

# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# Αποδόμηση αέριων ρύπων με αντιδραστήρα ατμοσφαιρικού πλάσματος (Use of dielectric-barrier discharge (DBD) reactor for degradation of coolants)

Ιωάννης Ζάχος

AM: 05116105

Υπεύθυνος καθηγητής: Αργυρούσης Χρήστος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2023



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# Αποδόμηση αέριων ρύπων με αντιδραστήρα ατμοσφαιρικού πλάσματος (Use of dielectric-barrier discharge (DBD) reactor for degradation of coolants)

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής, Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. Χρήστος Κυρανούδης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2023

### Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή του ΕΜΠ, κου Χρήστου Αργυρούση, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είχε μελετηθεί από τον φοιτητή Αντώνη Μακρή για την δική του διπλωματική εργασία, υπό την επίβλεψη του Δρ. Παύλου Πανδή, ο οποίος τον κατασκεύασε μέσω του τρισδιάστατου εκτυπωτή Creality CR20-Pro και με τη χρήση υλικού PETG.

### Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα αλλά και για την καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό του τμήματος Χημικών Μηχανικών στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, κ. Παύλο Πανδή, για την πολύτιμη βοήθειά του και τον χρόνο του που αφιέρωσε στην αντιμετώπιση διάφορων προβλημάτων που προέκυπταν κατά την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον φοιτητή Αντώνη Μακρή που ασχολήθηκε με την μελέτη του αντιδραστήρα dbd, καθώς συνέβαλλε καθοριστικά στην υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, ένα ευχαριστώ από καρδιάς στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για την υπομονή τους, τη συμπαράστασή τους, την αδιάκοπη ηθική υποστήριξη και τις χρήσιμες συμβουλές που μου παρείχαν σε αυτό το εποικοδομητικό ταξίδι της διπλωματικής μου.

## Περίληψη

Ο σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της διάσπασης διαφόρων αέριων ψυκτικών μέσω αντιδραστήρα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (dbd).

Ο αντιδραστήρας ήταν ήδη σχεδιασμένος στο εργαστήριο και για να ολοκληρωθεί η πειραματική διάταξη, συμπληρώθηκαν οι καλωδιώσεις, τα ηλεκτρόδια, και οι θύρες εισόδουεξόδου με στεγανοποίησή τους με εποξειδική κόλλα.

Διεξήχθησαν πειράματα με διαφορετικές ροές αραιωτικού αερίου, και συγκεκριμένα ήλιο, από 50 έως 200 ml/min δείγματος, χρησιμοποιώντας έναν πολλαπλασιαστή για την δημιουργία πλάσματος τάσης έως και 20 kV. Τα προϊόντα εισήχθησαν σε αέριο χρωματογράφο για την ανάλυσή τους. Μελετήθηκαν οι μεταβολές των αποδόσεων διάσπασης των συστατικών των ψυκτικών, και οι αποδόσεις των πιθανών προϊόντων των αντιδράσεων πλάσματος.

Από τα πειράματα συμπεραίνεται πως είναι δυνατή η διάσπαση των συστατικών των ψυκτικών αερίων, έχοντας παραγωγή νέων προϊόντων από τις αντιδράσεις πλάσματος. Παρατηρήθηκε πως με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης, επέρχεται και αύξηση της απόδοσης διάσπασης των συστατικών.

Υπάρχουν προοπτικές για περαιτέρω βελτιστοποίηση και διερεύνηση της διαδικασίας με διαφορετικούς πολλαπλασιαστές μεγαλύτερης τάσης ή διαφορετικής μορφής αντιδραστήρα, με στόχο την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης διάσπασης των ψυκτικών.

**Λέξεις-κλειδιά:** Αντιδραστήρας εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος, πλάσμα, διάσπαση, ψυκτικά, υδροφθοράνθρακες.

### Abstract

The purpose of this thesis is the experimental study of the decomposition of various gaseous refrigerants through a dielectric barrier discharge reactor (dbd).

The reactor was already designed in the laboratory and to complete the experimental setup, the wiring, electrodes, and inlet/outlet ports were completed by sealing them with epoxy glue.

Experiments were conducted with different diluent gas flows, namely helium, from 50 to 200 ml/min of sample, using a multiplier to generate voltage plasmas up to 20 kV. The products were introduced into a gas chromatograph for analysis. The variations in the decomposition yields of the refrigerant components, and the yields of the potential products of the plasma reactions were studied.

From the experiments it is concluded that it is possible to decompose the components of refrigerant gases, having production of new products from the plasma reactions. It was observed that with the increase of the applied voltage, there is an increase in the decomposition efficiency of the components.

There are prospects for further optimization and investigation of the process with different higher voltage multipliers or different reactor shapes to further increase the refrigerant decomposition efficiency.

**Keywords:** Dielectric barrier discharge reactor, plasma, decomposition, refrigerants, hydrofluorocarbons.

# Περιεχόμενα

κεφαλα	AIO 1: 6	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9	
	1.1	Ο όρος πλάσμα	9	
		1.1.1 Μορφές πλάσματος	11	
		1.1.2 Τεχνολογίες πλάσματος για την αποδόμηση ρύπων	13	
		1.1.3 Αντιδραστικά είδη στα συστήματα πλάσματος	15	
		1.1.4 Κρίσιμες παράμετροι για την αποδόμηση ρύπων	16	
		1.1.5 Εφαρμογές πλάσματος	17	
		1.1.6 Μέθοδοι εκκενώσεων	20	
		1.1.7 Μέθοδος dbd	23	
	1.2 Ψυ	κτικά και περιβάλλον	24	
		1.2.1 Εναλλακτικές λύσεις ψυκτικών μέσων	25	
		1.2.2 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών	26	
		1.2.3 Άλλες παράμετροι	32	
		1.2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	33	
		1.2.5 Μείωση της επίδρασης των ψυκτικών στο περιβάλλον	34	
		1.2.6 Αντιδράσεις διάσπασης ψυκτικών με πλάσμα	35	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ			40	
	2.1 Op	γανολογία	40	
	2.2 Πει	ραματική διάταξη	40	
	2.3 Avt	τιδραστήρας	42	
	2.4 Πει	ραματική διαδικασία	50	
	2.5 Mέ	θοδος λήψης αποτελεσμάτων	51	
κεφαλά	AIO 3: A	ΝΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	52	
	3.1 Απ	οτελέσματα αποδόμησης R410a	52	
	3.2 Απ	οτελέσματα αποδόμησης R404a	62	
	3.3 Απ	οτελέσματα αποδόμησης R407C	71	
	3.4 Απ	οτελέσματα αποδόμησης R410a με προσθήκη οξυγόνου	80	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ				
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ				
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Βιβλιογραφία85				

# Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Περιοχές λειτουργίας φυσικού και ανθρωπογενούς πλάσματος	9
Εικόνα 2:Σχέση ρεύματος - τάσης από εκκένωση	
Εικόνα 3: Επίπεδη και κυλινδρική διαμόρφωση dbd αντιδραστήρα	23
Εικόνα 4 Διάταξη για αποδόμηση ψυκτικών με πλάσμα	
Εικόνα 5: Πειραματική διάταξη (1)	
Εικόνα 6: Πειραματική διάταξη (2)	41
Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής (ιδία επεξεργασία)	
Εικόνα 8: Πλάγια τομή αντιδραστήρα (ιδία επεξεργασία)	43
Εικόνα 9: Σχέδιο θύρας εισόδου-εξόδου αντιδραστήρα (ιδία επεξεργασία)	
Εικόνα 10: Αντιδραστήρας dbd πριν την εφαρμογή πλάσματος	
Εικόνα 11: Αντιδραστήρας dbd μετά την εφαρμογή πλάσματος	
Εικόνα 12: Θύρα εξόδου με εποξειδική κόλλα	47
Εικόνα 13: Αντιδραστήρας μετά από την ανάλυση	
Εικόνα 14: Τοιχώματα αντιδραστήρα μετά την ανάλυση	
Εικόνα 15: Αντιδραστήρας χωρίς διηλεκτρικό κεραμικό	

# Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Μεγέθη αντιδραστήρα	44
Πίνακας 2: Μεγέθη θύρας εισόδου-εξόδου	45
Πίνακας 3: Δεδομένα απόδοσης διάσπασης του ψυκτικού R410a	58
Πίνακας 4: Δεδομένα απόδοσης διάσπασης του ψυκτικού R404a	68
Πίνακας 5: Δεδομένα απόδοσης διάσπασης του ψυκτικού R407c	76

# Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R410a
Διάγραμμα 2: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R410a
Διάγραμμα 3: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προιόντων με κορυφή στον αέρα
Διάγραμμα 4: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R410a
Διάγραμμα 5: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής C2F6 του ψυκτικού R410a
Διάγραμμα 6: Μεταβολή ισχύος του ψυκτικού R410a61
Διάγραμμα 7: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R404a63
Διάγραμμα 8: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R143a του ψυκτικού R404a
Διάγραμμα 9: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R404a
Διάγραμμα 10: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προϊόντων με κορυφή στον αέρα
Διάγραμμα 11: Μεταβολή ισχύος για το ψυκτικό R404a69
Διάγραμμα 12:Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R404a
Διάγραμμα 13: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R407c
Διάγραμμα 14:Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R134a του ψυκτικού R407c
Διάγραμμα 15: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R407c
Διάγραμμα 16: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προϊόντων με κορυφή στον αέρα
Διάγραμμα 17: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R407c
Διάγραμμα 18: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής C2F6 του ψυκτικού R407c
Διάγραμμα 19: Μεταβολή ισχύος για το ψυκτικό R407c79
Διάγραμμα 20: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R410a παρουσία οξυγόνου80
Διάγραμμα 21: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R410a παρουσία οξυγόνου80

