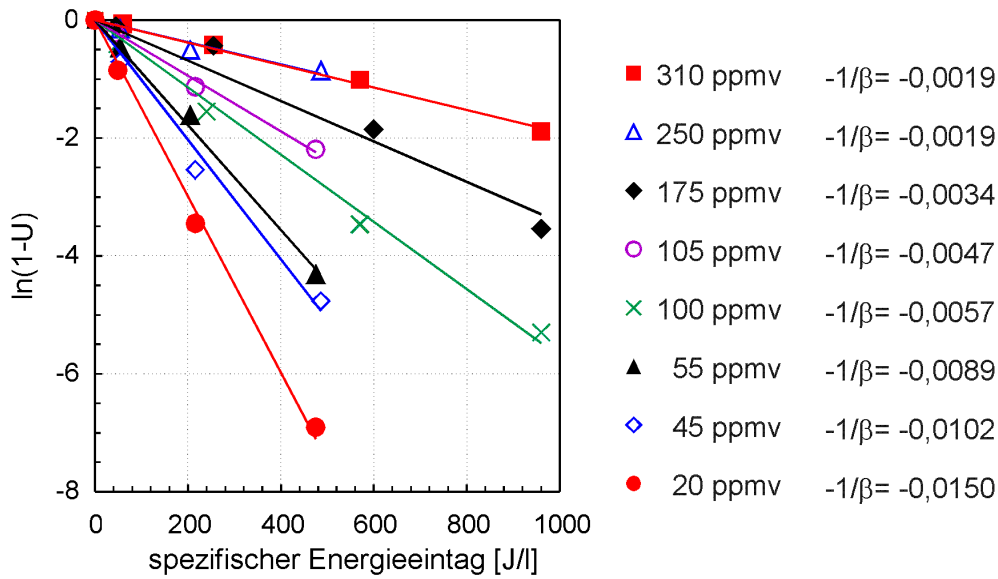


Abbildung VII.6: Durch lineare Interpolation ermittelte β -Parameter für Toluol in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration

Parameter: Reaktor: Schüttungsreaktor SR II; $t_R=3,5$ s; $p=101,3$ kPa

Entsprechend den Verläufen in Abbildung VII.7 zeichnet sich der Parameter β , wie durch Gl.(II.16) vorhergesagt, durch eine lineare Abhängigkeit von der Eingangskonzentration C_S^0 aus. Faßt man den Term $\frac{\sum k_{RF_i} \cdot C_{RF_i}}{G \cdot k_s}$ zur Größe β_0 zusammen, kann β durch Gl.(VII.3) beschrieben werden.

$$\beta = \frac{1}{G} \cdot C_S^0 + \beta_0 \tag{VII.3}$$

Wird diese Beziehung in Gl.(VII.1) eingesetzt, ergibt sich Gl.(VII.4),

$$U = 1 - \exp\left(-\frac{w_{el}}{\frac{1}{G} \cdot C_S^0 + \beta_0}\right) \tag{VII.4}$$

die es ermöglicht, anhand von zwei experimentell bestimmten reaktor- und stoffspezifischen β -Werten, den für einen beliebigen Umsatz bei einer beliebigen Eingangskonzentration C_S^0 erforderlichen Energieaufwand zu berechnen. Ein auf diese Weise für den Abbau von Toluol im Schüttungsreaktor SR II simulierter Verlauf des Umsatzes $U(w_{el}, C_S^0)$ geht aus Abbildung VII.8 hervor. Betrachtet man den spezifischen Energieaufwand, der pro Abgasvolumen zu erbringen ist, als charakteristische Größe für die Effizienz des Plasmaverfahrens, so zeigt die Darstellung, daß aus energetischer Sicht ein Abluftstrom um so einfacher plasmachemisch gereinigt werden kann, je geringer dessen Kontamination ist. Somit wird die energetisch effektivste Arbeitsweise des Verfahrens bei Schadstoffkonzentrationen von $C_S^0 \rightarrow 0$ erreicht, wie sie im Bereich der Geruchbeseitigung bzw. der Entfernung hochtoxischer Substanzen in geringen Mengen aus Abgasen vorliegen. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die bei $C_S^0 \rightarrow 0$ zur Abgasreinigung erforderlichen spezifi-

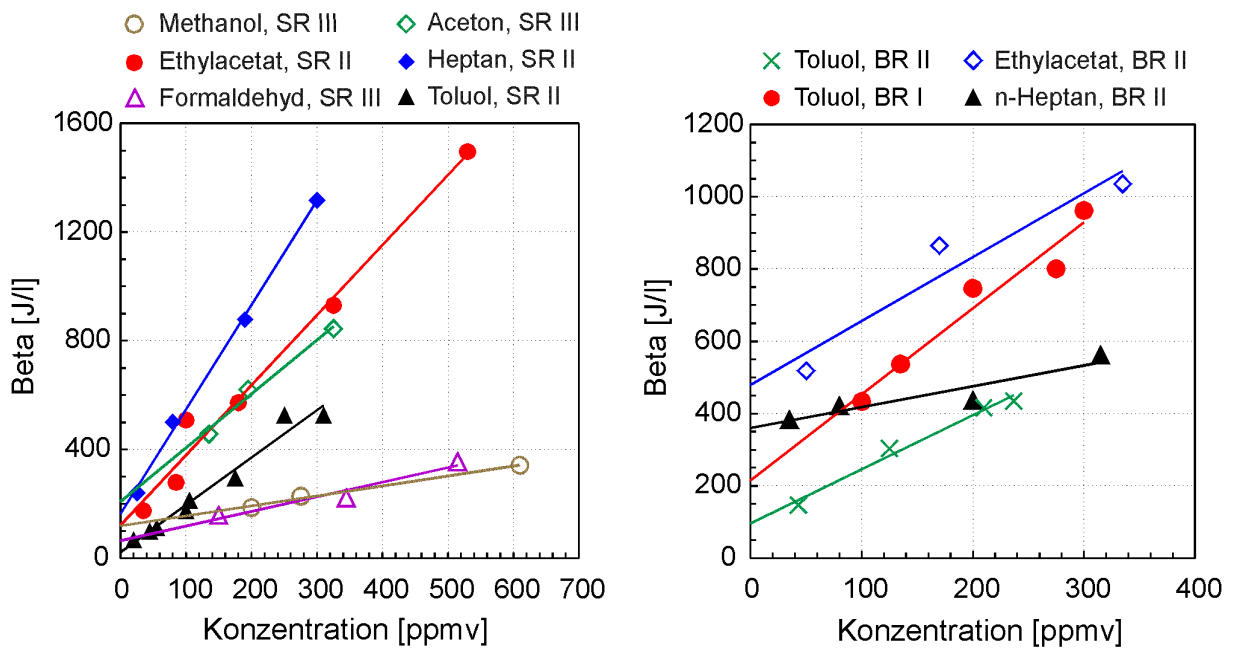


Abbildung VII.7: Experimentell bestimmte Verläufe des β -Parameters

schen Energien. Deren direkte experimentelle Bestimmung ist problematisch, da sich die Realisierung von Umsatzversuchen mit Stoffen im ppb- bzw. ppt-Bereich aufgrund des erheblichen Meßfehlerpotentials, verursacht durch Sorptionsprozesse in der Apparatur sowie durch Querempfindlichkeiten der Meßinstrumente auf reaktive Komponenten (z. B. auf O_3), oft als schwierig erweist. Anhand der linearen Konzentrationsabhängigkeit von β läßt sich jedoch auf einfache Weise eine Abschätzung treffen.

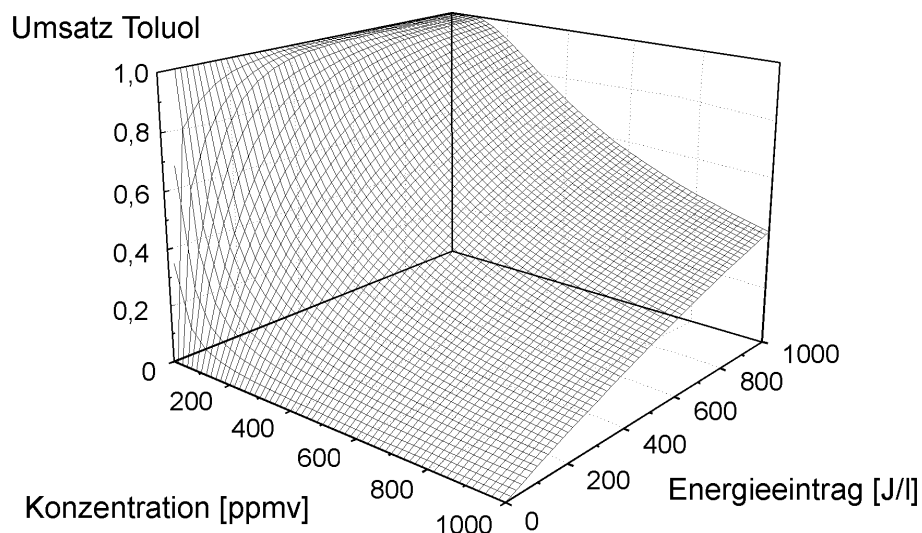


Abbildung VII.8: Umsätze von Toluol im Schüttungsreaktor SR III in Abhängigkeit von Eingangskonzentration und dem spezifischen Energieeintrag
Parameter: Nullgas: trockene, CO_2 -freie Luft; $p=101,3$ kPa

Tabelle VII.1: spezifische Energieeinträge $w_{el90\%}^0$ ¹ für den 90 %-igen Umsatz organischer Modellsubstanzen in trockenem Abgas bei $C_S^0 \rightarrow 0$

Plasmareaktor	Methanol	Formaldehyd	Aceton	Ethylacetat	Heptan	Toluol
BR I	-	-	-	-	-	495,4 $\frac{J}{l}$
BR II	-	-	-	1102,6 $\frac{J}{l}$	829,5 $\frac{J}{l}$	220,4 $\frac{J}{l}$
SR II	-	-	-	277,2 $\frac{J}{l}$	374,1 $\frac{J}{l}$	46,3 $\frac{J}{l}$
SR III	272,0 $\frac{J}{l}$	148,6 $\frac{J}{l}$	476,1 $\frac{J}{l}$	-	-	-

Für den Fall $C_S^0 \rightarrow 0$ nimmt β den Werte β_0 an, der im $\beta - w_{el}$ - Diagramm aus dem Schnittpunkt des $\beta(C_S^0)$ -Verlaufes mit der Ordinate ermittelt werden kann. Eingesetzt in Gl.(VII.1) läßt sich damit für $C_S^0 \rightarrow 0$ einem beliebigen Umsatz U ein erforderlicher spezifischer Energieeintrag w_{el}^0 zuordnen. Die auf diese Weise für die Substanzen in Abbildung VII.7 für $C_S^0 \rightarrow 0$ und für einen 90 %-igen Umsatz nach Gl.(VII.4) berechneten spezifischen Energien gehen aus Tabelle VII.1 hervor.

Katalytische Verfahren zur Abluftreinigung arbeiten gegenwärtig für eine Vielzahl von Substanzen bei Temperaturen unter 300°C ([73] - [76]). Das zu behandelnde Abgas muß dazu je nach Prozeßbedingungen meist um 250-280 K erwärmt werden, was nach dem adiabaten Temperaturäquivalent (siehe Abschnitt I) einem spezifischen Energieeintrag von 300-340 $\frac{J}{l}$ entspricht. Unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens läßt sich damit für den plasmachemischen Schadstoffabbau eine energetische Grenze von etwa 300 $\frac{J}{l}$ ableiten. Berücksichtigt man zudem einen Wirkungsgrad zur Erzeugung der Elektroenergie von $\eta=0,4$ ergibt sich gar ein Grenzwert von 120 $\frac{J}{l}$.

In diesem Zusammenhang zeigen die Ergebnisse in Tabelle VII.1, daß lediglich der ferroelektrische Schüttungsreaktor für die Beseitigung von Formaldehyd und Toluol in geringen Konzentrationen wirtschaftlich eingesetzt werden kann. Im Barrierenreaktor wird unter trockenen Bedingungen im Abgas hingegen keine befriedigende energetische Effizienz des Verfahrens erreicht. Die in Tabelle VII.1 aufgeführten $w_{el90\%}^0$ -Werte stellen die minimalen Energieeinträge dar, mit denen ein 90 %-iger Umsatz der betrachteten Komponenten realisiert werden kann. Jede Konzentrationserhöhung, auch die Beimengung anderer organischer Komponenten, führt zu einem Anstieg der erforderlichen spezifischen Energie. Wie die Verläufe in Abbildung VII.7 zeigen, steigen die β -Werte gegenüber β_0 bereits bei einer Konzentration von 100 ppmv mitunter auf das 2- bis 4-fache an. Das bedeutet, daß zum Erreichen eines definierten Umsatzes auch das 2- bis 4-fache des spezifischen Energieeintrages erforderlich ist, der für den gleichen Umsatz bei $C_S^0 \rightarrow 0$ benötigt wird.

¹ $w_{el90\%}^0$... spezifische Energie für den 90 %-igen Umsatz einer Substanz S bei $C_S^0 \rightarrow 0$

Das nichtthermische Plasmaverfahren gelangt so mit steigender Eingangskonzentration der abzubauenen Komponenten schnell an seine Wirtschaftlichkeitsgrenze.

Der Umsatz eines Schadstoffes beschreibt lediglich seine Verminderung im Abgas. Zur Charakterisierung der Verminderung des organisch gebundenen Kohlenstoffs hingegen muß die Ausbeute an CO_X herangezogen werden. Obwohl aus dem in Abschnitt II.2 beschriebenen Modell nicht direkt ableitbar, können auch die Verläufe der CO_X -Ausbeute gut durch Approximationen der Form von Gl.(VII.1) beschrieben werden. Trägt man die Parameter β_{CO_X} über der Eingangskonzentration des Schadstoffes auf, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen beiden Größen. Dieser Zusammenhang geht aus Abbildung VII.9 hervor, in der die $\beta(C_S^0)$ - sowie die $\beta_{\text{CO}_X}(C_S^0)$ -Verläufe für den Abbau von Toluol im Barrierenreaktor BR II und im Schüttungsreaktor SR II gegenübergestellt sind. Während, wie die β -Verläufe belegen, unter trockenen Bedingungen in beiden Reaktoren ähnliche Umsätze erreicht werden, liegen die Ausbeuten an CO_X im Schüttungsreaktor deutlich über denen des Barrierenreaktors, was sich in stark unterschiedlichen β_{CO_X} -Verläufen widerspiegelt. In den Untersuchungen wurde festgestellt, daß dieses Ergebnis erheblich von der Gasfeuchte beeinflusst wird. Bereits eine absolute Feuchte von $8 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ führte im Barrierenreaktor zu einer geringen Verbesserung des Toluolumsatzes und zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeute an CO_X . Dieser Feuchteeffekt wurde in [72] und [77] auch beim Abbau anderer Substanzen wie Ethylacetat und Phosgen beobachtet. Aus der Troposphärenchemie ist bekannt, daß infolge der Wechselwirkung von energiereichen Teilchen mit Wassermolekülen OH-Radikale entstehen können. Diese sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität in der Lage, auch stabile Bindungen in organischen Molekülen anzugreifen und damit den Umsatz einer Komponente wie auch deren vollständige Oxidation zu Kohlenoxiden zu beschleunigen ([43], [58]). Das wird auch durch Arbeiten in [77] bestätigt, in denen der Anstieg des Umsatzes einiger organischer Stoffe bei zunehmender Feuchte auf die erhöhte Produktion von OH-Radikalen zurückgeführt wird.

Die Verläufe in Abbildung VII.9 zeigen für den Abbau von Toluol, daß bei einer absoluten Gasfeuchte von $8,3 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ im Barrierenreaktor und von $0 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ im Schüttungsreaktor ähnliche β - und β_{CO_X} -Werte ermittelt werden. Demnach sind die im Barrierenreaktor BR II bei feuchtem Abgas und im Schüttungsreaktor SR II bei trockenem Abgas erreichten Umsätze und CO_X -Ausbeuten annähernd gleich. Rückblickend auf die Ergebnisse in den Abbildungen VII.1, VII.2 und VII.9 kann ausgeschlossen werden, daß die voneinander sehr verschiedenen Ausbeuten an CO_X auf unterschiedliche Elektronenenergien im Barrieren- und Schüttungsreaktor zurückzuführen sind. Die Ursachen des Effektes konnten im Rahmen

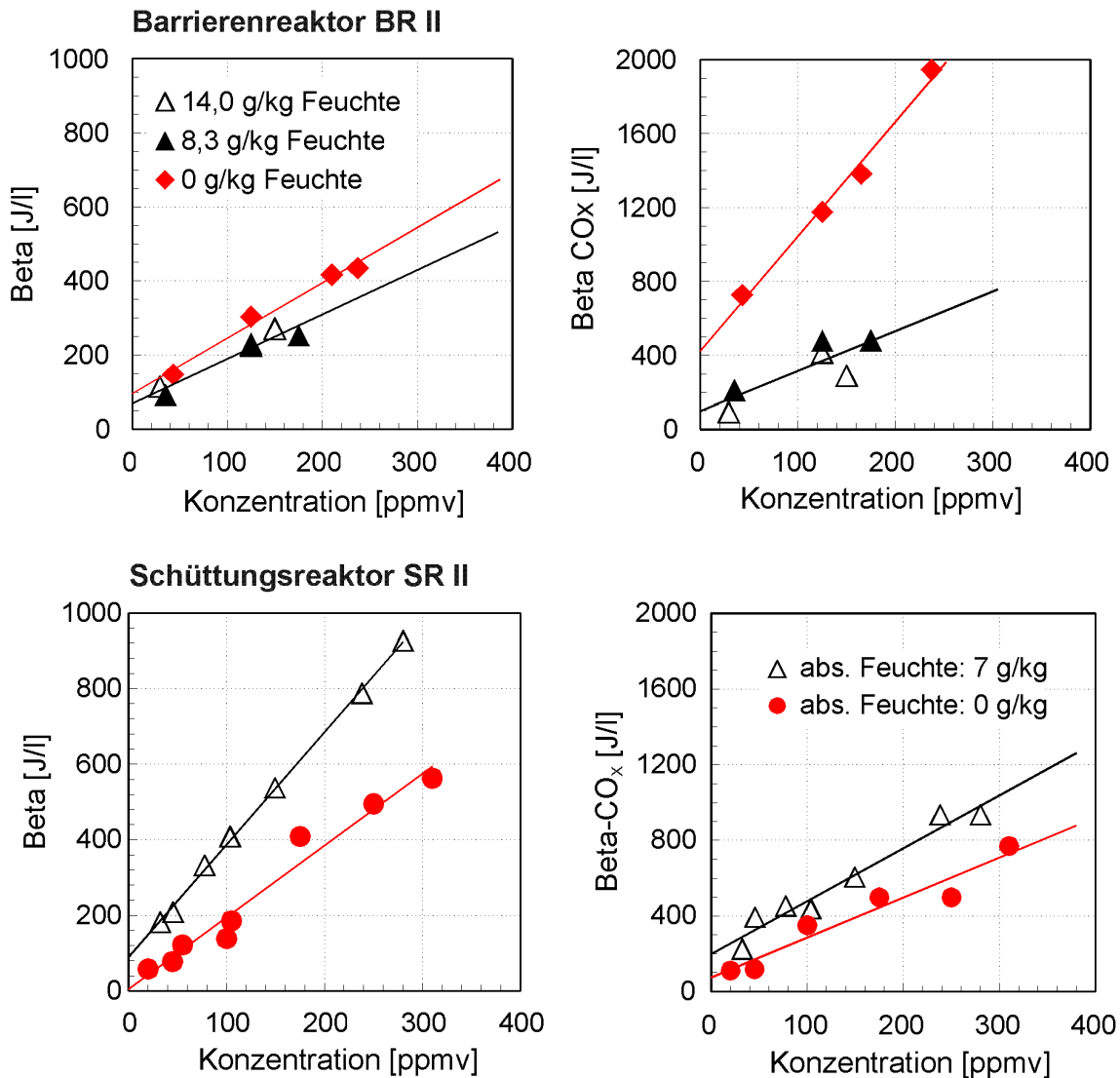


Abbildung VII.9: Feuchteeinfluß auf den Umsatz und die Ausbeute an CO_x beim Abbau von Toluol im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Parameter: Nullgas: CO₂-freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{NI}{h}$; p=101,3 kPa

dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Es ist jedoch naheliegend, daß Grenzflächenreaktionen zwischen Schadstoffmolekülen und im Plasma angeregten Oberflächenspezies des Pb₃ZrTiO₈-Feststoffkontaktes ähnliche Abbauprozesse initiieren wie OH-Radikale im Barrierenreaktor unter feuchten Bedingungen. Damit wären die beim Abbau organischer Substanzen im Barrieren- und Schüttungsreaktor beobachteten Unterschiede nicht auf entladungsphysikalische Prozesse, sondern auf plasmastimulierte Grenzflächenprozesse zurückzuführen. Ein Ergebnis, das diese These stützt, zeigt Abbildung VII.10. Es stellt CO/CO₂-Konzentrationsverhältnisse beim Abbau von Toluol in Abhängigkeit von der Gasfeuchte dar. Die Verhältnisse waren nahezu unabhängig vom spezifischen Energieein-

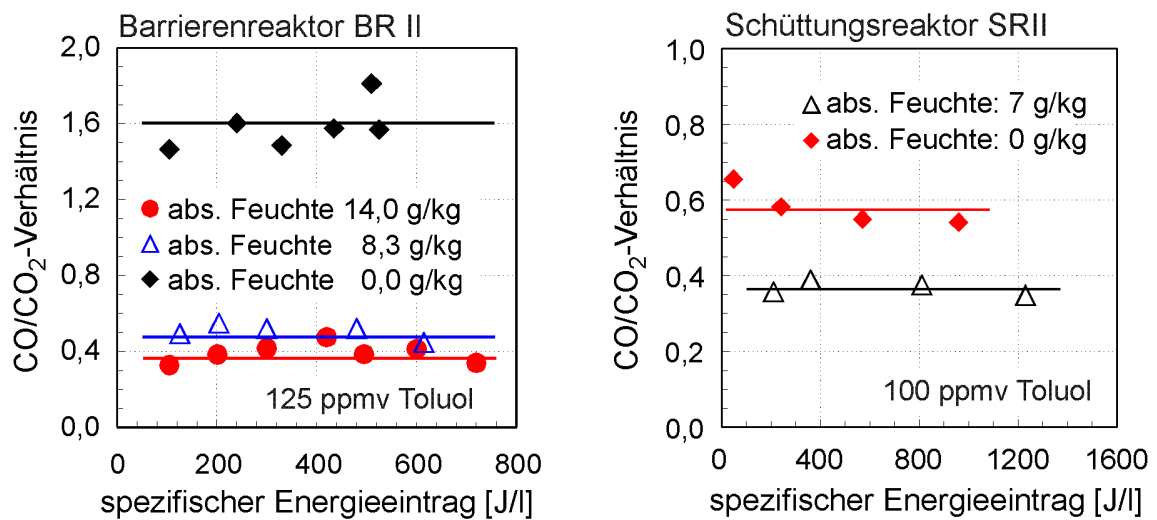


Abbildung VII.10: Einfluß der Gasfeuchte auf das CO/CO₂-Verhältnis beim Abbau von Toluol im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Parameter: Nullgas: CO₂-freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{Nl}{h}$; $p=101,3 \text{ kPa}$

trag. Während im Schüttungsreaktor eine Veränderung der Gasfeuchte nur geringe Auswirkungen auf das CO/CO₂-Verhältnis hatte, war diese Abhängigkeit im Barrierenreaktor stark ausgeprägt. Unter trockensten Bedingungen stand einem CO/CO₂-Verhältnis von 1,6 im Barrierenreaktor ein Wert von 0,58 im Schüttungsreaktor entgegen. Der ausgeprägte Unterschied in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte deutet auf unterschiedliche Abbaumechanismen in den Reaktoren hin. Wurde die Abgasfeuchte erhöht, so führte das zur Angleichung der in den Reaktoren erhaltenen Meßergebnisse. Das CO/CO₂-Verhältnis sank im Barrierenreaktor auf 0,48 ($\chi=8,3 \frac{g}{kg}$) bzw. auf 0,37 ($\chi=14 \frac{g}{kg}$). Bei einer absoluten Feuchte von $7 \frac{g}{kg}$ wurde im Schüttungsreaktor ein ähnlicher Wert von 0,38 erreicht. Es scheint, als wären identische bzw. ähnliche plasmachemische Prozesse für den Abbau von Schadstoffen unter trockensten Bedingungen im Schüttungsreaktor verantwortlich, die auch den Schadstoffabbau im Barrierenreaktor unter feuchten Bedingungen bewirken. Im Gegensatz zum Barrierenreaktor belegt Abbildung VII.9 für den Schüttungsreaktor SR II eine Verschlechterung des Umsatzes von Toluol sowie eine Verringerung der zugehörigen Ausbeuten an CO_x mit steigender Feuchte. Die Ursachen für diesen Effekt konnten in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Es ist jedoch bekannt, daß die Adsorption von Wasser zu einer signifikanten Verringerung des Oberflächenwiderstandes führt. Möglicherweise wird dadurch die Ausbildung von Mikroentladungen in der ferroelektrischen Schüttung negativ beeinflusst. Denkbar ist auch, daß Oberflächeneffekte an der Pb₃ZrTiO₈-Schüttung, die unter trockensten Bedingungen den Schadstoffabbau beschleunigen, durch Feuchte behindert bzw. deaktiviert werden.

VII.2 Nebenprodukte und Sekundäremissionen

Aufgrund der hohen Reaktivität der im Plasma gebildeten energiereichen Spezies verlaufen Stoffwandlungsprozesse grundsätzlich unselektiv. Eine vollständige Umwandlung der Ausgangsprodukte in CO_X wird in der Regel nicht erreicht. Vielmehr entsteht eine Reihe organischer Nebenprodukte, die in Form gasförmiger Substanzen aber auch als Aerosole und Beläge auftreten können. Die Oxidation organischer Stoffe führt zudem nicht allein zur Entstehung von CO_2 , sondern auch zu teilweise beachtlichen Mengen an CO.

VII.2.1 Gasförmige organische Nebenprodukte

Beim plasmachemischen Abbau organischer Stoffe in Konzentrationen >200 ppmv ist, wie in Abbildung VII.11 dargestellt, eine deutliche Diskrepanz zwischen den Werten des Umsatzes der Ausgangssubstanz und den Ausbeuten an CO_X zu beobachten. Die Differenz ($U_S - A_{CO_X}$) charakterisiert die Bildung organischer Nebenprodukte, die als gasförmige Komponenten bzw. als Aerosole und Beläge auftreten und, wie die C-Bilanzen in Abbildung VII.11 verdeutlichen, zum Teil im Reaktor verbleiben. In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß bei hohen Eingangskonzentrationen (>200 ppmv) bis zu 50 % der umgesetzten Ausgangssubstanz in organischen Nebenprodukten wiedergefunden werden. Für den plasmachemischen Abbau von Toluol wird in [58] ein umfassender Mechanismus vorgeschlagen, den die Abbildungen VII.12 und VII.13 wiedergeben. Danach erfolgt das Aufbrechen des aromatischen Ringes entweder über die Zwischenstufe des Phenylradikals, das durch Abspaltung der CH_3 -Gruppe infolge der Wechselwirkung mit einem energierei-

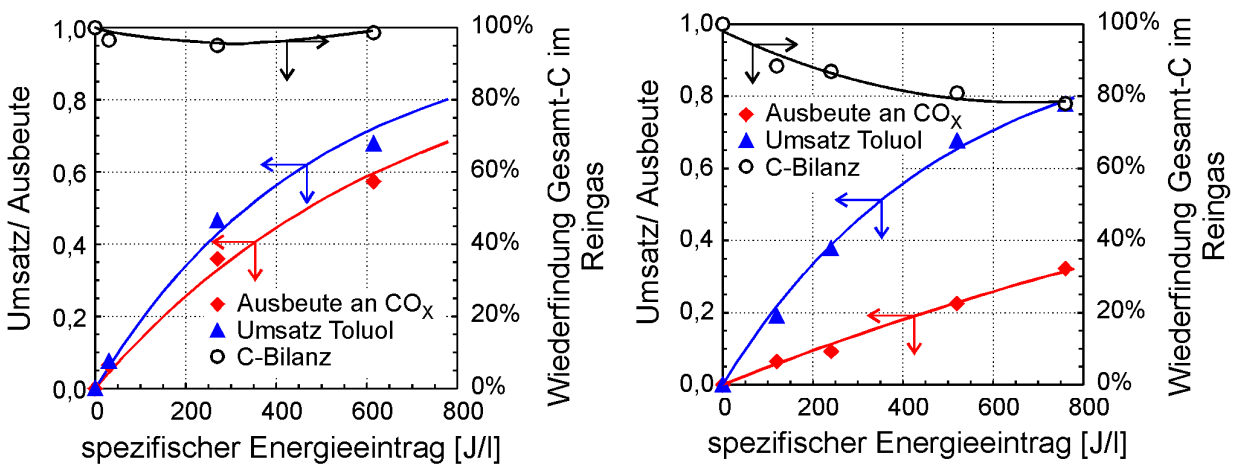


Abbildung VII.11: Umsatz, Ausbeuten an CO_X und Wiederfindung Gesamt-C beim Abbau von 210 ppmv Toluol im SR II (l.) und im BR II (r.)

Parameter: Nullgas: trockene, CO_2 -freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{NI}{h}$; $p=101,3$ kPa

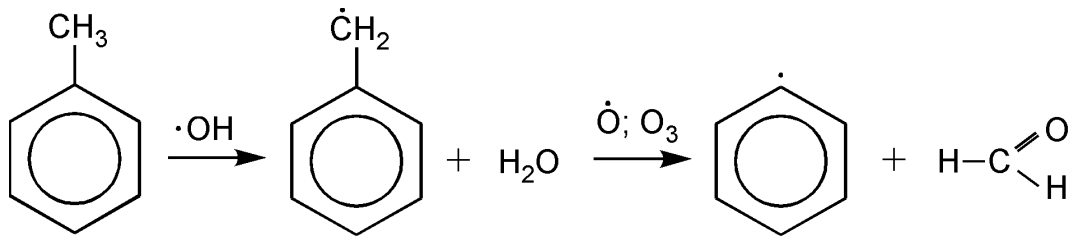


Abbildung VII.12: Bildung eines Phenylradikals durch oxidative Abspaltung der CH₃-Gruppe im Toluolmolekül [58]

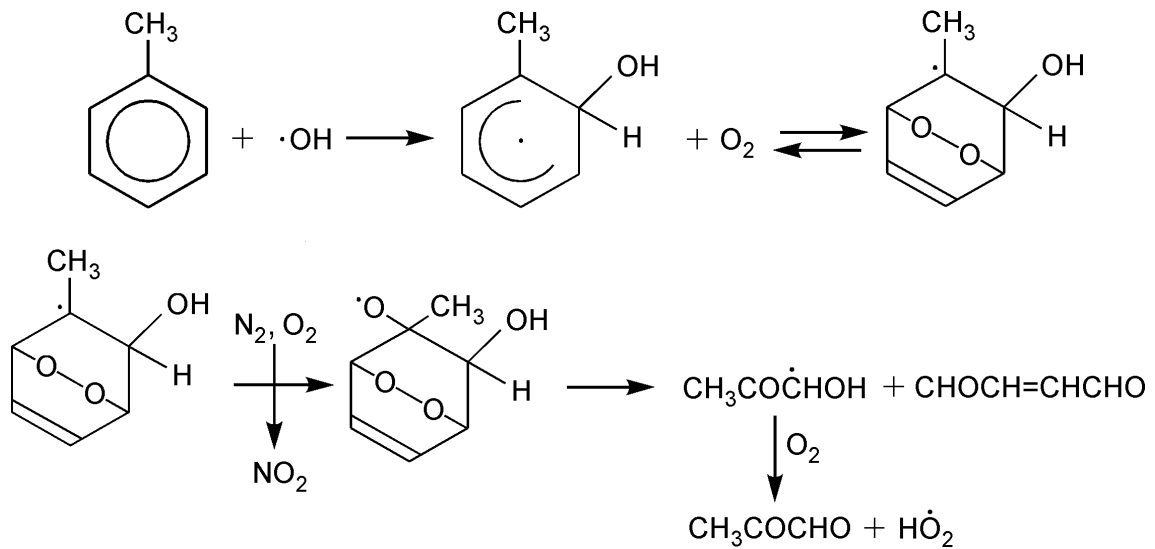


Abbildung VII.13: Mechanismus für den Abbau von Toluol durch OH-Radikale nach ATKINSON [58]

chen Teilchen gebildet wird, bzw. durch direkten Angriff eines OH-Radikals am Ring. Die entstehenden Ringbruchstücke werden anschließend weiter über Aldehyde, Karbonsäuren und Karbonsäureanhydride zu Kohlenoxiden oxidiert. Aldehyde bilden nach [59] beim Zerfall im Plasma CO, Karbonsäureanhydride CO und CO₂. Karbonsäuren zerfallen unter Abspaltung von CO₂. Als organische Nebenprodukte des plasmachemischen Toluolabbaus, die infolge des Ringzerfalls entstehen, werden in [27], [58] und [59] Ameisensäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton sowie Maleinsäureanhydrid aufgeführt. Durch Oxidation der CH₃-Gruppe werden zudem Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet.

Betrachtet man das in Abbildung VII.14 dargestellte, beim Abbau von Toluol aufgenommene Chromatogramm, so finden sich mit Ausnahme von Ameisensäure, Maleinsäureanhydrid und Benzoesäure die in der Literatur aufgeführten Substanzen wieder. Ameisensäure konnte im FID nicht detektiert werden, Benzoesäure und Maleinsäureanhydrid verblieben vermutlich in der GC-Säule.

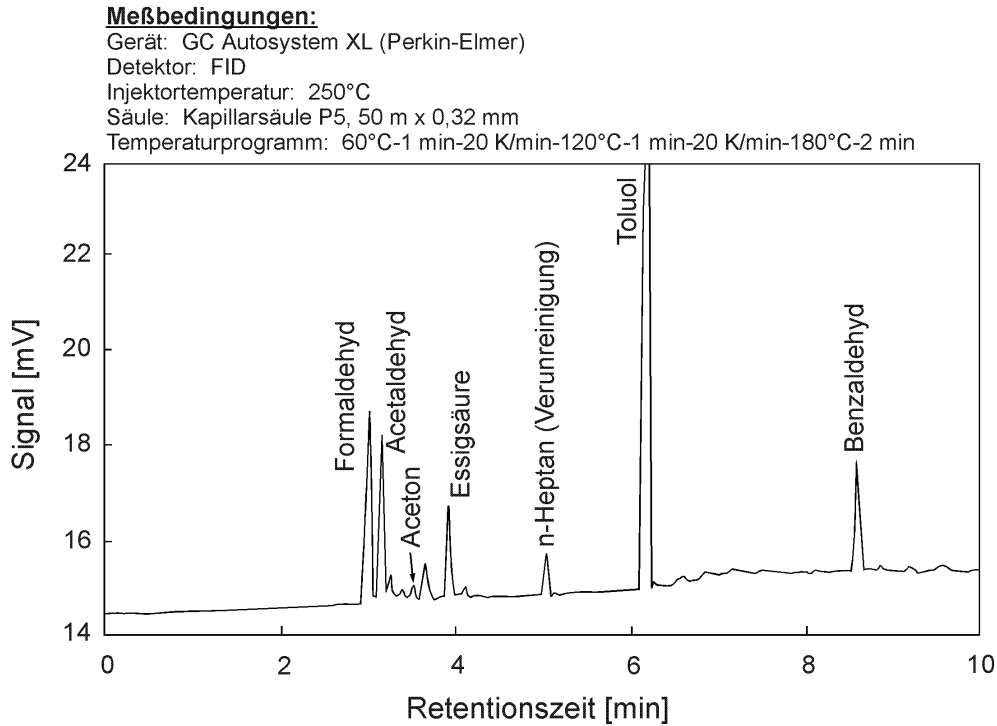


Abbildung VII.14: Nebenprodukte beim Abbau von 270 ppmv Toluol im SR II

Parameter: Nullgas: CO₂-freie Luft; $\chi=7,4 \frac{g}{kg}$; $t_R=3,5$ s; $U=0,75$

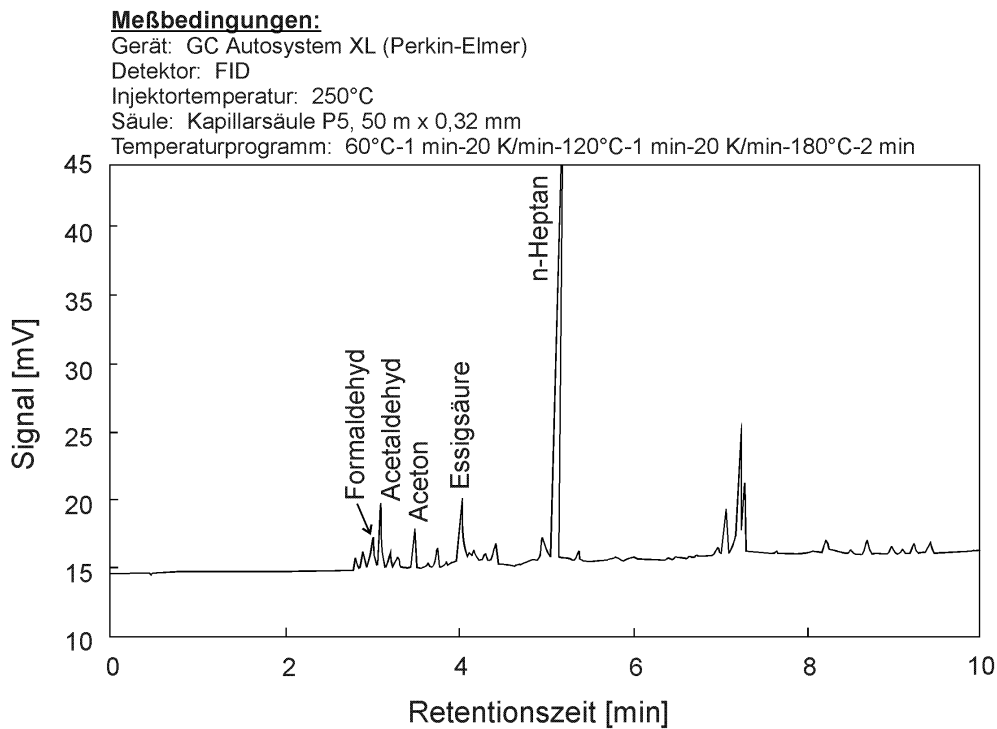


Abbildung VII.15: Nebenprodukte beim Abbau von 280 ppmv n-Heptan im BR II

Parameter: Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; $t_R=1,4$ s; $U=0,72$

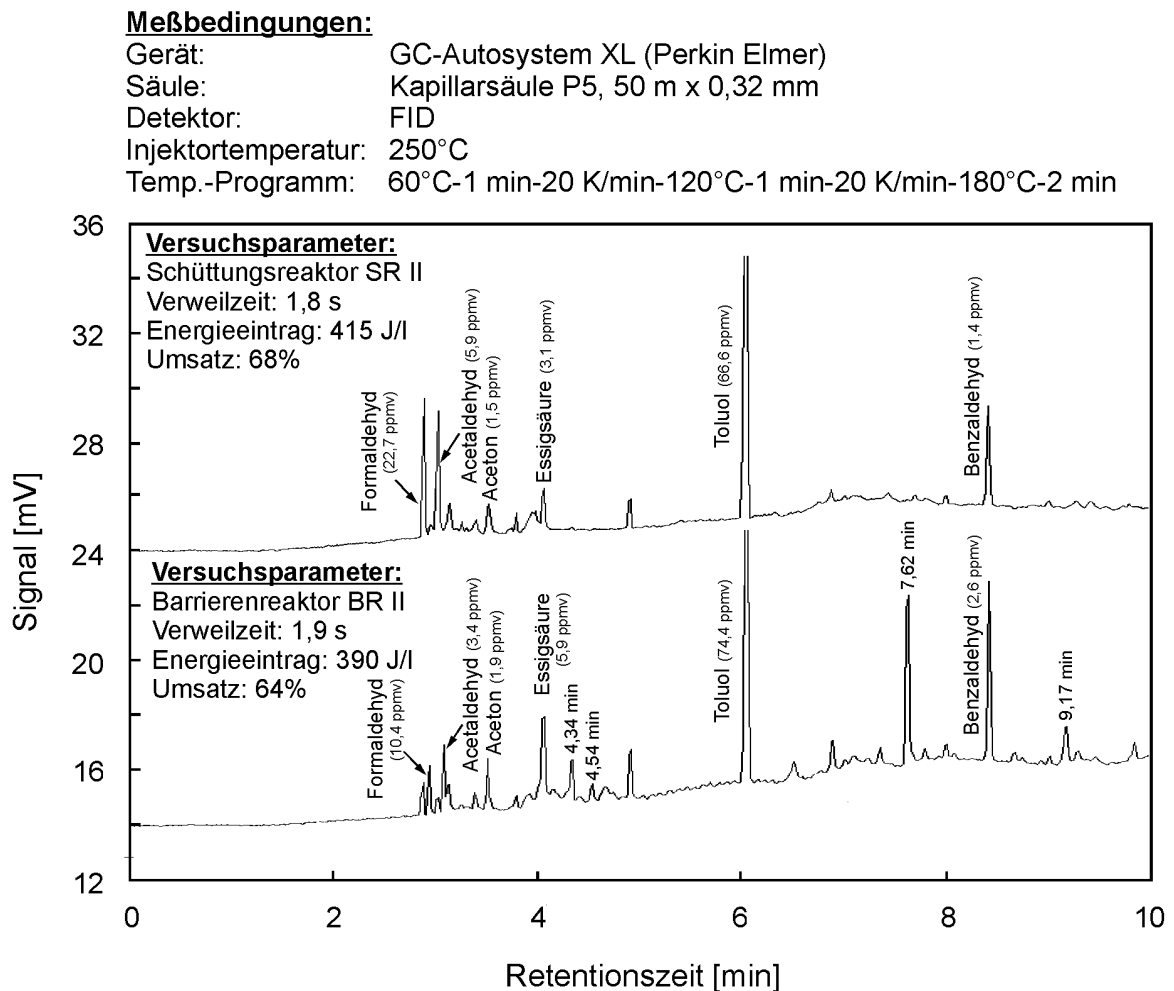


Abbildung VII.16: Nebenprodukte beim Abbau von 210 ppmv Toluol im Schüttungs- und Barrierenreaktor

Parameter: Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{Nl}{h}$

Auch in Versuchen mit anderen Kohlenwasserstoffen wurden Aldehyde, Karbonsäuren sowie Aceton als organische Nebenprodukte gefunden. Abbildung VII.15 zeigt ein Chromatogramm, das beim Abbau von n-Heptan aufgenommen wurde. An identifizierten Nebenprodukten traten Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure auf. Intensive Peaks wurden auch im Retentionszeitbereich zwischen 7,0 bis 7,5 min beobachtet. Diesen konnten jedoch keine Substanzen zugeordnet werden. Es ist aber wahrscheinlich, daß sie durch länger-kettige Karbonsäuren (z. B. Heptansäure) oder -aldehyde (z. B. Heptanal) verursacht wurden.

Abbildung VII.16 zeigt eine Gegenüberstellung von Chromatogrammen, die beim Abbau von 210 ppmv Toluol im Barrierenreaktor BR II und im Schüttungsreaktor SR II aufgenommen wurden. Der Umsatz betrug in beiden Versuchen etwa 65 %. Die Dar-

stellungen belegen, daß in beiden Reaktoren gleiche primäre Abbauprodukte des Toluols wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure und Benzaldehyd gebildet wurden. Die „Fingerprints“ der Chromatogramme zeigen eine partielle Übereinstimmung, die auf ähnliche in den Reaktoren ablaufende plasmachemische Prozesse hindeutet. Dennoch traten im Barrierenreaktor BR II bei Retentionszeiten von 4,34 min, 4,54 min, 7,62 min, 9,17 min verschiedene unidentifizierte Substanzen auf, die im Schüttungsreaktor SR II nicht beobachtet wurden. Für diese Ergebnis werden verschiedene Ursachen vermutet.

Wie noch in den Abschnitten VII.2.3 und VII.2.4 ausführlicher diskutiert wird, ist der Barrierenreaktor im Vergleich zum Schüttungsreaktor zudem durch eine deutlich höhere Produktion von Aerosolen und Ozon gekennzeichnet. In diesem Zusammenhang ist denkbar, daß die größere Zahl von Nebenprodukten im Barrierenreaktor infolge von Reaktionen zwischen Ozon und organischen Zwischenprodukten (z. B. organische Radikale, ungesättigte Kohlenwasserstoffe) bzw. infolge plasmachemischer Reaktionen von Cluster-Molekülen (Aerosolen) gebildet werden. Eine wichtige Rolle könnten auch Grenzflächenprozesse spielen, die möglicherweise aufgrund der größeren im Plasma eingebundenen Feststoffoberfläche im Schüttungsreaktor stärker ausgeprägt sind als im Barrierenreaktor und eine verstärkte Oxidation organischer Zwischenprodukte bewirken. Dies würde auch eine Erklärung für das verstärkte Auftreten stark oxidiertes organischer Verbindungen wie Formaldehyd und Acetaldehyd erklären.

VII.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/PCDF)

Im Plasmareaktor gebildete organische Nebenprodukte stellen Sekundäremissionen dar, deren Ausstoßmenge und -konzentration in die Umgebung entsprechend des Bundesimmissionsschutzgesetzes in Anlehnung an die Grenzwerte der TA-Luft zu begrenzen sind. Während für schwach- bzw. ungiftige organische Stoffe Emissionsgrenzwerte zwischen 20-150 $\frac{mg}{m^3}$ einzuhalten sind, verschärfen sich diese Werte bei krebserregenden Stoffen auf 0,1-5 $\frac{mg}{m^3}$. Bei PCDD/PCDF dürfen die Emissionen 0,1 $\frac{ng}{m^3}$ (I-TEQ) nicht überschreiten. Vor diesem Hintergrund sind Kenntnisse über das Bildungspotential derartiger Substanzen für die praktische Anwendung von Plasmaverfahren von wesentlichem Interesse.

Aus der Troposphärenchemie ist bekannt, daß es infolge von Reaktionen aromatischer Komponenten mit OH-Radikalen entsprechend Abbildung VII.17 zur Bildung von Benzyl-, Phenyl- und Phenoxyradikalen kommen kann [58]. Aus diesen können in Folgereaktionen höhermolekulare Verbindungen wie Diphenylmethan, Diphenyläther oder Benzophenon entstehen [59], die günstige Vorläufersubstanzen für die Bildung von Dibenzodioxin- und

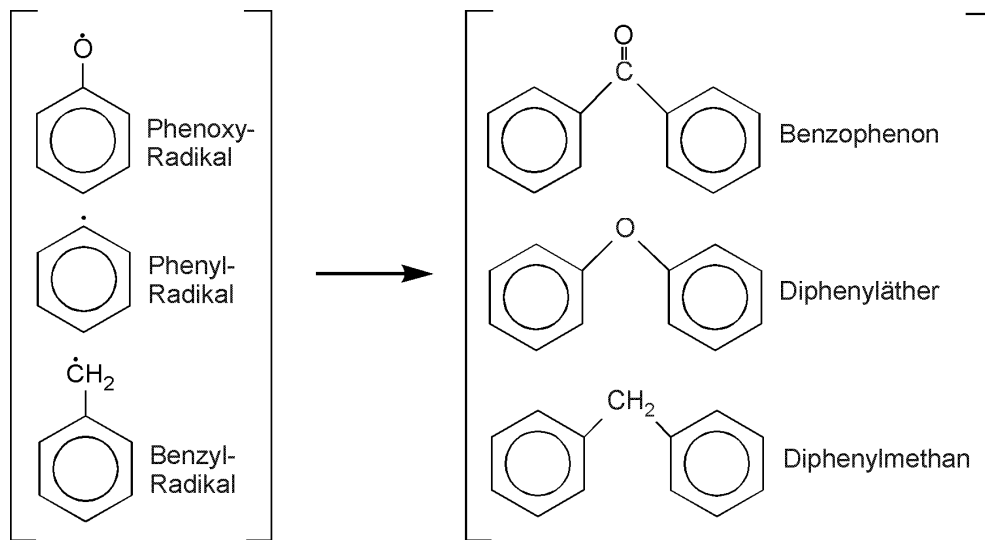


Abbildung VII.17: Bildung von Dioxin-/Furanvorläufersubstanzen im nichtthermischen Plasma [59]

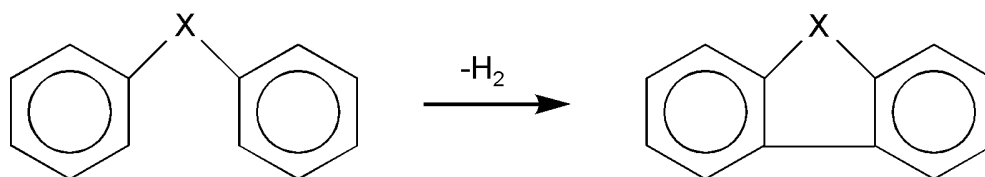


Abbildung VII.18: Bildungsmöglichkeit von Dibenzofuranen nach [59]

Dibenzofuranverbindungen darstellen. So werden in [59] Reaktionen beschrieben, in denen über Abspaltung von H₂ aus diesen Verbindungen Furanstrukturen entstehen (siehe Abbildung VII.18). Die Möglichkeit der Entstehung polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) beim Abbau chlorierter organischer Verbindungen im nichtthermischen Plasma scheint damit prinzipiell gegeben zu sein.

Die Bemessung der PCDD/F-Belastung einer Probe erfolgt auf der Grundlage des 1988 vom *NATO-Committee on the Challenges of the Modern Society (NATO-CCMS)* vereinbarten internationalen Äquivalenzsystems. Da dieses zur Beurteilung der experimentellen Ergebnisse verwendet wurde, werden die wichtigsten Festlegungen nachfolgend erläutert. Das internationale Äquivalenzsystem bezeichnet die relative Toxizität einer PCDD/F-Verbindung zum 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin, die durch einen für das betrachtete Kongener¹ definierten Toxizitätsequivalentfaktor (TEF) beschrieben wird. Der Referenzsubstanz 2,3,7,8-TeCDD wird dabei der TEF von 1 zugewiesen. Der Vorteil des Äquivalenzsystems besteht darin, daß die Toxizität einer Probe mit einer beliebigen Anzahl an

¹Kongener: ... Bezeichnung für einen Vertreter aus der PCDD/F-Stoffgruppe

Tabelle VII.2: Kongenere und TEF für PCDD/F-Verbindungen nach 27. BImSchVI

PCDD-Kongenere	TEF	PCDF-Kongenere	TEF
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TeCDD)	1	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TeCDF)	0,1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin (PeCDD)	0,5	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeCDF)	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxCDD)	0,1	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeCDF)	0,05
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin (HxCDD)	0,1	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxCDD)	0,1	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (HpCDD)	0,01	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
Octachlordibenzodioxin (OCDD)	0,001	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (HpCDF)	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran (HpCDF)	0,01
		Octachlordibenzofuran (OCDF)	0,001

PCDD/F-Verbindungen in beliebigen Konzentrationen durch eine einzige Größe, das internationale Toxizitätsäquivalent (I-TEQ), das sich aus Gl.(VII.5) ergibt, charakterisiert werden kann.

$$I - TEQ = \sum (TEF_i \cdot C_i) \quad (\text{VII.5})$$

TEF_i ... Toxizitätsäquivalentfaktor der Kongeners i

C_i ... Massenkonzentration des Kongeners i in der Probe

In das I-TEQ gehen nach 27. BImSchV 17 Kongenere ein, deren TEF in Tabelle VII.2 zusammengestellt sind. Formal betrachtet stellt das I-TEQ die Konzentration an 2,3,7,8-TeCDD dar, die die gleiche Toxizität wie die PCDD/F-Belastung der Probe verursachen würde. Die Gesamtgasmenge, die durch die Kartusche geleitet wurde, betrug 10,6 Nm³ und beinhaltete eine eingespeiste Menge an Chlorbenzol von 4,9 g, von denen etwa 2 g plasmachemisch umgesetzt wurden. Nach Abschluß des Experimentes übernahm die GFAMBH WITTENBERG (Meßstelle nach §26, §28 BImSchG) die Aufarbeitung der XAD-2-Harzprobe sowie die PCDD/F Analyse entsprechend 17. BImSchV¹. Zudem wurde die ferroelektrische Schüttung auf PCDD/F geprüft.

Die Ergebnisse gibt Tabelle VII.3 wieder. Es zeigt sich, daß trotz der verhältnismäßig hohen Eingangskonzentration an Chlorbenzol weder im Reingas, noch in der ferroelektrischen Schüttung PCDD/F in bedenklichen Größenordnungen gebildet wurden. Die im Gasstrom bestimmten Konzentrationen liegen mit 3,0 $\frac{ng}{m^3}$ (I-TEQ) in einem Bereich, den Nullproben der Umgebungsluft aufweisen. Auch auf der ferroelektrischen Schüttung konnten keine erhöhten PCDD/F-Werte nachgewiesen werden. Die aufgeführte Beladung von 9,6 $\frac{ng}{kg}$ (I-TEQ) ergibt sich allein aus der Maximalkonzentration, die aufgrund der analytischen Nachweisgrenze in der Probe theoretisch hätte gegeben sein können.

¹Diese Methode erfaßt nur Tetra bis Octachlorierte Dibenzodioxine/-furane

Anhand des negativen Ergebnisses zur PCDD/F-Bildung bei der Umsetzung von Chlorbenzol im nichtthermischen Plasma allein sind keine verallgemeinernden Aussagen über die Entstehung dieser Substanzen beim Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe möglich. Da die in den Abbildungen VII.17 und VII.18 dargestellten Mechanismen zur PCDD/F-Bildung auf Radikalreaktionen beruhen, kann davon ausgegangen werden, daß eine mögliche Bildung dieser Substanzen hauptsächlich in der Plasmazone stattfindet. Dabei ist jedoch unklar, ob PCDD/F im nichtthermischen Plasma stabil sind und sich somit aufkonzentrieren können oder ob sie durch reaktive Spezies kurz nach ihrer Entstehung wieder zerstört werden. Vor diesem Hintergrund wurden Untersuchungen zum Abbau von PCDD/F in einem realen Abgas durchgeführt.

Zur Abschätzung des Bildungspotentials polychlorierter Dibenzodioxine und -furane in plasmachemischen Abbauprozessen von Schadstoffen erfolgte die Durchführung des nachfolgend beschriebenen Experimentes.

Chlorbenzol, das als chlorierte aromatische Komponente eine geeignete Ausgangssubstanz für Versuche zur PCDD/F-Bildung darstellt, wurde in einer Konzentration von 125 ppmv dem ferroelektrischen Schüttungsreaktor SR III zugeführt. Bei einem mittleren spezifischen Energieeintrag von 350 J/l wurden Umsätze von ca. 40 % erreicht, wobei die Ausbeute an CO_x im Mittel 30 % betrug. Zur Anreicherung der PCDD/F wurde der durch den Reaktor geführte Gasstrom durch eine, in Anlehnung an die DIN EN 1948/1 [60] ausgeführte Probenahmereinrichtung mit XAD-2-Harzkartusche geleitet.

Eine typische Quelle von PCDD/F-Emissionen stellen Einäscherungsanlagen dar. Im Rahmen eines von der Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsprojektes [62] ergab sich die Möglichkeit, in Zusammenarbeit mit dem Krematorium Halle/Saale die Eignung eines Schüttungs- und Barrieren-Plasmareaktors für die Beseitigung von PCDD/F aus Verbrennungsabgasen zu erproben. Die in diesen Experimenten verwendeten Reaktoren, der Barrierenreaktor BR I sowie der Schüttungsreaktor SR II, wurden im Bypass mit Durchsätzen von 0,60-0,67 $\frac{m^3}{h}$ und spezifischen Energieeinträgen zwischen 60-120 J/l betrieben. Zur Vermeidung von Rußablagerungen in den Reaktoren wurde der Bypassstrom über eine Filterpatrone von Partikeln gereinigt. Um die Kondensation von Wasser aus dem Verbrennungsabgas in den Reaktoren zu verhindern, wurde zudem deren Temperatur mit Hilfe von Heizbändern auf 105-120°C gehalten. Die Dioxin-Probenahme erfolgte ein- und ausgangseitig der Reaktoren mit Hilfe der *Filter/Kühler-Methode* nach DIN EN 1948-1, wobei die Probenahmezeit 7 Stunden betrug. Die nachfolgende Probenaufbereitung sowie die PCDD/F-Analyse wurden von der GFAMBH WITTENBERG ausgeführt.

Tabelle VII.3: PCDD/F-Bildung beim Abbau von Chlorbenzol im SR III [61]

Durchsatz: 115 l/h; Energieeintrag: 350 J/l; Reaktortemperatur: 60°C

Chlorbenzolkonzentration: 125 ppmv; Umsatz-Chlorbenzol: 40 %

Analyseergebnisse - Abgas			Analyseergebnisse - Schüttung		
Abgas-Probenmenge: 10,6 m ³			Masse Schüttungsmaterial: 221,2 g		
Substanz	pg/Probe	pg/m ³	Substanz	ng/Probe	ng/kg
Summe TeCDF	149,0	14,05	Summe TeCDF	0	0
Summe PeCDF	22,1	2,20	Summe PeCDF	0	0
Summe HxCDF	0	0	Summe HxCDF	0	0
Summe HpCDF	0	0	Summe HpCDF	0	0
OCDF	<56,6	< 5,34	OCDF	<0,98	<4,43
Te bis OCDF	171,0	16,1	Te bis OCDF	0	0
2378-TeCDF	32,6	3,08	2378-TeCDF	<0,149	<0,673
12378-/12348-PeCDF	12,3	1,16	12378-/12348-PeCDF	<0,116	<0,525
23478-PeCDF	14,6	1,38	23478-PeCDF	<0,194	<0,876
123478-/123479-HxCDF	<12,8	<1,21	123478-/123479-HxCDF	<0,097	<0,441
123678-HxCDF	<7,25	<0,7	123678-HxCDF	<0,088	<0,399
123789-HxCDF	<6,63	<0,68	123789-HxCDF	<0,156	<0,705
234678-HxCDF	<19,4	<1,83	234678-HxCDF	<0,665	<3,01
1234678-HpCDF	<19,9	<1,88	1234678-HpCDF	<0,245	<1,11
1234789-HpCDF	<23,6	<2,23	1234789-HpCDF	<0,402	<1,82
Summe-TeCDD	0	0	Summe-TeCDD	0	0
Summe-PeCDD	0	0	Summe-PeCDD	0	0
Summe HxCDD	0	0	Summe-HxCDD	0	0
Summe-HpCDD	78,7	7,42	Summe-HpCDD	0	0
OCDD	<137	<12,92	OCDD	<1,04	<4,71
Te bis OCDD	78,7	7,42	Te bis OCDD	0	0
2378-TeCDD	<5,1	<0,48	2378-TeCDD	<0,061	< 0,275
12378-PeCDD	<8,49	<8,01	12378-PeCDD	<0,163	<0,739
123478-HxCDD	<15,0	<1,41	123478-HxCDD	<0,228	<1,03
123678-HxCDD	<15,9	<1,50	123678-HxCDD	<0,411	<1,86
123789-HxCDD	<28,4	<2,68	123789-HxCDD	<0,362	<1,64
1234678-HpCDD	41,2	3,89	1234678-HpCDD	<0,307	<1,39
Te bis OCDD/F	250	23,6	Te bis OCDD/F	0	0
I-TEQ[†]	11,6	1,09	I-TEQ	0	0
I-TEQ+NWG[‡]	32,1	3,03	I-TEQ+NWG	0,471	2,13

†... internationales Toxizitätsäquivalent

‡... Nachweisgrenze

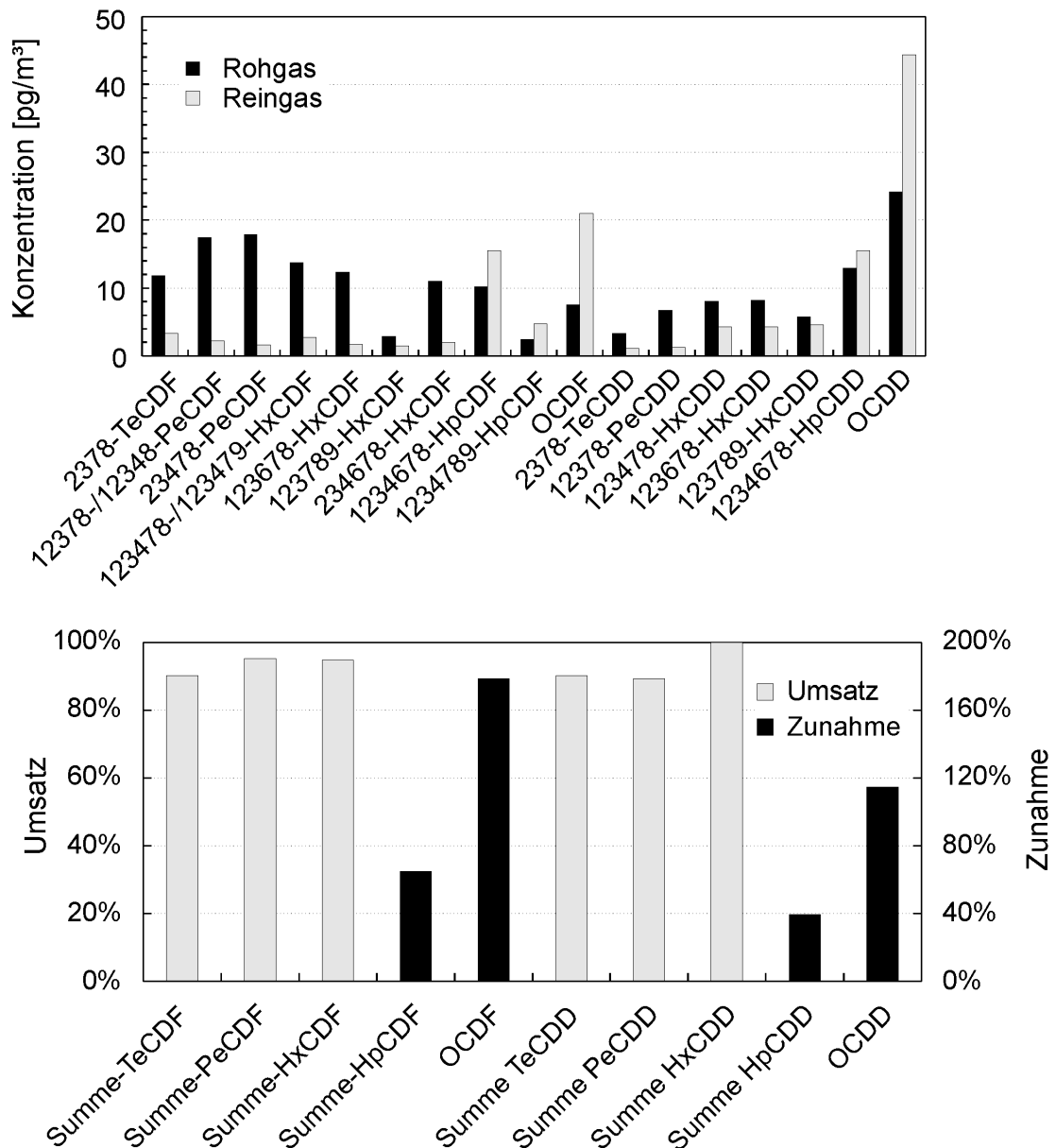


Abbildung VII.19: Abbau von PCDD/F aus Verbrennungsabgas im BR I

Parameter: $\dot{V} = 0,67 \frac{Nm^3}{h}$; $w_{el} = 64,5 \frac{J}{l}$; $T=393 K$; $U(I-TEQ)=76,1 \%$

Die Abbildungen VII.19 und VII.20 zeigen die Konzentrationen ausgewählter Kongenere (17. BImSchV) im Roh- und Reingas sowie die Umsätze der Homologen¹ in den untersuchten Plasmareaktoren. Die detaillierten Analysenergebnisse finden sich im Anhang B. Sie belegen in beiden Reaktoren eine deutliche Minderung der PCDD/F-Mengen im Reingas. Bezogen auf das I-TEQ wurde im Barrierenreaktor ein Umsatz von 76,1 % erreicht. Im ferroelektrischen Schüttungsreaktor SR II betrug er 91,7 %. Auffällig sind jedoch die

¹Homologe: ... PCDD- bzw. PCDF-Verbindungen mit gleichem Chlorierungsgrad

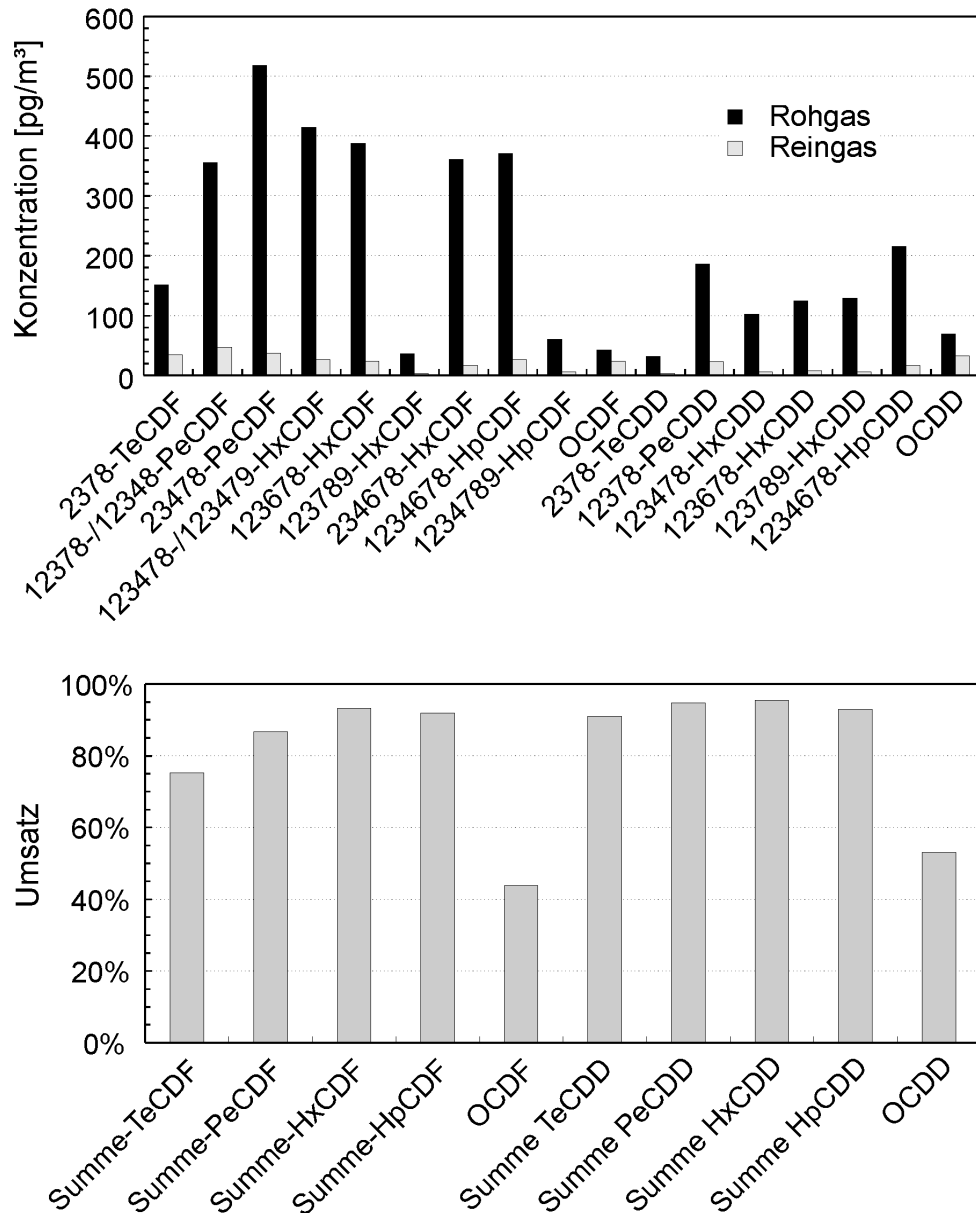


Abbildung VII.20: Abbau von PCDD/F aus Verbrennungsabgas im SR II

Parameter: $\dot{V} = 0,6 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$; $w_{el} = 120 \frac{\text{J}}{\text{l}}$; $T=378 \text{ K}$; $U(\text{I-TEQ})=91,7 \%$

geringen Umsätze der höherchlorierten Homologen. Während sich 80-90 % der Te- bis Hp-CDD/F im Schüttungsreaktor umsetzten, betrug die Minderung der OCDD/F weniger als 55 %. Im Barrierenreaktor nahm die Menge an Hp-, OCDD/F sogar um 40-180 % zu. Diese Ergebnisse haben vermutlich zwei Ursachen. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Reaktivität von PCDD/F mit steigendem Chlorierungsgrad abnimmt [63]. Damit sind von vornherein niedrigere Umsätze bei höherchlorierten PCDD/F zu erwarten. In den betrachteten Versuchen kam hinzu, daß das Abgas erhebliche Mengen an HCl ($50 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$)

Tabelle VII.4: Spezifische Energieeinträge für eine 50 %-ige Umsetzung ausgewählter Substanzen bei $C_S^0 \rightarrow 0$

Substanz	w_{el50}^0 % ¹ [J/l]	Substanz	w_{el50}^0 % ¹ [J/l]
OCDD/F	120	Toluol	13,9
		Formaldehyd	44,7
		Methanol	81,9
		Ethylacetat	83,4
		n-Heptan	112,6
		Aceton	143,3

enthielt. Durch Dissoziation bilden sich im Plasma Chlorradikale, die vermutlich eine partielle Aufchlorierung niedrigchlorierter PCDD/F bewirkten, was, wie im Barrierenreaktor beobachtet, zur Zunahme der höherchlorierten PCDD/F im Reingas führen kann.

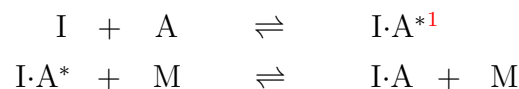
PCDD/F liegen normalerweise in Abgasen in sehr geringen Konzentrationen vor, so daß annähernd der Fall $C_S^0 \rightarrow 0$ eintritt. Anhand der in Abbildung VII.20 dargestellten, bei $w_{el} = 120 \frac{J}{l}$ im Schüttungsreaktor SR II erreichten Umsätze der Te-HpCDD/F von ≈ 90 %, läßt sich in Analogie zu Abschnitt VII.1 diesen Stoffen bei $C_S^0 \rightarrow 0$ ein minimaler spezifischer Energieeintrag für das Erreichen eines 90 %-igen Umsatzes von w_{el90}^0 % = $120 \frac{J}{l}$ zuordnen. Auf gleiche Weise wird für die OCDD/F für einen Umsatz von ≈ 50 % w_{el50}^0 % = $120 \frac{J}{l}$ erhalten. Ein Vergleich mit Tabelle VII.1 zeigt, daß im Bereich sehr kleiner Konzentrationen die tetra- bis heptachlorierten Homologen im nichtthermischen Plasma einfach abzubauen Stoffe darstellen. Wie Tabelle VII.4 belegt, besitzen die OCDD/F eine größere chemische Stabilität. Für sie werden zum Abbau ähnlich hohe spezifische Energien benötigt wie für n-Heptan und Aceton.

Die Experimente zur PCDD/F-Bildung und -Zerstörung im nichtthermischen Plasma zeigen, daß es beim Abbau von Chlorbenzol im Schüttungsreaktor SR II zu keiner nachweisbaren Entstehung von PCDD/F im Reingas, bzw. auf der ferroelektrischen Schüttung kommt. Untersuchungen zum Abbau von PCDD/F belegen zudem eine im Vergleich zu den untersuchten Modellsubstanzen geringe chemische Stabilität der Te-HpCDD/F jedoch eine höhere chemische Stabilität der OCDD/F. Damit ist insbesondere die Bildung hochchlorierter PCDD/F bei der Umsetzung chlorierter Kohlenwasserstoffe im nichtthermischen Plasma denkbar. Da diese Substanzen entsprechend Tabelle VII.2 aber nur sehr kleine TEF aufweisen, ist ihre Wichtung im I-TEQ gering. Daher stellen sie erst in verhältnismäßig hohen Konzentrationen ein verfahrensrelevantes Problem dar.