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 1.1 Ο όρος πλάσμα

Το πλάσμα είναι η τέταρτη κατάσταση της ύλης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, των υψηλής ενέργειας μορίων και του μετασχηματισμού της κατάστασης της ύλης στην ακολουθία: στερεό, υγρό, αέριο και πλάσμα (Fridman A. et al., 2008) (Gomez et al., 2009). Πρωτοαναφέρθηκε από τον Langmuir για να περιγραφεί η περιοχή μίας ηλεκτρικής εκκένωσης όπου δεν επηρεάζεται από τα τοιχώματα ή από τα ηλεκτρόδια. Η κατάσταση αυτή παρατηρείται όταν με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα μόρια γίνονται πιο ενεργά και η ύλη μετατρέπεται από στερεά σε υγρή, αέρια και έπειτα σε πλάσμα. Στην φύση, σαν κατάσταση παρατηρείται για παράδειγμα στους κεραυνούς, και σε πλανητικό επίπεδο στα νεφελώματα, στο βόρειο σέλας, στον ηλιακό άνεμο, στο ηλιακό στέμμα και φυσικά στην ιονόσφαιρα της Γης. Προφανώς η κατάσταση του πλάσματος εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως η πίεση και η θερμοκρασία και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Παρακάτω φαίνονται στην εικόνα διάφορες μορφές του ανάλογα τις συνθήκες που βρίσκεται:



Εικόνα 1: Περιοχές λειτουργίας φυσικού και ανθρωπογενούς πλάσματος 1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>(Fridman et al.,2021, p 4

Τα μόρια του αερίου διαχωρίζονται σε άλλη μορφή ως άτομο του αερίου, που μετακινείται σε ελεύθερα φορτισμένα σωματίδια, στη μορφή ηλεκτρονίων, αντιδραστικών ειδών (ρίζες, υπεροξείδια, υπεροξείδια, ρίζα υδροξυλίου, ρίζα οξυγόνου) και θετικών ιόντων (Hayyan et al., 2016). Επιπλέον, η παρουσία φορέων ελεύθερου φορτίου επιβεβαιώνει ότι τα πλάσματα είναι ηλεκτρικά αγώγιμα και μπορούν να επιτύχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης, τα πλάσματα παράγουν περισσότερο ενεργά σωματίδια σε σύγκριση με τα συνηθισμένα χημικά λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και των ενεργειακών πυκνοτήτων. Επιπλέον, μια χημική αντίδραση από τα εν λόγω ενεργά σωματίδια λαμβάνει χώρα ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες που είναι πιο δύσκολο να επιτευχθούν με μία συνήθη χημική αντίδραση, δίνοντας διεγερμένα ιόντα, άτομα και μόρια που σχετίζονται με την επιλεκτική χημική μετάβαση (Fridman et al., 1999). Ως εκ τούτου, η τεχνολογία πλάσματος παρουσιάζει μια καλή ευκαιρία για εφαρμογές καθαρισμού ρυπαντών και ευκαιρία για μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος.

Η σύγκρουση των ατόμων στην τεχνολογία πλάσματος παίζει βασικό ρόλο για την αποικοδόμηση των ρύπων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λόγω των ατόμων υψηλής ενέργειας (Heberlain and Murphy, 2008). Η σύγκρουση των ατόμων λαμβάνει χώρα με διέγερση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμική. Επιπλέον, η σύγκρουση συμβαίνει από ένα περιβάλλον αέριας φάσης υπό εκκένωση πυράκτωσης με ηλεκτρόνια και ιόντα, ουδέτερα άτομα, μόρια, αντιδραστικά είδη και φωτόνια (Chang et al., 2009). Οι κύριες διεργασίες σύγκρουσης είναι ο ιονισμός, η διάσταση, ο φωτοϊονισμός, η διέγερση, η χαλάρωση ή αποδιέγερση, ο ακτινοβολούμενος ανασυνδυασμός, η σύγκρουση ιόντων, ουδετέρου και η προσκόλληση ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο, η αποικοδόμηση των ρύπων κατά την επεξεργασία με πλάσμα μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια των διεργασιών πλάσματος λόγω της σύγκρουσης της αέριας φάσης στην τεχνολογία πλάσματος.

[10]

### 1.1.1 Μορφές πλάσματος

Ανάλογα την σχέση έντασης και της τάσης του ρεύματος που ασκείται σε ένα σύστημα για την παραγωγή πλάσματος, παρατηρούνται και διαφορετικές μορφές του. Υπάρχουν τέσσερις λειτουργικές περιοχές με βάση της συμπεριφορά του πλάσματος: η σκοτεινή περιοχή, η περιοχή σπίθας, της λάμψης και του τόξου. Παρακάτω φαίνεται στην εικόνα η σχέση ρεύματος-τάσης από μία εκκένωση σε πλάκα.



Εικόνα 2:Σχέση ρεύματος - τάσης από εκκένωση<sup>2</sup>

Αυτό το γράφημα διαφοροποιείται ανάλογα με την τάση, την ένταση, με την σύσταση του υπό εξέταση αερίου, την πίεση, και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, αλλά τα βασικά στοιχεία του γραφήματος παραμένουν κατά κύριο λόγο σε διαφορετικής μορφής εκκενώσεις.

Σε όλες τις χημικές διεργασίες πλάσματος, τα ηλεκτρόνια είναι αυτά που παρέχουν την ενέργεια για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων. Ο ρυθμός που καθορίζει το πλήθος των ηλεκτρονίων αυτών που έχουν την απαραίτητη ενέργεια περιγράφεται από την εξίσωση

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> (Yu M. et al., 2023)

διασποράς της ενέργειας ηλεκτρονίων σε οιονεί ισορροπία Maxwell-Boltzmann, όπου είναι η πιθανή πυκνότητα ενός ηλεκτρονίου με την ενέργεια αυτή:

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\varepsilon / (\pi^3 k T_e)^3} \exp(-\varepsilon / k T_e),$$

Αυτή η εξίσωση εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο, την σύσταση του αερίου και την θερμοκρασία Τε των ηλεκτρονίων, και συνήθως το σύστημα βρίσκεται μακριά από την ισορροπία, κάτι που συμβαίνει όπως προαναφέρθηκε σε διεργασίες μη θερμικού πλάσματος.

Η δημιουργία του πλάσματος ξεκινάει με τον ιονισμό του αερίου μέσω της επιτάχυνσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων από το παραγόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Έπειτα συμβαίνει το φαινόμενο του καταρράκτη φορέα (A-B), μετά ακολουθεί η απορρόφηση των ηλεκτρονίων από ουδέτερα σωματίδια λόγω ανελαστικών συγκρούσεών τους (B-D), ύστερα εμφανίζεται μία αυτοσυντηρούμενη εκκένωση (D-H), και τελικαά επέρχεται μία αύξηση στην τάση καθώς η εκκένωση μετατρέπεται σε θερμική εκκένωση τόξου (H-I). Συνήθως οι εκκενώσεις συντηρούνται στις περιοχές της σπίθας ή της λάμψης ώστε να υποβοηθούν στην ενεργοποίηση των χημικών αντιδράσεων, καθώς ο αριθμός των ενεργών ηλεκτρονίων και το επίπεδο ενέργειας είναι αρκετά υψηλά ώστε να διασπάσουν τον δεσμό που χρειάζεται χωρίς να δημιουργείται μεγάλη παραγωγή θερμότητας.

Το πλάσμα χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: θερμικό και μη θερμικό. Το θερμικό πλάσμα, (Telectrons=Tgas=10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> K, πλάσμα ισορροπίας), σχετίζεται με τον θερμικό ιονισμό ο οποίος μεταφέρει υψηλά ποσά ισχύος (έως και 50 MW). Αυτά τα νούμερα ισχύος επιτυγχάνονται μόνο σε υψηλές πιέσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα, και δημιουργούνται προβλήματα λόγω των ισχυρών θερμοκρασιών στα αέρια, και προκαλούνται και φθορές στα ηλεκτρόδια που

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> (Friedman et al.,2021, p 14)

χρησιμοποιούνται. Έτσι το θερμικό πλάσμα έχει περιορισμένη ενεργειακή απόδοση και εφαρμογές. Το πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας διαιρείται σε δύο υποκατηγορίες, το πλάσμα οιονεί ισορροπίας που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία μόνο τοπικά, με θερμοκρασίες χαμηλότερες η ίσες με 2\*10<sup>4</sup>, και θεωρείται θερμικό πλάσμα, και η άλλη κατηγορία το μη θερμικό πλάσμα (T=300\*10<sup>3</sup> K ), που αλλιώς λέγεται ψυχρό πλάσμα. Σε αντίθεση με την προηγούμενη κατηγορία, το μη θερμικό πλάσμα εφαρμόζεται σε πολύ περισσότερες πειραματικές διαδικασίες καθώς συνήθως βρίσκεται πολύ μακριά από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, από 1-3 ηλεκτρονιοβόλτ, το αέριο που χρησιμοποιείται στο σύνολό του παραμένει ψυχρό. Πολύ σημαντικές διαφορές από το θερμικό πλάσμα είναι ότι αποφέρει καλύτερη ενεργειακή απόδοση και ότι έχει καλή εκλεκτικότητα σε χημικές αντιδράσεις διάσπασης που διευκολύνονται μέσω πλάσματος, και ότι μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικά σαν διαδικασία σε χαμηλές θερμοκρασίες. (Nehra V. et al. vol 2)

#### 1.1.2 Τεχνολογίες πλάσματος για την αποδόμηση ρύπων

Η τεχνολογία πλάσματος παρουσιάζει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στον περιβαλλοντικό καθαρισμό για την αντιμετώπιση ρυπαντών, όπως πτητικές οργανικές ενώσεις (Wessenback, 2016), ανθεκτικές οργανικές ενώσεις και χρωστικές ουσίες (Zhang et al., 2021), μέταλλα, μεταλλοειδή (Cubas et al., 2014), άνθρακα από πλαστικά απόβλητα (Sanito et al., 2020) και μικροοργανισμούς (Santos et al., 2018), και ως επί το πλείστον οι μελέτες βασίζονται στην εργαστηριακή κλίμακα οι οποίες είναι πολλά υποσχόμενες για να εφαρμοστούν στην πραγματική εφαρμογή. Η αποσύνθεση του τριχλωροαιθυλενίου (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>), του διχλωρομεθανίου (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), του 1,1,1τριχολορεθανίου (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), του τετραχλωριούχου άνθρακα (CCl<sub>4</sub>), του χλωροφορμίου (CHCl<sub>3</sub>), του τετραφθοριούχου άνθρακα (CF<sub>4</sub>), του εξαφθοροαιθανίου (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) και του εξαφθοριούχου θείου (SF<sub>6</sub>) έδειξε ενθαρρυντικά αποτελέσματα που διεξήχθη με εκκένωση διηλεκτρικού φραγμού (Du et al., 2018). Μια εφαρμογή σε αντιδραστήρα πλάσματος για την αποδόμηση των ρύπων χρωστικών ουσιών διεξήχθη από τους Zhang et al. (2021) και Zhou et al. (2021). Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι μεμονωμένοι ρύποι, δηλαδή το μπλε του