¹ w_{el50}^0 %... spezifische Energie für den 50 %-igen Umsatz einer Substanz S bei $C_S^0 \rightarrow 0$

VII.2.3 Aerosole und Beläge

Aus der Literatur ist die Entstehung von Aerosolen im nichtthermischen Plasma bei der Rauchgasreinigung mit Hilfe von Elektronenstrahlverfahren bekannt ([52], [64], [65]). Der Prozeß der Aerosolbildung wird dabei entweder auf homogene Nukleationsprozesse, d. h. auf Kondensationsprozesse, die aus der Übersättigung der Gasphase durch ein Reaktionsprodukt (z. B. NH_4NO_3) resultieren, oder auf die Bildung von Clusterionen zurückgeführt. Derartige Cluster formieren sich nach [66] infolge der Wechselwirkung von Ionen mit Neutralgasmolekülen (bevorzugt O_2 , N_2 , H_2O),



(I... Ion; A... Molekül; M... neutraler Stoßpartner)

wobei die erste Reaktion zur Entstehung, die zweite zur Stabilisierung des Clusters führt. GOOD beschreibt in [66] die plasmachemische Bildung von Clusterionen der Form $\text{I}(\text{A})_n$ mit I... NO^+ , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , O_2^- , O_2^+ , N^+ , N_2^+ und A... H_2O , CO_2 , N_2O , CO , CH_3OH , N_2 , O_2 . Die Bindungsenergien der Cluster gibt er mit $<2,1$ eV an. Für den Prozeß der plasmachemischen Rauchgasbehandlung vollzieht sich nach CHANG [65] die Aerosolbildung infolge der Wechselwirkung zwischen Clusterionen, Radikalen und Neutralgasteilchen. Dabei bildet der Cluster eine Art Zentralmolekülion, das aus bis zu 100 Atomen besteht und an das sich weitere Ionen bzw. ultrafeine Partikel anlagern können. Auf diese Weise entstehen Aerosole bis zu einer Größe von einigen 10 bis 100 nm.

Die Problematik der Aerosolbildung besitzt für die Anwendung von Plasmaverfahren zur Abluftreinigung wesentliche Bedeutung. Aufgrund der hohen spezifischen Aerosoloberfläche kann es infolge von Adsorptionsprozessen zur Verschleppung von Schadstoffen kommen. Derartige Effekte sind aus der Naßabscheidung bekannt [68]. Bei organischen Aerosolen, die aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bestehen, kommt hinzu, daß die Aerosole selbst ein erhebliches Umweltgefährdungspotential aufweisen können. Es ist daher von vorrangigem Interesse, die Entstehung von Aerosolen im Plasmareaktor möglichst zu unterbinden.

Die nachfolgend dokumentierten Untersuchungen widmeten sich in diesem Zusammenhang der Charakterisierung von Aerosol- und Belagbildung beim Abbau organischer Modellschubstanzen im Barrieren- und Schüttungsreaktor. Die Mengenbestimmung der Aerosole und Beläge erfolgte dabei auf der Grundlage folgender Meßmethoden:

¹I·A*... angeregter, nichtradikalischer Zustand des Clusterions I·A

- **Auswertung der C-Gesamt-Bilanz:**¹

Diese Methode beruht auf der Bilanzierung des dem Reaktor zugeführten organischen Gesamtkohlenstoffs. Dazu ist eine möglichst zeitgleiche Beprobung des Reaktorein- und -austritts erforderlich. Die Probegasströme passieren zunächst ein Aerosolfilter und werden anschließend durch einen CuO-Ofen geleitet, in dem organische Substanzen vollständig zu CO₂ umgewandelt werden. Auf der Grundlage der nach dem CuO-Ofen gemessenen CO₂-Konzentrationen am Ein- und Austritt des Plasmareaktors erfolgt die Erstellung der Gesamtkohlenstoffbilanz, die Aussagen über die Menge der gebildeten Aerosole und Beläge zuläßt.

- **Gravimetrische Belagbestimmung:**

Da für diese Methode präzise Wägungen notwendig sind, müssen leichte Plasmareaktoren verwendet werden. Die erforderliche Versuchszeit erstreckt sich in der Regel über etwa 50-100 h. Danach werden die über die Betriebsdauer im Reaktor entstandenen Beläge aus der Differenz der Reaktormasse zu Versuchsbeginn und der Reaktormasse bei Versuchsunterbrechung bzw. Versuchsende bestimmt.

- **Aerosolfractionierung und -zählung**

Die Klassierung von Aerosolen in Kombination mit einer anschließenden Partikelzählung stellt die apparativ aufwendigste Meßmethode dar. Die Aerosolklassierung erfolgt in einem, auf dem Prinzip der elektrostatischen Abscheidung beruhenden Differentialbeweglichkeitsanalysator (DMA). Über die Vorgabe einer Klassierspannung wird aus dem polydispersen Probenaaerosol eine definierte, sehr eng begrenzte Korngrößenfraktion herausgegriffen, die anschließend einem Kondensationskernzähler (CPC) zur Partikelkonzentrationsbestimmung zugeführt wird. Das Aerosolmeßsystem verfügt über Programmroutinen, mit denen die Klassierspannung innerhalb eines vorgegebenes Intervalls in definierten Schritten automatisch variiert werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, die Partikelgrößen-, Partikeloberflächen- und Partikelvolumenverteilung im Bereich zwischen 10 nm und 1 µm zu scannen.

Sofern die Ausbeute an Aerosolen und Belägen über 5 % lag, erfolgte die Charakterisierung der Aerosol- und Belagbildung anhand der C-Gesamt-Bilanz. Der dafür erforderliche Konvertierungs-ofen wurde mit einer Kupfer(II)oxid-Füllung bei ca. 650°C betrieben. Nachdem der Probegasstrom vom Reaktor einen Aerosolfilter passiert hatte, erfolgte in ihm die Um-

¹... diese Methode setzt die Verwendung von CO₂-freiem Nullgas voraus

wandlung des organisch gebundenen Kohlenstoffs sowie des beim Schadstoffabbau entstandenen Kohlenmonoxids (nur am Reaktorausritt) in CO₂, dessen Konzentration anschließend in einem CO₂-Analysator (ND-IR; Typ: BINOS 100; Firma: ROSEMOUNT) bestimmt wurde. Da das verwendete Nullgas frei von CO₂ war, entsprach der am Reaktoreintritt nach dem CuO-Ofen aus der CO₂-Konzentration ermittelte Kohlenstoff-Molenstrom $\dot{n}_{CO_2}^{Ein}$ dem Stoffmengenstrom des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Rohgas. Die am Reaktorausritt nach dem CuO-Ofen gemessene CO₂-Konzentration charakterisierte die Menge des zugeführten organisch gebundenen Kohlenstoffs, die nach der Plasmabehandlung in Form von CO, CO₂ und gasförmigen organischen Nebenprodukten im Reingas wiedergefunden wurde. Anhand der Differenz zwischen den Molenströmen des Gesamtkohlenstoffs am Reaktorein- und -austritt erfolgte die Bewertung der Aerosol- und Belagbildung. Zur Berechnung der Ausbeute an Aerosolen und Belägen diente Gleichung Gl.(VII.6).

$$A_{A/B} = 1 - \frac{\dot{n}_{CO_2}^{Aus}}{\dot{n}_{CO_2}^{Ein}} \tag{VII.6}$$

Wie Abbildung VII.21 zeigt, wurden für $C_S^0 > 100$ ppmv beim Abbau von Toluol im Barrierenreaktor BR II 5-30 % der Ausgangssubstanz in Aerosole und Beläge umgesetzt. Unter den im Versuchsprogramm untersuchten Stoffen stellte Toluol die Substanz mit der intensivsten Aerosol- und Belagbildung dar. Bei Eingangskonzentrationen > 100 ppmv wurden bereits nach wenigen Betriebsstunden braugelbe Beläge an der Barriere beobachtet. Für Methanol, Formaldehyd, Aceton, Ethylacetat und n-Heptan lagen die Differenzen der als CO₂ gemessenen C-Gesamt-Molenströme am Reaktorein- und -austritt im Meßfehlerbereich des CO/CO₂-Analysators. Auch die beim Abbau von Toluol im ferroelektrischen Schüttungsreaktor aufgenommenen CO₂-Meßwerte ließen aufgrund der geringen C-Gesamt-Differenz zwischen Reaktorein- und -austritt ($A_{A/B} < 0,05$) keine Berechnung

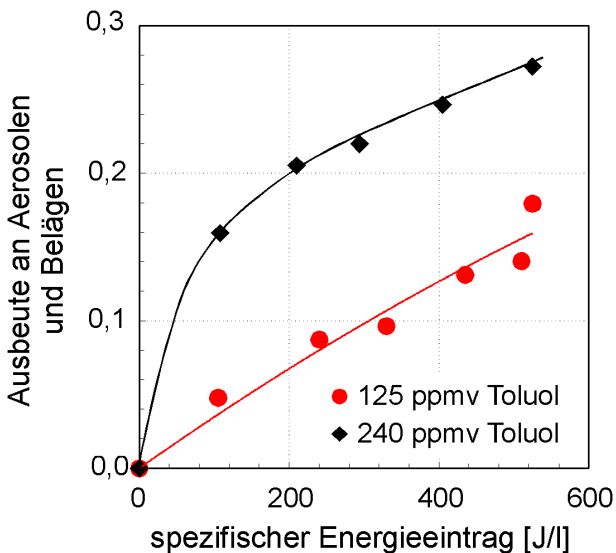


Abbildung VII.21:
 Bildung von Aerosolen und Belägen
 beim Abbau von Toluol im Barriere-
 reaktor BR II

Parameter:

Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft

$t_R = 1,4$ s; $p = 101,3$ kPa

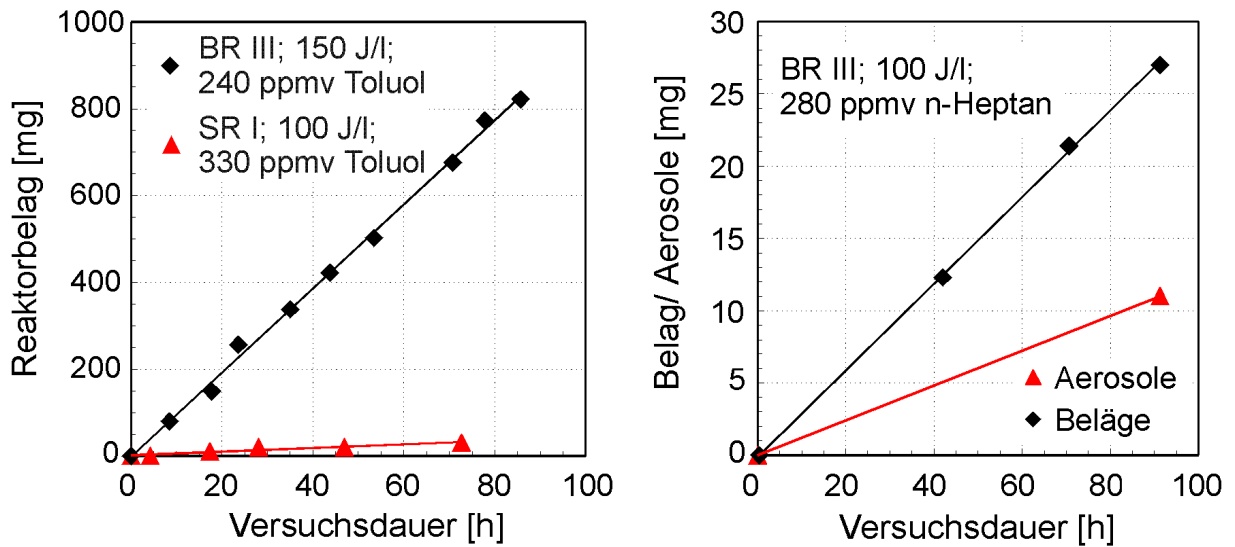


Abbildung VII.22: Aerosol- und Belagbildung beim Abbau von Toluol und n-Heptan im Barrierenreaktor BR III und im Schüttungsreaktor SR I

Parameter (l.): Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft, $\dot{V}=90 \frac{NL}{h}$; $A_{CO_x} \approx 0,1$

Parameter (r.): Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft, $\dot{V}=120 \frac{NL}{h}$; $A_{CO_x} \approx 0,1$

der Ausbeuten an Aerosolen und Belägen zu. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Belagbildung auf die empfindlichere gravimetrische Methode zurückgegriffen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden dazu in Langzeitexperimenten über einen Zeitraum von 70-100 h im Barrierenreaktor BR III bzw. im Schüttungsreaktor SR I abgebaut. Die Bestimmung der dabei entstandenen Belagmasse erfolgt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ mg durch Auswiegen der Versuchsreaktoren. Auf diese Weise erhaltene Ergebnisse zeigt Abbildung VII.22. Das linke Diagramm stellt die Belagbildung im Barrierenreaktor BR III sowie im ferroelektrischen Schüttungsreaktor SR I unter vergleichbaren Versuchsbedingungen dar. Es zeigte sich, daß im Vergleich zum Schüttungsreaktor der Barrierenreaktor beim Abbau von Toluol etwa die 20-fache Menge an Belägen produziert. Die Belagbildung nahm in beiden Entladungsanordnungen linear über die Versuchszeit zu, was darauf hindeutet, daß einmal an der Barriere bzw. an der ferroelektrischen Schüttung abgeschiedene Beläge nicht oder nur sehr schwer wieder abgebaut werden.

Das rechte Diagramm in Abbildung VII.22 zeigt einen Langzeitversuch zum Abbau von n-Heptan im Barrierenreaktor BR III. In diesem Experiment wurde dem Versuchsreaktor unmittelbar ein Aerosolfilter nachgeschaltet. Am Versuchsende erfolgte die Massenbestimmung der abgeschiedenen Aerosole und der gebildeten Beläge. Die Verläufe belegen, daß n-Heptan wesentlich weniger zur Bildung von Reaktorbelägen neigt als Toluol. Im Experiment wurde nur etwa $\frac{1}{40}$ -stel der Belagmasse gefunden, die unter ähnlichen Versuchs-

bedingungen beim Abbau von Toluol entstand. Im Gegensatz zu Versuchen mit Toluol, in denen die Bildung braun-gelber Barrierenablagerungen beobachtet wurde, wiesen die n-Heptanbeläge wie auch die abgeschiedenen Aerosole eine farblose bis schwach gelbe, klebrige Struktur auf. Aerosole und Beläge entstanden im Massenverhältnis von 1:2,5. Die Zusammenhänge zwischen der Aerosol- und Belagbildung werden in der Literatur bislang nur unzureichend beschrieben. Naheliegender ist jedoch, daß Reaktorbeläge infolge der Abscheidung von Aerosolen entstehen, womit Aerosole und Beläge den gleichen plasma-chemischen Stoffwandlungsprozessen entspringen müßten. Folglich wäre eine ähnliche chemische Zusammensetzung beider Produkte zu erwarten. Vor diesem Hintergrund erfolgte die Analyse der im Dauerversuch beim n-Heptanabbau (Abbildung VII.22) erhaltenen Aerosol- und Belagproben. Das Probenmaterial wurde dazu mit Methanol vollständig aus dem Reaktor bzw. dem Aerosolfilter extrahiert. Anschließend erfolgte mit Hilfe einer GC-MSD-Kopplung am UFZ Halle-Leipzig [67] die Analyse der Proben. Abbildung VII.23 zeigt eine Gegenüberstellung wichtiger ermittelter Aerosol- und Belagbestandteile. Ne-

Meßbedingungen:

GC-MSD-Kopplung: HP6890GC - 5973MSD, Hewlett Packard
 Säule: 30m HP 5-MS Kapillarsäule (0,25mm ID, 0,25µm Filmdicke)
 Injektortemperatur: 280°C
 Temp.-Programm: 50°C-2min-8K/min-250°C-20min-8K/min-280°C-20min

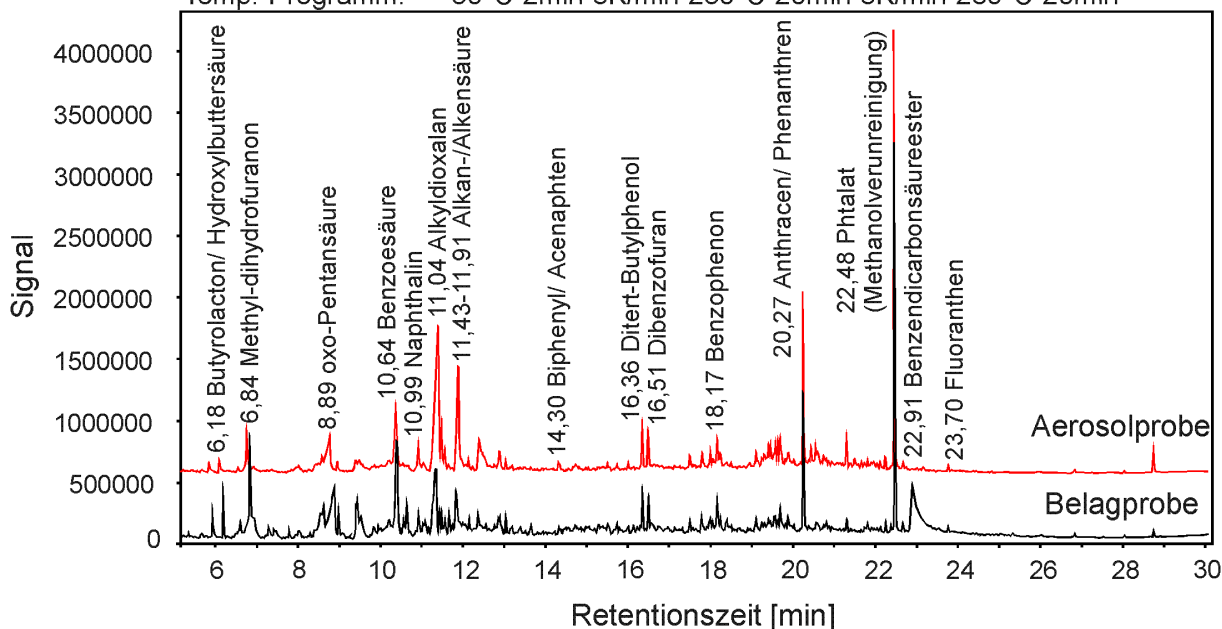


Abbildung VII.23: GC-MSD-Analyse methanolischer Extrakte von Aerosolen und Belägen, gebildet beim Abbau von 280 ppmv n-Heptan im BR III

Parameter: Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft, $w_{el}=100 \frac{J}{l}$; $A_{CO_x} \approx 0,1$

ben erwarteten Abbauprodukten wie Alkansäuren zeigen die Chromatogramme eine Reihe aromatischer Komponenten. Interessant ist das parallele Auftreten von Benzophenon und Dibenzofuran. Es stützt die im Abschnitt VII.2.2 beschriebene Vermutung der Bildungsmöglichkeit von PCDD/F im nichtthermischen Plasma. Ein wichtiges Ergebnis besteht außerdem in der nahezu vollständigen Übereinstimmung der für die Aerosol- und Belagprobe ermittelten, in Abbildung VII.23 dargestellten Chromatogramme. Sie bestätigen, daß die chemischen Prozesse, die zur Bildung von Aerosolen und Belägen führen, mit hoher Wahrscheinlichkeit identisch sind. Die Versuchsergebnisse stützen damit die Vermutung, daß es sich bei den Reaktorbelägen um abgeschiedene Aerosole handelt.

Abbildung VII.24 zeigt für den Abbau von Toluol im Barrierenreaktor BR I sowie im Schüttungsreaktor SR II Aerosolverteilungsdichten, die in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration mit Hilfe einer DMA-CPC-Kopplung (Methode der kombinierten Aerosolklassierung und -zählung) aufgenommen wurden. Die Grafik enthält die separat aufgeführten Verläufe der Aerosolanzahlkonzentrationsverteilungsdichten¹ (AAKVD), der Aerosoloberflächenkonzentrationsverteilungsdichten² (AOKVD) und der Aerosolvolumenverteilungsdichte³ (AVKVD). Die verhältnismäßig starken Schwankungen in den Verläufen der AOKVD und AVKVD der im Schüttungsreaktor gebildeten Aerosole oberhalb 300 nm resultieren aus der im Bereich ab 300 nm nur geringen Mengen gezählter Partikel. Dadurch wirken sich die Gerätemeßfehler sehr stark auf die Ergebnisse aus.

Die Verläufe in Abbildung VII.24 belegen eine Zunahme der Aerosolkonzentration bei steigender Eingangskonzentration der organischen Komponente. Zudem wird zwischen den untersuchten Reaktoren ein deutlicher Unterschied im Hinblick auf die Intensität der Aerosolbildung beobachtet. Die Maxima der AAKVD im Barrierenreaktor übersteigen die im Schüttungsreaktor um mehr als den Faktor 100. Der überwiegende Teil der Aerosole wird in beiden Reaktoren in einem nur sehr schmalen Fenster der Partikelgröße zwischen 10-90 nm gebildet. Das Maximum der AAKVD tritt dabei zwischen 20-40 nm auf. Im Gegensatz zum Schüttungsreaktor SR II weisen die Oberflächen und Volumenverteilungen der im Barrierenreaktor BR I gebildeten Aerosole eine Binärverteilung auf, wobei das erste Maximum zwischen 20-70 nm, das zweite im Bereich von 200 bis 400 nm liegt. Im Schüttungsreaktor ist ein Maximum der AOKVD und AVKVD zwischen 50-100 nm zu beobachten. Während in beiden Reaktoren an der Gesamtoberfläche der im Plasma gebildeten Aerosole maßgeblich Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 200 nm beteiligt

¹Partikelkonzentration... Aerosolpartikel pro Abgasvolumen $[n]=cm^{-3}$

²Oberflächenkonzentration... Aerosoloberfläche pro Abgasvolumen $[a]=\frac{nm^2}{cm^3}$

³Volumenkonzentration... Aerosolvolumen pro Abgasvolumen $[C_V]=pptv$

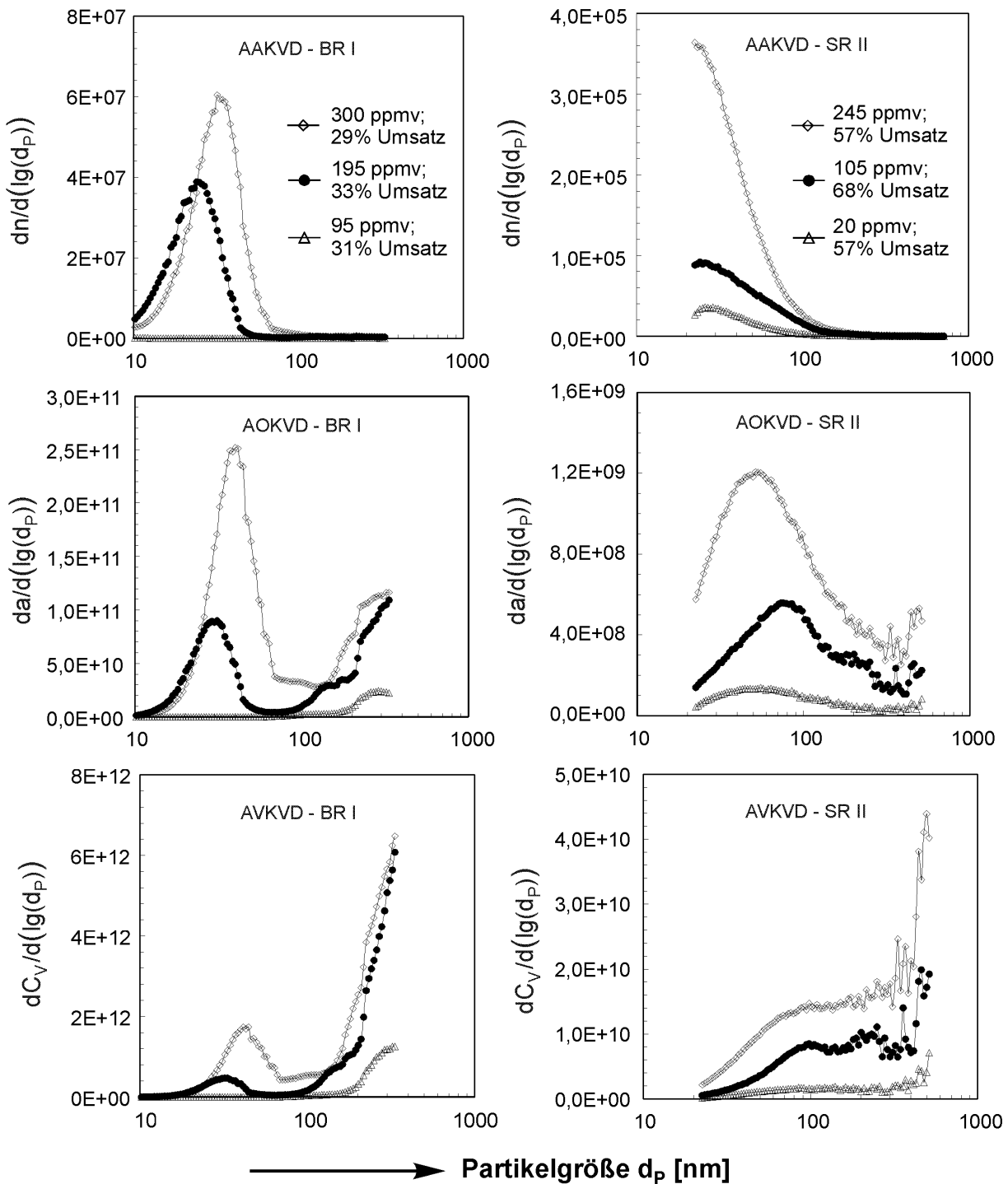


Abbildung VII.24: AAKVD, AOKVD und AVKVD von beim Toluolabbau im Barrierenreaktor BR I und im Schüttungsreaktor SR II gebildeter Aerosole

Einheiten: $[d_p]=nm$, $[n]=cm^{-3}$, $[a]=\frac{nm^2}{cm^3}$, $[C_V]=\frac{nm^3}{cm^3}=10^{-9}$ pptv

Parameter: Nullgas: trockene, CO_2 -freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{NI}{h}$; $p=101,3$ kPa

Aerosolvolumenkonzentrationen ($10 \text{ nm} < d_P < 330 \text{ nm}$):

Barrierenreaktor: $C_V^{95ppm}=240$ pptv; $C_V^{195ppm}=1210$ pptv; $C_V^{300ppm}=1980$ pptv

Schüttungsreaktor: $C_V^{20ppm}=2,1$ pptv; $C_V^{105ppm}=9,3$ pptv; $C_V^{245ppm}=19,4$ pptv

waren, entstand der auf das Volumen bezogene größte Anteil oberhalb 100-300 nm. Dieser Fraktion muß eine Schlüsselrolle bei der Belagbildung eingeräumt werden.

Die in Abbildung VII.24 dargestellten Verläufe der AOKVD ermöglichen es, der analysierten Aerosolfraktion ($d_{P1} \leq d_p \leq d_{P2}$) durch Integration der Verteilungsdichte

$$a_{[d_{P1};d_{P2}]} = \int_{lg(d_{P1})}^{lg(d_{P2})} \frac{da}{d(lg(d_P))} d(lg(d_P)) \quad (VII.7)$$

eine Aerosoloberflächenkonzentration, die im weiteren als spezifische Aerosoloberfläche bezeichnet wird, zuzuordnen. Auf die gleiche Weise lassen sich durch Integration der AVKVD die in den Abbildungen VII.24, VII.26, VII.27 und VII.29 genannten Volumenkonzentrationen der jeweils untersuchten Aerosolfraktionen im Gasstrom berechnen. Diese lag in allen Experimenten unter 5 ppbv. Bei einer angenommenen mittleren Dichte der Aerosole von $2 \frac{g}{cm^3}$ entspräche dies einer Massenkonzentration von etwa $0,01 \frac{mg}{m^3}$. Der Wert liegt zwar deutlich unter dem durch die TA-Luft für krebserregende Stoffe vorgegebenen Grenzwert von $0,1 \frac{mg}{m^3}$. Jedoch berücksichtigt diese Konzentration nur eine Fraktion der im Plasma gebildeten Aerosole. Wie Abbildung VII.24 zeigt, steigt die AVKVD oberhalb 350 nm in einem Bereich, der mit der vorhandenen DMA-CPC-Kopplung nicht untersucht werden konnte, stark an. Im ungünstigsten Fall muß daher davon ausgegangen werden, daß die Emission von im Plasma gebildeten hochmolekularen Kohlenwasserstoffen zu einem verfahrenstechnischen Problem anwachsen kann.

Abbildung VII.25 zeigt die Verläufe der aus den AOKVD in Abbildung VII.24 ermittelten

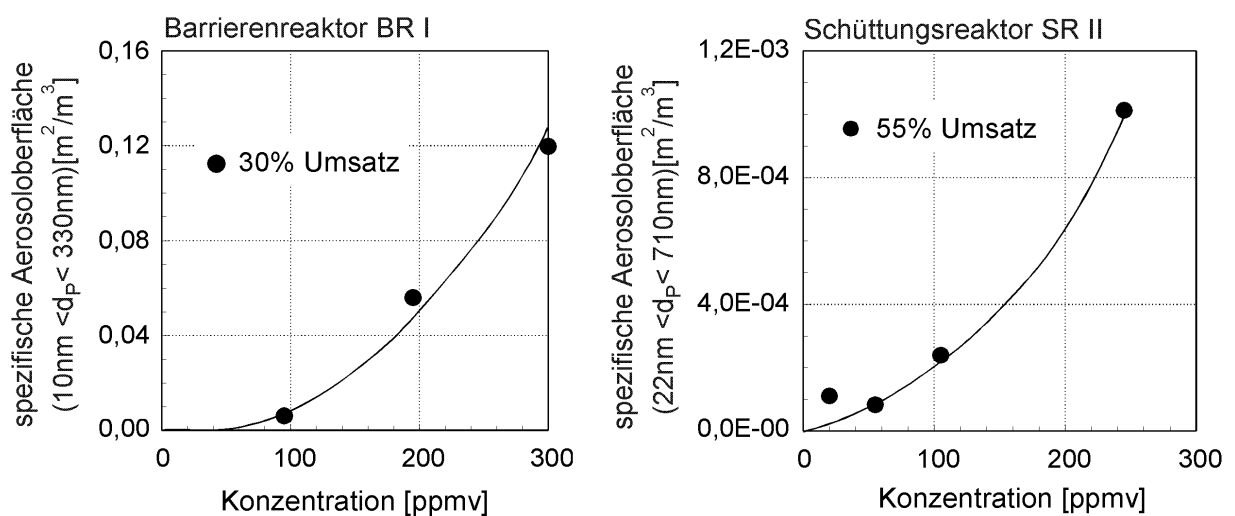


Abbildung VII.25: spezifische Oberflächen der beim Abbau von Toluol im Barrieren- und Schüttungsreaktor gebildeten Aerosole

Parameter: Nullgas: trockenen, CO₂-freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{Nl}{h}$; p=101,3 kPa

spezifischen Aerosoloberflächen. Sie belegen einen exponentiellen Anstieg mit steigender Eingangskonzentration der organischen Komponente, die entsprechend Abbildung VII.24 auf eine verstärkte Bildung von Aerosolpartikeln zurückzuführen ist. Eine Erhöhung der Toluolkonzentration von 100 ppmv auf 300 ppmv führte in den Experimenten zu einer Vergrößerung der spezifischen Aerosoloberfläche um mehr als den Faktor 10. Beim Abbau von Toluol im Barrierenreaktor BR I entstanden im Größenbereich zwischen 10-330 nm Aerosole mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu $0,12 \frac{m^2}{m^3}$. Im Schüttungsreaktor SR II lag der Wert um etwa den Faktor 100 darunter.

Aus den mitunter hohen spezifischen Oberflächen von Aerosolen resultiert ein weiteres potentiell Problem der Aerosolbildung für die Anwendung von Plasmaverfahren zur Abluftreinigung. Adsorptionsprozesse können zur Anlagerung gasförmiger Schadstoffe an den Aerosolpartikeln führen. Aus der Adsorptionstechnik ist bekannt, daß in Abhängigkeit von der Adsorbens-Adsorptiv-Kombination bis 1 mg Adsorptiv je m^2 Sorbenzoberfläche aufgenommen werden können [69]. Auf diese Weise kann es zur Verschleppung beachtlicher Mengen an Schadstoffen kommen. Ein derartiger *Carrier-Effekt*, der allerdings auf Adsorptionsprozessen beruht, wird von LUCKAS und EDEN in [70] bei der Abscheidung von HCl in Wäschen beschrieben. Die dabei entstehenden schwer abscheidbaren Wasseraerosole nehmen HCl in sich auf und verlassen die Reinigungsstufe. Auf diese Weise können trotz intensiver Naßabscheidung noch hohe HCl-Restkonzentrationen in der Reinluft auftreten.

Experimente mit weiteren Modellsubstanzen belegen, daß die Intensität der Aerosolbildung bei unterschiedlichen Stoffen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Entsprechend Abbildung VII.26 neigte n-Heptan deutlich weniger zur Aerosolbildung als Toluol. Im untersuchten Größenbereich wurde hier weniger als $\frac{1}{10000}$ -stel der Partikelanzahlkonzentration beobachtet. Für den Abbau von Ethylacetat im Barrierenreaktor BR II konnten überhaupt keine Aerosole nachgewiesen werden. Damit wird deutlich, daß die Aerosol- und Belagbildung kein grundsätzliches Problem der plasmachemischen Abgasreinigung darstellt. Vielmehr muß in Stoffgruppen unterteilt werden, für die das Verfahren mehr oder weniger geeignet ist.