[13]

μεθυλενίου, το πορτοκαλί ΙΙ και το κίτρινο μπορούν να αποικοδομηθούν μέσω της επεξεργασίας πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης. Διαπιστώθηκε ότι η επεξεργασία εποξειδικής ρητίνης αναμεμειγμένης με CaCO<sub>3</sub> μέσω πλάσματος μικροκυμάτων ατμοσφαιρικής πίεσης έδειξε καλό ποσοστό απομάκρυνσης του βενζολίου και του τολουολίου και ότι τα ενεργά είδη παίζουν αναπόσπαστο ρόλο στην οξείδωση που προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία με πλάσμα. Η προσθήκη παραγόντων ροής βελτιώνει τη σύνθεση των ριζών ΟΗ που είναι υπεύθυνες για την αποικοδόμηση του οξειδίου του αζώτου (NO<sub>x</sub>) (Sanito et al., 2020) (Chung et al., 2018). Άλλοι ερευνητές παρατήρησαν ότι η θερμική επεξεργασία με πλάσμα της γαλβανικής ίλης είναι κατάλληλη για την εξάλειψη του Cr, Fe και Zn, καθώς ο ίδιος συγγραφέας (Cubas et al., 2015) ανακάλυψε ότι μπορεί να επιτευχθεί μείωση του Mn και του Zn από τις μπαταρίες. Επιπλέον, η προσθήκη χαλαζιακής άμμου θεωρείται ως μία από τις παραμέτρους που βελτιώνουν την υαλοποίηση του υλικού. Κατά την αδρανοποίηση μικροοργανισμών, βακτήρια όπως το Escherichia coli, η Pseudomonas flourescens (Santos et al., 2018, Mai Prochnow et al., 2020) και η Pseudomonas aeruginosa (Scally et al., 2018), μπορούν να μειωθούν με εκκένωση μέσω ψυχρού πλάσματος και εκκένωση διηλεκτρικού φραγμού. Έτσι, η τεχνολογία πλάσματος είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος σε πολλές εφαρμογές καθαρισμού του περιβάλλοντος. (Cubas et al., 2014)

Πρόσφατα, η τεχνολογία πλάσματος έχει εφαρμοστεί για την απομάκρυνση ρύπων από επικίνδυνα απόβλητα (Cubas et al., 2015), λύματα (Zhang et al., 2021, Zhou et al., 2021), γεωργικά προϊόντα και τρόφιμα και ακόμη και για την παραγωγή βιομάζας (Muvhiiwa et al., 2018). Τα αντιδραστικά είδη στο σύστημα πλάσματος παίζουν αναπόσπαστο ρόλο στην αποδόμησης των ρύπων (Locke & Shih, 2011). Ωστόσο, ο μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων από πλάσμα που εκλύεται συνδέεται άμεσα με την ηλεκτρική ισχύ, τους ρυθμούς ροής αερίων, τη χημική σύνθεση των αερίων φορέων και τις πυκνότητες ηλεκτρονίων. Επίσης, η κύρια πρόκληση σχετίζεται με την έλλειψη γνώσης σχετικά με τις ποσότητες των ριζών από το πλάσμα και τον μηχανισμό περαιτέρω ανασυνδυασμού και αλληλεπίδρασης. Κατά συνέπεια, ο ρόλος των αντιδρώντων ειδών πρέπει να γίνει πλήρως κατανοητός για την επίτευξη καλής απόδοσης κατά την επεξεργασία των ρύπων με βάση κάθε αντιδραστήρα παραμέτρων πλάσματος μέσω

[14]

των συστημάτων πλάσματος, για την αντιμετώπιση στερεών αποβλήτων, υγρών αποβλήτων, τη μετατροπή βιομάζας και την αδρανοποίηση μικροοργανισμών. (Adamovich et al., 2017).

#### 1.1.3 Αντιδραστικά είδη στα συστήματα πλάσματος

Τα αντιδραστικά είδη παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση των ρύπων, επειδή δημιουργούν ορισμένες αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις οξέος-βάσης (H<sub>3</sub>O+, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>), αντιδράσεις οξείδωσης (H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O = NOOH), αντιδράσεις αναγωγής (-H) και φωτοχημικές αντιδράσεις (αντίδραση UV από πλάσμα), και μπορούν να δημιουργηθούν από πλάσμα που εκφορτίζεται (Lukes et al., 2014). Επισημάνθηκε ότι τα βασικά είδη, δηλαδή τα O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, βρίσκονται συνήθως στις ζώνες των εκκενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τις ηλεκτρικές εκκενώσεις σε υγρό και σε αέριο, υγρό περιβάλλον, τα αντιδραστικά είδη ταξινομούνται σε τρεις τύπους, δηλαδή σε πρωτογενή είδη, δευτερογενή είδη και τριτογενή είδη (Lukes et al., 2012). Τα αντιδραστικά είδη μπορούν να σχηματιστούν απευθείας στο υγρό ή σε φυσαλίδες στο υγρό και το αέριο με την επαφή με σταγονίδια, αερολύματα, συσσωματώματα και επιφάνεια νερού. Σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, η προσθήκη καταλύτη ή ροής βελτιώνει την εξάλειψη των ρύπων κατά τη διαδικασία της σύγκρουσης υψηλής ενέργειας του ατόμου, όπως τα αντιδραστικά είδη στο νερό αναγνωρίζονται ως νερό που ενεργοποιείται με πλάσμα (PAW). Επιπλέον, τα αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS) και τα αντιδραστικά είδη αζώτου (RNS) παράγονται από το περιβάλλον του νερού υπό την αντίδραση πλάσματος (Hefny et al., 2016). Σύμφωνα με άλλες έρευνες η παγίδευση των ειδών οξυγόνου (Ο) και υδρογόνου (Η) παίζει σημαντικό ρόλο στην καταστολή του σχηματισμού οξειδίων του αζώτου (NOx) και οξειδίων του αζώτου (N2O) (Snoecx et al., 2019). Από άλλη μελέτη επισημάνθηκε ότι τα αντιδραστικά είδη μπορεί επίσης να δημιουργηθούν και στη συνέχεια να συνδυαστούν με φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μέσω ορισμένων αντιδράσεων. Έτσι, τα αντιδραστικά είδη από το πλάσμα που εκλύεται παίζουν σημαντικό ρόλο για την αποικοδόμηση των ρύπων στην εφαρμογή της τεχνολογίας πλάσματος. (Nayak et al., 2017), (Li et al., 2019)

[15]

Σύμφωνα με μελέτες, οι αντιδράσεις των πρωτογενών και δευτερογενών ειδών κατά την επεξεργασία στο νερό μπορούν να παραχθούν από το νερό (H<sub>2</sub>O), το οξυγόνο (O<sub>2</sub>) και το άζωτο (N<sub>2</sub>) (Locke και Shih, 2011). Επιβεβαιώθηκε ότι η προσθήκη ειδικής σύστασης σκόνης βελτίωσε την εξάλειψη των πτητικών οργανικών ενώσεων λόγω της σύνθεσης των ριζών -OH που περιέχονται στη σκόνη (Sanito et al., 2020). Επιπλέον άλλοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι το αέριο πλάσμα που εκλύεται στη διεπιφάνεια αερίου , υγρού αποτελείται από αντιδραστικά είδη, όπως ρίζες υδροξυλίου (OH), διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>), ρίζες οξειδίου του αζώτου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), νιτρικά (NO<sub>3</sub>), οξείδιο του αζώτου (NO) και εξαρτώνται άμεσα από την ατμόσφαιρα του αερίου. ( Lukes et al., 2014)

#### 1.1.4 Κρίσιμες παράμετροι για την αποδόμηση ρύπων

Η λειτουργία του πλάσματος για την επεξεργασία αποβλήτων (στερεά απόβλητα και αέρια λύματα), τη μετατροπή βιομάζας και την αδρανοποίηση μικροοργανισμών θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη διάφορους παράγοντες που σχετίζονται με τη διευκόλυνση της απόρριψης πλάσματος, όπως η ηλεκτρική ισχύς, τα αέρια-φορείς, ο ρυθμός ροής αερίου και ο χρόνος αντίδρασης. Η ηλεκτρική ισχύς, ο τύπος των αερίων, η προσθήκη παραγόντων ροής και οι ρυθμοί ροής αερίου υπό εκτόξευση με πίδακα παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην επεξεργασία των ρύπων (Gomez et al., 2009). Σε έναν αντιδραστήρα πλάσματος υπό ατμοσφαιρική πίεση, η υψηλότερη ισχύς μικροκυμάτων με κατάλληλο έλεγχο του ρυθμού ροής αερίου δίνει την υψηλή ενεργειακή διέγερση που είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία αντιδραστικών ειδών (Leins et al., 2015). Για τη δημιουργία υαλοποίησης, την αποικοδόμηση των ρύπων και την παραγωγή αδρανοποιημένου αερίου μέσω αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων πλάσματος θερμικού πλάσματος ή πλάσματος μικροκυμάτων ατμοσφαιρικής πίεσης προτείνεται η προσθήκη παραγόντων ροής (Lin et al., 2014). Με τον τρόπο αυτό, το διαφορετικό σύστημα πλάσματος έχει διαφορετικές κρίσιμες παραμέτρους για διαφορετικές εφαρμογές. Τα διάφορα συστήματα πλάσματος έχουν διαφορετικά συστήματα υποστήριξης για την εξάλειψη διαφορετικών ρύπων από διαφορετικές πηγές. Για παράδειγμα, η διαμόρφωση πλάσματος μικροκυμάτων ατμοσφαιρικής πίεσης απαιτεί σύστημα νερού ψύξης και η εκκένωση διηλεκτρικού φραγμού το αντίστροφο. Το σύστημα του θερμικού πλάσματος είναι απλούστερο σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων ατμοσφαιρικής πίεσης.

Η μείωση των μετάλλων και των μεταλλοειδών από γαλβανική ίλη και μπαταρίες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ασφάλεια της χαλαζιακής άμμου, επειδή δημιουργεί το πυριτικό δίκτυο από τη δομή Si και παγιδεύει τα στοιχεία. Η προσθήκη του παράγοντα ροής που δημιουργεί τη σύντηξη των επικίνδυνων αποβλήτων σε μια ενιαία οντότητα (Sanito et al., 2020a). Επιπλέον, το πλάσμα φεύγει από το ακροφύσιο προκαλώντας επανασύνδεση και αέρια κατάσταση. Ως αποτέλεσμα, η ενέργεια απελευθερώνεται. Σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνει χώρα η εξάλειψη των στοιχείων και η χαλαζιακή άμμος μετατρέπεται σε υαλώδη σχηματισμό (Cubas et al., 2014). Η αναγωγή του Zn μπορεί επίσης να επιτευχθεί σε ένα καλό αποτέλεσμα με τη θρυαλλίδα της σκόνης στη ρητίνη λόγω της παρουσίας ριζών OH, από τη ειδική σκόνη και ατόμων N από εκκενώσεις πλάσματος που παίζουν σημαντικό ρόλο ως καταλύτης (Sanito et al., 2020).

#### 1.1.5 Εφαρμογές πλάσματος

Η τεχνολογία πλάσματος έχει εφαρμοστεί για τη μετατροπή της βιομάζας ή των γεωργικών αποβλήτων σε υδρογόνο και παραγωγή μεθανίου και δημιουργεί μια ευκαιρία για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των καυσίμων που βασίζονται στο πετρέλαιο και την παραγωγή ενός χρήσιμου προϊόντος (Chen et al., 2008, Huang et al., 2016, Muvhiiwa, 2018). Στην αεριοποίηση με πλάσμα, η αντίδραση οξείδωσης και η αντίδραση μετατροπής συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων στο πλάσμα.

Το πλάσμα μικροκυμάτων παρήγαγε ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας, υπεύθυνο για τη δημιουργία ελεύθερων ριζών και ενεργών ειδών που απελευθερώνονται μέσω της αντίδρασης διάσπασης πρόσκρουσης ηλεκτρονίων, της αντίδρασης διάσπασης και των αντιδράσεων

[17]

μοριακής ρίζας. Ως εκ τούτου, μια υψηλότερη ισχύς μικροκυμάτων διαδραματίζει σημαντικό αντίκτυπο στη δημιουργία υψηλού ρυθμού παραγωγής υδρογόνου και μετατροπής υδρογόνου (Lin et al., 2014).

Ερευνητές δήλωσαν ότι ο σχηματισμός πίσσας είναι ένα σοβαρό ζήτημα επειδή αποτελείται από υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα. Επίσης, προκαλεί ζήτημα που σχετίζεται με την ποιότητα του προϊόντος αερίου. Για την επίλυση των προβλημάτων, προτείνεται η θερμική πυρόλυση, η αναμόρφωση με ατμό, η ξηρή αναμόρφωση, ο σχηματισμός άνθρακα και η μερική οξείδωση να διεξάγονται στην κύρια επεξεργασία της αεριοποίησης με πλάσμα. (Basu, 2010), (Sirkawar et al. 2016)

Συμπερασματικά, η μετατροπή της βιομάζας σε μεθάνιο και υδρογόνο μπορεί να επιτευχθεί μέσω της τεχνολογίας πλάσματος από τη βιομάζα. Επίσης, δείχνει την τεχνολογία πλάσματος ως εναλλακτική πηγή καυσίμου. Η παρουσία του σχηματισμού πίσσας θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τη διατήρηση της ποιότητας του αερίου που παράγεται κατά την αεριοποίηση με πλάσμα.

Πολλοί μελετητές έχουν διεξάγει μελέτες που εξετάζουν την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων και παρουσιάζουν ελπιδοφόρα αποτελέσματα (Qu et al., 2013, Wardenier et al., 2019). Χρησιμοποίησαν παλμική εκκένωση διηλεκτρικού φραγμού για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων ατραζίνη (ATZ), αλαχλώριο (ALA), διχλωροβόσο (DVOS), διουρόνιο (DIU), πενταχλωροφαινόλη (PCP) και των φαρμακευτικών ουσιών καρβαμαζεπίνη (CBZ), 1,7ααιθινυλοιστραδιόλη (EE2) και του πλαστικοποιητή δισφαινόλη Α (BPA). Η διάσπαση των σύνθετων ρύπων σχετίζεται με το ρόλο των οξειδωτικών ειδών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (,HO), το οξείδιο του αζώτου (,NO), το ατομικό οξυγόνο (,O), το όζον (O3) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H2O2). Το NO παίζει σημαντικό ρόλο στην ταχεία απόσβεση του όζοντος που οδηγεί

Μια άλλη μελέτη διαπίστωσε ότι η παλμική εκκένωση έδειξε ένα πολλά υποσχόμενο αποτέλεσμα στην αποικοδόμηση του φαρμακευτικού φαρμάκου δικλοφενάκη (DCF). (Dobrin et al., 2013)

[18]

Επιπλέον, διερευνήθηκε η εφαρμογή ενός αντιδραστήρα μη θερμικού πλάσματος με διηλεκτρικό φράγμα που εκφορτίζεται και συνδυάζεται με την αντίδραση Fenton για την καταστροφή της ιβουπροφαίνης από υδατικό διάλυμα. Η ιβουπροφαίνη κατηγοριοποιείται ως φαρμακευτική ένωση που μολύνει ως επί το πλείστον τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Για την αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης εγκαθίστανται τρία πειραματικά συστήματα, δηλαδή αντιδραστήρας εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού (DBD), DBD σε συνδυασμό με Fe2+ και επεξεργασία Fenton που δημιουργήθηκε από υπεροξείδιο του υδρογόνου και άλας σιδήρου. (Markovic et al., 2015).

Άλλες μελέτες διερεύνησαν την απομάκρυνση φαινόλης από υδατικό διάλυμα με τη χρήση παλμικής εκκένωσης με κορώνα σε συνδυασμό με ενεργό άνθρακα (PCDP/GAC). Τα αντιδραστικά είδη αντιδρούν με τη φαινόλη, σχηματίζοντας προϊόντα αποσύνθεσης, δηλαδή υδροξυλιωμένα και νιτρωμένα μόρια αρωματικού δακτυλίου (Banaschik et al., 2017). Επίσης, μια χημική ανταλλαγή μεταξύ του Cd<sub>2</sub>+ και των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου που παίζουν αναπόσπαστο ρόλο στην εκχύλιση του Cd<sub>2</sub>+ και είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία ενδιάμεσου οξυγόνου και υποπροϊόντος από ένα PCDP βελτιώνει την προσρόφηση του Cd<sub>2</sub>+ στο GAC. Επιπλέον, η ανάλυση φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier δείχνει ότι οι δεσμοί Ο , H, = C , H και C = C διασπώνται και οι ομάδες Ar, O, C και C = O αυξάνονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Δυστυχώς, οι εμφανιζόμενες κορυφές δεν αντιπροσωπεύουν το αρχικό GAC. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η φαινόλη μετατρέπεται σε βενζοκινόνη ή μικρές οργανικές ενώσεις, για παράδειγμα, καρβοξυλικό οξύ, αλδεΰδη και εστέρα. (Qu et al., 2013)

Η επεξεργασία τοξικών αερίων, δηλαδή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και PCDD/Fs στην τεχνολογία πλάσματος παρουσιάζει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα από ορισμένους μελετητές (Vandenbroucke et al., 2011, Lu et al., 2012, Mao et al., 2018, Li et al., 2021). Οι Mao et al. (2018) χρησιμοποίησαν την εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD) για την εξάλειψη του βενζολίου και άλλοι χρησιμοποίησαν έναν περιστρεφόμενο αντιδραστήρα εκκένωσης τόξου ολίσθησης για την αποικοδόμηση του τολουολίου.

Από άλλους ερευνητές έχει διερευνηθεί η χρήση της εκκένωσης μικροκυμάτων υπό ατμοσφαιρική πίεση για την επεξεργασία επικίνδυνων αερίων που αποτελούνται από πτητικές

[19]

οργανικές ενώσεις (VOC) σε συνδυασμό με αέριο άζωτο. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαίωσε ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν πλήρως με την ενέργεια σχετικά χαμηλού κόστους, όπου ο υπολογισμός της ενέργειας ήταν 1000 g (kWh)<sup>-1</sup>. Η μελέτη αυτή επιβεβαίωσε επίσης ότι η αναμόρφωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και VOC(s) μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο. (Mizeraczyk et al., 2005)

Επίσης, η αντίστοιχη ενέργεια της απόδοσης μάζας μπορεί να ληφθεί από το κυματοδηγό που παρέχεται από το MS. Με τον τρόπο αυτό, ένας αντιδραστήρας πλάσματος μικροκυμάτων ατμοσφαιρικής πίεσης παρουσιάζει ένα πολλά υποσχόμενο αποτέλεσμα για την επεξεργασία των αέριων ρύπων. (Yan et al., 2007)

#### 1.1.6 Μέθοδοι εκκενώσεων

Σε φυσικοχημικό επίπεδο, η πηγή πλάσματος παράγει ηλεκτρική ενέργεια η οποία απορροφάται από τα ηλεκτρόνια, και έπειτα μεταφέρεται από τα ηλεκτρόνια στο αέριο. Εάν ο ρυθμός απορρόφησης ενέργειας από τα ηλεκτρόνια αυτά στο αέριο είναι υψηλός, αλλά η ψύξη του αερίου δεν είναι αποδοτική, τότε υπάρχει θερμικό πλάσμα. Αντιθέτως, εάν ο ρυθμός απορρόφησης ηλεκτρονίων από το αέριο είναι περιορισμένος, και η ψύξη του αερίου είναι συνεχής, γρήγορη και αποδοτική τότε υπάρχει μη θερμικό πλάσμα, καθώς η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων υπερβαίνει αυτή των ουδέτερων και ισχύει κατάσταση μη ισορροπίας.