Im Abschnitt VII.1 wurde bereits der Einfluß der Verweilzeit des Gasstromes im Reaktor auf die Schadstoffumsetzung behandelt. Dabei wurde nur im Barrierenreaktor eine geringe Abhängigkeit zwischen beiden Größen festgestellt. Abbildung VII.27 gibt die AAKVD und AOKVD für den Abbau von Toluol im Barrierenreaktor BR II bei unterschiedlichen Verweilzeiten wieder. Die AAKVD weisen ein Maximum zwischen 20-30 nm auf. Mit steigender Verweilzeit tritt eine Zunahme der AAKVD auf. Die AOKVD zeigen bei

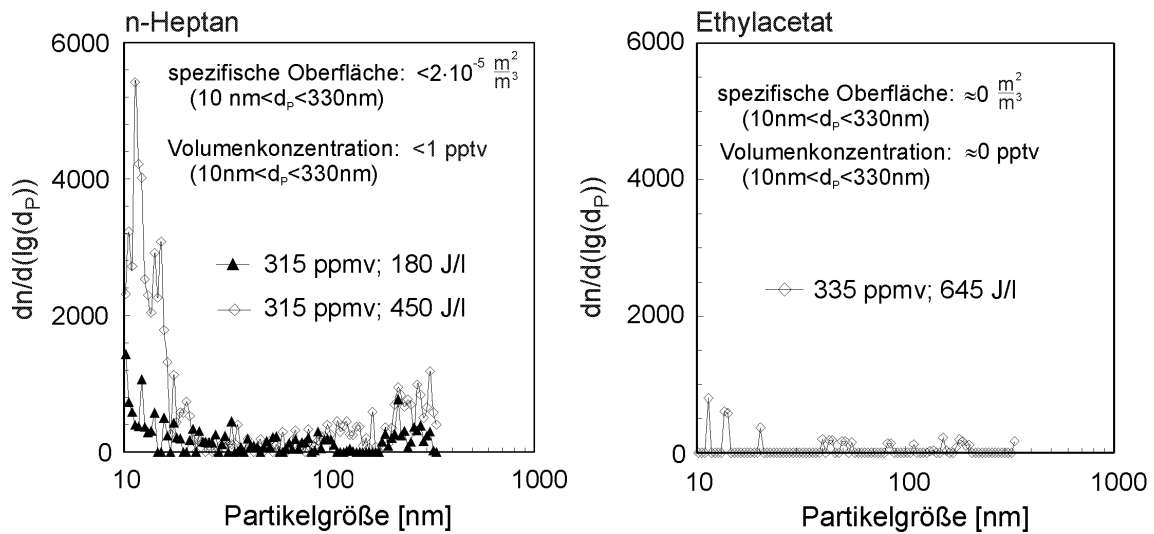


Abbildung VII.26: Aerosolbildung beim Abbau von n-Heptan und Ethylacetat im Barrienenreaktor BR II

Parameter: Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; t_R=1,4 s; p=101,3 kPa

Einheiten: [d_P]=nm, [n]=cm⁻³

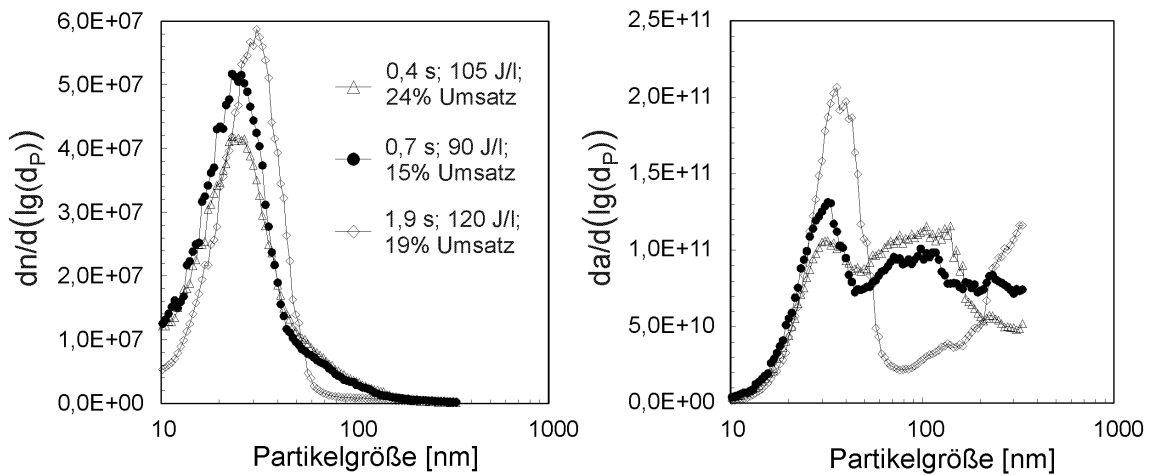


Abbildung VII.27:

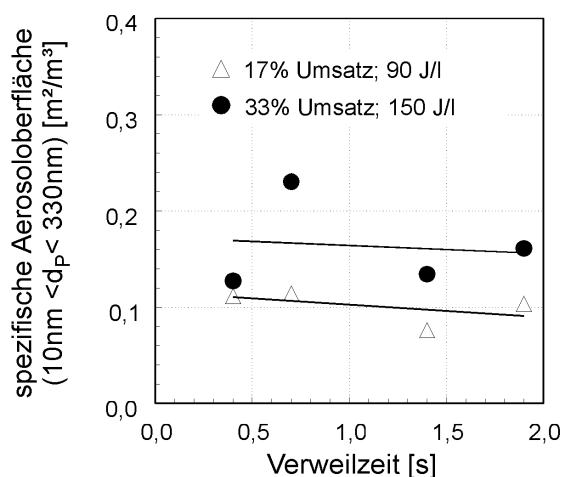
Einfluß der Verweilzeit auf die Aerosolbildung beim Abbau von 210 ppmv Toluol im BR II

Einheiten: [d_P]=nm, [n]=cm⁻³, [a]= $\frac{nm^2}{cm^3}$

Volumenkonzentrationen [10 nm; 330 nm]:

17 % Umsatz: C_V^{0,4s}=1,7 ppbv; C_V^{0,7s}=1,9 ppbv;
C_V^{1,4s}=0,8 ppbv; C_V^{1,9s}=1,8 ppbv

33 % Umsatz: C_V^{0,4s}=2,5 ppbv; C_V^{0,7s}=4,7 ppbv;
C_V^{1,4s}=2,5 ppbv; C_V^{1,9s}=2,3 ppbv



Verweilzeiten von 0,4 s und 0,7 s nahezu identischen Verläufe. Bei einer Verweilzeit von 1,9 s wurde hingegen eine Zunahme der Partikelkonzentration im Bereich von 20-40 nm und oberhalb von 200 nm beobachtet. Letzteres Ergebnis könnte auf die verstärkte Agglomeration der Aerosolpartikel bei steigender Verweilzeit hindeuten.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche der Aerosolfraktion ($10 \text{ nm} \leq d_P \leq 330 \text{ nm}$) mit Gl.(VII.7) führte zu den Verläufen im unteren Diagramm von Abbildung VII.27. Sie zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Verweilzeit. Auch die Volumenkonzentrationen der Aerosole blieben mit $\approx 1,8 \text{ ppbv}$ bei 17 % Umsatz, bzw. $\approx 2,5 \text{ ppbv}$ bei 33 % Umsatz nahezu unverändert.

Abbildung VII.28 verdeutlicht den Einfluß der Gasfeuchte auf die ermittelten Ausbeuten an Aerosolen und Belägen für den Abbau von 125 ppmv Toluol im Barrierenreaktor BR II. Trotzdem in Abschnitt VII.1 bei Erhöhung der Feuchte ein Anstieg der Ausbeuten an CO_X nachgewiesen wurde, zeigen die bei $8,3 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ und $14,0 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ absoluter Gasfeuchte aufgenommenen Verläufe eine bis um den Faktor 4 höhere Ausbeute an Aerosolen und Belägen als in trockener Luft.

Die Differenz aus Umsatz und Ausbeute an CO_X in Gl.VII.8 beschreibt die Ausbeute organischer Nebenprodukte, die als flüchtige Kohlenwasserstoffe aber auch in Form von Aerosolen und Belägen auftreten.

$$A_{oN} = U_S - A_{\text{CO}_X} \quad (\text{VII.8})$$

Vergleicht man die bei den untersuchten Feuchten ermittelten Ausbeuten an organischen Nebenprodukten mit den Ausbeuten an Aerosolen und Belägen in Abbildung VII.28, so zeigt sich, daß in trockener Luft beim Abbau von Toluol deutlich mehr organische Nebenprodukte als Aerosole und Beläge gebildet werden, d. h. ein wesentlicher Anteil wird als flüchtige Komponenten freigesetzt. Bei höherer Feuchte nähern sich die Ausbeuten an organischen Nebenprodukten und die Ausbeuten an Aerosolen und Belägen nahezu gleichen Werten an. Das bedeutet, daß kaum noch flüchtige organische Stoffe im Gasstrom vorhanden sind.

Eine Betrachtung der in Abbildung VII.29 dargestellten Aerosolanzahl- und -oberflächenverteilungsdichten zeigt, daß im Größenintervall von 40-80 nm die Zugabe von 8 g Wasser je kg Luft zu Steigerung der Maximalwerte der AAKVD und AOKVD um den Faktor 3-6 führt. Eine weitere Erhöhung der absoluten Feuchte auf $14,0 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ hatte hingegen nur noch geringe Auswirkungen auf die Verläufe der Verteilungsdichten. Die Maxima der Verteilungsdichtefunktionen verschoben sich mit zunehmender Feuchte hin zu höheren d_P -Werten, was eine stetige Vergrößerung der spezifischen Aerosoloberfläche zur Folge hatte.

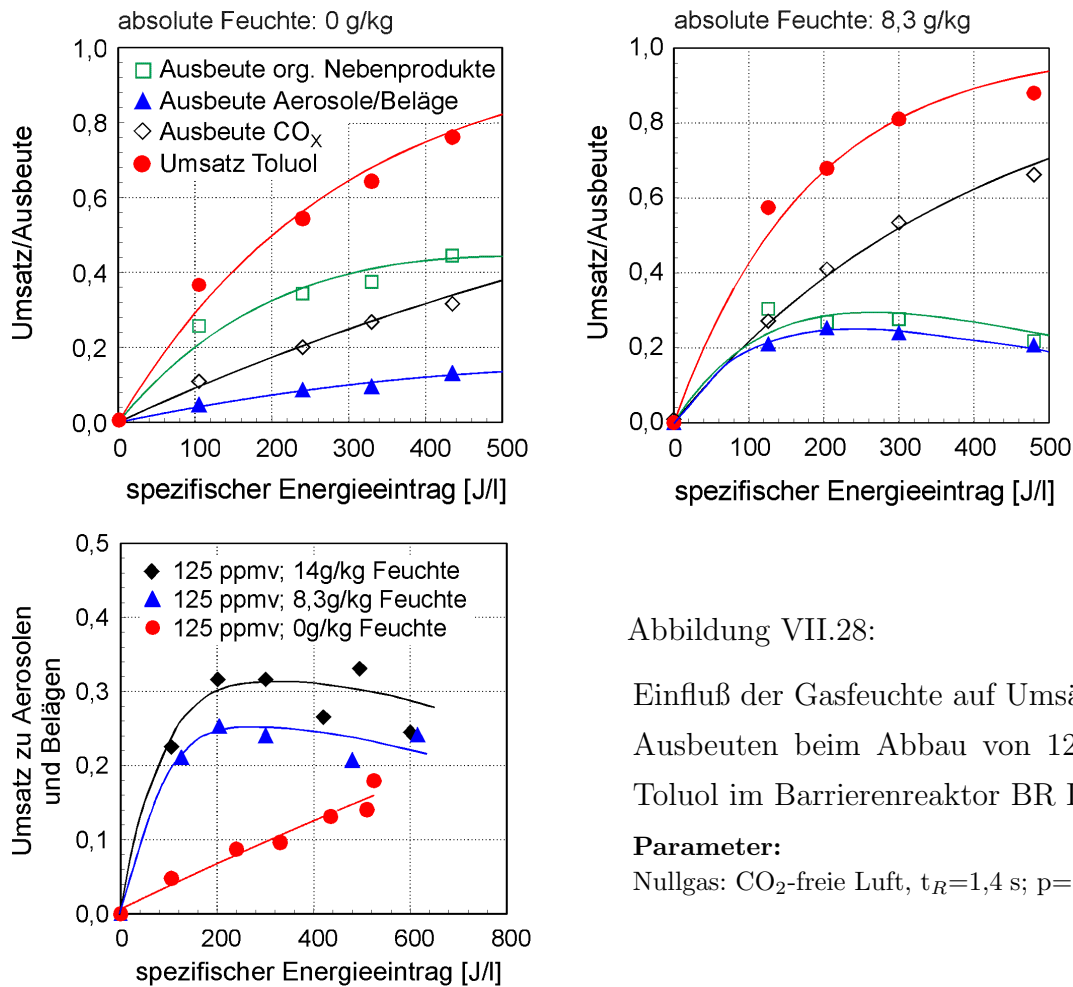


Abbildung VII.28:

Einfluß der Gasfeuchte auf Umsätze und Ausbeuten beim Abbau von 125 ppmv Toluol im Barrierenreaktor BR II

Parameter:

Nullgas: CO₂-freie Luft, $t_R=1,4$ s; $p=101,3$ kPa

Wie Abbildung VII.29 belegt, stieg innerhalb eines Feuchtebereiches von 0-14 $\frac{g}{kg}$ die spezifische Aerosoloberfläche der Fraktion ($10 \text{ nm} \leq d_P \leq 330 \text{ nm}$) von 0,09 auf 0,21 $\frac{m^2}{m^3}$ an. Die Zunahme der Aerosolpartikelkonzentration in Verbindung mit den steigenden Ausbeuten an CO_x und sinkenden Ausbeuten an gasförmigen organischen Nebenprodukten legt die Vermutung nahe, daß die verstärkte Aerosolbildung auf die zunehmende Einbindung von Wasser in Aerosolpartikeln zurückzuführen ist. Die so gebildeten wasserhaltigen Aerosole, die auch als winzige Wassertröpfchen verstanden werden können, könnten eine Art Wascheffekt hervorrufen, wie er aus der Naßgasreinigung bekannt ist. Die im nichtthermischen Plasma gebildeten organischen Zwischenprodukte sind in hohem Maße Verbindungen, die über Aldehyd- bzw. Karboxylgruppen verfügen. Diese Verbindungen zeichnen sich aufgrund ihres polaren Charakters im allgemeinen durch eine gute Wasserlöslichkeit aus. Es ist somit denkbar, daß wasserreiche Aerosolpartikel derartige Verbindungen in sich bzw. an ihrer Oberfläche aufnehmen. Die gasförmigen organischen Nebenprodukte erscheinen auf diese Weise in der Stoffbilanzierung als Aerosole und Beläge. Für die dargelegte Theorie spricht, daß die Erhöhung der Luftfeuchte zu einer Veränderung der

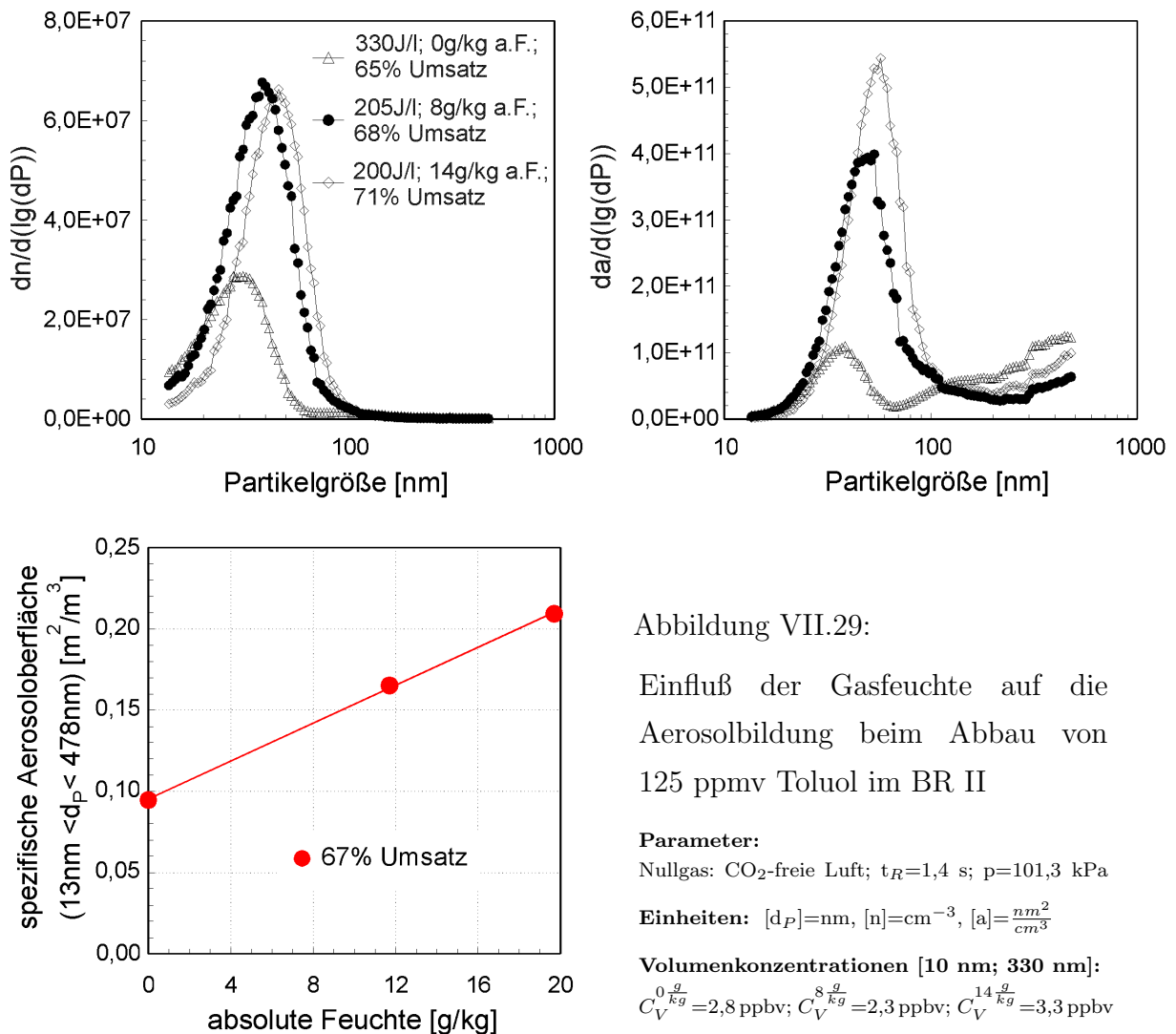


Abbildung VII.29:

Einfluß der Gasfeuchte auf die Aerosolbildung beim Abbau von 125 ppmv Toluol im BR II

Parameter:

Nullgas: CO₂-freie Luft; t_R=1,4 s; p=101,3 kPa

Einheiten: [d_P]=nm, [n]=cm⁻³, [a]= $\frac{\text{nm}^2}{\text{cm}^3}$

Volumenkonzentrationen [10 nm; 330 nm]:

C_V⁰ $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$ = 2,8 ppbv; C_V⁸ $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$ = 2,3 ppbv; C_V¹⁴ $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$ = 3,3 ppbv

gebildeten Reaktorbeläge führt. Während in trockener Luft gebildete Beläge eine feste, klebrige Konsistenz aufweisen, wurde in eigenen Experimenten sowie in Untersuchungen des UFZ Halle-Leipzig [71] ein zunehmendes Zerfließen der Beläge mit steigender Luftfeuchte beobachtet, was auf eine Vergrößerung des Wasseranteils hindeutet. Das Zerfließen der Reaktorbeläge ging teilweise mit der Bildung flüssiger Belagpfropfen in der dem Reaktor nachgeschalteten Verrohrung einher.

Die Ergebnisse zur Bildung organischer Nebenprodukte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der oxidative Abbau organischer Stoffe im nichtthermischen Plasma erfolgt in der Regel unvollständig, wodurch neben Kohlenoxiden und gasförmigen organischen Nebenprodukten auch Aerosole und Beläge im Reaktor gebildet werden können.

- Gaschromatografische Untersuchungen haben gezeigt, daß die im Barrieren- und Schüttungsreaktor entstehenden flüchtigen organischen Nebenprodukte größtenteils identisch sind. Zudem zeigen die spektroskopischen Untersuchungen, daß sich die mittleren Elektronenenergien in den Reaktoren nur gering voneinander unterscheiden. Daraus wird abgeleitet, daß in den Entladungsanordnungen ähnliche plasmachemische Prozesse ablaufen.
- Die in der Literatur beschriebene plasmachemische Bildung von Dibenzodioxinen und -furanen konnte in den experimentellen Untersuchungen nur partiell bestätigt werden. Zwar wurden in den beim Abbau von n-Heptan entstandenen Belägen Dibenzofurane sowie deren Vorläufersubstanz Benzophenon gefunden. Gleichzeitig erbrachte jedoch eine beim Abbau von 125 ppmv Chlorbenzol nach 17.BImSchV durchgeführte PCDD/F-Analyse des Reingasstromes (am Reaktoraustritt) keinerlei Anzeichen auf erhöhte PCDD/F-Werte. Zudem konnte nachgewiesen werden, daß sich PCDD/F in einem realen Abgas mit verhältnismäßig geringem Energieaufwand abbauen lassen.
- Beim Abbau einiger Substanzen wurde eine teilweise sehr starke Aerosol- und Belagbildung im Plasma beobachtet. Am intensivsten war dieser Prozeß bei Toluol ausgeprägt. Die Aerosole, die zahlenmäßig hauptsächlich im Größenbereich zwischen 20 und 100 nm entstanden, erreichten Volumenkonzentrationen von nahezu 5 ppbv und spezifische Oberflächen bis $0,2 \frac{m^2}{m^3}$. Für andere Substanzen wie Ethylacetat oder Methanol konnte hingegen keine Bildung von Aerosolen nachgewiesen werden.
- In den Untersuchungen verstärkte sich die Intensität der Aerosolbildung mit steigender Eingangskonzentration der organischen Komponente. Die Verweilzeit des Gasstromes im Reaktor hingegen hatte nur einen geringen Einfluß.
- Im ferroelektrischen Schüttungsreaktor wurde unter gleichen Versuchsbedingungen eine um etwa den Faktor 100 geringere Aerosolbildung als im Barrierenreaktor beobachtet. Zudem konnte anhand gravimetrischer Messungen eine um den Faktor 20 geringere Belagbildung im Schüttungsreaktor festgestellt werden.
- Eine GC-MS-Analyse der beim Abbau von n-Heptan entstandenen Aerosole und Beläge offenbarte einen nahezu identischen „fingerprint“ der flüchtigen Komponenten beider Proben. Das Ergebnis untermauert damit die Theorie, daß Beläge infolge der Abscheidung von Aerosolen im Plasmareaktor entstehen.

- Die Erhöhung der Luftfeuchte führte zu einer Veränderung der entstandenen Aerosole und Beläge. Es wurde festgestellt, daß bei hoher Gasfeuchte gebildete Beläge zum Zerfließen neigen. Im Gegensatz zur Ausbeute an gasförmigen organischen Nebenprodukten, die sich mit steigender Feuchte verringert, nimmt die Ausbeute an Aerosolen und Belägen zu. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß Feuchtigkeit im Gasstrom zum verstärkten Einbau von Wasser im Aerosol führt und die Ab-, bzw. Adsorption gasförmiger organischer Nebenprodukte in bzw. an gebildeten Aerosolpartikeln begünstigt.

VII.2.4 Anorganische Nebenprodukte

Als anorganische Nebenprodukte bei der Behandlung von Abluft im nichtthermischen Plasma treten in erster Linie Ozon, NO_x und CO auf. Beim Abbau halogener Kohlenwasserstoffe kommen zudem Halogenwasserstoffe hinzu. Ozon wird unter diesen Vertretern in den größten Mengen gebildet. Nach Abbildung VII.30 entsteht es je nach spezifischem Energieeintrag im Barrierenreaktor in einer Konzentration bis zu $8 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$. In ferroelektrischen Schüttungsreaktoren liegen die Werte um den Faktor 4 bis 5 darunter. Ausgehend von den in Abschnitt VI.4 diskutierten Ergebnissen wird ausgeschlossen, daß die im Vergleich zum Barrierenreaktor deutlich niedrigere Ozonbildung im Schüttungsreaktor auf unterschiedliche Elektronenenergien in den Entladungsanordnungen zurückzuführen sind. Unklar ist jedoch, ob dieser Effekt durch Oberflächenprozesse an der ferroelektrischen $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$ -Schüttung bewirkt wird.

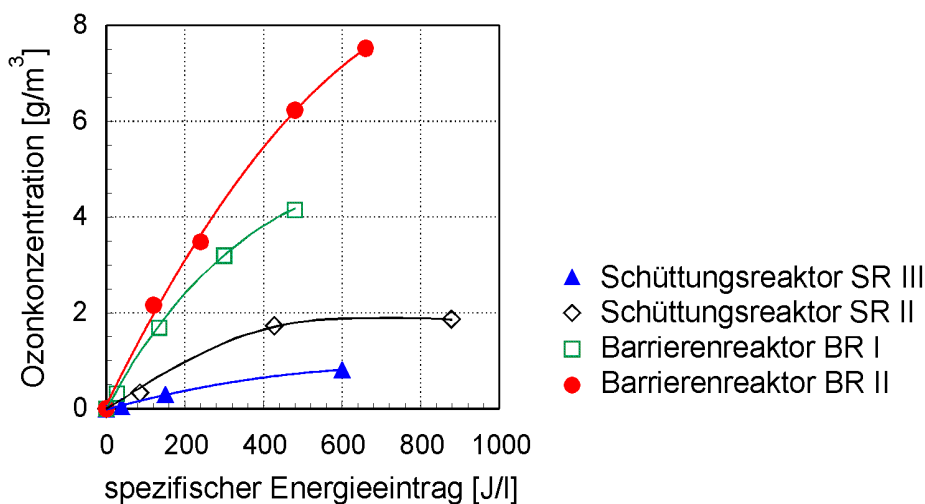


Abbildung VII.30: Ozonbildung in Barrieren- und Schüttungsreaktoren

Parameter: trockene, CO_2 -freier Luft; $\dot{V}=120 \frac{\text{Nl}}{\text{h}}$; $p=101,3 \text{ kPa}$

Obwohl Ozon eine giftige Substanz ist, für die derzeit ein Immissionsgrenzwert von $0,24 \frac{mg}{m^3}$ gilt, stellt ihre Entstehung im Plasma kein verfahrensrelevantes Problem dar, da es durch eine Reihe von Feststoffkontakten mit hoher spezifischer Oberfläche wie Aktivkohle oder Adsorbentien auf Al_2O_3 -Basis einfach in Sauerstoff aufgespalten werden kann. Neuere Ansätze zielen sogar darauf ab, die Effektivität des Plasmaverfahrens durch gezielte Ausnutzung des Oxidationspotentials von Ozon in einer nachgeschaltete katalytischen Reinigungsstufe zu erhöhen [29]. Aus der Literatur ist bekannt, daß Ozon an einer Reihe von Feststoffkontakten schon bei Temperaturen von unter $100^\circ C$ katalytisch zerfällt und dabei an der Feststoffoberfläche reaktive, locker gebundene Sauerstoffspezies bildet, die in der Lage sind CO zu oxidieren und organische Stoffe anzugreifen ([30], [78], [79], [80]). Derartige Ozonkatalysatoren können bereits heute kommerziell bezogen werden [81]. In der Gasphase ist Ozon in der Lage, leicht C=C-Mehrfachbindungen über die Zwischenstufe der Ozonidbildung aufzuspalten. Das belegen die verhältnismäßig hohen Geschwindigkeitskonstanten (Äthylen: $k=9,57 \cdot 10^5 \frac{cm^3}{mol \cdot s}$; 2,3-Dimethyl-2-Buten: $k=7,17 \cdot 10^8 \frac{cm^3}{mol \cdot s}$) [58]. Gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe hingegen werden, wie die deutlich geringeren Geschwindigkeitskonstanten zeigen (Toluol: $k=2,46 \cdot 10^2 \frac{cm^3}{mol \cdot s}$; Benzol: $k=1,02 \cdot 10^2 \frac{cm^3}{mol \cdot s}$) [58], nur langsam angegriffen, so daß für einen spürbaren Abbau Verweilzeiten im Minuten-, bzw. Stundenbereich erforderlich sind. Dennoch kann Ozon beim plasmachemischen Abbau von Schadstoffen nicht als inerte Komponente angesehen werden. Wie die Verläufe in Abbildung VII.31 zeigen, nimmt die auf den spezifischen Energieeintrag

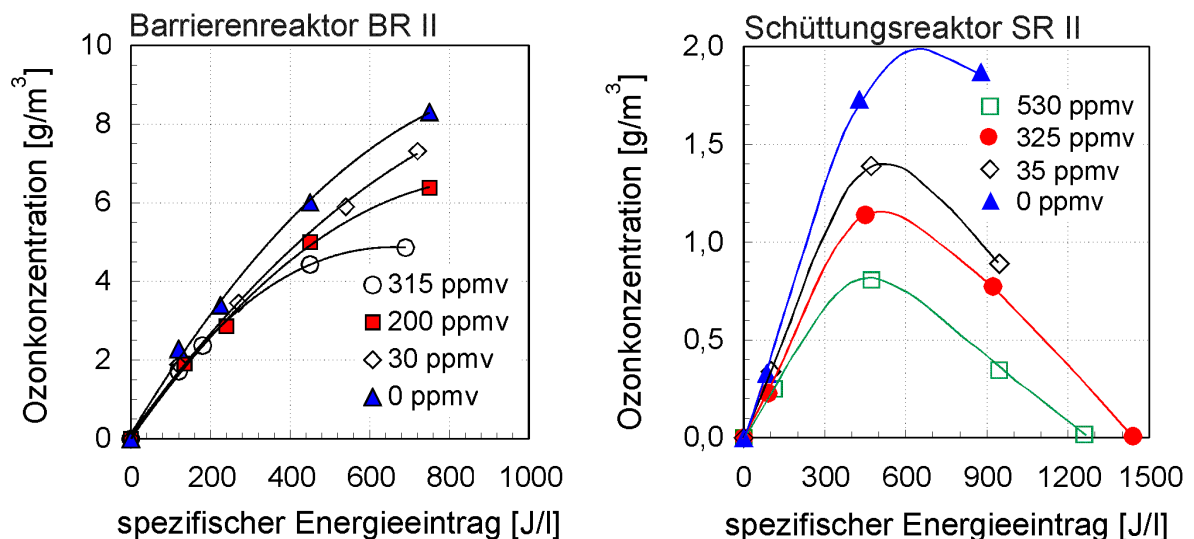


Abbildung VII.31: Ozonbildung im Barrieren- und Schüttungsreaktor in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration an Ethylacetat

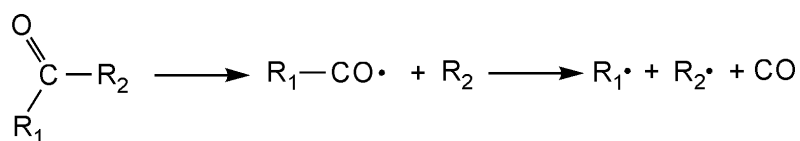
Parameter (l.): Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; $t_R=1,4$ s; $p=101,3$ kPa
Parameter (r.): Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; $t_R=3,5$ s; $p=101,3$ kPa

bezogene Menge an Ozon mit steigender Eingangskonzentration der organischen Komponente ab, was auf Reaktionen zwischen Ozon bzw. dessen Vorläufern und organischen Zwischenprodukten (ungesättigte Kohlenwasserstoffe, organische Radikale) hindeutet. Die Abnahme der Ozonkonzentration bei spezifischen Energien $>600 \frac{\text{J}}{\text{l}}$ wird auf die steigende Erwärmung der Reaktoren und den dadurch zunehmenden thermischen Zerfall von Ozon zurückgeführt.

Neben Ozon stellen NO_x und CO weitere anorganische Sekundäremissionen beim plasmachemischen Abbau organischer Substanzen dar. NO_x -Konzentrationen wurden im Versuchsprogramm nicht bestimmt. Angaben von YAMAMOTO in [36] zeigen jedoch, daß in Schüttungsreaktoren bis 1000 ppmv NO_x entstehen können.

CO wird nach [59] infolge von Decarbonylierungs- sowie Decarboxylierungsreaktionen gebildet (siehe Abbildung VII.32). Diese Prozesse sind letztlich dafür verantwortlich, daß es im nichtthermischen Plasma nicht gelingt, einen Kohlenwasserstoff bei vertretbar hohen spezifischen Energieeintrag vollständig zu CO_2 zu oxidieren. Wie aus Abbildung VII.33 hervorgeht, wurden in Abhängigkeit vom verwendeten Reaktor und von der abzubauenen Substanz in den Untersuchungen unterschiedliche CO/CO_2 -Verhältnisse ermittelt. Das obere Diagramm in Abbildung VII.33 belegt zudem, daß mit trockenem Modellgas im Barrierenreaktor BR II durchgeführte Experimente eine starke Abhängigkeit des CO/CO_2 -Verhältnisses von der gewählten organischen Modellschubstanz zeigen. Die Werte lagen zwischen 0,4 (n-Heptan) und 1,6 (Toluol). Im Schüttungsreaktor SR III war diese Abhängigkeit deutlich schwächer ausgeprägt. Die CO/CO_2 -Verhältnisse erreichten für alle untersuchten Substanzen Werte zwischen 0,4 und 0,7.

Decarbonylierung:



Decarboxylierung:

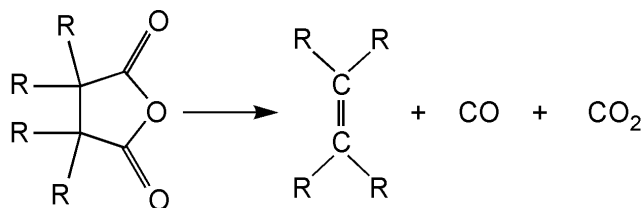


Abbildung VII.32: Bildung von CO und CO_2 infolge von Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen nach SUHR [59]

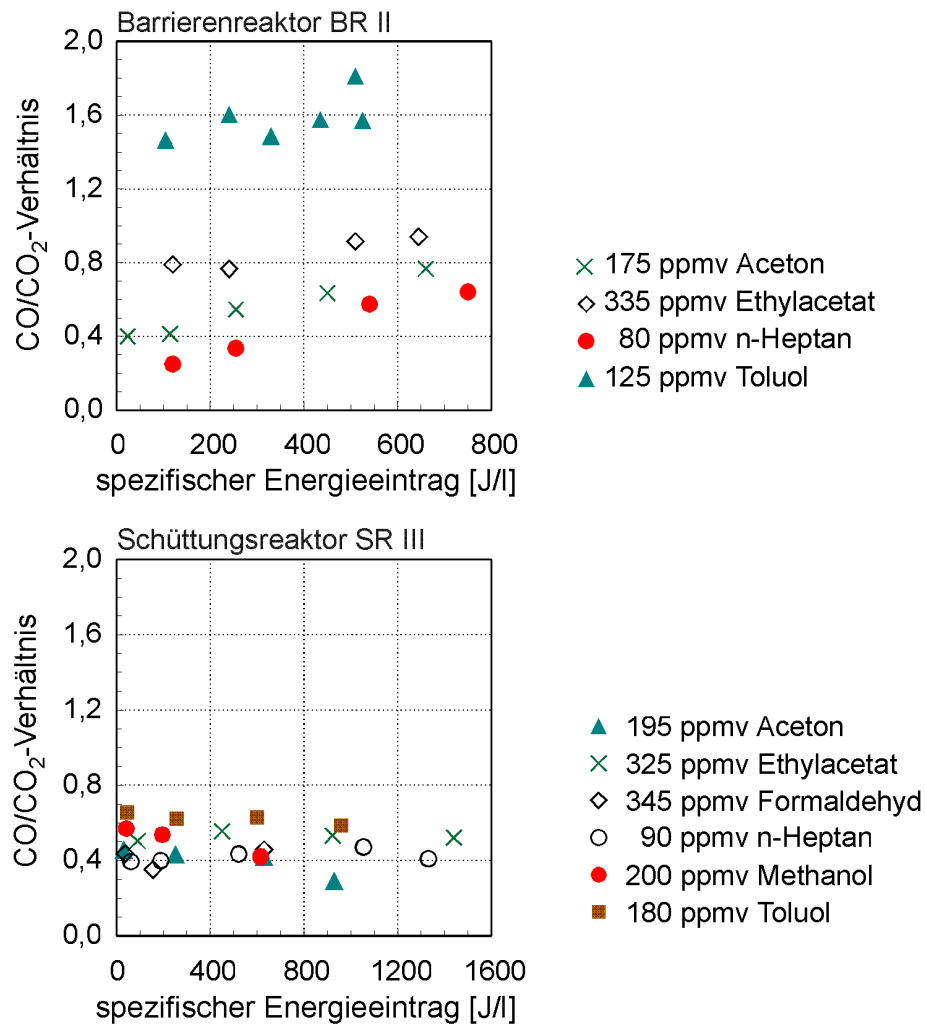


Abbildung VII.33: CO/CO₂-Verhältnisse beim Abbau organischer Substanzen in trockenem Abgas im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Parameter: Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; $\dot{V}=120 \frac{Nl}{h}$; p=101,3 kPa

Nach Abschnitt VII.1 kann die Emission von CO im Barrierenreaktor durch hohe Gasfeuchten z. T. erheblich verringert werden. Wie Abbildung VII.10 zeigt, führte die Vergrößerung der absoluten Luftfeuchte im Barrierenreaktor BR II von $0 \frac{g}{kg}$ auf $8 \frac{g}{kg}$ zu einer Abnahme des CO/CO₂-Verhältnisses von 1,6 auf 0,5. Anders stellten sich die Verhältnisse im Schüttungsreaktor SR II dar. Die Erhöhung der Gasfeuchte von $0 \frac{g}{kg}$ auf $7 \frac{g}{kg}$ hatte lediglich eine Verringerung des CO/CO₂-Verhältnisses von 0,57 auf 0,36 zur Folge.