Είναι πολύ πιο απαιτητικό φυσικά να δημιουργηθεί αυτή η κατάσταση σε ατμοσφαιρική πίεση καθώς η μεταφορά ενέργειας από τα ιονισμένα ηλεκτρόνια είναι πολύ πιο εύκολη σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς επιταχύνεται η πρόσκρουση των φορτισμένων σωματιδίων. Παρόλα αυτά, οι μέθοδοι ψύξης σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες είναι αρκετά απαιτητικές ενεργειακά και για αυτό τον λόγο αναζητούνται συνεχώς μέθοδοι για την εφαρμογή μη θερμικού πλάσματος σε ατμοσφαιρική πίεση. Κάποιες από τις πιο σημαντικές μεθόδους αναλύονται παρακάτω:

<u>Short pulse discharges</u>: Στην συγκεκριμένη μέθοδο αποφεύγεται η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της μικρής διάρκειας εκκενώσεων, οπότε η συνολική θερμοκρασία του

αερίου παραμένει σχετικά χαμηλή ακόμα και τοπικά. Ένα παράδειγμα είναι η παλμική εκκένωση corona. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό υγρών και αέριων ρευμάτων εξατμίσεων και σε επεξεργασίες επιφανειών, λόγω της πολύ υψηλής συγκέντρωσης ενεργών ατόμων και ριζών σε ατμοσφαιρική πίεση με αποφυγή της θέρμανσης του όγκου του αερίου. Παρόλα αυτά, η παλμική εκκένωση corona δημιουργείται σε πολύ χαμηλές εντάσεις ρεύματος και συνεπώς έχει χαμηλή ισχύ, με αποτέλεσμα οι ρυθμοί της επεξεργασίες να είναι αρκετά

Low discharge power: Σε χαμηλή ισχύ ηλεκτρικής εκκένωσης αποφεύγεται η υπερθέρμανση του αερίου, όπως στην εκκένωση corona. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι εφαρμόζεται σε ατμοσφαιρική πίεση, αλλά δεν υπάρχει ομοιόμορφο ηλεκτρονιακό νέφος πλάσματος, και η εκκένωση είναι αρκετά θορυβώδης. Η συγκεκριμένη εκκένωση εμφανίζεται κοντά σε αιχμηρές επιφάνειες, γωνίες είτε λεπτές καλωδιώσεις, γενικά όπου το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετό. Λόγω της απουσίας ομοιομορφίας του νέφους, η corona εκκένωση εμφανίζεται στην περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο, και τα φορτισμένα σωματίδια μεταφέρονται μέσω του ασθενούς ηλεκτρικού πεδίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, δημιουργώντας ένα κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα. Η εκκένωση corona μπορεί να παρατηρηθεί σε αλεξικέραυνα και στα κατάρτια των πλοίων κατά την διάρκεια μίας καταιγίδας, και αυτό το φαινόμενο ονομάζεται: Saint Elmo's fire. (Fridman A. et al. 2007)

Dielectric barrier discharge (DBD): Είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος, λόγω της απλότητάς της. Η διάρκεια των παλμικών εκκενώσεων ελέγχεται ηλεκτρονικά ακόμα και με εναλλασσόμενο ρεύμα λόγω του διηλεκτρικού φράγματος. Το πρόβλημα της μεθόδου είναι όπως και με τις εκκενώσεις corona, ότι δεν υπάρχει ομοιομορφία του ηλεκτρονιακού νέφους. Ο λόγος του διηλεκτρικού είναι ότι περιορίζει την ροή του ρεύματος στο σύστημα και την δημιουργία σπίθας, και για αυτό τον λόγο η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι σχεδόν καλυμμένη ομοιόμορφα από το ηλεκτρονιακό νέφος. Οι DBD εκκενώσεις λέγονται και σιωπηλές εκκενώσεις, λόγω της απουσίας σπιθών, σε συνδυασμό με τοπική θέρμανση και αρκετό θόρυβο λόγω των υψηλών συχνοτήτων που απαιτούνται. Γενικότερα, οι αντιδραστήρες αυτοί βρίσκουν εφαρμογές συχνά

[21]

δημιουργούνται ρίζες οξυγόνου και συνεπώς όζον, επίσης χρησιμοποιούνται σε καθαρισμό υδάτων και αποβλήτων. Ο αντιδραστήρας DBD θα αναλυθεί περαιτέρω παρακάτω.

Helium discharges: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αέριο στον αντιδραστήρα για την δημιουργία πλάσματος ένα αδρανές αέριο όπως το ήλιο, (είτε το αργό σε άλλες περιπτώσεις), το οποίο κάνει το ηλεκτρονιακό νέφος αρκετά ομοιόμορφο σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς να θερμαίνει τον κύριο όγκο του αερίου λόγω της καλής θερμικής του αγωγιμότητας. Επίσης αυτό που το καθιστά καλή προσθήκη στον αντιδραστήρα DBD, είναι η δυνατότητά του να ιονίζει το αέριο σε χαμηλές τάσεις και ισχύς.

<u>Fast-flow discharges</u>: Σε ροές αερίων με μεγάλη ταχύτητα, οι μη θερμικές εκκενώσεις μπορούν να σταθεροποιηθούν σε σχεδόν ισορροπία. Ακόμα και σε πολύ ισχυρές εκκενώσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί συναγωγική ψύξη για να αποφευχθεί η υπερθέρμανση. Παρόλα αυτά, σε αυτά τα συστήματα η δυσκολία έγκειται στον συνδυασμό της υψηλής ροής με την αποσταθεροποίηση του αερίου λόγω της ταχύτητας των μορίων του.

<u>Micro-discharges</u>: Σε χαμηλές πίεσεις, με αρκετή ψύξη, και εφόσον τα χαρακτηριστικά μεγέθη της εκκένωσης είναι της τάξης υπό του χιλιοστού, οι μη θερμικές εκκενώσεις μη ισορροπίας μπορούν να σταθεροποιηθούν. Συγκεκριμένα μία μικροεκκένωση χαρακτηρίζεται έτσι εφόσον τουλάχιστον μία διάσταση της εκκένωσης έχει μέγεθος μέχρι ένα χιλιοστό.

<u>Gliding discharges (GD)</u>: Οι συγκεκριμένες εκκενώσεις μπορούν να θεωρηθούν μη θερμικές παρόλο που χαρακτηρίζονται από ιονισμό στον κύριο όγκο του αερίου και στην κοντινή επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συνήθως η θερμοκρασία τους ξεπερνά την θερμοκρασία δωματίου αλλά εξακολουθούν να είναι σε χαμηλότερη από εκείνη των θερμικών εκκενώσεων πλάσματος. Ειδικότερα, το μήκος της εκκένωσης αυξάνεται με την αύξηση του μεσοδιαστήματος των ηλεκτροδίων, μέχρι να φτάσει σε μία κρίσιμη τιμή, η οποία εξαρτάται μόνο από μηχανισμό παραγωγής ισχύος. Μετά από αυτό το κρίσιμο μέγεθος, η εκκένωση σταματάει και αναφλέγεται στιγμιαία στην ελάχιστη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, και έτσι ξεκινάει ο καινούριος κύκλος εκκένωσης. Η θερμοκρασία της σπίθας αρχίζει από 3000-5000 βαθμούς Κέλβιν σαν θερμική εκκένωση, και μετατρέπεται σε μη θερμική στους 1000 βαθμούς Κέλβιν, καθώς προχωράει ο κύκλος της εκκένωσης. Οι εκκενώσεις αυτές γενικά συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα

[22]

των θερμικών, δηλαδή την υψηλή πυκνότητα και θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, με τα προτερήματα των μη θερμικών, δηλαδή την υψηλή επιλεκτικότητα και την μη ισορροπία. (Fridman A., et al. 2007)

#### 1.1.7 Μέθοδος dbd

Η μέθοδος του διηλεκτρικού φράγματος μελετήθηκε πρώτη φορά το 1857 από τον Siemens, ο οποίος την χρησιμοποιούσε κυρίως για την παραγωγή όζοντος. Όπως προαναφέρθηκε, η εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την εκκένωση corona, με κύρια από αυτές να είναι η παραγωγή ψυχρού και μη ισορροπίας πλάσματος σε ατμοσφαιρικές πιέσεις. Πέρα από την παραγωγή όζοντος, η ευρεία χρήση τους περιλαμβάνει επίσης κατεργασίες επιφανειών, αέρια εναπόθεση χημικών συστατικών, καθαρισμό αποβλήτων, και φυσικά οι τηλεοράσεις πλάσμα.



Εικόνα 3: Επίπεδη και κυλινδρική διαμόρφωση dbd αντιδραστήρα<sup>4</sup>

Στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα, γίνεται η χρήση ενός διηλεκτρικού, το οποίο καθιστά αναγκαία την παροχή ρεύματος σε μορφή εναλλασσόμενου, καθώς το συνεχές ρεύμα δεν

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> (Fridman A. et al., 2007)

μπορεί να διαπεράσει το μονωτικό υλικό. Τα συνήθη υλικά για την κατασκευή διηλεκτρικών και κυρίως για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα είναι γυαλί silica, διάφορα κεραμεικά και λεπτά φύλλα σμάλτου ή πολυμερών. Ο ρόλος του είναι πολύ σημαντικός για την σωστή λειτουργία του αντιδραστήρα, καθώς λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς του και του πάχους του οριοθετεί την μέση πυκνότητα ρεύματος στον όγκο του αερίου, χωρίς να καταναλώνει ενέργεια. Επίσης, ο λόγος που μπορούν να γίνονται συνεχόμενα πειράματα και μετρήσεις με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι ότι το διηλεκτρικό προστατεύει τα ηλεκτρόδια από εναποθέσεις αερίων και από την διάβρωση λόγω οξειδώσεων. Παρόλα αυτά, σε υψηλές συχνότητες η λειτουργία του αυτή σαν όριο παύει να είναι τόσο αποτελεσματική, για αυτό τον λόγο, οι αντιδραστήρες διηλεκτρικού φράγματος λειτουργούν σε συχνότητες ανάμεσα σε 1 kHz έως 10 MHz. (Nehra V. et al.)