Auf den besonderen Einfluß der Gasfeuchte auf die Stoffwandlungsprozesse im Barrierenreaktor wurde schon in Abschnitt VII.1 eingegangen. Feuchte Bedingungen führten zu höheren Umsätzen und Ausbeuten an CO_x. Ein ähnliches Ergebnis ergab der Versuch, CO in trockener und feuchter Luft im Barrierenreaktor BR II zu CO₂ zu oxidieren (siehe Abbildung VII.34). Während unter trockenen Bedingungen kaum ein Abbau stattfand

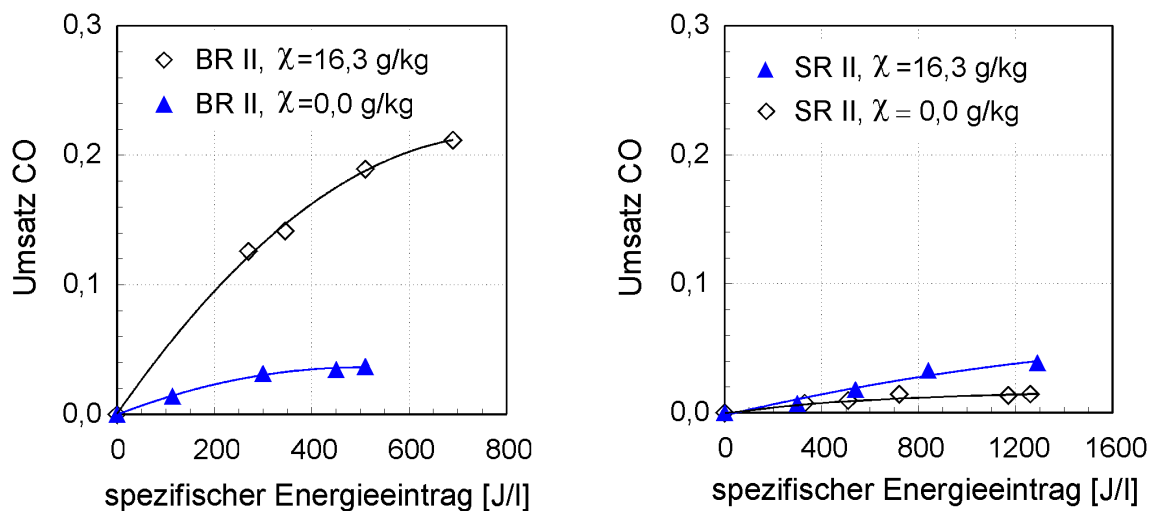


Abbildung VII.34: Einfluß der Gasfeuchte auf den Abbau von CO im Barrierenreaktor BR II und im Schüttungsreaktor SR II

Parameter:

links: Nullgas: 10 % O₂ + 90 % N₂; CO-Konzentration: 1250 ppmv; $t_R=1,4 \text{ s}$; $p=101,3 \text{ kPa}$

rechts: Nullgas: 10 % O₂ + 90 % N₂; CO-Konzentration: 1300 ppmv; $t_R=3,5 \text{ s}$; $p=101,3 \text{ kPa}$

und auch bei spezifischen Energieeinträgen $>500 \frac{\text{J}}{\text{l}}$ weniger als 5 % des eingesetzten CO zu CO₂ umgewandelt wurden, führte die Erhöhung der absoluten Luftfeuchte auf $16,3 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ zu einer deutlichen Vergrößerung des CO-Umsatzes um den Faktor 3 bis 4. Dieses Ergebnis zeigt, daß die teilweise starke Abnahme des CO/CO₂-Verhältnisses unter feuchten Bedingungen im Abgas neben anderen plasmachemischen Prozessen auch auf die direkte Oxidation von CO im Plasma, die wahrscheinlich durch OH-Radikale initiiert wird, zurückgeführt werden muß.

Im Gegensatz zum Barrierenreaktor BR II führte die Erhöhung der Gasfeuchte im Schüttungsreaktor SR III nur zu einer geringen Verbesserung des CO-Umsatzes. Wie zudem die Abbildungen VII.9, VII.10 und VII.34 belegen, wird beim Abbau organischer Substanzen eine Verschlechterung der Umsätze und CO_X-Ausbeuten mit steigender Feuchte beobachtet, während die CO/CO₂-Verhältnisse nahezu unverändert bleiben. Auffällig sind jedoch die Ähnlichkeiten der beim Abbau von Schadstoffen im Schüttungsreaktor unter trockenen Bedingungen und im Barrierenreaktor unter feuchten Bedingungen erzielten Umsätze und Ausbeuten an CO_X (siehe β - und β_{CO_X} -Verläufe in Abbildungen VII.9). Die Ergebnisse lassen folgende Interpretationen zu.

- Die Erhöhung der Gasfeuchte löst im Schüttungsreaktor zwei gegenläufige Effekte aus. Während es aufgrund der höheren Konzentration an H₂O in der Gasphase zur verstärkten Bildung von OH-Radikalen kommt, die den Schadstoffabbau begünstigt, verursacht die Adsorption von Wasser an der Schüttung, die mit der

Verringerung des Oberflächenwiderstandes der ferroelektrischen Pellets einhergeht, eine Verschlechterung der räumlichen Ausbildung des Plasmas. Der Einfluß der Plasmaperänderung ist dabei dominierend und führt zu einer Abnahme des Umsatzes.

- An der Schüttung bereits adsorbiertes Wasser löst unter trockenen Bedingungen im Schüttungsreaktor die gleichen plasmachemischen Prozesse aus, die im Barrierenreaktor unter feuchten Bedingung ablaufen. Diese Theorie würde auch erklären wieso die mit feuchtem Abgas im Barrierenreaktor BR II und mit trockenem Abgas im Schüttungsreaktor SR II ermittelten CO/CO₂-Verhältnisse in Abbildung VII.10 identisch sind.
- Während im Barrierenreaktor OH-Radikale eine dominierende Rolle bei der Initiierung von Abbauprozessen zugeordnet werden muß, wird vermutet, daß im Schüttungsreaktor infolge der Wechselwirkung energiereicher Plasmateilchen mit dem Pb₃ZrTiO₈-Mischoxid der Schüttung reaktive Oberflächenzentren entstehen, die ähnliche Reaktionen wie OH-Radikale auslösen. Möglicherweise sind die an der Schüttung ablaufenden Grenzflächenprozesse im Schüttungsreaktor gegenüber Gasphasenreaktionen dominierend. Eine Erhöhung der Luftfeuchte könnte zu ungünstigen Veränderungen der Mikroentladungen führen, die eine Verschlechterung des Schadstoffabbaus zur Folge haben.

Der ersten Theorie steht entgegen, daß im Schüttungsreaktor unter trockenen Bedingungen ein deutlich niedrigeres CO/CO₂-Verhältnis beobachtet wird als im Barrierenreaktor. Das deutet darauf hin, daß beim Abbau von organischen Substanzen in trockener Luft unterschiedliche Reaktionsmechanismen in den Reaktoren ablaufen.

Die zweite Theorie liefert zwar eine Begründung für die unter trockenen Bedingungen erhaltenen unterschiedlichen CO/CO₂-Verhältnisse in den Reaktoren, unklar ist jedoch, warum entsprechend Abbildung VII.34 unter trockenen Bedingungen die Oxidation von CO zu CO₂ im Schüttungsreaktor SR II deutlich schlechter verläuft als im Barrierenreaktor BR II unter feuchten Bedingungen. Ein weiteres Argument, das die zweite Theorie in Frage stellt, geht aus Abbildung VII.35 hervor. Sie zeigt CO/CO₂-Verhältnisse, die in Versuchen zum Abbau von Toluol im Schüttungsreaktor SR III mit trockenem Abgas und zwei unterschiedlich konditionierten Pb₃ZrTiO₈-Schüttungen erhalten wurden. Während die erste Schüttungsprobe unter normaler Umgebungsfeuchte ($\chi \approx 5 \frac{g}{kg}$) gelagert wurde, wurde die zweite Probe vor dem Versuch über einen Zeitraum von 24 h bei 160°C getrocknet. Im Fall, daß dem an der Schüttungsoberfläche adsorbierten Wasser eine Schlüsselrolle

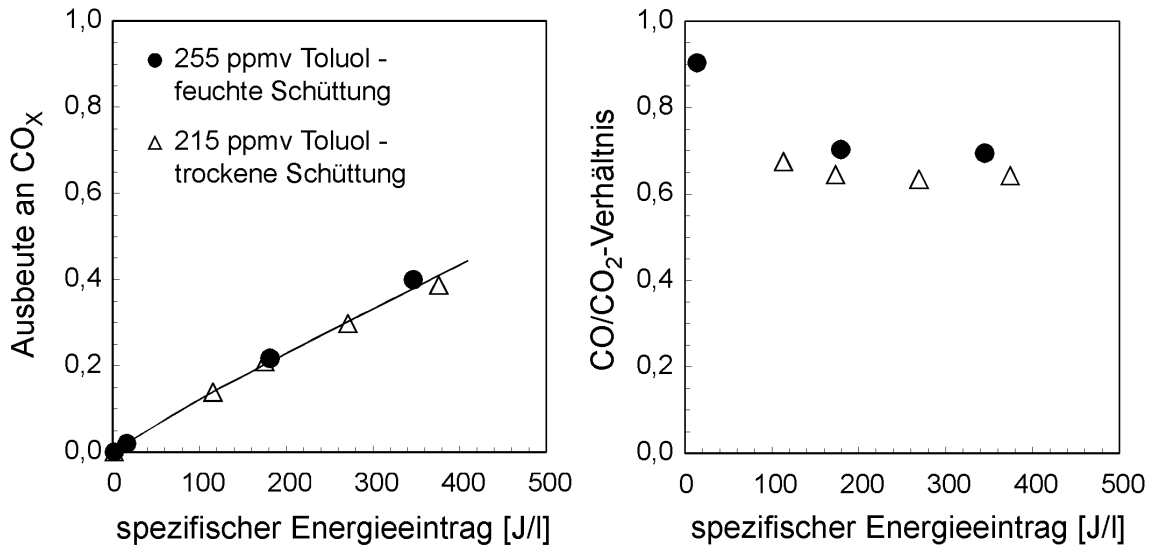


Abbildung VII.35: Ausbeuten an CO_x und CO/CO₂-Verhältnisse beim Abbau von Toluol im Schüttungsreaktor SR III mit feuchter und trockener Pb₃ZrTiO₈-Schüttung

Parameter: Nullgas: trockene, CO₂-freie Luft; $t_R=1,4$ s; $p=101,3$ kPa

beim Abbau organischer Stoffe im Plasma zukommt, wären deutliche Unterschiede zwischen den mit beiden Schüttungsproben erzielten Versuchsergebnisse zu erwarten. Wie die Verläufe in Abbildung VII.35 jedoch zeigen, unterscheiden sich weder die Ausbeuten an CO_x, noch sind signifikante Veränderungen der CO/CO₂-Verhältnisses zu erkennen. Es muß somit davon ausgegangen werden, daß im Gegensatz zum Barrierenreaktor Grenzflächenprozesse im Schüttungsreaktor eine dominierende Rolle beim Abbau organischer Stoffe spielen. Diese Theorie wird auch durch die Arbeiten von HOLZER bestätigt, der in [131] Effekte plasmachemischer Grenzflächenprozesse an verschiedenen Feststoffkontakten beschreibt.

Im Hinblick auf die technische Anwendung von Plasmaverfahren zur Abluftreinigung zeigen die Ergebnisse, daß sowohl mit steigender Eingangskonzentration der organischen Schadstoffe wie auch mit steigendem spezifischen Energieeintrag die Problematik der Bildung anorganischer Nebenprodukte zunimmt. Während einerseits bei spezifischen Energieeinträgen von $>100 \frac{J}{l}$ die Ozonkonzentration am Rektoraustritt Werte um $1 \frac{g}{m^3}$ erreichen kann, muß andererseits bei Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff im Rohgas von $>200 \frac{mg}{m^3}$ mit einer Überschreitung des vom Gesetzgeber nach 13. BImSchV (Verbrennung gasförmiger Stoffe) vorgegebenen Emissionsgrenzwertes für CO von $100 \frac{mg}{m^3}$ gerechnet werden. Damit zeigt sich erneut, daß die optimale Anwendung des Verfahrens im Bereich der Behandlung gering kontaminierter Abluftströme liegt.

VIII Zusammenfassung

Seit Beginn der 80-iger Jahre finden verstärkte Bestrebungen statt, nichtthermische Plasmaverfahren für die Reinigung kontaminierter Abluftströme einzusetzen. Potentielle Anwendungsgebiete finden sich auf den Sektoren der Geruchsbeseitigung, der Entkeimung sowie der Zerstörung toxischer Substanzen in geringen Konzentrationen.

Ein derzeit ungelöstes Problem stellt der für eine großtechnische Anwendung noch zu hohe Energiebedarf von Plasmaverfahren dar. Die gegenwärtige Forschung zielt deshalb auf die Entwicklung von Methoden ab, durch die der Schadstoffabbau in Plasmareaktoren intensiviert werden kann. Diesem Ziel war auch die hier dokumentierte Arbeit gewidmet. Ausgehend von einem in der Literatur erstmals von MIZUNO in [32] beschriebenen neuartigen ferroelektrischen Schüttungsreaktor wurde anhand des Vergleiches mit einem typischen Barrierenreaktor, wie er zur Ozonerzeugung eingesetzt wird, überprüft, inwieweit sich die Entladungsbedingungen in beiden Reaktoren unterscheiden und ob durch den Einsatz eines ferroelektrischen Schüttungsreaktor eine Verbesserung der energetischen Effizienz des Verfahrens erreicht werden kann.

In Experimenten mit dem von MIZUNO und YAMAMOTO beschriebenen Schüttungsreaktor stellte sich heraus, daß die Entladungsanordnung bei Lastschwankung leicht zur Ausbildung von Funken- und Bogenentladungen neigt. Aus diesem Grund erwies sich eine elektrische Stabilisierung des Reaktors durch Einfügen einer geschlossenen Barriere zwischen den Elektroden als erforderlich. Weitere Untersuchungen zeigten, daß für eine optimale Betriebsweise des so stabilisierten Schüttungsreaktors die dielektrischen Eigenschaften des Barrieren- und Schüttungsmaterials aufeinander abgestimmt werden müssen. Im Hinblick auf die erforderliche Betriebsspannung, die Homogenität der Entladung, die erreichte Leistungsdichte und die Umsätze wurden durch den Einsatz einer ferroelektrischen BaSrTiO₄-Barriere ($\epsilon_R=1935$) in Kombination mit einer ferroelektrischen Pb₃ZrTiO₈-Schüttung ($\epsilon_R=1315$) die besten Ergebnisse erreicht.

Auf der Grundlage dielektrischer Messungen an den verwendeten Reaktormaterialien erfolgte eine Abschätzung der dielektrischen Reaktorverluste. Die Ergebnisse zeigten, daß innerhalb praxisrelevanter Betriebszustände ihr Anteil an der gesamten, der Entladungsanordnung zugeführten elektrischen Energie im Barrieren- und Schüttungsreaktor gleichermaßen unter 3 % liegt.

Bei hohen Leistungsdichten wird eine merkliche Erwärmung der Plasmareaktoren beobachtet. Werden in Barrierenreaktoren lineare Dielektrika mit positiven Temperaturkoeffizienten der relativen Dielektrizitätskonstante (DK) als Barrierenwerkstoffe eingesetzt,

kann aufgrund der bei Erwärmung steigenden Barrierenkapazität, die zur Erhöhung der Reaktorwirkleistung führt, ein sich selbst verstärkender Prozeß ausgelöst werden, der im ungünstigsten Fall zur thermischen Zerstörung der Entladungsanordnung führt. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß im Schüttungsreaktor durch den Einsatz ferroelektrischer Materialien mit negativem Temperaturkoeffizienten der DK auf einfache Weise eine thermische Selbststabilisierung des Systems realisiert werden kann.

Die elektrischen Untersuchungen beinhalteten die Bestimmung von Entladungsparametern in Abhängigkeit von Schlagweite und Betriebsspannung. Es wurde festgestellt, daß der Entladungsstrom und die in einer Teilentladung (TE) transferrierte Ladung mit zunehmender Schlagweite und spezifischer Barrierenkapazität¹ stark ansteigen, von der Elektrodenspannung aber nahezu unabhängig sind. Die Anzahl der Einzelentladungen nimmt jedoch bei Erhöhung der Elektrodenspannung zu. Anhand der an einer Mikrospaltanordnung gemessenen TE-Ströme konnte eine mittlere transferrierte TE-Ladung im Barrierenreaktor von 1,5 nC und im Schüttungsreaktor von 0,14 nC abgeschätzt werden.

ELIASSON und KOGELSCHATZ beschreiben in [84] und [85] einen direkten Zusammenhang zwischen der Durchschlagfeldstärke in einem Entladungsspalt und der mittleren Elektronenenergie im sich darin ausbildenden Plasma. Aufgrund der sehr kleinen Schlagweiten zwischen den ferroelektrischen Pellets resultieren aus diesen Betrachtungen im Schüttungsreaktor um etwa den Faktor 3 höhere mittlere Elektronenenergien als im Barrierenreaktor. In diesem Zusammenhang wurden mit Hilfe des Boltzmann-Solvers BOLSIG anhand experimentell bestimmter N₂-Spektren und eines der Literatur entnommenen Modells zur spektroskopischen Bestimmung der Elektronenenergie die Elektronenenergieverteilungsfunktionen im N₂- und N₂/O₂-Plasma des Barrieren- und Schüttungsreaktors berechnet. Die Modellierungen führten zu dem Ergebnis, daß sich die mittleren Elektronenenergien in den Reaktoren deutlich weniger voneinander unterscheiden, als das ausgehend von den Betrachtungen in [84] und [85] erwartet wurde. Während die Berechnungen im Barrierenreaktor BR II zu $\overline{W}_{El}=5,9$ eV führten, wurde im Schüttungsreaktor SR III eine mittlere Elektronenenergie von $\overline{W}_{El}=7,7$ eV ermittelt. Die Modellierung zur Aufteilung der zugeführten Elektroenergie auf Anregungsprozesse im Plasma verdeutlichte, daß sich beide Reaktoren im Hinblick auf die Art der in der Gasentladung erzeugten reaktiven Spezies nur gering voneinander unterscheiden.

Abbauversuche mit organischen Substanzen führten unter trockenen Bedingungen im Abgas (Taupunkt < -25°C) zu unterschiedlichen Ergebnissen im Barrieren- und Schüttungs-

¹Quotient aus Barrierenkapazität und Barrierenoberfläche

reaktor. Im Mittel ergaben sich im ferroelektrischen Schüttungsreaktor etwa um den Faktor 1,1-1,5 höhere Umsätze und um den Faktor 1,5-2 höhere CO_X -Ausbeuten als im Barrierenreaktor. Unter feuchten Bedingungen ($\chi > 8 \frac{g}{kg}$) wurde hingegen eine zunehmende Angleichung der Ergebnisse in beiden Reaktoren beobachtet. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Gasfeuchte sowohl für den Abbau von organischen Substanzen als auch für das sich einstellende CO/CO_2 -Verhältnis im Barrierenreaktor von entscheidender Bedeutung ist, während im Schüttungsreaktor diese Abhängigkeit nicht festgestellt wurde.

In der Regel gelingt es im Bereich ökonomisch vertretbarer spezifischer Energieeinträge nicht, einen organischen Schadstoff plasmachemisch vollständig zu CO_X zu oxidieren, was die Bildung organischer Nebenprodukte zur Folge hat. Von besonderer Bedeutung erscheint dabei, ob es zur Bildung hochtoxischer Verbindungen wie PCDD/F kommen kann. Eine in diesem Zusammenhang beim Abbau von Chlorbenzol im Schüttungsreaktor nach 17. BImSchV durchgeführte PCDD/F Analyse¹ des Reingases und der ferroelektrischen Schüttung führte zu keinem Nachweis der Bildung höherchlorierter Dibenzodioxine und -furane. In Experimenten mit einem realen Abgas wurde zudem festgestellt, daß PCDD/F im nichtthermischen Plasma zerstört werden. Dennoch fanden sich (vermutlich niedrigchlorierte) Dibenzofurane in den Aerosol- und Belagproben, welche beim Abbau von 280 ppmv n-Heptan im Barrierenreaktor entstanden. Somit kann die Bildung von PCDD/F im nichtthermischen Plasma nicht völlig ausgeschlossen werden.

Beim Abbau bestimmter Substanzen kann es im nichtthermischen Plasma zur Entstehung schwerflüchtiger Nebenprodukte kommen, die in Form von Aerosolen und Belägen auftreten. GC-MS-Analysen von Aerosol- und Belagproben belegen, daß die Reaktorbeläge mit hoher Wahrscheinlichkeit infolge der elektrostatischen Abscheidung von Aerosolen gebildet werden. Eine besonders intensive Aerosol-/Belagbildung wurde beim Abbau von Toluol festgestellt. Die dabei im Partikelgrößenbereich zwischen 10-330 nm auftretende spezifische Oberfläche der Aerosole betrug bis zu $0,2 \frac{m^2}{m^3}$, die Aerosolvolumenkonzentration lag unter 5 ppbv. Im Vergleich zu Toluol neigte n-Heptan deutlich weniger zur Aerosol- und Belagbildung. In einem Langzeitversuch entstanden beim Abbau des Paraffins Aerosole und Reaktorbeläge in einem Massenverhältnis von 1:2,5. Keine Aerosole und Beläge wurden beim Abbau von Methanol, Aceton und Ethylacetat beobachtet.

In den experimentellen Untersuchungen wurde eine stark unterschiedliche Aerosol- und Belagbildung in den untersuchten Reaktoren festgestellt. Die Messungen ergaben eine im Vergleich zum Barrierenreaktor um zwei Größenordnungen geringere Aerosolbildung im

¹hierbei werden entsprechend des Gesetzgebers nur die TeCDD/F bis OCDD/F erfaßt

ferroelektrischen Schüttungsreaktor. In Labor-Langzeitversuchen zum Abbau von Toluol wurde zudem im Schüttungsreaktor nur etwa ein $\frac{1}{20}$ -tel der Belagmasse beobachtet, die im Barrierenreaktor unter vergleichbaren Versuchsbedingungen entstand.

Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die im Barrieren- und Schüttungsreaktor erzeugten Plasmen hinsichtlich der mittleren Elektronenenergie und der in der Gasphase erzeugten reaktiven Spezies nur gering voneinander unterscheiden. Trotzdem lassen sich signifikante Unterschiede im Hinblick auf die in beiden Reaktoren erreichten Umsätze und entstandenen Nebenprodukte beobachtet. Es muß daher in Betracht gezogen werden, daß, ungeachtet der nur geringen spezifischen Oberfläche, Grenzflächenprozessen an der ferroelektrischen Schüttung beim plasmachemischen Abbau organischer Substanzen im Schüttungsreaktor eine besondere Bedeutung zukommt. Welche Arten von Oberflächenspezies dabei eine entscheidende Rolle spielen, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Die hier dokumentierte Arbeit führte zu dem Ergebnis, daß trotz der im Vergleich zum Barrierenreaktor stark modifizierten Konstruktion des ferroelektrischen Schüttungsreaktors keine wesentliche Veränderung der mittleren Elektronenenergie und der in der Gasentladung erzeugten reaktiven Spezies bewirkt wird. Bei praxisrelevanten Abgasfeuchten werden in beiden Reaktortypen nahezu identische Umsätze und Ausbeuten an CO_X erreicht. Unter diesen Bedingungen kann die Energieeffizienz der Abluftreinigung durch den Einsatz eines ferroelektrischen Schüttungsreaktors nicht verbessert werden. Dennoch weist der Schüttungsreaktor im Vergleich zu herkömmlichen Barrierenreaktoren wie sie zur Ozonerzeugung eingesetzt werden einige Vorteile auf. Durch die Verwendung von Barrieren- und Schüttungsmaterialien mit negativen Temperaturkoeffizienten der DK kann auf einfache Weise eine thermische Selbststabilisierung des Reaktors realisiert werden. Bei sehr geringen Feuchten im Abgas werden in dieser Entladungsanordnung höhere Umsätze und Ausbeuten an CO_X erreicht. Zudem sind die Emissionen an CO und Ozon deutlich niedriger als im Barrierenreaktor. Hinzu kommt, daß der Schüttungsreaktor durch eine um den Faktor 10 bis 100 geringere Aerosol- und Belagbildung gekennzeichnet ist.

Ein interessanter Ansatzpunkt für weitere Forschungsvorhaben ergibt sich aus den Ergebnissen zum Feuchteinfluß im Barrieren- und Schüttungsreaktor. Diese deuten darauf hin, daß an der Oberfläche der ferroelektrischen Schüttung möglicherweise intensive Grenzflächenprozesse ablaufen.

Summary

Since the 80s a variety of efforts have taken place to apply non-thermal plasma techniques for pollution control. This technology can potentially be employed for deodorization, sterilization and the destruction of highly toxic substances in low concentrations. However, there are still problems regarding the energy efficiency of the barrier reactors often applied for these purposes. It is one reason why the research is currently focussing on new methods which are suitable at improving the capability of non-thermal plasma reactors. This was also the major concern of the paper presented here.

The starting point represented a new ferroelectric packed bed reactor that was first described by MIZUNO in [17]. In order to determine if significant differences between a ferroelectric bed reactor and a typical barrier reactor exist and to decide if a ferroelectric bed reactor offers a more effective way of removing organic compounds from waste gas, on the basis of comparative measurements the discharge conditions as well as the plasmachemical conversion of organic substances were characterized.

First investigations showed that the unstabilized ferroelectric bed reactor described by MIZUNO ([17]) tends to produce spark and arc discharges if operating conditions vary. It was found that the discharge stabilizes if a di- or ferroelectric barrier is inserted between electrodes and ferroelectric bulk. The measurements indicated that in order to optimize the reactor's capability the dielectric properties of barrier and bulk material had to be balanced. In view of the reactor's operating voltage, the discharge homogeneity, the plasma energy density and the realized decomposition of waste compounds, the use of the combination of a ferroelectric BaSrTiO₄-barrier and a ferroelectric Pb₃ZrTiO₈-bulk achieved the best results.

On the basis of measured dielectric characteristics of the barrier and bulk materials, the dielectric losses were calculated. The results indicate that under practice-oriented operating conditions both the ferroelectric bed reactor as well as the barrier reactor consume less than 3% of the total electrical energy due to dielectric loss processes.

Especially at high energy densities a plasma reactor may reach high operating temperatures. This may cause serious problems since a barrier reactor is usually operated with a barrier made of dielectric material (glass, aluminium oxide) that has a positive temperature coefficient of the dielectric constant ϵ_R . An increase in temperature leads to a growing barrier capacity which at constant voltage results in a higher effective power consumption of the reactor. In this way a self-amplifying process takes place causing at the worst the thermal or electrical destruction of the barrier. Experimental results showed

that a thermal self-stabilization of the reactor is easy to realize using ferroelectric material which has a negative temperature coefficient of the dielectric constant ε_R .

Investigations concerning the influence of operating conditions on the character of discharges indicated that in a single filament the discharge current as well as the transferred charge increases at higher gap distances and at higher dielectric constants of the barrier material. There was almost no dependence of the transferred charge on the applied electrode voltage. An increase of the voltage only led to a higher number of filaments. On the basis of electrical measurements on an experimental mikrogap setup an average charge transferred through a single filament of about 1,5 nC for the barrier reactor BR II and of 0,14 nC for the ferroelectric packed bed reactor SR III was derived.

According to ELIASSON and KOGELSCHATZ ([84], [85]) in a discharge there is a direct connection between the electrical breakthrough field and the electron temperature. Due to small gap distances between the ferroelectric pellets which cause high breakthrough fields, it was assumed that the average electron energy in a packed bed reactor is several times higher than in a barrier reactor. On the basis of spectroscopic experiments, a model published in [116] for the calculation of average electron energies from N_2 spectra and the Boltzmann-Solver BOLSIG the electron energy distribution functions for the N_2/O_2 plasma of the barrier reactor BR II and the packed bed reactor SR II were calculated. The results showed that the difference between the average electron energies of both reactors is much lower than it was expected according to [84] and [85]. The calculations came to $\bar{W}_{El}=5,9$ eV for the barrier reactor BR II and to $\bar{W}_{El}=7,7$ eV for the ferroelectric bed reactor SR III. The simulation of the energy dissipation in electron collision processes showed that in both reactors similar types of excited gas species in similar concentrations occur.

Experiments carried out to investigate the plasmachemical reduction of organic substances in a barrier reactor and in a ferroelectric packed bed reactor revealed a strong dependence of the conversions and CO_X -yields on the waste gas humidity. Under dry conditions (dew temperature $< -25^\circ C$) in the packed bed reactor the conversions were 1,1 to 1,5 times higher and the CO_X -yields were 1,5 to 2 times higher than in the barrier reactor. Under humid conditions (absolut humidity $\chi > 8 \frac{g}{kg}$) similar conversions and CO_X -yields were measured in both reactors. In contrast to the barrier reactor where an increasing gas moisture led to higher conversions and CO_X -yields, contrary results were found for the ferroelectric bed reactor. Under dry conditions the experiments also showed different CO/CO_2 concentration ratios at the outlets of the barrier reactor and the packed bed

reactor, especially if Toluene was decomposed. It was found that in a barrier reactor the gas humidity has an important influence on the CO/CO₂ ratio while in the packed bed reactor this dependence was not observed. Since the spectroscopic experiments revealed only small differences between the average electron energies and the excited species that appear in both reactors, the deviations between the results that have been measured in decomposition experiments with organic substances are explained by surface effects. It is assumed that plasma excited surface species at the ferroelectric bulk material may intensively react with waste gas molecules. If this is true in the packed bed reactor the removal of organic substances is driven by heterogeneous plasmachemical reactions while in the barrier reactor primarily gas-phase reactions with OH radicals initiate the decomposition of waste compounds. Currently it is still unknown which kind of surface species cause the observed effects in the packed bed reactor.

Investigations concerning the plasmachemical reduction of model substances indicated that at a reasonable specific energy input it is usually not possible to decompose organic waste compounds completely to CO_x. This necessarily results in the formation of organic byproducts. Hence, it is of special interest if the formation of highly toxic substances like PCDD/F may take place. For this reason an experiment was carried out which included the plasmachemical decomposition of Chlorobenzene in a ferroelectric bed reactor. The treated waste gas as well as the ferroelectric bulk were then analyzed for PCDD/F according to the prescriptions of the 17. BImSchV¹. The results showed that there was no formation of Te-OCDD/F neither in the treated gas nor at the surface of the ferroelectric bulk material. In another experiment real waste gas from a combustion process was used. It was found that PCDD/F are destroyed in non-thermal plasma. However, Dibenzofuranes were detected in aerosol and coating samples formed during the decomposition of 280 ppmv n-Heptane in barrier reactor BR III. Thus in principle the formation of PCDD/F in non-thermal plasma is possible.

Due to the incomplete plasmachemical oxidation of organic compounds in some cases the formation of high molecular organic substances occurring as aerosols and coatings can be observed. GC-MS analyses of aerosol and coating samples indicated that coatings originate in the result of electrostatic aerosol separation. A very intensive formation of aerosols and coatings was found for Toluene. Most particles of the produced aerosol were in the range between 10 to 330 nm. This fraction had a specific surface of less than 0,2 m² per m³ gas. The aerosol concentration was under 5 ppbv. Compared to Toluene only small

¹PCDD/F measurements according to the 17. BImSchV take only Te-OCDD/F into consideration.

amounts of aerosols and coatings were detected if n-Heptane containing gas was treated in non-thermal plasma. In a long-term experiment that included the decomposition of 280 ppmv n-Heptane in barrier reactor BR III aerosols and coatings were formed in a mass ratio of 1:2,5. During the decomposition of Methanol, Acetone and Ethyl acetate no aerosols and coatings were observed.

Further investigations on the formation of aerosols and coatings indicated considerable differences between the tested reactors. For the barrier reactor an intensity of aerosol formation approximately 100 times higher than for the packed bed reactor was measured. Moreover long-term experiments that included the decomposition of Toluene showed that the barrier reactor BR III produced an amount of coatings of approximately factor 20 higher than the packed bed reactor SR I did under same conditions.

The work presented here came to the result that compared to a barrier reactor the application of a ferroelectric bed reactor results in only small changes of the average electron energy and of the excited species produced in the plasma zone. Under practice-oriented conditions both reactors achieve almost identical conversions and similar CO_X -yields. These results make clear that the technical process of removing organic compounds from waste gas cannot be improved by applying ferroelectric bed reactors of the type that is currently investigated. In spite of this, a packed bed reactor offers certain advantages. The use of ferroelectric bulk and barrier material characterized by a negative temperature coefficient of the dielectric constant offers an easy way for a thermal autostabilization of the reactor. Under dry conditions the ferroelectric bed reactor reaches distinctly higher CO_X -yields than a barrier reactor. Moreover a packed bed reactor is characterized by lower emissions of CO and ozone. In addition to this the intensity of aerosol and coating formation is about 10 to 100 times lower than in a barrier reactor.

An interesting starting point for further investigations follows from the results of experiments to the influence of moisture on the decomposition of organic substances in a barrier reactor and in a ferroelectric bed reactor. The facts revealed possibly indicate intensive surface processes taking place on the ferroelectric bulk material.

Literaturverzeichnis

- [1] BONDT; DEIMANN; TROOSTWYK; LAUWERENBURG: Ann. Chim. **21** (1976), S. 58
- [2] SIEMENS, W.v.: Pogg. Ann. **102** (1857), S. 120
- [3] MEINERS,S.: *Über die Behandlung von Oberflächen mit dielektrisch behinderten Entladungen bei Atmosphärendruck*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1999
- [4] JEROMIN, JE.N.; MALTZEV, A.N.; BELOWA,W.M.: Zeitschrift für physikalische Chemie der UdSSR, **42** (1968), S. 2334
- [5] SCHOCH, E.P.: Oil and Gas Journal **43** (1945), S. 43
- [6] DANIELS: Petroleum Refiner, **29** (1950), S. 211
- [7] DROST,H.: *Plasmachemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1974
- [8] NORMAN, W.F.;SHINICHI H.: *The history of electron beam processing for environmental pollution control and work performed in the United States*, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 1
- [9] HELFRITCH, J.D.:*SO₂ and NO_X removal from flue gas by means of lime spray dryer followed by electron beam irradiation*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 33
- [10] CIVITANO, L.:*Industrial application of pulsed corona processing to flue gas*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 103
- [11] VOGTLIN, G.E.; PENETRANTE, B.M.: *Pulsed corona discharge for removal of NO_X from flue gas* NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 187

- [12] CHMIELEWSKY, A.G.; ILLERM, E.; TYMINSKI, B.: *Technical and economical aspects of e-b installations for treatment of flue gas from power plant* Workshop on water and air treatment by advanced oxidation technologies: innovative and commercial applications, Lausanne/ Schweiz, 11.-14.10.1998
- [13] BIRCKIGT, S.B.; BRÖER, S.; HAMMER, T.: *Abschlußbericht zum BMBF-Verbundprojekt Plasmareinigung für den mobilen Einsatz*, FKZ 13N6430, 1997
- [14] HAMMER, T.; LEPPERHOFF, G.; HÖSCHELE, J.: *Plasma treatment of automotive exhaust gases - recent advancements in Germany* Workshop on water and air treatment by advanced oxidation technologies: innovative and commercial applications, Lausanne/ Schweiz, 11.-14.10.1998
- [15] KLEIN, M.: *Barrierenentladung zur Entstickung motorischer Abgase*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995
- [16] PAUR, H.-R.: *Removal of volatile hydrocarbons from industrial off-gas*, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 77
- [17] MIZUNO, A.; CHAKRABARTI, A.; OKAZAKI, K.: *Application of corona technology in the reduction of greenhouse gases and other gaseous pollutants* NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 165
- [18] MASUDA, S.: *Destruction of gaseous pollutants and air toxics by surface discharge induced plasma chemical process (SPCP) and pulsed corona induced plasma process (PPCP)* NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 199
- [19] YAMAMOTO, T.; LAWLESS, P.A.; OWEN, M.K.: *Decomposition of volatile organic compounds by a packed bed reactor and a pulsed corona plasma reactor*, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 223
- [20] BENSCH, H.; FRANCKE, K.-P.; RUDOLPH, R.: *Oxidation of VOC in air flows by pulsed corona reactor and heterogeneous catalyzer hybrid system*, Workshop on water and air treatment by advanced oxidation technologies: innovative and commercial applications, Lausanne/ Schweiz, 11.-14.10.1998
- [21] HELFRITZ, J.D.: *Pulsed corona discharge for hydrogen sulfide decomposition*, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 211

- [22] ROSOCHA, L.A.; ANDERSON, G.K.; BECHTOLT, L.A.: *Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas*, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 281
- [23] ZHANG, R.; YAMAMOTO, T.; BUNDY, D.S.: *IEEE Transaction on Industrial Applications*, **32** (1996), S. 113
- [24] SJÖBERG, A.: *Toluene removal from waste air by combined biological and non-thermal plasma techniques*. Dissertation, ETH Zrich, 1999
- [25] PENETRANTE, B.M.; HSIAO, M.C.; BARDSLEY, J.N.: *Plasma Sources Science and Technology* **6** (1997), S. 251
- [26] RAFFLENBEUL, R.: *Abluftreinigungungsverfahren*, Leitfaden der Firma Rafflenbeul Ingenieure GmbH, Frankfurt, 1998
- [27] HOLZER, F.; WASNER, A.; SÄUBERLICH, R.; KOPINKE, F.-D.: *Eliminierung organischer Luftschadstoffe mit Hilfe elektrischer Entladungen*, DBU-Abschlußbericht, FKZ: 07301, Osnabrück, Dezember 1998
- [28] HOLLAHAN, J.R.; BELL, A.T. *Techniques and applications of plasma chemistry*, A Wiley-Interscience Public., John Wiley & Sons, 1974
- [29] GERVASINI, A.; VEZZOLI, G.C.; RAGAINI, V.: *Catalysis Today* **29** (1996), S. 449
- [30] DHANDAPANI, B.; OYAMA, S.T.: *Applied Catalysis B: Environmental* **11** (1997), S. 129
- [31] PENETRANTE, B.M.; BARDSLEY, J.N.; HSIAO, M.C.: *Japanese Journal of applied Physics* **36** (1997), S. 5007
- [32] MIZUNO, A.; YAMAZAKI, Y.; ITO, H.; YOSHIDA, H.: *IEEE Transactions on Industrial Applications* **28** (1992), S. 535
- [33] JOGAN, K.; MIZUNO, A.; YAMAMOTO, T.; CHANG, J.-S.: *IEEE Transactions on Industrial Applications* **29** (1993), S. 876
- [34] FUTAMURA, S.; ZHANG, A.; PRIETO, G.; YAMAMOTO, T.: *IEEE Transactions on Industrial Applications* **34** (1998), S. 967

- [35] OGATA, A.; SHINTANI, N.; MIZUNO, K.; KUSHIYAMA, S.; YAMAMOTO, T.: IEEE Transactions on Industrial Applications **35** (1999), S. 753
- [36] YAMAMOTO, T.: Journal of Hazardous Materials **67** (1999), S. 165
- [37] MORGAN, L.: *ELENDIF: A computer program that solves the Boltzmann Equation for partially ionized gas*. JILA Information Center Report No. 19, Boulder, Colorado/ USA, 1979
- [38] BRAUN, D.: *Zum Wirkungsgrad von Ozonerzeugern.*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1990
- [39] ELIASSON, B.: *Electrical discharge in Oxygen - Part 1: Basic data and cross sections*. Forschungsbericht des Brown Boveri Forschungszentrum Baden/ Schweiz, KLR 83-47C, 1985
- [40] HARTMANN, G.; GALLIMBERTI, I.: Journal of Physics D **8** (1975), S. 670
- [41] WRIGHT, A.N.; WINKLER, C.A.: *Active Nitrogen*. Academic Press, New York and London, 1968
- [42] PAULING, L.: *Die Natur der chemischen Bindung*. 2. verbesserte Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964
- [43] ATKINSON, R.: Chemical Reviews **85** (1985), S. 69
- [44] SLATER, R.C.; DOUGLAS-HAMILTON, D.H.: Journal of applied Physics, **52** (1981), S. 5820
- [45] VITALE, S.A.; HADIDI, K.; COHN, D.R.; FALKOS, P.: Plasma Chemistry and Plasma Processing, **16** (1996), S. 651
- [46] COOGAN, J.J.; JASSAL, A.S.: *Silent Discharge Plasma (SDP) for Point-of-Use (POU) Abatement of Volatile Organic Compound (VOC) Emissions: Final Report (ESH003)*, SEMATEC Technology Transfer Document 97023244A-ENG, 1997
- [47] MODIGELL, M.; PRÖLSS, J.: Chemie Ingenieur Technik **72** (2000), S. 871
- [48] ROSOCHA, L.A.; KORZEKWA, R.A.: Journal of Advanced Oxidation Technology **4** (1999), S. 247

- [49] PENETRANTE, B.M.; HSIAO, M.C.; BARDSLEY, J.N.: Physical Letters **A209** (1995), S. 69
- [50] PLÖCHINGER, E.: *Grundkurs höhere Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M., 1995
- [51] DEVINS, J.C.: IEEE Transaction on Electrical Insulation, **19** (1984), S. 475
- [52] BAUMANN, W.; JORDAN, S.; LEICHSENRING, C.H.: *Heterogene Reaktionen und Aerosolbildung bei der simultanen Rauchgasreinigung durch Elektronenstrahl*. KfK-PEF-Bericht Nr.: 73, Kernforschungszentrum Karlsruhe, August 1990
- [53] Datenbank der KINEMA RESEARCH & SOFTWARE, P.O. BOX 1147, 236 N. WASHINGTON ST., MONUMENT, CO 80132 USA . Zugang unter www.kinema.com
- [54] PASCHOLD, B.: *Die Plasmachemie organischer Moleküle in Argon- und Stickstoffentladungen bei Normaldruck*. Dissertation, Universität Dortmund, 1975
- [55] MÄTZING, H.: *Chemical kinetics model of SO₂/NO_x removal by electron beam*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part A, 1993, S. 59
- [56] MORTON, J.G.; CORLEY, R.C.: Chemical Reviews **73** (1973), S. 441
- [57] SAFRANY, D.R., JASER, W.: The Journal of Physical Chemistry **72** (1968), S. 518
- [58] ATKINSON, R.: *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*. American Institute of Physics, Woodbury - New York, 1994
- [59] SUHR, H.: *Synthesen organischer Verbindungen mit Hilfe von elektrischen Entladungen*. aus *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band IV/5b: *Photochemie*, Teil II: *Plasmachemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, 1975, S. 1563
- [60] DIN EN 1948/1: *Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/F*. Teil 1: *Probenahme*, 1996
- [61] PCDD/F-Analyse, GfAmbH Wittenberg, Meßstelle nach §26, §28, Juni 1999
- [62] SIRCAR, R.; TAMM, U.; SÄUBERLICH, R.: *Reinigung von dioxin- und furanbelasteten Abgasströmen aus Einäscherungsanlagen mit Hilfe nichtthermischer Plasmen*. Bibliothek LAU Sachsen-Anhalt, FKZ: 76213/48/96, Oktober 1999
- [63] BALLSCHMITER, K.; BACHER, R.: *Dioxine*, VCH-Verlag, Weinheim, 1996

- [64] NOLTING, F.; ZETZSCH, C.: *Smogkammeruntersuchungen zur Luftchemie biogener Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Ozon, NO_x und SO₂*. KfK-PEF Bericht Nr.:58, FKZ:87/002/2, Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Hannover, Januar 1990
- [65] CHANG, J.-C.: *Energetic electron induced plasma processes for reduction of acid and greenhouse gases in combustion flue gas*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part A, 1993, S. 1
- [66] GOOD, A.: *Chemical Reviews* **75** (1975), S. 561
- [67] GC-MSD-Analyse, UFZ Leipzig-Halle, Sektion Analytik, Messung durch Dr. M. Möder, Juni 1999
- [68] HAEP, S.: *Bildung und Wachstum von Aerosolen unter Bedingungen der nassen Rauchgasreinigung*. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr.641, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2000
- [69] PERRY, J.H.: *Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill Book Company, New-York-London, 1941
- [70] LUCKAS, M.; EDEN, D.M.: *AICHE Journal* **41** (1995), S. 1041
- [71] WURLICH, A.: *Anwendung nichtthermischer Plasmen für die Oxidation organischer Schadstoffe in Luftströmen*. Diplomarbeit, Universität Leipzig, 1996
- [72] BEYER, H.; BERGER, D.; GÜNDEL, H.; FRANKE, K.P.; LEONHARDT, J.; ROHRBECK, W.; RUDOLPH, R.; VOLKMANN, H.: *Nichtthermischer Plasmareaktor für den Abbau flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus industriellen Prozeßabgasen*. DBU-Bericht FKZ: 09506, Osnabrück, Dezember 1999
- [73] KRIPYLO, P.; WENDLANDT, K.-P.; VOGT, F.: *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1993
- [74] DEMIRATA, B.; AFSAR, H.: *Chemie-Ingenieur-Technik* **62** (1990), S. 319
- [75] HUA, W.; GAO, Z.: *Catalysis Letters* **42** (1996), S. 209
- [76] CORDI, E.M.; FALCONER, J.L.: *Catalysis Letters* **38** (1996), S. 45

- [77] *Grundlagen der nichtthermischen Plasmachemie zur Abluftreinigung*. BMBF-Abschlußbericht, FKZ: 13N7550, Düsseldorf, Juni 2002
- [78] NAYDENOV, A.; MEHANDJIEV, D.: *Applied Catalysis A: General* **97** (1993), S. 17
- [79] ZLOTOPOLSKY, V.M.; VOLKOVA, T.Y.; SLAVIKOVSKAYA: *Russian Chemical Industry* **25** (1993), S. 620
- [80] LEICHSENRING, S.; LENOIR, D.; MAY, H.G.: *Chemosphere* **33** (1996), S. 343
- [81] *Abgasreinigungskatalysator N150* Datenblatt der Firma Süd-Chemie AG, München 1996
- [82] VOLLHARDT, K.P.C.: *Organische Chemie* 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, 1990
- [83] HILGARTH, G.: *Hochspannungstechnik*. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1992
- [84] ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U.: *IEEE Transactions on Plasma Science* **19** (1991), S. 1063
- [85] ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U.: *IEEE Transactions on Plasma Science* **19** (1991), S. 309
- [86] MARTIN, H.-J.: *Die Ferroelektrika*. Akademie Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1964
- [87] Kleinsignalmessung an BaCaTiO_4 , durchgeführt vom Hermsdorfer Institut für technische Keramik e.V. (HITK), Hermsdorf, 2000
- [88] SCHMITZ, B.: *Modellierung der Entladungsentwicklung von elektrischen Barrieren-Entladungen.*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996
- [89] SONIN, A.S.; STRUKOW, B.A.: *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie-Verlag, Berlin, 1974
- [90] SCHAUMBURG, H.: *Keramik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [91] BRAUMANN, P.: *Über die Erzeugung von Gasentladungen zur Herstellung von Ozon*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1980

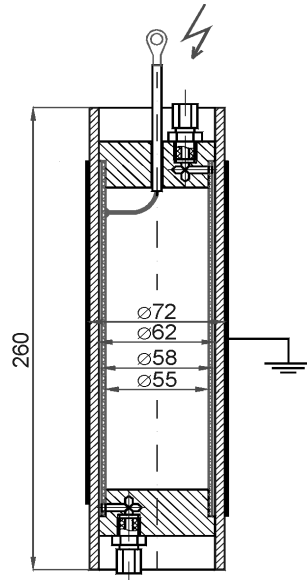
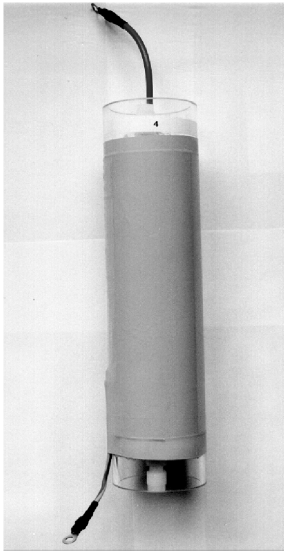
- [92] NISSEN, J.: *Rationelle Erzeugung und Anwendung von Ozon*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986
- [93] KÜCH, H.: *Entladungsvorgänge am Ozonerzeuger und Ozonausbeute.*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1974
- [94] KURRAT, M.: *Modellierung und Messung von Teilentladungen in Hohlräumen zur Bestimmung schädigungsrelevanter Energien*. Dissertation, Universität Dortmund, 1993
- [95] GIBALOV, V.I.; DRIMAL, J.; WRONSKI, M.; SAMOILOVICH, V.G.: Contributions on Plasma Physics **31** (1991), S. 89
- [96] ELIASSON, B.; HIRTH, M.; KOGELSCHATZ, U.: BBC Report KLR 86-140, Baden, 1986
- [97] OVSINNIKOV, A.G.: Dep. INFORMENERGO, 1535en, D84, Moscow, 1984
- [98] DRIMAL, J.; KOZLOV, K.V.; GIBALOV, V.I.: Czech Journal of Physics **B38** (1988), S. 522
- [99] DRIMAL, J.; GIBALOV, V.I.; KOZLOV, K.V.; SAMOILOVICH, V.G.: Proceedings of the 8th ICPIG, Tokyo, 1987, S. 845
- [100] SAWYER, C.B.; TOWER, C.H.: Physical Reviews **135** (1930), S. 269
- [101] VAN BRUNT, R.J. IEEE Transactions on Electrical Insulation, **26** (1991), S. 902
- [102] CHEN, D.-R.; PUI, D.Y.H.; HUMMES, D.: Journal of Aerosol Science **29** (1988), S. 497
- [103] FISSAN, H.J.; HELSPER, C.; THIELEN, H.J.: Journal of Aerosol Science **14** (1983), S. 345
- [104] KNUTSON, E.O.; WHITBY, K.T.: Journal of Aerosol Science **6** (1975), S. 443
- [105] HOGAN, A.W.: *Aerosol Detection by Condensation Nucleus Counting Techniques aus Aerosol Measurement*, University Presses of Florida, Gainesville, Florida 1979
- [106] SINCLAIR, D.; HOOPES, G.S.: Journal of Aerosol Science **6** (1975), S. 1

- [107] *Ozonisatorbarriere Typ 060675*, Datenblatt TZ 045320 OZON R85 der Firma Vishay Electronic GmbH, Selb, 1990
- [108] *Spezifikation piezoelektrischer Keramiken, Kleinsignalwerte*, Datenblatt der Firma Marco GmbH, Hermsdorf, 1993
- [109] PIETSCH, G.J.; BRAUN, D.; GIBALOV, V.I.: *Modeling of dielectric barrier discharges*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part A, 1993, S. 273
- [110] FÖRSTER, D.: *Zur Bestimmung von Elektronentemperatur und Kenngrößen der Anregungsfunktionen aus relativen Intensitätsmessungen an der Heliumglimmentladung*. Dissertation, Universität Greifswald, 1968
- [111] FABRIKANT, W.A.: *Strahlungsmechanismus einer Gasentladung*. aus *Elektronen- und Ionengeräte*. Gosenergoizdat, Moskau-Leningrad, 1940, S. 236
- [112] BOTSCHOWKA, O.P.; SCHREIDER, J.J.: *Spektralanalyse von Gasgemischen*. Akademie-Verlag Berlin, 1960
- [113] FOWLER, R.G.: *Radiation from low pressure discharges*. Handbuch der Physik, (FLÜGGE) XXII, 1956
- [114] FINKELNBURG, W.: *Einführung in die Atomphysik*. Elfte und zwölfte völlig neu bearbeitete und ergänzte Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967
- [115] TEICH, T.H.: *Emission Spectroscopy of corona discharges*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part A, 1993, S. 231
- [116] *Möglichkeit der Erzeugung nichtthermischer Hochdruckplasmen*. Abschlußbericht zum BMBF-Projekt FKZ:13N5984, Düsseldorf 1994
- [117] LOFTHUS, A; KRUPENIE, P.H.: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **6** (1977), S. 113
- [118] MITCHELL, K.B.: *Journal of Chemistry and Physics* **53** (1970), S. 1795
- [119] GRIGORIEV, I.S.; MEILIKHOV, E.Z.: *Handbook of physical quantities*. CRC Press, Boca Raton, 1997
- [120] *BOLSIG, a user-friendly Boltzmann solver from the SIGLO Series*. KINEMA RESEARCH & SOFTWARE, P.O. BOX 1147, 236 N. WASHINGTON ST., MONUMENT, CO 80132 USA . Zugang unter www.siglo-kinema.com/bolsig.htm

- [121] PITCHFORD, L.C.; ONEIL, S.V.; RUMBLE, J.R.: Physical Review A **23** (1981), S. 294
- [122] HOLSTEIN, T.: Physical Reviews **70** (1946), S. 367
- [123] ALLIS, W.P.: *Handbuch der Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 1956
- [124] HUXLEY, L.E.H.; CROMPTON R.W.: *The diffusion and drift of electrons in gases*. Wiley, New York, 1974
- [125] LISTER, G.G.: Journal of Physics D: Applied Physics **25** (1992), S. 1649
- [126] SCHWARZ, H.R.: *Numerische Mathematik*. 4. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, 1997
- [127] BRAGLIA, G.L.; WILHELM, J.; WINKLER, R.: Il Nuovo Cimento **44** (1985), S. 365
- [128] SIGENEGER, F.: *Zur Elektronenkinetik in räumlich inhomogenen stoßbestimmten Plasmen*. Dissertation, Universität Greifswald, 1999
- [129] SHVEIGERT, V.A.: Soviet Journal of Plasma Physics **15** (1989), S. 714
- [130] PENETRANTE, B.M.: *Plasma chemistry and power consumption in non-thermal DeNO_x*. NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, 1993, S. 65
- [131] HOLZER, F.: *Oxidation von organischen Verbindungen an der Oberfläche von porösen und nicht-porösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma*. Dissertation, Universität Leipzig, 2002

A Anhang I

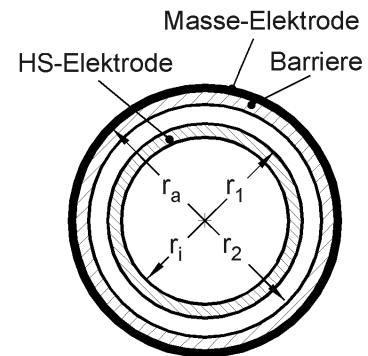
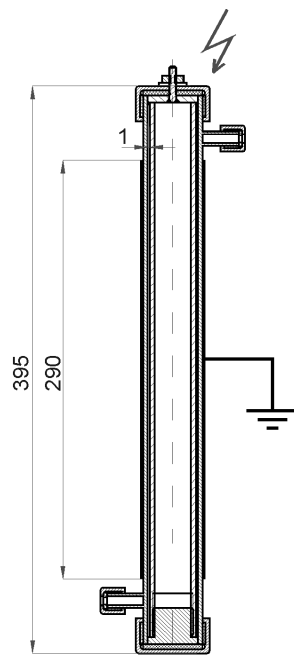
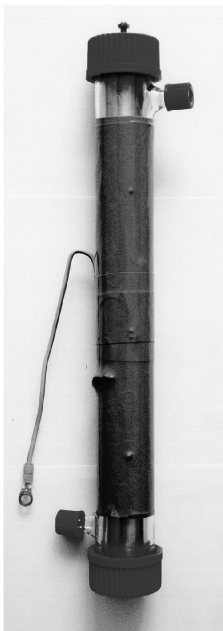
A.1 Barrierenreaktoren



Daten Barrierenreaktor BR I:

Barriere: Glas, 5 mm
 Innenelektrode: Edelstahl, $\varnothing=58$ mm
 Außenelektrode: Edelstahl, $\varnothing=72$ mm
 Entladungsvolumen: 60 ml
 Entladungsspalt: 2,0 mm

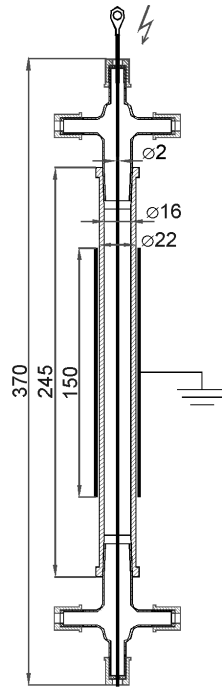
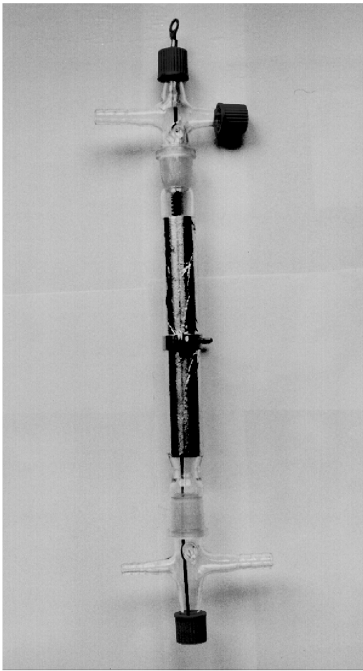
Abbildung A.1: Barrierenreaktor BR I zur Untersuchung des Abbaus organischer Stoffe im NTP



Daten Barrierenreaktor BR II:

Barriere: Glas, 2,5 mm dick
 HS-Elektrode: Edelstahl, $\varnothing_a=32$ mm
 Masse-Elektrode: Edelstahl, $\varnothing_i=39$ mm
 Entladungsvolumen: 30 ml
 Entladungsspalt: 1,0 mm

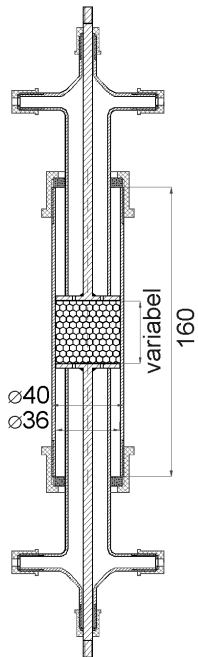
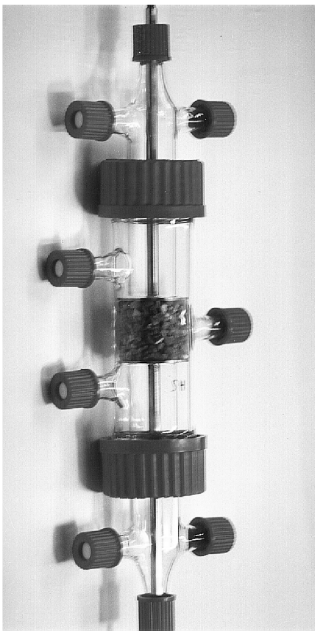
Abbildung A.2: Barrierenreaktor BR II zur Untersuchung des Abbaus organischer Stoffe im NTP



Daten Barrierenreaktor BR III:
 Barriere: Glas, 2,5 mm dick
 Innenelektrode: Kupfer, Ø=2,0 mm
 Außenelektrode: Stahl, Ø=22 mm
 Entladungsvolumen: 30 ml
 Entladungsspalt: 7,5 mm

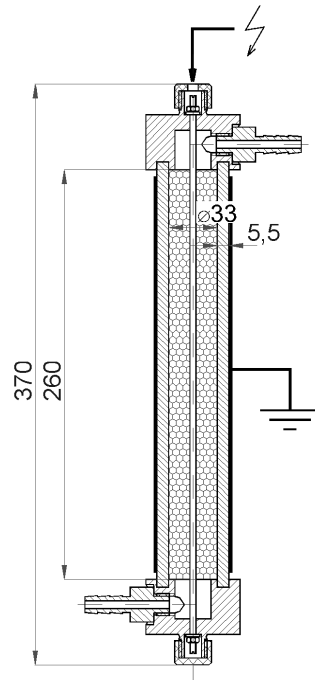
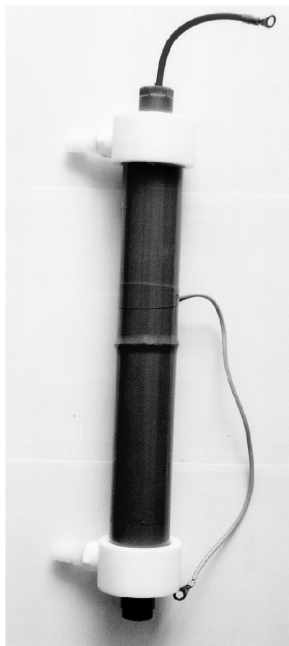
Abbildung A.3: Barrierenreaktor BR III zur Untersuchung der Belagbildung beim Abbau organischer Substanzen im NTP

A.2 Schüttungsreaktoren



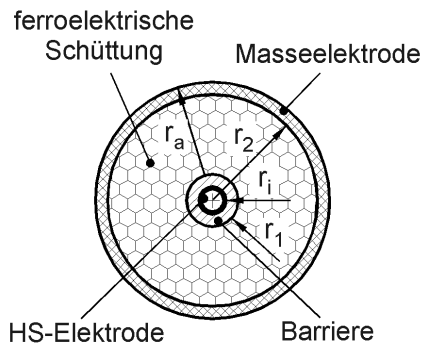
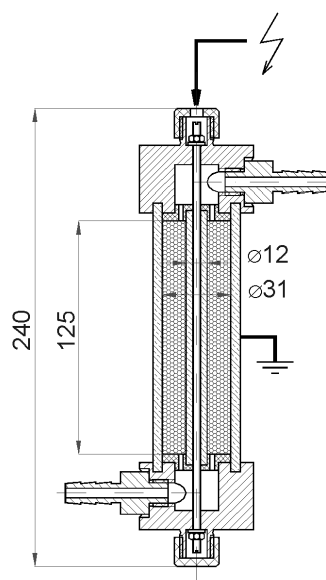
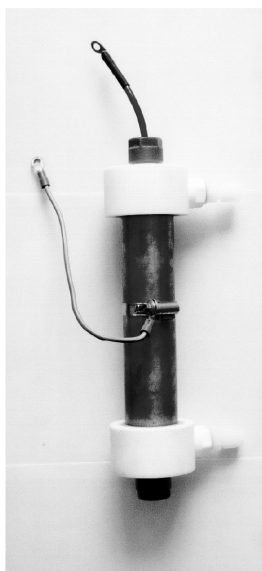
Daten Schüttungsreaktor SR I:
 Barriere: keine
 Elektroden: Edelstahl, Ø=40 mm
 Schüttungsvolumen: variabel, max. 100 ml
 Entladungsspalt: variabel

Abbildung A.4: un-stabilisierter Schüttungsreaktor SR I zur Untersuchung der Belagbildung beim Abbau organischer Substanzen im NTP



Daten Schüttungsreaktor SR II:
 Barriere: TiO_2 , 5,5 mm dick
 Innenelektrode: Stahl, $\varnothing_a=4$ mm
 Außenelektrode: Edelstahl, $\varnothing_a=46$ mm
 Schüttungsvolumen: 220 ml
 Schüttung: BaTiO_3 ; $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$; BaSrTiO_4

Abbildung A.5: stabilisierter Schüttungsreaktor SR II zur Untersuchung des Abbaus organischer Stoffe im NTP



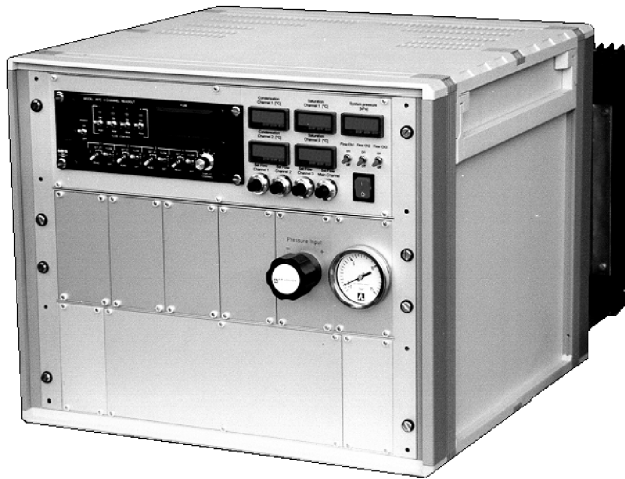
Daten Schüttungsreaktor SR III:
 Innenbarriere: BaSrTiO_4 , 3,5 mm dick
 Innenelektrode: Stahl, $\varnothing_a=4,0$ mm
 Außenelektrode: Messing, $\varnothing_a=38$ mm
 Schüttungsvolumen: 85 ml
 Schüttung: BaTiO_3 ; $\text{Pb}_3\text{ZrTiO}_8$; BaSrTiO_4

Abbildung A.6: stabilisierter Schüttungsreaktor SR III zur Untersuchung des Abbaus organischer Stoffe im NTP

Mischstation zur Erzeugung von Modellgasgemischen:

Bauart:

Gasmischstation nach dem Prinzip der Sättigungsmethode



max. Gasflüsse:

- Nullgas: 6 Nm³/h
- Kanal 1: 120 NI/h
- Kanal 2: 30 NI/h
- Kanal 3: 6 NI/h

Leistungsaufnahme:

- Kühler: 2 x 100 W
- gesamt: 400 W

Prinzipskizze:

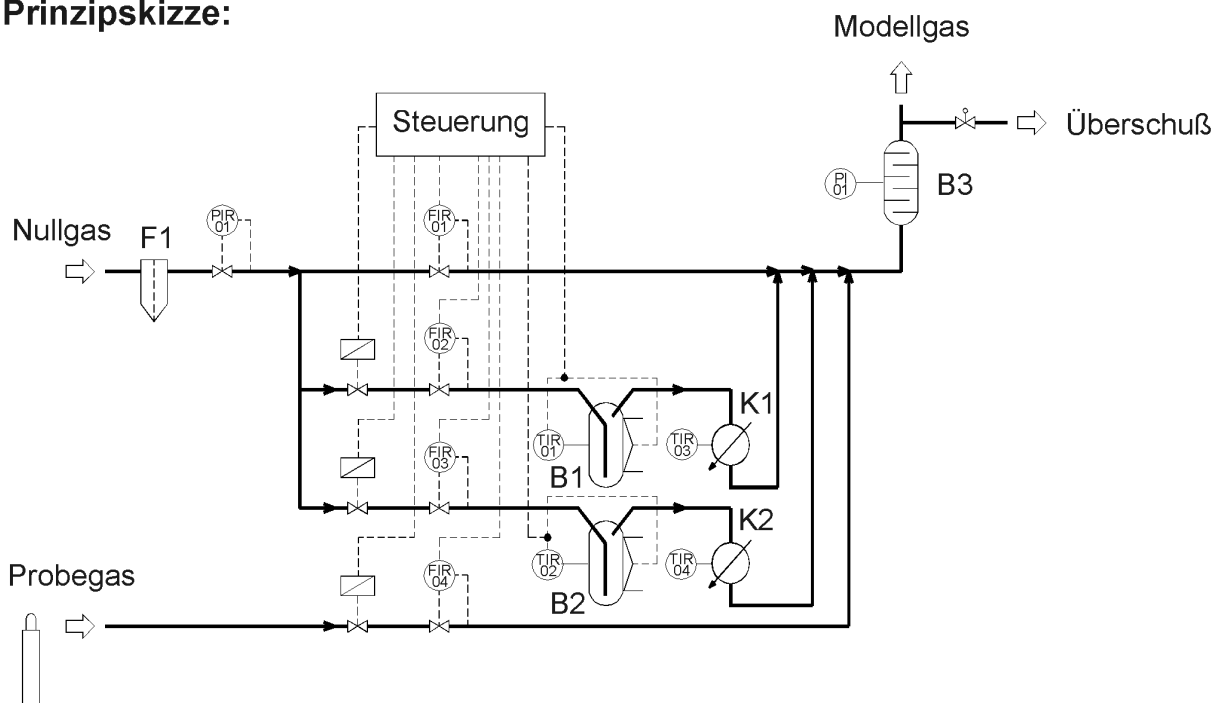


Abbildung A.7: Gasmischstation zur Modellgasaufbereitung

B Anhang II

B.1 PCDD/F-Analysenergebnisse

Erläuterung:

Die nachfolgend aufgeführten PCDD/F-Analysen nach 17.BImSchV entstanden in Zusammenarbeit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und dem Feuerbestattungsverein Halle e.V. Die Probennahme erfolgte durch das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der MLU Halle-Wittenberg auf der Grundlage der Filter-Kühler-Methode entsprechend DIN-EN 1948-1. Die anschließende Probenaufarbeitung und -analyse wurde durch die GFA GESELLSCHAFT FÜR ARBEITSPLATZ- UND UMWELTSCHUTZ MBH WITTENBERG durchgeführt. Die GfAmbH Wittenberg ist Meßstelle nach 26, 28 BImSchG für hochtoxische organisch-chemische Verbindungen in extrem geringen Konzentrationen (Dioxine und Furane) und Meßstelle für Untersuchungen nach AbfklärV.