#### 1.2 Ψυκτικά και περιβάλλον

Η εξάντληση του όζοντος και η υπερθέρμανση του πλανήτη αποτελούσαν ανέκαθεν πρωταρχικό παράγοντα περιβαλλοντικής ανησυχίας με σημαντικές επιπτώσεις. Το στρώμα του όζοντος είναι αρκετά χρήσιμο στον καθαρισμό όλων των βλαβερών υπεριωδών ακτίνων του ήλιου μέσω της απορρόφησης του μέγιστου μέρους της βλαβερής υπεριώδους ακτινοβολίας Β. Η επαφή με την αυξημένη υπεριώδη ακτινοβολία Β έχει ως αποτέλεσμα ασθένειες όπως καρκίνος του δέρματος, βλάβες στα μάτια, μείωση των ρυθμών ανάπτυξης της βλάστησης, διαταραχές στο οικοσύστημα και υποκινεί τον κίνδυνο ασθενειών. Οι αλογονάνθρακες είναι μια τέτοια ομάδα ενώσεων που έχει συνδυασμό ενός από τα αλογόνα και του άνθρακα. Στους αλογονάνθρακες περιλαμβάνονται το φθόριο, το χλώριο, το ιώδιο και το βρώμιο. Αυτά ενώσεις υπεύθυνες για την καταστροφή του όζοντος. Είναι γνωστό ότι 100.000 μόρια όζοντος μπορούν να καταστραφούν από ένα άτομο χλωρίου. Το ODP(Ozone depletion potential), που ορίζεται ως το δυναμικό καταστροφής του όζοντος, βασίζεται στο ODP του CFC<sub>11</sub>, στο οποίο αποδίδεται η τιμή της μονάδας. Ο ορισμός του ODP είναι ότι ορίζεται ως ο λόγος για κάθε δεδομένη ουσία μεταξύ της κατανάλωσης όζοντος ανά μονάδα μάζας που εκλύεται στην ατμόσφαιρα και που καταναλώνεται από το R11 και άλλα ψυκτικά, αυτό είναι υπεύθυνο για τέτοιες επιπτώσεις. Η απορρόφηση των υπέρυθρων εκπομπών από τη γη που προκαλεί αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης καθιστά το φαινόμενο του θερμοκηπίου ως το κεντρικό περιβαλλοντικό ζήτημα του επόμενου επιπέδου. Είναι αυτό το φαινόμενο του θερμοκηπίου που παρέχει την ποσότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας που μπορεί να απορροφηθεί από αέριο που σχετίζεται με το διοξείδιο του άνθρακα με απόδοση 1 για μια περίοδο 100 ετών. (Mohapatra A., et al. 2021)

Έχει εξηγηθεί η έννοια του έμμεσου δυναμικού υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το συνδυασμένο αποτέλεσμα των άμεσων και έμμεσων είναι γνωστό ως TEWI (Total Equivalent Warming Impact). (Aprea et al., 1998)

Δύο μείζονα περιβαλλοντικά ζητήματα οδήγησαν σε μια σειρά από διεθνείς συνθήκες, π.χ. το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ του 1989, το οποίο απαιτεί τη σταδιακή κατάργηση των αλογονωμένων ρευστών. Τα πιο επικίνδυνα για το περιβάλλον ψυκτικά μέσα, όπως τα CFC, έχουν ήδη απαγορευτεί. Τα HCFC θα καταργηθούν σταδιακά από τις ανεπτυγμένες χώρες το 2020 και για τις αναπτυσσόμενες χώρες το 2030. Το R22 είναι αποδεκτό ως το καταλληλότερο ψυκτικό μέσο, αλλά θα καταργηθεί σταδιακά σύμφωνα με το χρονοδιάγραμμα. (Mohapatra A., et al. 2021), (di Filippo R., et al., 2022), (Zhang T. et al., 2023)

#### 1.2.1 Εναλλακτικές λύσεις ψυκτικών μέσων

Προτεινόμενες εναλλακτικές λύσεις για το R22 είναι το R134a, το R290 (προπάνιο), το R407C και το R410A. Το R407C και το R410A είναι ένα ζεότροπο μείγμα R32/R125/R134a (23/25/52 κατά βάρος %) και R32/R125 (50/50 κατά βάρος %) αντίστοιχα. Υποστηρίζεται ότι ενδέχεται να σχηματιστούν όξινες και δηλητηριώδεις ουσίες εάν το R134a διασπαστεί από το ηλιακό φως στην τροπόσφαιρα και ο κόσμος μπορεί να αντιμετωπίσει μια άλλη καταστροφή εξαιτίας αυτού του γεγονότος, η οποία θα είναι χειρότερη από την εμπειρία των CFC (Bolaji &Huan, 2013). Το R134a απαιτούσε μεγαλύτερο συμπιεστή και ήταν ακατάλληλο για τις

[25]

περισσότερες εφαρμογές ψύξης. Η αναφλεξιμότητα είναι το σημαντικότερο μειονέκτημα του R290. Δείχνει ακαταλληλότητα για την υιοθέτησή του ως εναλλακτική λύση στο R22 λόγω ζητημάτων ασφαλείας. Σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφική έρευνα, το R407C φαίνεται να είναι ο καλύτερος υποψήφιος ως υποκατάστατο του R22 (Joudi & Amir, 2014).

#### 1.2.2 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών

#### Συντελεστής απόδοσης ψυκτικών

Οι Devotta et al. (2001) πραγματοποίησαν πείραμα για να υπολογίσουν την απόδοση του R407C ως υποκατάστατο του R22 σε κλιματιστικό παραθύρου 1,5 TR. Έδειξε τη διακύμανση του COP (Coefficient of performance) τόσο για το R22 όσο και για το R407C όσον αφορά τις εξωτερικές συνθήκες. Η COP του R22 ήταν 2,57 και 1,84 σε περίπτωση χαμηλότερων εξωτερικών συνθηκών (Tdb=35<sup>o</sup>C, Twb=30<sup>o</sup>C) και υψηλότερων εξωτερικών συνθηκών (Tdb=46<sup>o</sup>C, Twb=27<sup>o</sup>C) αντίστοιχα. Ομοίως, η τιμή για το R407C ήταν 2,36 και 1,59 αντίστοιχα. Η απόδοση ψύξης του R407C ήταν 7,9%, η οποία μειώθηκε για τις χαμηλότερες εξωτερικές συνθήκες και 13,47% χαμηλότερα για τις υψηλότερες εξωτερικές συνθήκες.

Οι Joudi et al. (2014) υπολόγισαν την COP για τέσσερα ψυκτικά μέσα R290, R22, R407C και R410A. Επέλεξαν 1 σύστημα TR για τα R290, R407C και R410A με βέλτιστη φόρτιση 500 g, 1100 g και 1600 g, αντίστοιχα. Παρομοίως, η βέλτιστη φόρτιση για τα συστήματα R290, R407C και R410A ήταν 900 g, 1900 g και 2800 g αντίστοιχα για τα 2 συστήματα TR. Η COP του R290 είναι 18,4% υψηλότερη από το R22, 24,8% από το R407C και 14% από το R410A για το σύστημα 1 TR ενώ είναι 7,9% μεγαλύτερη από το R22, 15,7% από το R407C και 12,95% από το R410A για τα συστήματα 2 TR. Ο COP για το R290 είναι ο μέγιστος μεταξύ των τεσσάρων ψυκτικών μέσων που δοκιμάστηκαν λόγω των καλύτερων θερμοφυσικών ιδιοτήτων του. Λόγω των χαμηλότερων θερμοφυσικών ιδιοτήτων τοι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι τιμές COP μειώνονται για

όλα τα ψυκτικά μέσα. Το COP του R407C ήταν παρόμοιο με το R22, ενώ ήταν μέγιστο για το R290 και ελάχιστο για το R410A.

Οι Devotta et al. (2002) έδειξαν πειραματικά την COP για το R22 και τα εναλλακτικά ψυκτικά μέσα, δηλαδή τα R134a, R290, R407C, R410A για διάφορες θερμοκρασίες εξάτμισης για TCo = 55°C. Το R134a είχε το υψηλότερο COP ενώ το R410A είχε το χαμηλότερο COP. Το R407C είχε 1,76 % μικρότερη COP από το R22 και το R290 είχε COP που ήταν οριακά υψηλότερη από το R22. Οι Cabello et al. (2004) εργάστηκαν σε τρία διαφορετικά εργαζόμενα υγρά, το R134a, το R407C και το R22. Ανέφεραν ότι η ψυκτική μονάδα που λειτουργούσε με R22 παρουσίασε μεγαλύτερο COP κατά τη χρήση του R407C για χαμηλούς λόγους συμπίεσης. Αλλά, όταν ο λόγος συμπίεσης αυξήθηκε πάνω από 6, η COP που παρουσίασε η διάταξη που λειτουργούσε με R407C

Οι Fatouh et al. (2010) πραγματοποίησαν πειραματική διερεύνηση ενός κλιματιστικού άμεσης εκτόνωσης που λειτουργεί με R407C ως εναλλακτική λύση για το R22. Πρόσθεσαν ότι όταν η θερμοκρασία εισόδου του αέρα του εξατμιστή αυξήθηκε από 20 σε 320C, η πραγματική COP αυξήθηκε κατά 29,4% για το R22 και κατά 23,7% για το R407C. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον ρυθμό αύξησης της πίεσης εξάτμισης που ήταν μεγαλύτερος από την πίεση συμπύκνωσης. Ομοίως, η μέση COP για το R22 και το R407C αυξήθηκε κατά 30,1% και 24,1%, αντίστοιχα, όταν ο λόγος υγρασίας αυξήθηκε από 9 σε 14,5 gwv/kga. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός αύξησης της μυκτικής ικανότητας με τον λόγο υγρασίας είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό αύξησης του συμπιεστή. Η COP αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού ροής του όγκου αέρα. Ο ρυθμός ροής όγκου άλλαξε σημαντικά το πραγματικό ψυκτικό φορτίο οδηγώντας άμεσα στην αύξηση του COP. Η COP αυξήθηκε κατά 29% και 33% για R22 και R407C, αντίστοιχα, όταν η παροχή όγκου του εξατμιστή αυξήθηκε από 300 m<sup>3</sup>/h σε 700 m<sup>3</sup>/h λόγω της αύξησης της ψυκτικής ικανότητας.

[27]

### Ικανότητα ψύξης

Η ψυκτική ικανότητα πρέπει να αντιστοιχεί στα δεδομένα της γραμμής βάσης, διαφορετικά ο συμπιεστής πρέπει να επανασχεδιαστεί. Εάν ένα εναλλακτικό ψυκτικό μέσο παρέχει πιο κοντινή ψυκτική ικανότητα, θα πρέπει να εξεταστεί μόνο για εκ των υστέρων τοποθέτηση.

Οι Devotta et al. (2001) έδειξαν ότι το R22 έδωσε ψυκτική ικανότητα 5,466 kW και 4,211 kW για χαμηλότερες και υψηλότερες εξωτερικές συνθήκες αντίστοιχα και το R407C είχε χαμηλότερη ψυκτική ικανότητα κατά 2,1% για τις χαμηλότερες εξωτερικές συνθήκες και 7,93% χαμηλότερη για τις υψηλότερες εξωτερικές συνθήκες σε σχέση με το R22. Πειραματικά έδειξαν ότι οι ικανότητες των R22 και R407C ήταν χαμηλότερες για τις υψηλότερες εξωτερικές συνθήκες με παρόμοια τάση.

Οι Joudi et al. (2014) παρουσίασαν ότι η ψυκτική ικανότητα μειώθηκε καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία του αέρα του περιβάλλοντος. Αυτό οφειλόταν στη μείωση της μεταβολής της ενθαλπίας στον εξατμιστή. Τόσο για τα συστήματα 1 και 2 η μέση ψυκτική ικανότητα σε θερμοκρασίες λειτουργίας με χρήση R407C ήταν χαμηλότερη κατά 1,4 % σε σχέση με το R22. Στις τυπικές συνθήκες δοκιμής, η ψυκτική ικανότητα του R410A είχε υψηλότερη τιμή, λόγω της ανώτερης ογκομετρικής ψυκτικής ικανότητας.

Οι Fatouh et al. (2010) ανέφεραν ότι για δύο ψυκτικά μέσα R22 & R407C, παρατηρήθηκε αύξηση της μέσης ψυκτικής ικανότητας κατά περισσότερο από 36% όταν η θερμοκρασία εισόδου του αέρα στον εξατμιστή αυξήθηκε από 20 έως 32<sup>0</sup>C. Όταν ο λόγος υγρασίας αυξήθηκε από 9 gwv/kga σε 14,5 gwv/kga, οι μέσες ψυκτικές ικανότητες των R22 και R407C αυξήθηκαν επίσης κατά 29,4% και 38,5%, αντίστοιχα. Αποκάλυψαν ότι η πραγματική ψυκτική ικανότητα αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού ροής του αέρα του εξατμιστή. Η μέση ψυκτική ικανότητα του R22 ήταν υψηλότερη από εκείνη του R407C κατά 12% στην ίδια κατάσταση του ρυθμού ροής του αέρα του εξατμιστή.

[28]

Οι Lee et al. (2002) διεξήγαγαν πειραματική έρευνα για το R407C ως υποκατάστατο του R22 σε έναν κοχλιοφόρο ψύκτη. Ανέφεραν επίσης ότι παρατηρήθηκε μείωση της ψυκτικής ικανότητας κατά την αλλαγή του ψυκτικού μέσου από R22 σε R407C. Το έργο του συμπιεστή έγινε επίσης μεγαλύτερο με αποτέλεσμα σημαντική μείωση του COP.

#### <u>Κατανάλωση ενέργειας</u>

Οι Devotta et al. (2001) ανέφεραν ότι για όλες τις εξωτερικές συνθήκες, η ενέργεια που καταναλώθηκε από το σύστημα με R407C, κατά 2,13 έως 2,29 kW, ήταν υψηλότερη από το R22. Η ισχύς που καταναλώθηκε με R407C ήταν υψηλή κατά 6 έως 7%. Ενημέρωσαν ότι η ισχύς που καταναλώθηκε από το σύστημα που μετασκευάστηκε με R407C ήταν υψηλότερη κατά 65 W από το προβλεπόμενο όριο σύμφωνα με το IS 1391(1992).

Οι Joudi et al. (2014) ενημέρωσαν ότι το R290 χρειάζεται χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος λόγω του χαμηλότερου φορτίου και του χαμηλότερου ιξώδους ατμών που μειώνουν το φορτίο του συμπιεστή και την κατανάλωση ισχύος. Το R410A απαιτούσε την υψηλότερη κατανάλωση ισχύος σε σύγκριση με το R22. Για σύστημα 1 TR, η ισχύς που καταναλώθηκε από το R407C ήταν της τάξης των 1.261,43 kW για θερμοκρασία περιβάλλοντος 35 55 0C και 1.221,34 kW ισχύος που καταναλώθηκε από το R22 για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξαν οι Devotta et al. (2002). Το R410A απαιτούσε την υψηλότερη ισχύ συμπιεστή ενώ το HFC134a απαιτούσε τη χαμηλότερη ισχύ συμπιεστή. Το R407C καταναλώνει 1,75% περισσότερη ισχύ από το R22.

Οι Fatouh et al. (2010) εξήγησαν την επίδραση του λόγου υγρασίας του αέρα εισόδου στον εξατμιστή και της παροχής όγκου αέρα στον εξατμιστή στην ηλεκτρική ισχύ του συμπιεστή. Όταν ο λόγος υγρασίας αυξάνεται από 9 έως 14,5 gwv/kga, η μέση ισχύς του συμπιεστή για το R22 αυξάνεται κατά 10%, ενώ για το R407C αυξάνεται κατά 11,6%. Ανέφεραν ότι η ισχύς του συμπιεστή αυξάνεται κάπως μόλις αυξηθεί ο ρυθμός ροής όγκου αέρα του εξατμιστή. Αυτή η τάση της πραγματικής ισχύος του συμπιεστή γίνεται αποδεκτή από την αύξηση του εύρους

[29]

ζώνης μεταξύ των θερμικών φορτίων του συμπυκνωτή και του εξατμιστή με την παροχή όγκου αέρα του εξατμιστή.

Οι Aprea et al. (1998) προσδιόρισαν την απόδοση του συμπιεστή με χρήση R407C σε σύγκριση με R22. Η έρευνά τους αποκάλυψε ότι το R22 είχε καλύτερη απόδοση από το R407C κατά 814%, κυρίως λόγω της καλύτερης διαδικασίας συμπίεσης. Η ογκομετρική και ισοεντροπική απόδοση του ημιθερμικού συμπιεστή αυξήθηκε κατά 37% και 614% αντίστοιχα σε σχέση με το R407C.

#### <u>Πίεση εκφόρτισης</u>

Οι Devotta et al. (2002) ενημέρωσαν ότι το R407C είχε υψηλότερες πιέσεις από το R22, με την πίεση εκροής του R22 να είναι 2193 kPa για τις χαμηλότερες εξωτερικές συνθήκες και 2784 kPa για τις υψηλότερες εξωτερικές συνθήκες. Για όλες τις συνθήκες λειτουργίας, η πίεση εκροής του R407C κυμαίνεται σε εύρος 113% υψηλότερα από το R22. Ομοίως, οι Joudi et al. (2014) σημείωσαν ότι η πίεση εκροής του R407C ήταν υψηλότερη κατά 1,385 bar για σύστημα 1 TR και 2,3 bar για σύστημα 2 TR από εκείνη του R22.

#### <u>Λόγος πίεσης</u>

Οι ίδιοι ερευνητές υπολόγισαν τον λόγο πίεσης για το R22 και τα εναλλακτικά ψυκτικά μέσα. Στην περίπτωση του R134a, οι λόγοι πίεσης ήταν οι υψηλότεροι και οι χαμηλότεροι για το R290 που αφορούσαν όλο το εύρος της θερμοκρασίας εξάτμισης (4 έως 12<sup>0</sup>C). Το R407C έχει 6,60 % μεγαλύτερο λόγο πίεσης από το R22. Ο χαμηλότερος λόγος πίεσης προτάθηκε για υψηλότερη απόδοση του συμπιεστή. Επίσης έδειξαν ότι ο μέσος λόγος συμπίεσης του R407C έχει είναι υψηλότερος κατά 3,7 % & 5,6 % για το σύστημα 1 TR και 2 TR αντίστοιχα από αυτόν του R22.

[30]

#### Θερμοκρασία εκφόρτισης

Οι ίδιοι ερευνητές εξήγησαν ότι το R407C είχε χαμηλότερη θερμοκρασία εκφόρτισης από το R22. Η χαμηλότερη θερμοκρασία απόρριψης συνιστάται για καλύτερη σταθερότητα του λιπαντικού και του ψυκτικού μέσου. Πολλές αντιδράσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ξεκινούσαν λόγω των προβλημάτων συμβατότητας μεταξύ του λιπαντικού, του ψυκτικού και των υλικών του συστήματος και ο συμπιεστής ήταν επιρρεπής στο να είναι πιο αργός. Αυτό σήμαινε ότι η αξιόπιστη διάρκεια ζωής του συμπιεστή ήταν πιθανόν μεγαλύτερη. (Devotta et al., 2002)

#### <u>Εξέργεια</u>

Οι Aprea et al. (2002) υπολόγισαν την εξέργεια τόσο για τις εγκαταστάσεις συμπίεσης ατμών R22 όσο και για τις εγκαταστάσεις συμπίεσης ατμών R407C και ανέφεραν ότι η συνολική εξεργειακή απόδοση του R22 ήταν σημαντικά καλύτερη κατά 45% το μέγιστο και 7% το ελάχιστο. Η εξέργεια που καταστρέφεται στη συνολική εγκατάσταση για το R407C είναι μεγαλύτερη από το R22. Για να γνωρίζουν τη συμβολή κάθε συσκευής, υπολόγισαν τη ροή εξέργειας που καταστράφηκε ξεχωριστά. Η ροή εξέργειας που καταστρέφεται στον συμπιεστή είναι πάντα μεγαλύτερη για το R407C στην περιοχή του 413 % λόγω υψηλότερης κατανάλωσης ενέργειας ή μη αναστρεψιμότητας. Η ροή εξέργειας που καταστρέφεται στον εξατμιστή και τον συμπυκνωτή που λειτουργούν με R407C ήταν πάντα υψηλότερη από το R22 στην περιοχή 410% και 219% αντίστοιχα. Αυτό ήταν αποτέλεσμα της μεγαλύτερης διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του ψυκτικού ρευστού και του δευτερεύοντος ρευστού και στους δύο εναλλάκτες θερμότητας. Η συμβολή της βαλβίδας διαστολής στη συνολική μη αναστρεψιμότητα ήταν οριακή. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο εξατμιστής και ο συμπιεστής πρέπει να βελτιστοποιηθούν προκειμένου να βελτιωθεί η συνολική απόδοση της εγκατάστασης.