Tabelle II.1: PCDD/F-Abbau im Schüttungsreaktor SR II

Durchsatz: 600 NI/h; Energieeintrag: 120 J/l; Reaktortemperatur: 105°C
 PCDD/F-Umsatz (I-TEQ): 91,7 %

Analysenergebnisse - Rohgas			Analysenergebnisse - Reingas		
Rohgas-Probenmenge: 8,874 m ³			Reingas-Probenmenge: 4,515 m ³		
Substanz	pg/Probe	pg/m ³	Substanz	pg/Probe	pg/m ³
Summe TeCDF	19700	2220	Summe TeCDF	2490	551,5
Summe PeCDF	35500	4000	Summe PeCDF	2410	533,8
Summe HxCDF	27800	3133	Summe HxCDF	947	209,7
Summe HpCDF	4690	529	Summe HpCDF	<109	<24,1
OCDF	378	43	OCDF	108	23,9
Te bis OCDF	88000	9917	Te bis OCDF	6040	1337,8
2378-TeCDF	1340	151	2378-TeCDF	156	34,5
12378-/12348-PeCDF	3150	355	12378-/12348-PeCDF	211	46,7
23478-PeCDF	4600	518	23478-PeCDF	169	37,4
123478-/123479-HxCDF	3680	415	123478-/123479-HxCDF	120	26,6
123678-HxCDF	3440	389	123678-HxCDF	106	23,5
123789-HxCDF	320	36	123789-HxCDF	<11,1	<2,5
234678-HxCDF	3200	361	234678-HxCDF	72,9	16,1
1234678-HpCDF	3290	371	1234678-HpCDF	120	26,6
1234789-HpCDF	535	60	1234789-HpCDF	22,5	5,0
Summe-TeCDD	3570	402	Summe-TeCDD	163	36,1
Summe-PeCDD	10100	1138	Summe-PeCDD	267	59,1
Summe HxCDD	13500	1521	Summe-HxCDD	313	69,3
Summe-HpCDD	3910	441	Summe-HpCDD	140	31,0
OCDD	619	70	OCDD	148	32,8
Te bis OCDD	31700	3572	Te bis OCDD	1030	228,1
2378-TeCDD	277	31	2378-TeCDD	<12,4	< 2,7
12378-PeCDD	1650	186	12378-PeCDD	<101	<22,4
123478-HxCDD	903	102	123478-HxCDD	<27,8	<6,2
123678-HxCDD	1110	125	123678-HxCDD	36,5	8,1
123789-HxCDD	1140	128	123789-HxCDD	<28,8	<6,4
1234678-HpCDD	1910	215	1234678-HpCDD	73,1	16,2
Te bis OCDD/F	120000	13522	Te bis OCDD/F	7070	1565,9
TE NATO[†]	5130	578	TE NATO	147	32,6
TE NATO+NWG[‡]	5130	578	TE NATO+NWG	216	47,8

†... auch als I-TEQ (internationales Toxizitätsäquivalent) bezeichnet

‡... Nachweisgrenze

Tabelle II.2: PCDD/F-Abbau im Barrierenreaktor BR I

Durchsatz: 670 Nl/h; Energieeintrag: 64,5 J/l; Reaktortemperatur: 120°C
 PCDD/F-Umsatz (I-TEQ): 76,1 %

Analysenergebnisse - Rohgas			Analysenergebnisse - Reingas		
Rohgas-Probenmenge: 7,263 m ³			Reingas-Probenmenge: 5,527 m ³		
Substanz	pg/Probe	pg/m ³	Substanz	pg/Probe	pg/m ³
Summe TeCDF	2340	322,2	Summe TeCDF	174	31,48
Summe PeCDF	1670	229,9	Summe PeCDF	60,5	10,95
Summe HxCDF	850	117,0	Summe HxCDF	33,5	6,06
Summe HpCDF	118	16,2	Summe HpCDF	148	26,78
OCDF	54,7	7,5	OCDF	116	20,99
Te bis OCDF	5030	692,6	Te bis OCDF	531	96,07
2378-TeCDF	85,9	11,8	2378-TeCDF	18,5	3,35
12378-/12348-PeCDF	127	17,5	12378-/12348-PeCDF	12	2,17
23478-PeCDF	130	17,9	23478-PeCDF	8,95	1,62
123478-/123479-HxCDF	99,8	13,7	123478-/123479-HxCDF	15	2,71
123678-HxCDF	89,2	12,3	123678-HxCDF	9,08	1,64
123789-HxCDF	<20,7	<2,8	123789-HxCDF	<7,39	<1,34
234678-HxCDF	79,8	11,0	234678-HxCDF	<11	<1,99
1234678-HpCDF	73,9	10,2	1234678-HpCDF	86	15,56
1234789-HpCDF	<17,4	<2,4	1234789-HpCDF	26,1	4,72
Summe-TeCDD	533	73,4	Summe-TeCDD	39,8	7,20
Summe-PeCDD	527	72,6	Summe-PeCDD	43,1	7,80
Summe HxCDD	266	36,6	Summe-HxCDD	0	0
Summe-HpCDD	159	21,9	Summe-HpCDD	169	30,58
OCDD	150	20,7	OCDD	245	44,33
Te bis OCDD	1630	224,4	Te bis OCDD	498	90,10
2378-TeCDD	20,4	2,8	2378-TeCDD	<6,15	< 1,11
12378-PeCDD	41,8	5,8	12378-PeCDD	<7,12	<1,29
123478-HxCDD	<58,7	<8,1	123478-HxCDD	<23,6	<4,27
123678-HxCDD	<59,7	<8,2	123678-HxCDD	<23,8	<4,31
123789-HxCDD	<41,8	<5,6	123789-HxCDD	<25,4	<4,60
1234678-HpCDD	80,1	11,0	1234678-HpCDD	85,7	15,51
Te bis OCDD/F	6660	917,0	Te bis OCDD/F	1030	186,36
TE NATO[†]	150	20,7	TE NATO	11,7	2,12
TE NATO+NWG[‡]	168	23,1	TE NATO+NWG	30,5	5,52

†... auch als I-TEQ (internationales Toxizitätsäquivalent) bezeichnet

‡... Nachweisgrenze

C Anhang III

C.1 Wertetabellen

Wertetabelle	Seite
Abbildung IV.4	X
Abbildung IV.5	X
Abbildung IV.6	X
Abbildung IV.7.....	XI
Abbildung IV.10	XI
Abbildung IV.11.....	XII
Abbildung IV.12.....	XII
Abbildung IV.14.....	XIII
Abbildung V.1	XIII
Abbildung V.2.....	XIV
Abbildung V.3.....	XV
Abbildung V.4.....	XV
Abbildung V.9.....	XVI
Abbildung V.13.....	XVI
Abbildung VI.3.....	XVI
Abbildung VI.4.....	XVII
Abbildung VI.5.....	XVII
Abbildung VI.6	XVIII
Abbildung VI.7.....	XIX
Abbildung VII.1.....	XX
Abbildung VII.2.....	XX
Abbildung VII.3.....	XXI
Abbildung VII.4.....	XXII
Abbildung VII.5.....	XXIII
Abbildung VII.6	XXIV
Abbildung VII.7.....	XXIV
Abbildung VII.9	XXVI
Abbildung VII.10	XXVII
Abbildung VII.11	XXVII
Abbildung VII.19	XXVIII

Wertetabelle	Seite
Abbildung VII.20	XXVIII
Abbildung VII.21	XXIX
Abbildung VII.22	XXIX
Abbildung VII.24	XXX
Abbildung VII.25	XXXI
Abbildung VII.26	XXXI
Abbildung VII.27	XXXII
Abbildung VII.28	XXXIII
Abbildung VII.29	XXXIV
Abbildung VII.30	XXXV
Abbildung VII.31	XXXVI
Abbildung VII.33	XXXVII
Abbildung VII.34	XXXVIII
Abbildung VII.35	XXXVIII

Abbildung IV.4: Leistungsdichten in untersuchten Plasmareaktoren

Barrierenreaktor BR II		Schüttungsreaktor SR II		Schüttungsreaktor SR III	
Leervolumen: 30 ml		Gesamtvolumen: 220 ml Leervolumen: 114 ml		Gesamtvolumen: 85 ml Leervolumen: 44 ml	

Spannung [kV]	Leistungsdichte [W/l]	Spannung [kV]	Leistungsdichte [W/l]	Spannung [kV]	Leistungsdichte [W/l]
0,0	0	0,0	0	0	0
5,0	0	2,5	7	2	14
9,5	117	5,0	31	4	124
12,0	267	7,5	87	6	486
14,0	367	10,0	175	7	724
16,3	483	13,0	343	-	-
18,0	583	-	-	-	-

Abbildung IV.5: $\tan \delta$ und ϵ_R von Borosilikat-Glas

f [Hz]	ϵ_r	$\tan \delta$	f [Hz]	ϵ_r	$\tan \delta$	f [Hz]	ϵ_r	$\tan \delta$	f [Hz]	ϵ_r	$\tan \delta$
10 ⁶	7,38	0,0116	54863	7,51	0,0161	3010	7,80	0,0306	165	8,39	0,0696
768050	7,38	0,0121	42137	7,53	0,0169	2312	7,84	0,0327	127	8,47	0,0786
589900	7,38	0,0117	32364	7,55	0,0178	1776	7,88	0,0351	97	8,54	0,0857
453070	7,39	0,0124	24857	7,57	0,0191	1364	7,92	0,0374	75	8,61	0,0980
347980	7,40	0,0116	19091	7,59	0,0202	1047	7,97	0,0402	57	8,82	0,1107
267270	7,42	0,0118	14663	7,62	0,0213	804	8,01	0,0430	44	8,84	0,1206
205270	7,43	0,0122	11262	7,64	0,0226	618	8,07	0,0463	34	9,11	0,1201
157660	7,44	0,0133	8650	7,67	0,0238	475	8,13	0,0503	26	9,20	0,1598
121090	7,46	0,0137	6643	7,70	0,0255	364	8,18	0,0543	20	9,43	0,1723
93004	7,47	0,0149	5103	7,73	0,0273	280	8,24	0,0587	-	-	-
71432	7,49	0,0154	3919	7,76	0,0287	215	8,31	0,0653	-	-	-

Abbildung IV.6: Wirkleistung und dielektrische Verluste im BR II

Spannung [kV]	Reaktorwirkleistung [W]	dielektrische Verlustleistung [W]	Verlustanteil [%]
0,0	0,00	0,000	-
5,0	0,03	0,035	100%
9,5	4,0	0,127	3,18%
12,0	8,0	0,203	2,54%
14,0	11,0	0,277	2,51%
16,3	14,5	0,375	2,59%
18,0	17,5	0,457	2,61%

Abbildung IV.7: $\tan \delta$ und ε_R von Pb_3ZrTiO_8 und $BaSrTiO_4$

Meßwerte für Pb_3ZrTiO_8

f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []	f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []	f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []	f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []
1000000	1168	0,114	54863	1222	0,024	3010	1263	0,018	165	1309	0,020
768050	1175	0,100	42137	1226	0,022	2312	1267	0,019	127	1313	0,021
589900	1182	0,078	32364	1229	0,021	1776	1271	0,019	97	1318	0,021
453070	1188	0,069	24857	1233	0,021	1364	1275	0,019	75	1322	0,021
347980	1194	0,049	19091	1237	0,020	1047	1279	0,019	57	1327	0,021
267270	1199	0,040	14663	1241	0,020	804	1283	0,019	44	1332	0,021
205270	1203	0,037	11262	1244	0,019	618	1287	0,019	34	1336	0,021
157660	1206	0,035	8650	1248	0,019	475	1291	0,020	26	1342	0,021
121090	1210	0,030	6643	1252	0,019	364	1295	0,020	20	1347	0,021
93004	1214	0,029	5103	1255	0,019	280	1300	0,020	-	-	-
71432	1218	0,026	3919	1259	0,018	215	1304	0,020	-	-	-

Meßwerte für $BaSrTiO_4$

f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []	f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []	f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []	f [Hz]	ε_R []	$\tan \delta$ []
1000000	1769	0,013	54863	1802	0,010	3010	1840	0,014	165	1896	0,031
768050	1772	0,013	42137	1805	0,010	2312	1844	0,014	127	1904	0,035
589900	1775	0,012	32364	1808	0,011	1776	1848	0,015	97	1913	0,039
453070	1778	0,012	24857	1811	0,011	1364	1853	0,016	75	1923	0,045
347980	1782	0,010	19091	1814	0,011	1047	1857	0,017	57	1934	0,052
267270	1785	0,010	14663	1818	0,011	804	1862	0,018	44	1949	0,059
205270	1788	0,010	11262	1821	0,012	618	1867	0,019	34	1966	0,068
157660	1790	0,010	8650	1825	0,012	475	1872	0,021	26	1985	0,079
121090	1793	0,010	6643	1828	0,012	364	1877	0,022	20	2009	0,089
93004	1796	0,010	5103	1832	0,013	280	1883	0,025	-	-	-
71432	1799	0,010	3919	1836	0,013	215	1890	0,028	-	-	-

Abbildung IV.10: Verlustleistungsdichten für $BaSrTiO_4$ und Pb_3ZrTiO_8

BaSrTiO₄		Pb₃ZrTiO₈	
Feldstärke E_{max} [$\frac{kV}{m}$]	Verlustleistungsdichte [$\frac{kW}{m^3}$]	Feldstärke E_{max} [$\frac{kV}{m}$]	Verlustleistungsdichte [$\frac{kW}{m^3}$]
30,6	0,06	48,8	0,00
306,3	2,21	487,8	3,38
612,6	8,58	975,6	54,28

Abbildung IV.11: Wirkleistung und dielektrische Verluste im Schüttungsreaktor SR III

Spannung [kV]	Wirkleistung [W]	diel. Verlustleistung (Kleinsignal) [W]	diel. Verlustleistung (Großsignal) [W]	Verlustanteil (Großsignal) [%]
0,0	0,0	0,000	0,000	-
1,5	0,2	0,005	0,006	3,17%
2,0	0,6	0,009	0,012	1,99%
4,0	5,5	0,036	0,072	1,31%
6,0	21,5	0,080	0,221	1,03%
7,0	32,0	0,109	0,343	1,07%

Abbildung IV.12: Temperaturverhalten von BaCaTiO₄ und Pb₃ZrTiO₈

BaCaTiO ₄					Pb ₃ ZrTiO ₈				
T [°C]	Meßfrequenz				T [°C]	Meßfrequenz			
	50 Hz	1 kHz	10 kHz	1 MHz		44 Hz	1 kHz	11 kHz	122 kHz
	ϵ_R	ϵ_R	ϵ_R	ϵ_R		ϵ_R	ϵ_R	ϵ_R	ϵ_R
30	3750	3050	2870	2800	25	1318	1262	1229	1197
35	3660	2810	2600	2520	43	1461	1401	1362	1321
40	3640	2640	2440	2315	66	1692	1627	1573	1523
45	3700	2520	2280	2150	72	1722	1655	1605	1558
50	3820	2460	2120	2000	96	1937	1864	1812	1759
55	4000	2350	2000	1850	125	2539	2425	2357	2286
60	4280	2300	1910	1720	133	2890	2748	2680	2618
65	4520	2250	1850	1640	158	4907	4533	4355	4190
70	4800	2210	1800	1530	187	13756	9543	8645	8671
75	5050	2200	1750	1470	200	11965	7811	6785	6255
80	5200	2210	1700	1410	215	6570	4828	4294	4203
85	5300	2240	1675	1330	-	-	-	-	-
90	5400	2270	1660	1300	-	-	-	-	-
95	5420	2345	1630	1250	-	-	-	-	-
100	5417	2470	1600	1190	-	-	-	-	-
105	5415	2580	1580	1180	-	-	-	-	-
110	5412	2720	1575	1140	-	-	-	-	-
115	5405	2920	1575	1105	-	-	-	-	-
120	5400	3100	1580	1095	-	-	-	-	-
125	5397	3280	1590	1075	-	-	-	-	-
130	5394	3450	1605	1060	-	-	-	-	-
135	5390	3620	1635	1030	-	-	-	-	-
140	5387	3700	1680	1005	-	-	-	-	-
145	5383	3800	1720	995	-	-	-	-	-
150	5380	3860	1770	965	-	-	-	-	-

Abbildung IV.14:

Temperaturverhalten von BaSrTiO₄

Temperatur [°C]	Meßfrequenz			
	57 Hz	1 kHz	11 kHz	122 kHz
	ϵ_R	ϵ_R	ϵ_R	ϵ_R
	□	□	□	□
20	1934,2	1857,1	1821,3	1793,3
38	1583,2	1381,5	1345,3	1337,2
41	1395,3	1323,9	1298,1	1278,1
65	890,2	871,7	861,5	848,1
82	763,6	710,3	698,7	687,5
103	720,3	602,9	578,3	569,5
124	749,3	573,3	512,6	498,8

Abbildung V.1

Teilentladungsströme im Mikrometerspalt

Anordnung: Pb₃ZrTiO₈-Spitze/ BaTiO₃ -Platte					
Spaltweite: 25 µm		Spaltweite: 100 µm		Spaltweite: 500 µm	
Zeit [ns]	Strom [A]	Zeit [ns]	Strom [A]	Zeit [ns]	Strom [A]
0	1,95E-04	0	1,90E-03	0	-3,17E-03
10	1,93E-04	10	1,90E-03	10	-3,17E-03
20	1,80E-04	20	1,90E-03	20	-3,17E-03
30	1,92E-04	30	1,88E-03	30	-3,17E-03
40	1,55E-03	40	1,96E-02	40	5,07E-02
50	1,10E-02	50	2,77E-01	50	7,34E-01
60	2,75E-03	60	9,69E-02	60	3,23E-01
70	-1,34E-03	70	-2,84E-02	70	-8,99E-02
80	2,00E-03	80	1,42E-02	80	4,49E-02
90	-5,73E-05	90	-1,37E-02	90	5,40E-03
100	-2,41E-04	100	9,40E-03	100	1,71E-02
110	5,61E-04	110	1,49E-03	110	-2,11E-03
120	5,01E-04	120	1,63E-02	120	4,96E-02

Fortsetzung Abbildung V.1

Anordnung: Pb₃ZrTiO₈-Spitze/ Glasplatte					
Spaltweite: 25 μm		Spaltweite: 100 μm		Spaltweite: 500 μm	
Zeit [ns]	Strom [A]	Zeit [ns]	Strom [A]	Zeit [ns]	Strom [A]
0	2,19E-06	0	4,36E-05	0	4,47E-05
10	2,66E-06	10	4,10E-05	10	4,39E-05
20	3,56E-06	20	3,93E-05	20	5,20E-05
30	5,44E-06	30	3,78E-05	30	6,96E-05
40	4,52E-05	40	3,02E-04	40	6,30E-04
50	3,14E-04	50	2,18E-03	50	3,12E-02
60	7,78E-05	60	6,06E-04	60	1,84E-02
70	-5,63E-06	70	2,04E-04	70	2,21E-03
80	2,07E-05	80	3,51E-04	80	3,60E-03
90	4,02E-06	90	1,17E-05	90	2,31E-03
100	1,01E-06	100	3,62E-04	100	3,46E-03
110	4,83E-06	110	3,35E-04	110	-3,31E-04
120	3,45E-05	120	2,68E-04	120	4,20E-03

Abbildung V.2:

Transferrierte TE-Ladungen im Mikrometerspalt

Pb ₃ ZrTiO ₈ -Spitze/ Glasplatte		Pb ₃ ZrTiO ₈ -Spitze/ BaTiO ₃ -Platte	
Schlagweite [μm]	Transferladung [nC]	Schlagweite [μm]	Transferladung [nC]
0 ¹	2,28E-02	0 ¹	1,64E-01
25	1,40E-01	25	4,77E-03
50	4,14E-01	50	1,22E-02
100	3,07E+00	100	3,17E-02
250	7,59E+00	500	4,95E-01
500	1,07E+01	1000	1,50E+00
750	1,26E+01	1500	2,49E+00
1000	1,42E+01	2000	2,49E+00

¹Spitze aufliegend

Abbildung V.3: Vergleich der bestimmten Transferladungen mit Literaturdaten

Pb ₃ ZrTiO ₈ -Spitze/ Glasplatte		Messungen nach [90]		Messungen nach [91], [92]	
Schlagweite [μm]	Transferladung [nC]	Spaltweite [μm]	Impulsladung [nC]	Spaltweite [μm]	Impulsladung [nC]
0	0,164	430	0,410	500	0,330
25	0,005	960	0,810	900	0,580
50	0,012	1400	1,000	1400	0,720
100	0,032	1900	1,390	-	-
500	0,495	2360	1,795	-	-
1000	1,502	2900	2,200	-	-
1500	2,492	-	-	-	-
2000	2,495	-	-	-	-

Abbildung V.4: Transferladungen als Funktion von Spannung und Schlagweite

Anordnung: Pb ₃ ZrTiO ₈ -Spitze/ Glasplatte								
Spalt [μm]	Spannung [V]	Ladung [C]	Spalt [μm]	Spannung [V]	Ladung [C]	Spalt [μm]	Spannung [V]	Ladung [C]
25	2828	3,92E-12	100	1414	2,78E-11	1000	3536	1,50E-09
25	3536	4,60E-12	100	2121	3,59E-11	1000	4243	1,66E-09
25	4243	4,66E-12	100	2828	2,98E-11	1000	4950	1,70E-09
25	4950	4,87E-12	100	3536	3,07E-11	1500	3889	1,58E-09
25	7778	5,78E-12	100	4243	3,42E-11	1500	4243	2,29E-09
50	1414	1,13E-11	500	2121	4,96E-10	1500	4950	2,76E-09
50	2121	1,25E-11	500	2828	4,90E-10	1500	5657	3,34E-09
50	2828	1,11E-11	500	3536	4,90E-10	2000	4243	1,70E-09
50	3536	1,25E-11	500	4243	5,03E-10	2000	4950	2,76E-09
50	4243	1,34E-11	1000	3111	1,15E-09	2000	5657	3,02E-09
Anordnung: Pb ₃ ZrTiO ₈ -Spitze/ BaTiO ₃ -Platte								
Spalt [μm]	Spannung [V]	Ladung [C]	Spalt [μm]	Spannung [V]	Ladung [C]	Spalt [μm]	Spannung [V]	Ladung [C]
25	651	1,38E-10	100	707	2,78E-09	500	1980	1,00E-08
25	707	1,38E-10	100	778	2,90E-09	500	2121	1,05E-08
25	1061	1,47E-10	100	1556	3,74E-09	500	2546	1,06E-08
25	1414	1,37E-10	100	1768	3,06E-09	500	2758	1,19E-08
50	424	4,34E-10	100	2121	2,94E-09	750	2333	1,24E-08
50	495	4,09E-10	100	2475	3,02E-09	750	2828	1,30E-08
50	566	4,03E-10	250	1414	7,21E-09	750	2475	1,35E-08
50	636	4,08E-10	250	1768	7,78E-09	750	2263	1,14E-08
50	707	4,13E-10	250	2121	7,63E-09	1000	2828	1,21E-08
50	778	4,16E-10	250	2475	7,75E-09	1000	3111	1,43E-08
	-	-	-	-	-	1000	3253	1,63E-08

Abbildung V.9: He-Bandenintensitätsverhältnisse als Funktion der Schlagweite

Schlagweite [μm]	Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{501,6nm}}{I_{388,9nm}}$	Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{667,8nm}}{I_{587,6nm}}$	Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{728,1nm}}{I_{706,5nm}}$
50	0,055	0,856	0,066
100	0,062	0,860	0,075
200	0,022	0,417	0,040
500	0,017	0,368	0,024
1000	-	0,075	0,013
1500	-	0,057	0,013
2000	-	0,069	0,027

Abbildung V.13: Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{391,44nm}}{I_{380,49nm}}$ im Mikrospalt, BR II und SR III

Schlagweite [mm]	Banden-Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{391,44nm}}{I_{380,49nm}}$
30	1,86E-02
30	1,74E-02
50	1,39E-02
100	1,68E-02
200	9,33E-03
500	9,70E-03
700	1,13E-02
Barrierenreaktor BR II:	3,25E-03
Schüttungsreaktor SR III:	1,32E-02

Abbildung VI.3: Grafische Ermittlung der mittleren Elektronenenergie

Schlagweite [mm]	Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{391,5nm}}{I_{380,4nm}}$	Elektronenenergie [eV]	$7,62 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{k_{X,B}}{k_{X,C}}$ []
30	1,86E-02	5,8	2,91E-03
30	1,74E-02	5,9	3,45E-03
50	1,39E-02	6,0	3,74E-03
100	1,68E-02	6,4	4,94E-03
200	9,33E-03	6,6	6,12E-03
500	9,70E-03	7,0	8,23E-03
700	1,13E-02	7,2	9,16E-03
-	-	7,6	1,23E-02
-	-	7,8	1,41E-02
Barrierenreaktor II:	3,25E-03	8,0	1,59E-02
Schüttungsreaktor III:	1,32E-02	8,5	2,07E-02

Abbildung VI.4: *Mittlere Elektronenenergie als Funktion der Mikropaltbreite*

Schlagweite [mm]	mittlere Elektronenenergie [eV]	Schlagweite [mm]	mittlere Elektronenenergie [eV]
30	8,19	200	7,21
30	8,10	500	7,27
50	7,78	700	7,48
100	8,05	-	-

Abbildung VI.5:

Normierte Elektronenenergieverteilungsdichte im N₂/O₂-Plasma des Barrierenreaktors BR II und des Schüttungsreaktors SR III.

Barrierenreaktor BR II mittlere Elektronenenergie: 5,9 eV				Schüttungsreaktor SR III mittlere Elektronenenergie: 7,7 eV			
Energie [eV]	$d\tilde{n}/dW$ [eV ⁻¹]	Energie [eV]	$d\tilde{n}/dW$ [eV ⁻¹]	Energie [eV]	$d\tilde{n}/dW$ [eV ⁻¹]	Energie [eV]	$d\tilde{n}/dW$ [eV ⁻¹]
0,000	0,00E+00	7,60	6,78E-02	0,000	0,00E+00	10,90	4,79E-02
0,01	1,34E-02	8,21	6,28E-02	0,02	9,38E-03	11,80	4,16E-02
0,05	2,68E-02	8,84	5,71E-02	0,07	1,88E-02	12,70	3,56E-02
0,11	4,02E-02	9,50	5,09E-02	0,15	2,82E-02	13,70	2,96E-02
0,19	5,36E-02	10,20	4,47E-02	0,27	3,76E-02	14,70	2,42E-02
0,29	6,70E-02	10,90	3,86E-02	0,42	4,69E-02	15,70	1,96E-02
0,42	8,05E-02	11,60	3,26E-02	0,61	5,61E-02	16,70	1,57E-02
0,57	9,39E-02	12,30	2,69E-02	0,83	6,49E-02	17,80	1,26E-02
0,75	1,06E-01	13,10	2,18E-02	1,08	7,32E-02	18,90	9,91E-03
0,95	1,18E-01	13,90	1,70E-02	1,36	8,00E-02	20,00	7,74E-03
1,17	1,28E-01	14,70	1,31E-02	1,68	8,48E-02	21,20	5,99E-03
1,41	1,34E-01	15,60	1,01E-02	2,04	8,43E-02	22,40	4,54E-03
1,68	1,37E-01	16,40	7,65E-03	2,42	7,86E-02	23,70	3,42E-03
1,98	1,30E-01	17,30	5,82E-03	2,85	7,58E-02	25,00	2,54E-03
2,29	1,10E-01	18,20	4,35E-03	3,30	7,61E-02	26,30	1,86E-03
2,63	9,50E-02	19,20	3,24E-03	3,79	7,73E-02	27,60	1,34E-03
2,99	8,89E-02	20,10	2,37E-03	4,31	7,81E-02	29,00	9,59E-04
3,38	8,73E-02	21,10	1,72E-03	4,87	7,83E-02	-	-
3,79	8,68E-02	22,10	1,23E-03	5,45	7,77E-02	-	-
4,22	8,61E-02	23,20	8,67E-04	6,08	7,64E-02	-	-
4,68	8,50E-02	24,20	6,05E-04	6,73	7,39E-02	-	-
5,16	8,34E-02	25,30	4,15E-04	7,42	7,11E-02	-	-
5,66	8,11E-02	26,40	2,82E-04	8,15	6,71E-02	-	-
6,18	7,81E-02	27,50	1,88E-04	8,91	6,24E-02	-	-
6,73	7,45E-02	28,60	1,24E-04	9,70	5,67E-02	-	-
7,31	7,03E-02	29,80	8,08E-05	10,50	5,09E-02	-	-

Abbildung VI.6:

Normierte Elektronenenergieverteilungsdichte im N₂/O₂-Plasma des Barrierenrienenreaktors BR II und des Schüttungsreaktors SR III

Barrierenreaktor BR II mittlere Elektronenenergie: 5,9 eV				Schüttungsreaktor SR III mittlere Elektronenenergie: 7,7 eV			
Energie [eV]	dñ/dW [eV ⁻¹]	Energie [eV]	dñ/dW [eV ⁻¹]	Energie [eV]	dñ/dW [eV ⁻¹]	Energie [eV]	dñ/dW [eV ⁻¹]
0,000	0,000E+00	7,6	6,947E-02	0,000	0,000E+00	10,9	4,721E-02
0,012	1,266E-02	8,2	6,361E-02	0,017	9,073E-03	11,8	4,122E-02
0,047	2,531E-02	8,8	5,738E-02	0,067	1,816E-02	12,7	3,496E-02
0,105	3,791E-02	9,5	5,055E-02	0,152	2,729E-02	13,7	2,909E-02
0,187	5,059E-02	10,2	4,407E-02	0,269	3,631E-02	14,7	2,373E-02
0,292	6,268E-02	10,9	3,764E-02	0,421	4,535E-02	15,7	1,922E-02
0,421	7,527E-02	11,6	3,157E-02	0,606	5,426E-02	16,7	1,545E-02
0,573	8,781E-02	12,3	2,592E-02	0,825	6,276E-02	17,8	1,228E-02
0,748	9,946E-02	13,1	2,085E-02	1,080	7,077E-02	18,9	9,695E-03
0,947	1,100E-01	13,9	1,629E-02	1,360	7,744E-02	20,0	7,513E-03
1,170	1,201E-01	14,7	1,254E-02	1,680	8,244E-02	21,2	5,755E-03
1,410	1,259E-01	15,6	9,637E-03	2,040	8,327E-02	22,4	4,368E-03
1,680	1,296E-01	16,4	7,330E-03	2,420	7,949E-02	23,7	3,267E-03
1,980	1,251E-01	17,3	5,532E-03	2,850	7,766E-02	25,0	2,405E-03
2,290	1,102E-01	18,2	4,147E-03	3,300	7,811E-02	26,3	1,749E-03
2,630	9,876E-02	19,2	3,072E-03	3,790	7,943E-02	27,6	1,250E-03
2,990	9,355E-02	20,1	2,237E-03	4,310	8,014E-02	29,0	8,832E-04
3,380	9,192E-02	21,1	1,612E-03	4,870	8,033E-02	30,4	6,120E-04
3,790	9,130E-02	22,1	1,142E-03	5,450	7,961E-02	31,9	4,219E-04
4,220	9,039E-02	23,2	8,044E-04	6,080	7,792E-02	33,3	2,856E-04
4,680	8,913E-02	24,2	5,559E-04	6,730	7,549E-02	34,9	1,920E-04
5,160	8,723E-02	25,3	3,772E-04	7,420	7,219E-02	36,4	1,267E-04
5,660	8,446E-02	26,4	2,533E-04	8,150	6,794E-02	38,0	8,260E-05
6,180	8,104E-02	27,5	1,673E-04	8,910	6,268E-02	39,6	5,343E-05
6,730	7,679E-02	28,6	1,086E-04	9,700	5,668E-02	41,3	3,412E-05
7,310	7,219E-02	29,8	6,987E-05	10,500	5,055E-02	42,9	2,148E-05

Abbildung VI.7:

*Aufteilung der zugeführten elektrischen Energie auf Elektronenstoßprozesse
im N₂/O₂-Plasma.*

Sauerstoff	Rotation	Schwingung	Dissoziation	Singulettanregung	Ionisation
\bar{W}_{El} [eV]	ζ_w [%]	ζ_w [%]	ζ_w [%]	ζ_w [%]	ζ_w [%]
0,23	5,319E-01	7,040E+01	0,000E+00	4,229E-03	0,000E+00
0,51	3,014E-01	6,628E+01	7,366E-18	1,146E+00	0,000E+00
0,73	1,872E-01	3,893E+01	2,483E-10	1,990E+00	0,000E+00
0,84	1,170E-01	2,473E+01	5,832E-12	1,919E+00	0,000E+00
0,94	6,742E-02	1,280E+01	7,112E-13	1,542E+00	0,000E+00
1,09	8,609E-03	1,762E+00	2,254E-02	4,333E-01	2,887E-07
1,23	2,931E-03	6,333E-01	1,309E+00	3,691E-01	7,875E-04
1,63	1,744E-03	5,496E-01	5,982E+00	5,682E-01	1,589E-02
2,62	5,231E-04	5,445E-01	1,431E+01	7,552E-01	1,383E-01
4,11	1,791E-04	4,953E-01	1,969E+01	6,596E-01	6,623E-01
5,21	6,916E-05	3,898E-01	1,937E+01	4,944E-01	1,415E+00
6,10	2,452E-05	2,961E-01	1,773E+01	3,712E-01	2,261E+00
8,38	2,985E-06	1,485E-01	1,320E+01	1,864E-01	4,846E+00
9,69	4,199E-06	1,003E-01	1,089E+01	1,294E-01	6,201E+00
11,06	4,043E-06	7,187E-02	9,337E+00	9,577E-02	7,551E+00

Stickstoff	Rotation	Schwingung	elektronisch	Singulettanregung	Ionisation
\bar{W}_{El} [eV]	ζ_w [%]	ζ_w [%]	ζ_w [%]	ζ_w [%]	ζ_w [%]
0,23	1,686E+01	8,328E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,51	5,643E+00	2,391E+01	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,73	4,382E+00	5,215E+01	2,726E-13	0,000E+00	0,000E+00
0,84	3,549E+00	6,639E+01	4,131E-14	0,000E+00	0,000E+00
0,94	2,822E+00	7,965E+01	2,596E-14	0,000E+00	0,000E+00
1,09	1,334E+00	9,532E+01	1,327E-02	2,990E-09	0,000E+00
1,23	9,486E-01	9,288E+01	1,256E+00	2,137E-03	1,715E-05
1,63	7,302E-01	8,326E+01	7,526E+00	5,998E-02	3,024E-03
2,62	4,620E-01	5,846E+01	2,384E+01	6,280E-01	7,819E-02
4,11	2,194E-01	2,954E+01	4,430E+01	3,251E+00	8,331E-01
5,21	1,169E-01	1,612E+01	5,225E+01	6,887E+00	2,594E+00
6,10	6,934E-02	9,671E+00	5,367E+01	1,058E+01	5,131E+00
8,38	2,191E-02	3,120E+00	4,602E+01	1,902E+01	1,459E+01
9,69	1,251E-02	1,809E+00	3,864E+01	2,165E+01	2,015E+01
11,06	7,739E-03	1,127E+00	3,288E+01	2,346E+01	2,568E+01

Abbildung VII.1:

*Umsätze und CO_X-Ausbeuten für den Abbau von Toluol in trockener Luft
im Barrieren- und Schüttungsreaktor*

Barrierenreaktor BR I Toluolkonzentration: 95 ppmv			Barrierenreaktor BR II Toluolkonzentration: 125 ppmv		
Energieeintrag [J/l]	Umsatz	CO _X -Ausbeute [] []	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	CO _X -Ausbeute []
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
24	0,08	0,02	105	0,37	0,14
135	0,32	0,09	240	0,54	0,25
300	0,54	0,18	330	0,64	0,33
450	0,62	0,27	435	0,76	0,41
			510	0,80	0,43
			525	0,85	0,47

Schüttungsreaktor SR II Toluolkonzentration: 100 ppmv			Schüttungsreaktor SR III Toluolkonzentration: 95 ppmv		
Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	CO _X -Ausbeute []	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	CO _X -Ausbeute []
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
48	0,34	0,12	16	0,17	0,04
240	0,79	0,52	162	0,79	0,41
570	0,97	0,82	324	0,90	0,65
960	0,98	0,86	-	-	-

Abbildung VII.2

*Umsätze und CO_X-Ausbeuten für den Abbau von Ethylacetat in trockener Luft
im Barrieren- und Schüttungsreaktor*

Schüttungsreaktor SR II Ethylacetatkonzentration: 170 ppmv			Barrierenreaktor BR II Ethylacetatkonzentration: 180 ppmv		
Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	CO _X -Ausbeute []	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	CO _X -Ausbeute []
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
101	0,02	0,05	120	0,21	0,03
450	0,56	0,35	240	0,24	0,05
923	0,85	0,66	480	0,42	0,12
-	-	-	660	0,43	0,17

Abbildung VII.3:

Abhängigkeit des Umsatzes und der CO_X-Ausbeute von der Verweilzeit t_R

Barrierenreaktor BR II							
Toluolkonzentration: 200 ppmv							
t _R [s]	Energie [J/l]	Umsatz []	CO _X - Ausbeute	t _R [s]	Energie [J/l]	Umsatz []	CO _X - Ausbeute
1,9	0	0,00	0,00	0,7	0	0,00	0,00
1,9	120	0,19	0,07	0,7	38	0,12	0,01
1,9	240	0,38	0,09	0,7	90	0,15	0,03
1,9	520	0,68	0,23	0,7	195	0,38	0,08
1,9	760	0,78	0,32	0,7	293	0,53	0,12
1,4	0	0,00	0,00	0,4	0	0,00	0,00
1,4	90	0,16	0,04	0,4	19	0,04	0,01
1,4	165	0,33	0,07	0,4	38	0,11	0,01
1,4	390	0,61	0,17	0,4	105	0,24	0,04
1,4	540	0,73	0,27	0,4	143	0,30	0,05

Barrierenreaktor BR I			Schüttungsreaktor SR II		
Toluolkonzentration: 175 ppmv			Toluolkonzentration: 175 ppmv		
Verweilzeit [s]	Energie [J/l]	CO _X -Ausbeute []	Verweilzeit [s]	Energie [J/l]	CO _X -Ausbeute []
8,2	0	0,00	8,5	0	0,00
8,2	130	0,09	8,5	16	0,02
8,2	583	0,33	8,5	142	0,28
8,2	1296	0,52	8,5	378	0,63
8,2	2268	0,67	8,5	819	0,88
8,2	3758	0,89	8,5	1368	0,97
4,1	0	0,00	8,5	2034	0,99
4,1	81	0,04	3,5	0	0,00
4,1	292	0,15	3,5	7	0,01
4,1	648	0,26	3,5	59	0,11
4,1	1037	0,35	3,5	164	0,32
4,1	1847	0,47	3,5	354	0,59
2,3	0	0,00	3,5	506	0,73
2,3	36	0,02	3,5	798	0,88
2,3	162	0,07	1,8	0	0,00
2,3	360	0,11	1,8	3	0,00
2,3	630	0,15	1,8	27	0,06
2,3	1044	0,22	1,8	72	0,15

Fortsetzung Abbildung VII.3:

Verweilzeit [s]	Energie [J/l]	CO _X -Ausbeute []	Verweilzeit [s]	Energie [J/l]	CO _X -Ausbeute []
1,7	0	0,00	1,8	187	0,36
1,7	27	0,01	1,8	260	0,45
1,7	115	0,04	1,8	389	0,62
1,7	270	0,08	1,0	0	0,00
1,7	473	0,10	1,0	1	0,00
1,7	783	0,15	1,0	15	0,03
-	-	-	1,0	40	0,09
-	-	-	1,0	95	0,20
-	-	-	1,0	145	0,27
-	-	-	1,0	229	0,41

Abbildung VII.4: Umsätze organischer Substanzen im Schüttungsreaktor SR II

Schüttungsreaktor SR III								
Ethylacetat [ppmv]	Energie [J/l]	Umsatz []	n-Heptan [ppmv]	Energie [J/l]	Umsatz []	Toluol [ppmv]	Energie [J/l]	Umsatz []
35	0	0,00	20	0	0,00	20	0	0,00
35	101	0,41	20	90	0,47	20	49	0,57
35	473	0,99	20	600	0,88	20	216	0,97
35	945	1,00	20	1200	0,97	20	216	0,97
85	0	0,00	80	0	0,00	20	475	1,00
85	101	0,19	80	120	0,26	55	0	0,00
85	450	0,88	80	600	0,68	55	54	0,38
85	900	0,99	80	1200	0,90	55	205	0,80
180	0	0,00	185	0	0,00	55	475	0,99
180	101	0,02	185	120	0,22	105	0	0,00
180	450	0,56	185	660	0,51	105	43	0,20
180	923	0,94	185	1260	0,75	105	216	0,68
325	0	0,00	300	0	0,00	105	475	0,89
325	90	0,05	300	120	0,15	250	0	0,00
325	450	0,35	300	660	0,33	250	54	0,14
325	923	0,62	300	1350	0,68	250	205	0,40
325	1440	0,93	-	-	-	250	486	0,57
530	0	0,00	-	-	-	-	-	-
530	113	0,05	-	-	-	-	-	-
530	473	0,23	-	-	-	-	-	-
530	945	0,50	-	-	-	-	-	-
530	1260	0,69	-	-	-	-	-	-

Abbildung VII.5:

Umsätze organischer Substanzen im Schüttungsreaktor SR III

Schüttungsreaktor SR III					
Aceton [ppmv]	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	Formaldehyd [ppmv]	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []
325	0,0	0,00	150	0	0,00
325	18,6	0,02	150	39	0,22
325	165,0	0,24	150	156	0,64
325	645,0	0,48	150	600	0,93
325	960,0	0,70	350	0	0,00
195	0,0	0,00	350	36	0,20
195	30,0	0,07	350	156	0,51
195	252,0	0,29	350	630	0,89
195	630,0	0,61	500	0	0,00
195	930,0	0,84	500	51	0,12
135	0,0	0,00	500	174	0,42
135	27,0	0,08	500	720	0,84
135	240,0	0,39	-	-	-
135	660,0	0,77	-	-	-
135	990,0	0,90	-	-	-

Schüttungsreaktor SR III					
Chlorbenzol [ppmv]	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []	Methanol [ppmv]	Energieeintrag [J/l]	Umsatz []
52	0	0,00	200	0	0,00
52	22	0,20	200	42	0,24
52	69	0,33	200	195	0,65
52	332	0,63	200	615	0,91
122	0	0,00	275	0	0,00
122	25	0,05	275	39	0,22
122	83	0,20	275	180	0,56
122	332	0,47	275	630	0,86
250	0	0,00	600	0	0,00
250	22	0,07	600	39	0,10
250	83	0,17	600	174	0,42
250	332	0,42	600	645	0,83

Abbildung VII.6:

Bestimmung des β -Parameters im SR II durch lineare Regression

Schüttungsreaktor SR II					
Toluol [ppmv]	spez. Energieeintrag [J/l]	$\ln(1 - U)$ []	Toluol [ppmv]	spez. Energieeintrag [J/l]	$\ln(1 - U)$ []
20	0	0,00	105	0	0,00
20	49	-0,85	105	43	-0,22
20	216	-3,43	105	216	-1,13
20	216	-3,45	105	475	-2,19
20	475	-6,91	175	0	0,00
45	0	0,00	175	45	-0,11
45	54	-0,71	175	255	-0,43
45	216	-2,54	175	600	-1,85
45	486	-4,76	175	960	-3,54
55	0	0,00	250	0	0,00
55	54	-0,47	250	54	-0,15
55	205	-1,62	250	205	-0,51
55	475	-4,32	250	486	-0,85
100	0	0,00	310	0	0,00
100	48	-0,41	310	60	-0,06
100	240	-1,55	310	255	-0,42
100	570	-3,46	310	570	-1,01
100	960	-5,30	310	960	-1,89

Abbildung VII.7:

Experimentell bestimmte Verläufe des β -Parameters

Schüttungsreaktor			
Methanol, SR III		Aceton, SR III	
Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]	Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]
200	185,4	135	456,9
275	227,0	195	620,7
610	341,1	325	844,2

Fortsetzung Abbildung VII.7

Schüttungsreaktor			
Formaldehyd, SR III		n-Heptan, SR II	
Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]	Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]
150	157,3	25	240,0
345	221,7	80	500,1
515	354,1	190	876,7
-	-	300	1316,9
Ethylacetat, SR II		Toluol, SR II	
Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]	Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]
35	173,9	20	66,7
85	278,4	45	98,0
100	507,7	55	112,4
180	571,4	100	175,4
325	929,4	105	212,8
530	1496,2	175	294,1
-	-	250	526,3
-	-	310	526,3

Barrierenreaktor			
Ethylacetat, BR II		n-Heptan, BR II	
Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]	Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]
0	0,0	35	383,1
50	517,7	80	421,9
170	865,1	200	436,7
335	1035,2	315	561,8
Toluol, BR II		Toluol, BR I	
Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]	Eingangskonzentration C_S^0 [ppmv]	β -Parameter [J/l]
237	434,8	100	432,9
210	416,7	135	537,6
125	303,0	200	746,3
43	147,1	275	800,0
-	-	300	961,5

Abbildung VII.9

Feuchteinfluß auf den Umsatz und die Ausbeute an CO_X beim Abbau von Toluol im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Barrierenreaktor BR II					
abs. Feuchte [g/kg]	Toluolkonzentration [ppmv]	β [J/l]	abs. Feuchte [g/kg]	Toluolkonzentration [ppmv]	β_{CO_X} [J/l]
0,0	43	147,1	0,0	43	726,7
0,0	125	303,0	0,0	125	1176,5
0,0	210	416,7	0,0	165	1382,3
0,0	237	434,8	0,0	237	1945,5
8,3	35	92,1	8,3	35	211,0
8,3	125	229,9	8,3	125	478,5
8,3	175	253,3	8,3	175	480,8
14,0	29	114,0	14,0	29	92,8
14,0	35	92,1	14,0	35	211,0
14,0	125	229,9	14,0	125	478,5
14,0	125	224,2	14,0	125	413,2
14,0	150	270,3	14,0	150	289,0
14,0	175	253,3	14,0	175	480,8

Schüttungsreaktor SR II					
abs. Feuchte [g/kg]	Toluolkonzentration [ppmv]	β [J/l]	abs. Feuchte [g/kg]	Toluolkonzentration [ppmv]	β_{CO_X} [J/l]
0,0	20	58,0	0,0	20	112,0
0,0	45	77,7	0,0	45	118,3
0,0	55	121,6	0,0	100	351,4
0,0	100	138,3	0,0	175	497,7
0,0	105	185,6	0,0	250	497,8
0,0	175	408,8	0,0	310	769,6
0,0	250	495,3	7,0	32	225,2
0,0	310	562,7	7,0	45	393,7
7,0	32	181,8	7,0	78	452,5
7,0	45	208,3	7,0	104	436,7
7,0	78	332,2	7,0	149	606,1
7,0	104	408,2	7,0	238	934,6
7,0	149	537,6	7,0	280	934,6
7,0	238	787,4	-	-	-
7,0	280	925,9	-	-	-

Abbildung VII.10: *Einfluß der Gasfeuchte auf das CO/CO₂-Verhältnis*

Schüttungsreaktor SR II			Barrierenreaktor BR II		
Toluolkonzentration: 100 ppmv			Toluolkonzentration: 125 ppmv		
Feuchte [g/kg]	spez. Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis []	Feuchte [g/kg]	spez. Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis []
0,0	48	0,54	0,0	510	1,81
0,0	240	0,55	0,0	525	1,57
0,0	570	0,58	0,0	435	1,58
0,0	960	0,66	0,0	330	1,49
7,0	1230	0,35	0,0	240	1,60
7,0	810	0,38	0,0	105	1,46
7,0	360	0,39	8,3	615	0,45
7,0	210	0,36	8,3	480	0,52
-	-	-	8,3	300	0,52
-	-	-	8,3	204	0,55
-	-	-	8,3	126	0,49
-	-	-	14,0	720	0,34
-	-	-	14,0	495	0,39
-	-	-	14,0	600	0,41
-	-	-	14,0	420	0,47
-	-	-	14,0	300	0,42
-	-	-	14,0	201	0,38
-	-	-	14,0	105	0,33

Abbildung VII.11: *Umsatz, CO_X-Ausbeuten und C-Bilanz beim Abbau von Toluol*

Schüttungsreaktor SR II: Toluolkonzentration: 210 ppmv			
spezifischer Energieeintrag [J/l]	Umsatz an Toluol []	CO _X -Ausbeute []	Wiederfindung C-gesamt [%]
0	0,000	0,000	1,000
30	0,075	0,065	0,965
270	0,465	0,360	0,947
615	0,679	0,573	0,986
Barrierenreaktor BR II: Toluolkonzentration: 210 ppmv			
spezifischer Energieeintrag [J/l]	Umsatz an Toluol []	CO _X -Ausbeute []	Wiederfindung C-gesamt [%]
0	0,000	0,000	1,000
120	0,191	0,065	0,884
240	0,378	0,092	0,869
520	0,676	0,226	0,809
760	0,778	0,322	0,779

Abbildung VII.19: Abbau von PCDD/F aus Verbrennungsabgas im BR I

Homologe	Konzentration		PCDD/F-Gruppe	Abbau [%]	Zunahme [%]
	Rohgas [pg/m ³]	Reingas [pg/m ³]			
2378-TeCDF	11,83	3,35	Summe-TeCDF	90,2	-
12378-/12348-PeCDF	17,49	2,17	Summe-PeCDF	95,2	-
23478-PeCDF	17,90	1,62	Summe-HxCDF	94,8	-
123478-/123479-HxCDF	13,74	2,71	Summe-HpCDF	-	64,8
123678-HxCDF	12,28	1,64	OCDF	-	178,6
123789-HxCDF	2,85	1,43	Summe TeCDD	90,2	-
234678-HxCDF	10,99	1,99	Summe PeCDD	89,3	-
1234678-HpCDF	10,17	15,56	Summe HxCDD	100,0	-
1234789-HpCDF	2,40	4,72	Summe HpCDD	-	39,7
OCDF	7,53	20,99	OCDD	-	114,6
2378-TeCDD	3,29	1,11	-	-	-
12378-PeCDD	6,74	1,29	-	-	-
123478-HxCDD	8,05	4,27	-	-	-
123678-HxCDD	8,22	4,31	-	-	-
123789-HxCDD	5,76	4,60	-	-	-
1234678-HpCDD	12,92	15,50	-	-	-
OCDD	24,19	44,32	-	-	-

Abbildung VII.20: Abbau von PCDD/F aus Verbrennungsabgas im SR II

Homologe	Rohgaskonz. [pg/m ³]	Reingaskonz. [pg/m ³]	PCDD/F-Gruppe	Abbau [%]
2378-TeCDF	151,0	34,6	Summe-TeCDF	75,2
12378-/12348-PeCDF	355,0	46,7	Summe-PeCDF	86,7
23478-PeCDF	518,4	37,4	Summe-HxCDF	93,3
123478-/123479-HxCDF	414,7	26,6	Summe-HpCDF	92,0
123678-HxCDF	387,6	23,5	OCDF	43,8
123789-HxCDF	36,1	2,5	Summe TeCDD	91,0
234678-HxCDF	360,6	16,1	Summe PeCDD	94,8
1234678-HpCDF	370,7	26,6	Summe HxCDD	95,4
1234789-HpCDF	60,3	5,0	Summe HpCDD	93,0
OCDF	42,6	23,9	OCDD	53,0
2378-TeCDD	31,2	2,7	-	-
12378-PeCDD	185,9	22,4	-	-
123478-HxCDD	101,8	6,2	-	-
123678-HxCDD	125,1	8,1	-	-
123789-HxCDD	128,5	6,4	-	-
1234678-HpCDD	215,2	16,2	-	-
OCDD	69,8	32,8	-	-

Abbildung VII.21:

Bildung von Aerosolen und Belägen beim Abbau von Toluol im Barrierenreaktor BR II

Toluol-konz. [ppmv]	spezifischer Energieeintrag [J/l]	Umsatz zu Aerosolen und Belägen []	Toluol-konz. [ppmv]	spezifischer Energieeintrag [J/l]	Umsatz zu Aerosolen und Belägen []
125	0	0,00	240	0	0,00
125	105	0,05	240	108	0,16
125	240	0,09	240	210	0,21
125	330	0,10	240	294	0,22
125	435	0,13	240	405	0,25
125	510	0,14	240	525	0,27
125	525	0,18	-	-	-

Abbildung VII.22:

Aerosol- und Belagbildung beim Abbau von Toluol und n-Heptan im Barrierenreaktor BR III und im Schüttungsreaktor SR I

Modellsubstanz: Toluol				Modellsubstanz: n-Heptan		
Schüttungsreaktor SR I		Barrierenreaktor BR III		Barrierenreaktor BR III		
<i>Konzentration: 330 ppmv</i>		<i>Konzentration: 240 ppmv</i>		<i>Konzentration: 280 ppmv</i>		
<i>Energieeintrag: 100 J/l</i>		<i>Energieeintrag: 150 J/l</i>		<i>Energieeintrag: 100 J/l</i>		
<i>CO_X-Ausbeute: 12 %</i>		<i>CO_X-Ausbeute: 10 %</i>		<i>CO_X-Ausbeute: 10 %</i>		
Versuchsdauer [h : min]	Reaktorbeläge [mg]	Versuchsdauer [h : min]	Reaktorbeläge [mg]	Versuchsdauer [h : min]	Reaktorbeläge [mg]	Aerosole [mg]
0:00	0	0:00	0	0:00	0,0	0,0
4:10	0	8:25	80	0:20	0,0	0,0
17:20	10	17:45	149	42:00	12,3	-
28:00	20	23:35	256	70:35	21,4	-
46:55	20	35:00	338	91:15	27,0	11,0
72:40	30	43:45	422	-	-	-
-	-	53:25	503	-	-	-
-	-	70:45	676	-	-	-
-	-	77:50	773	-	-	-
-	-	85:42	822	-	-	-

Abbildung VII.24:

*AAKVD, AOKVD und AVKVD von beim Abbau von Toluol im
 Barrierenreaktor BR I und im Schüttungsreaktor SR II gebildeter Aerosole¹*

Konzentration: 95 ppmv; U_{Toluol}=0,3				Konzentration: 195 ppmv; U_{Toluol}=0,3			
d _P	$\frac{dn}{d \lg(d_P)}$	$\frac{da}{d \lg(d_P)}$	$\frac{dC_V}{d \lg(d_P)}$	d _P	$\frac{dn}{d \lg(d_P)}$	$\frac{da}{d \lg(d_P)}$	$\frac{dC_V}{d \lg(d_P)}$
9,5	2,23E+05	6,29E+07	9,94E+07	9,5	3,98E+06	1,12E+09	1,77E+09
10,9	1,54E+05	5,79E+07	1,06E+08	10,9	6,19E+06	2,33E+09	4,24E+09
12,6	7,26E+04	3,64E+07	7,67E+07	12,6	1,01E+07	5,04E+09	1,06E+10
14,6	2,94E+04	1,97E+07	4,78E+07	14,6	1,52E+07	1,01E+10	2,47E+10
16,8	1,36E+04	1,21E+07	3,40E+07	16,8	2,26E+07	2,02E+10	5,66E+10
22,5	9,29E+03	1,47E+07	5,52E+07	22,5	3,72E+07	5,89E+10	2,21E+11
30,0	9,43E+03	2,66E+07	1,33E+08	30,0	3,14E+07	8,87E+10	4,43E+11
40,0	1,19E+04	5,95E+07	3,96E+08	40,0	9,86E+06	4,94E+10	3,29E+11
53,3	2,02E+04	1,80E+08	1,60E+09	53,3	7,49E+05	6,68E+09	5,93E+10
61,5	2,85E+04	3,39E+08	3,47E+09	61,5	3,79E+05	4,50E+09	4,62E+10
71,0	4,79E+04	7,60E+08	9,00E+09	71,0	2,66E+05	4,22E+09	5,00E+10
82,0	6,54E+04	1,38E+09	1,89E+10	82,0	2,46E+05	5,20E+09	7,11E+10
94,7	7,69E+04	2,17E+09	3,43E+10	94,7	2,82E+05	7,97E+09	1,26E+11
109,4	7,38E+04	2,77E+09	5,06E+10	109,4	3,64E+05	1,37E+10	2,50E+11
126,3	5,69E+04	2,85E+09	6,01E+10	126,3	4,73E+05	2,37E+10	5,00E+11
168,5	4,98E+04	4,44E+09	1,25E+11	168,5	3,79E+05	3,38E+10	9,49E+11
194,6	6,47E+04	7,69E+09	2,50E+11	194,6	3,03E+05	3,60E+10	1,17E+12
224,7	1,11E+05	1,77E+10	6,61E+11	224,7	4,45E+05	7,05E+10	2,64E+12
259,5	1,09E+05	2,32E+10	1,00E+12	259,5	4,00E+05	8,45E+10	3,65E+12
299,6	8,46E+04	2,39E+10	1,19E+12	299,6	3,60E+05	1,02E+11	5,07E+12
333,8	6,43E+04	2,25E+10	1,25E+12	333,8	3,12E+05	1,09E+11	6,08E+12
Konzentration: 300 ppmv; U_{Toluol}=0,3							
d _P	$\frac{dn}{d \lg(d_P)}$	$\frac{da}{d \lg(d_P)}$	$\frac{dC_V}{d \lg(d_P)}$	d _P	$\frac{dn}{d \lg(d_P)}$	$\frac{da}{d \lg(d_P)}$	$\frac{dC_V}{d \lg(d_P)}$
9,5	3,00E+06	8,45E+08	1,33E+09	61,5	6,28E+06	7,46E+10	7,65E+11
10,9	2,99E+06	1,12E+09	2,05E+09	71,0	2,30E+06	3,65E+10	4,33E+11
12,6	4,71E+06	2,36E+09	4,98E+09	82,0	1,60E+06	3,38E+10	4,62E+11
14,6	8,13E+06	5,44E+09	1,32E+10	94,7	1,16E+06	3,28E+10	5,18E+11
16,8	1,34E+07	1,20E+10	3,36E+10	109,4	8,04E+05	3,02E+10	5,51E+11
22,5	3,18E+07	5,05E+10	1,89E+11	145,9	4,80E+05	3,21E+10	7,81E+11
25,9	4,42E+07	9,36E+10	4,05E+11	168,5	6,17E+05	5,50E+10	1,54E+12
34,6	5,92E+07	2,23E+11	1,28E+12	224,7	6,48E+05	1,03E+11	3,85E+12
40,0	5,02E+07	2,52E+11	1,68E+12	259,5	5,17E+05	1,09E+11	4,72E+12
46,1	2,79E+07	1,86E+11	1,43E+12	299,6	4,02E+05	1,13E+11	5,67E+12
53,3	1,53E+07	1,36E+11	1,21E+12	333,8	3,33E+05	1,17E+11	6,48E+12

¹Einheiten. . . [d_P]=nm; [n]=cm⁻³; [a]= $\frac{nm^2}{cm^3}$; [C_V]= $\frac{nm^3}{cm^3}$

Abbildung VII.25: spezifische Oberfläche gebildeter Aerosole

Schüttungsreaktor SR II		Barrierenreaktor BR I	
Toluolumsatz: 55 %		Toluolumsatz: 30 %	
Konzentration [ppmv]	spez.Aerosoloberfläche [m ² /m ³]	Konzentration [ppmv]	spez.Aerosoloberfläche [m ² /m ³]
20	1,10E-04	95	6,12E-03
55	8,36E-05	195	5,60E-02
105	2,40E-04	300	1,20E-01
245	1,01E-03	-	-

Abbildung VII.26: Aerosolbildung im Barrierenreaktor BR I¹

Barrierenreaktor BR II				
Modellsubstanz: 315 ppmv n-Heptan			Modellsubstanz: 335 ppmv Ethylacetat	
spezifische Energie: 180 J/l			spezifische Energie: 645 J/l	
spezifische Energie: 450 J/l				
Partikelgröße <i>d_P</i>	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$	Partikelgröße <i>d_P</i>	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$
9,5	547,2	1099,6	9,5	0,0
12,6	371,6	1348,4	12,6	0,0
14,6	0,0	531,0	14,6	0,0
16,8	0,0	676,3	16,8	0,0
19,5	0,0	575,4	19,5	0,0
25,9	139,8	141,4	25,9	0,0
30,0	119,7	120,4	30,0	0,0
34,6	0,0	0,0	34,6	0,0
40,0	194,2	0,0	40,0	196,5
46,1	0,0	48,3	46,1	0,0
53,3	219,1	144,2	53,3	0,0
61,5	47,3	202,6	61,5	0,0
71,0	49,7	0,0	71,0	0,0
82,0	0,0	72,5	82,0	135,2
94,7	181,1	82,5	94,7	0,0
109,4	0,0	0,0	109,4	122,3
126,3	48,4	153,4	126,3	0,0
145,9	0,0	192,0	145,9	0,0
168,5	0,0	260,0	168,5	0,0
194,6	90,2	104,1	194,6	107,1
224,7	246,0	137,3	224,7	0,0
259,5	365,3	64,4	259,5	0,0
299,6	239,4	767,8	299,6	0,0
333,8	0,0	579,0	333,8	167,0

¹Einheiten... [d_P]=nm; [n]=cm⁻³

Abbildung VII.27

Einfluß der Verweilzeit auf die Aerosolbildung beim Abbau von 210 ppmv Toluol im Barrierenreaktor BR II¹

$w_{el}=105 \text{ J/l; } t_R=0,4 \text{ s; } U_{Toluol}=0,24$			$w_{el}=90 \text{ J/l; } t_R=0,7 \text{ s; } U_{Toluol}=0,15$		
Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$	AOKVD $\frac{da}{d(\log(d_P))}$	Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$	AOKVD $\frac{da}{d(\log(d_P))}$
9,5	1,16E+07	3,27E+09	9,5	1,19E+07	3,35E+09
11,3	1,28E+07	5,18E+09	11,3	1,52E+07	6,13E+09
13,6	1,80E+07	1,04E+10	13,6	2,17E+07	1,26E+10
19,5	3,42E+07	4,07E+10	19,5	4,30E+07	5,12E+10
27,9	4,01E+07	9,79E+10	27,9	4,89E+07	1,19E+11
33,4	2,95E+07	1,03E+11	33,4	3,74E+07	1,31E+11
40,0	1,86E+07	9,33E+10	40,0	1,89E+07	9,50E+10
47,8	1,20E+07	8,63E+10	47,8	1,03E+07	7,42E+10
57,3	9,39E+06	9,67E+10	57,3	7,80E+06	8,03E+10
68,5	7,20E+06	1,06E+11	68,5	6,25E+06	9,23E+10
82,0	5,10E+06	1,08E+11	82,0	4,34E+06	9,18E+10
98,2	3,69E+06	1,12E+11	98,2	3,33E+06	1,01E+11
117,6	2,44E+06	1,06E+11	117,6	2,27E+06	9,85E+10
140,7	1,86E+06	1,16E+11	140,7	1,26E+06	7,83E+10
168,5	7,68E+05	6,85E+10	168,5	8,87E+05	7,91E+10
201,7	4,42E+05	5,65E+10	201,7	5,76E+05	7,36E+10
241,4	3,02E+05	5,53E+10	241,4	4,42E+05	8,09E+10
289,0	1,89E+05	4,97E+10	289,0	2,83E+05	7,42E+10
333,8	1,49E+05	5,22E+10	333,8	2,12E+05	7,44E+10
$w_{el}=120 \text{ J/l; } t_R=1,9 \text{ s; } U_{Toluol}=0,19$					
Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$	AOKVD $\frac{da}{d(\log(d_P))}$	Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d(\log(d_P))}$	AOKVD $\frac{da}{d(\log(d_P))}$
9,5	5,62E+06	1,59E+09	68,5	1,65E+06	2,44E+10
11,3	6,43E+06	2,60E+09	82,0	1,06E+06	2,25E+10
13,6	1,13E+07	6,56E+09	98,2	9,01E+05	2,73E+10
16,3	1,94E+07	1,61E+10	117,6	7,70E+05	3,34E+10
19,5	2,77E+07	3,30E+10	140,7	6,12E+05	3,81E+10
23,3	4,19E+07	7,13E+10	168,5	4,65E+05	4,14E+10
27,9	5,46E+07	1,33E+11	201,7	4,03E+05	5,14E+10
33,4	5,60E+07	1,96E+11	241,4	4,91E+05	8,98E+10
40,0	3,93E+07	1,97E+11	289,0	3,93E+05	1,03E+11
47,8	1,63E+07	1,17E+11	333,8	3,32E+05	1,16E+11
57,3	4,77E+06	4,91E+10	-	-	-

¹Einheiten. . . $[d_P]=\text{nm}$; $[n]=\text{cm}^{-3}$; $[a]=\frac{\text{nm}^2}{\text{cm}^3}$

Fortsetzung Abbildung VII.27

spezifischer Energieeintrag: Umsatz	150 J/l 33 %	90 J/l 17 %
Verweilzeit [s]	spezifische Oberfläche [m ² /m ³]	spezifische Oberfläche [m ² /m ³]
1,9	0,161	0,104
1,4	0,134	0,076
0,7	0,230	0,114
0,4	0,127	0,112

Abbildung VII.28

Einfluß der Gasfeuchte auf Umsätze und Aubeuten beim Abbau von 125 ppmv Toluol im Barrierenreaktor BR II

Toluolkonzentration: 125 ppmv					
absolute Feuchte [g/kg]	spezifischer Energieeintrag [J/l]	Umsatz Toluol []	Ausbeute an CO _x []	Ausbeute an org. Nebenprodukten []	Ausbeute an Aerosolen und Belägen []
0,0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0	105	0,37	0,11	0,26	0,05
0,0	240	0,54	0,20	0,34	0,09
0,0	330	0,64	0,27	0,38	0,10
0,0	435	0,76	0,32	0,44	0,13
8,3	0	0,00	0,00	0,00	0,00
8,3	126	0,57	0,27	0,30	0,21
8,3	204	0,68	0,41	0,27	0,25
8,3	300	0,81	0,53	0,28	0,24
8,3	480	0,88	0,66	0,22	0,21
14,0	0	-	-	-	0,00
14,0	105	-	-	-	0,23
14,0	201	-	-	-	0,32
14,0	300	-	-	-	0,32
14,0	420	-	-	-	0,27
14,0	495	-	-	-	0,33
14,0	600	-	-	-	0,24

Abbildung VII.29

Einfluß der Gasfeuchte auf die Aerosolbildung beim Abbau von 125 ppmv Toluol im Barrierenreaktor BR II¹

Toluolkonzentration: 125 ppmv					
$w_{el}=330 \text{ J/l}; \chi=0 \text{ g/kg}; U_{Toluol}=0,65$			$w_{el}=205 \text{ J/l}; \chi=8 \text{ g/kg}; U_{Toluol}=0,68$		
Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d \log(d_P)}$	AOKVD $\frac{da}{d \log(d_P)}$	Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d \log(d_P)}$	AOKVD $\frac{da}{d \log(d_P)}$
13,6	9,46E+06	5,48E+09	13,6	6,72E+06	3,89E+09
16,3	1,26E+07	1,05E+10	16,3	9,23E+06	7,66E+09
19,5	1,77E+07	2,11E+10	19,5	1,62E+07	1,93E+10
23,3	2,38E+07	4,05E+10	23,3	2,83E+07	4,82E+10
27,9	2,87E+07	7,01E+10	27,9	4,40E+07	1,07E+11
33,4	2,82E+07	9,87E+10	33,4	6,03E+07	2,11E+11
40,0	2,00E+07	1,00E+11	40,0	6,68E+07	3,35E+11
47,8	9,15E+06	6,58E+10	47,8	5,45E+07	3,92E+11
68,5	1,32E+06	1,95E+10	68,5	1,23E+07	1,82E+11
82,0	1,33E+06	2,82E+10	82,0	4,34E+06	9,18E+10
98,2	1,36E+06	4,13E+10	98,2	2,26E+06	6,85E+10
117,6	1,18E+06	5,14E+10	117,6	1,04E+06	4,53E+10
140,7	9,35E+05	5,82E+10	140,7	6,61E+05	4,12E+10
168,5	6,87E+05	6,13E+10	168,5	3,87E+05	3,45E+10
201,7	4,88E+05	6,24E+10	201,7	2,27E+05	2,90E+10
241,4	4,20E+05	7,70E+10	241,4	1,65E+05	3,02E+10
289,0	3,18E+05	8,34E+10	289,0	1,14E+05	2,99E+10
346,0	2,94E+05	1,11E+11	346,0	1,25E+05	4,68E+10
414,2	2,22E+05	1,20E+11	414,2	1,05E+05	5,64E+10
$w_{el}=320 \text{ J/l}; \chi=14 \text{ g/kg}; U_{Toluol}=0,71$					
Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d \log(d_P)}$	AOKVD $\frac{da}{d \log(d_P)}$	Partikelgröße d_P	AAKVD $\frac{dn}{d \log(d_P)}$	AOKVD $\frac{da}{d \log(d_P)}$
13,6	3,06E+06	1,77E+09	82,0	7,81E+06	1,65E+11
16,3	5,01E+06	4,16E+09	98,2	2,59E+06	7,85E+10
19,5	7,53E+06	8,96E+09	117,6	1,15E+06	4,98E+10
23,3	1,46E+07	2,48E+10	140,7	7,49E+05	4,66E+10
27,9	2,85E+07	6,96E+10	168,5	4,84E+05	4,32E+10
33,4	4,48E+07	1,57E+11	201,7	2,86E+05	3,65E+10
40,0	5,98E+07	3,00E+11	241,4	2,68E+05	4,92E+10
47,8	6,46E+07	4,65E+11	289,0	1,76E+05	4,63E+10
57,3	5,28E+07	5,44E+11	346,0	1,84E+05	6,93E+10
68,5	2,73E+07	4,03E+11	414,2	1,56E+05	8,42E+10

¹Einheiten. . . [d_P]=nm; [n]=cm⁻³; [a]= $\frac{nm^2}{cm^3}$

Fortsetzung Abbildung VII.29

Toluolkonzentration: 125 ppmv			
spezifischer Energieeintrag [J/l]	Umsatz [%]	absolute Feuchte [g/kg]	spezifische Oberfläche [m ² /m ³]
330	65	0,0	0,095
205	67	11,7	0,165
200	70	19,7	0,209

Abbildung VII.30

Ozonbildung in Barrieren- und Schüttungsreaktoren

Schüttungsreaktor SR III		Schüttungsreaktor SR II	
Abgasstrom: 120 l/h Verweilzeit: 1,4 s		Abgasstrom: 120 l/h Verweilzeit: 3,5 s	
spez. Energieeintrag [J/l]	Ozon [g/m ³]	spez. Energieeintrag [J/l]	Ozon [g/m ³]
0	0	0	0
39	0,04	85,5	0,33
150	0,30	427,5	1,73
600	0,81	877,5	1,87
Barrierenreaktor BR II		Barrierenreaktor BR I	
Abgasstrom: 120 l/h Verweilzeit: 1,4 s		Abgasstrom: 120 l/h Verweilzeit: 1,4 s	
spez. Energieeintrag [J/l]	Ozon [g/m ³]	spez. Energieeintrag [J/l]	Ozon [g/m ³]
0	0	0	0
120	2,16	27	0,31
240	3,48	135	1,69
480	6,23	300	3,19
660	7,52	480	4,15

Abbildung VII.31

Ozonbildung in Barrieren- und Schüttungsreaktoren in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration an Ethylacetat

Barrierenreaktor BR II			Schüttungsreaktor SR II		
Verweilzeit: 1,4 s			Verweilzeit: 3,5 s		
Ethylacetat im Rohgas [ppmv]	spezifischer Energieeintrag [J/l]	Ozon im Reingas [g/m ³]	Ethylacetat im Rohgas [ppmv]	spezifischer Energieeintrag [J/l]	Ozon im Reingas [g/m ³]
0	0	0,00	0	0	0,00
0	120	2,28	0	86	0,33
0	225	3,40	0	428	1,73
0	450	6,01	0	878	1,87
0	750	8,31	35	0	0,00
35	0	0,00	35	101	0,34
35	120	1,88	35	473	1,39
35	270	3,45	35	945	0,89
35	540	5,90	85	0	0,00
35	720	7,31	85	101	0,23
80	0	0,00	85	450	1,30
80	120	1,95	85	900	0,79
80	255	3,00	180	0	0,00
80	540	5,46	180	101	0,37
80	750	7,11	180	450	1,16
200	0	0,00	180	923	0,74
200	135	1,91	325	0	0,00
200	240	2,86	325	90	0,23
200	450	5,00	325	450	1,14
200	750	6,38	325	923	0,77
315	0	0,00	325	1440	0,01
315	120	1,72	530	0	0,00
315	180	2,37	530	113	0,25
315	450	4,43	530	473	0,81
315	690	4,86	530	945	0,35
-	-	-	530	1260	0,02

Abbildung VII.33

CO/CO₂-Verhältnisse beim Abbau organischer Substanzen in trockenem Abgas im Barrieren- und Schüttungsreaktor

Barrierenreaktor BR II							
80 ppmv n-Heptan		335 ppmv Ethylacetat		125 ppmv Toluol		175 ppmv Aceton	
spez. Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spez. Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spez. Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spez. Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis
0	-	0	-	0	-	0	-
120	0,25	120	0,79	510	1,81	24	0,40
255	0,34	240	0,77	525	1,57	114	0,41
540	0,58	510	0,92	435	1,58	255	0,55
750	0,64	645	0,94	330	1,49	450	0,64
-	-	-	-	240	1,60	660	0,77
-	-	-	-	105	1,46	-	-

Schüttungsreaktor SR III					
200 ppmv Methanol		345 ppmv Formaldehyd		195 ppmv Aceton	
spezifische Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spezifische Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spezifische Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis
0	-	0	-	0	-
42	0,57	36	0,44	30	0,45
195	0,54	156	0,35	252	0,43
615	0,42	630	0,46	630	0,42
-	-	-	-	930	0,29
325 ppmv Ethylacetat		180 ppmv Toluol		90 ppmv n-Heptan	
spezifische Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spezifische Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis	spezifische Energie [J/l]	CO/CO ₂ -Verhältnis
0	-	0	-	0	-
90	0,50	45	0,66	61	0,40
450	0,56	255	0,62	189	0,40
923	0,53	600	0,63	522	0,43
1440	0,52	960	0,59	1055	0,47
-	-	-	-	1332	0,41

Abbildung VII.34

Einfluß der Gasfeuchte auf den Abbau von CO im Barrierenreaktor BR II und im Schüttungsreaktor SR II

Barrierenreaktor BR II				Schüttungsreaktor SR II			
$\chi=0,0$ g/kg		$\chi=16,3$ g/kg		$\chi=0,0$ g/kg		$\chi=16,3$ g/kg	
spezifische Energie [J/l]	CO-Umsatz []	spezifische Energie [J/l]	CO-Umsatz []	spezifische Energie [J/l]	CO-Umsatz []	spezifische Energie [J/l]	CO-Umsatz []
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000
114	0,014	270	0,126	330	0,008	300	0,007
300	0,031	345	0,142	510	0,010	540	0,018
450	0,035	510	0,190	720	0,014	840	0,033
510	0,037	690	0,212	1170	0,013	1290	0,039
-	-	-	-	1260	0,015	-	-

Abbildung VII.35

Ausbeuten an CO_x und CO/CO₂-Verhältnisse beim Abbau von Toluol im Schüttungsreaktor SR III mit trockener und feuchter Pb₃ZrTiO₈-Schüttung

Abbau von 215 ppmv/ 255 ppmv Toluol im Schüttungsreaktor SR III					
Schüttung trocken Trocknung: 24 h bei 160°C			Schüttung feucht Lagerung bei $\chi \approx 5$ g/kg		
spez. Energie [J/l]	CO _x -Ausbeute []	CO/CO ₂ -Verhältnis	spez. Energie [J/l]	CO _x -Ausbeute []	CO/CO ₂ -Verhältnis
0	0,00	-	0	0,00	-
114	0,14	0,67	14	0,02	0,90
174	0,21	0,64	180	0,22	0,70
270	0,30	0,63	346	0,40	0,69
375	0,39	0,64	-	-	-

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Andreas Rückauf
wohnhaft in: Eichenweg 12, 06132 Halle/Saale
Geburtsdatum: 11.05.1971
Geburtsort: Halle/Saale
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Schulbildung

1977-1987 Grundschule in Halle
1987-1989 Abitur in Halle

Wehrdienst

1989-1990

Praktika

1991-1993 18-wöchiges Industriepraktikum in der BAYER-AG Leverkusen
1994-1995 6-monatiges Industriepraktikum in der HÜLS AMERICA INC.
Piscataway/ New Jersey/ USA
1996 6-wöchiger Studienaufenthalt an der UC BERKLEY/ Californien/ USA

Studium

1990-1996 Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
1992 Vordiplom
1996 Diplomarbeit zum Thema „Regeneration von Adsorberpolymeren“ an
der Universität Halle-Wittenberg

wissenschaftliche Tätigkeit

1996-1999 Stipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt zum Thema
„Intensivierung des Abbaus flüchtiger organischer Schadstoffe im
nichtthermischen Plasma durch Plasmakatalyse“
seit 1999 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der FH-Merseburg
1999-2002 Bearbeitung des BMBF-Verbundprojektes „Grundlagen der
nichtthermischen Plasmachemie zur Abluftreinigung“

Halle, 18.06.2002

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der aufgeführten Quellen erstellt habe.

Weiterhin erkläre ich, daß bisher weder diese Arbeit von mir als Dissertation eingereicht wurde, noch daß ich mich mit einer anderen Arbeit erfolglos um eine Promotion bemüht habe.

Andreas Rückauf