#### 1.2.3 Άλλες παράμετροι

Οι ερευνητές σε μία άλλη διεργασία εξήγησαν πειραματικά την έννοια της επίδρασης της διαλυτότητας του ψυκτικού ελαίου στις επιδόσεις του εξατμιστή που λειτουργεί με R407C. Επέλεξαν δύο έλαια POE της ίδιας βαθμίδας ιξώδους, δηλαδή λάδι Ι: μείγμα Emery 2968A/R407C, λάδι ΙΙ: μείγμα εμπορικού λαδιού 4070 Και τα δύο έλαια υποτίθεται ότι ήταν αναμίξιμα με το R407C για θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από το επίπεδο 10 έως 600C και το ψυκτικό μέσο ήταν περισσότερο διαλυτό στο έλαιο Ι από ό,τι στο έλαιο ΙΙ. Αποκάλυψαν ότι στην πλευρά εξόδου του εξατμιστή, η μη εξατμιζόμενη ποσότητα ψυκτικών μέσων μπορεί να είναι υψηλή. Πρόσθεσαν περαιτέρω ότι η λανθάνουσα θερμότητα είχε σημαντική συμβολή προκαλώντας υψηλότερο λόγο ενθαλπίας καθώς και μικρότερη μη εξατμιζόμενη ποσότητα ψυκτικού στην αναρρόφηση του συμπιεστή. (Youbildrissi et al., 2003)

Ο ερευνητής Vaisman έκανε μια υπολογιστική σύγκριση των κλιματιστικών R22 και R407C με συμπιεστές περιστροφικών πτερυγίων. Ανέφερε ότι το R407C ήταν συμβατό με το R22 όσον αφορά την απόδοση και τον βέλτιστο σχεδιασμό. Ωστόσο, ο βέλτιστος σχεδιασμός για το σύστημα R22 δεν ήταν απαραίτητα βέλτιστος για το R407C. Ο παράγοντας αυτός πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την ανάπτυξη νέων κλιματιστικών. (Vaisman 1998)

Αφού αξιολογήθηκαν πειραματικά οι ενεργειακές επιδόσεις ηλεκτρονικών και θερμοδυναμικών βαλβίδων διαστολής με χρήση ψυκτικών μέσων R22 και R407C σε σταθερή και μεταβατική λειτουργία, αναφέρθηκε ότι οι επιδόσεις και των δύο βαλβίδων είναι ίσες όσον αφορά το COP για τη σταθερή κατάσταση, αλλά στις μεταβατικές δοκιμές και για τα δύο ψυκτικά μέσα, η ηλεκτρονική βαλβίδα παρουσιάζει καλύτερη απόδοση. (Aprea et al., 2002)

Σε άλλες έρευνες υπολογίστηκαν τα χαρακτηριστικά απόδοσης με χρήση R22 και R407C για αντλία θερμότητας πηγής αέρα κατά την απόψυξη και την απόψυξη. Και τα δύο ψυκτικά μέσα είχαν παρόμοια χαρακτηριστικά απόδοσης στη λειτουργία θέρμανσης. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι οι επιδόσεις του συστήματος R407C μειώθηκαν ταχύτερα από εκείνες του συστήματος R22 κατά την απόψυξη. Το σύστημα R407C έφθασε σε συνθήκες

[32]

σταθερής κατάστασης που ήταν ταχύτερες από εκείνες του συστήματος R22 μετά την απόψυξη. (Zhiqiang et al., 2008)

#### 1.2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η αξιολόγηση των τιμών του ΤΕΨΙ για τα R22 και R407C παρείχε ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τις επιπτώσεις των ψυκτικών μέσων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Χαρακτηρίζεται ως το άθροισμα των άμεσων χημικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και της έμμεσης ενέργειας που συνδέεται με τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα των συστημάτων στα οποία χρησιμοποιούνται. (Aprea et al.,1998)

Η εκπομπή ψυκτικών και άλλων ρύπων είναι η αιτία του άμεσου δυναμικού υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το έμμεσο δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη προκύπτει από την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα λόγω της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άνθρακας).

Με βάση την πειραματική μονάδα, αναφέρθηκε ότι η άμεση συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου που αφορά το R22 και το R407C κατά τη διάρκεια της ωφέλιμης ζωής της μονάδας αντιστοιχεί στην ίδια επίπτωση στην υπερθέρμανση του πλανήτη με την απελευθέρωση 6375 και 5400 kg διοξειδίου του άνθρακα, αντίστοιχα. Η άμεση συμβολή του R22 ήταν κατά 15% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του R407C. Ο συντελεστής απόδοσης του R407C ήταν μικρότερος από εκείνον του R22. Με αυτόν τον τρόπο, η κυκλική συμβολή του R407C στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ήταν σταθερά υψηλότερη από εκείνη του R22. (Aprea et al., 1998)

Σε άλλη έρευνα υπολόγισαν το TEWI για συστήματα 1 TR και 2 TR. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, υπό τις συνήθεις συνθήκες, η απόδοση του διαιρούμενου συστήματος 1 TR ήταν περιβαλλοντικά καλύτερη από το διαιρούμενο σύστημα 2 TR. Αυτό συνέβη λόγω της χαμηλότερης χρέωσης ψυκτικού μέσου και της χαμηλότερης κατανάλωσης ηλεκτρικής

[33]

ενέργειας. Επομένως, ο τύπος του ψυκτικού μέσου και η ψυκτική ισχύς επηρεάζουν αμφότερα το περιβάλλον. (Joudi et al., 2014)

#### 1.2.5 Μείωση της επίδρασης των ψυκτικών στο περιβάλλον

Οι τάσεις των ψυκτικών μέσων έχουν παρουσιάσει βελτιώσεις όσον αφορά την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης και τη μείωση του δυναμικού υπερθέρμανσης του πλανήτη (GWP), το οποίο σχετίζεται με το χρονοδιάγραμμα σταδιακής μείωσης των υδροφθορανθράκων (HFC). Τα ψυκτικά μέσα πρώτης και δεύτερης γενιάς αποτελούνταν από φυσικά ψυκτικά μέσα και υδρογονάνθρακες (HC), τα οποία δεν επηρεάζουν το περιβάλλον, έχουν χαμηλό GWP και μηδενικό δυναμικό καταστροφής του όζοντος (ODP) το οποίο αναφέρεται στην σχετική ποσότητα διάσπασης των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το στρώμα του όζοντος. Το R744 λειτουργεί υπό υψηλή πίεση και είναι εξαιρετικά τοξικό και εύφλεκτο. Μετά την δεύτερης γενιάς, τα ψυκτικά μέσα τρίτης γενιάς αποτελούνται από χλωροφθοράνθρακες (CFC) και υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC), τα οποία είναι εύκολα στη χρήση, μπορούν να λειτουργήσουν υπό χαμηλή πίεση και είναι μη τοξικά. Ωστόσο, έχουν υψηλό GWP και ODP, συμβάλλοντας στην καταστροφή του όζοντος και στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη των ψυκτικών μέσων μείωσε σημαντικά το ODP και το GWP. Επιπλέον, τα ψυκτικά μέσα τρίτης γενιάς, τα CFC και τα HCHC, αναπτύχθηκαν περαιτέρω σε ψυκτικά μέσα υδροφθοράνθρακα (HFC) που εξακολουθούσαν να διαθέτουν χαμηλό GWP και μηδενικό ODP. Τα ψυκτικά μέσα τέταρτης γενιάς είναι κυρίως υδροφθορολεφίνες (HFO) με χαμηλό GWP και χαμηλή χωρητικότητα. Ως εκ τούτου, πρόκειται για ψυκτικά μέσα που αναμειγνύονται με HFC, HFO και HC. Τα φυσικά ψυκτικά μέσα είναι χαμηλού GWP, μηδενικού ODP, υψηλής χωρητικότητας, χαμηλής πίεσης και μη τοξικά.

Τα ψυκτικά μέσα πρέπει να είναι χαμηλού GWP, μηδενικού ODP, υψηλής χωρητικότητας, χαμηλής πίεσης και μη τοξικά, και συνεπώς θα πρέπει να αναμειγνύονται με HCs και HFOs, ωστόσο, τα σημερινά ψυκτικά μέσα εξακολουθούν να είναι εξαιρετικά εύφλεκτα και έχουν

[34]

χαμηλή χωρητικότητα. Μια εναλλακτική λύση είναι η ενσωμάτωση άλλων HFC. Το R32 έχει χαμηλό-GWP, μηδενικό-ODP, υψηλή χωρητικότητα και είναι μη τοξικό, αλλά λειτουργεί υπό υψηλή πίεση και δεν είναι εύφλεκτο, σε αντίθεση με το R134A, το οποίο διαθέτει πολύ παρόμοιες ιδιότητες, αλλά μπορεί να λειτουργήσει υπό χαμηλή πίεση και έχει χαμηλή χωρητικότητα. Τα συστήματα που λειτουργούν με R134A, R450A, R456A, R513A και R515A αναπτύχθηκαν ως εναλλακτική λύση του R134A και αναμείχθηκαν με HCs, HFCs και HFOs. Η τέταρτη γενιά R404A αποτέλεσε τη βάση για την παρούσα έρευνα και είναι σήμερα το ψυκτικό μέσο που χρησιμοποιείται περισσότερο. Το R404A είναι ένα αζεοτροπικό μείγμα 143a/125/134a με μηδενικό ODP, είναι μη εύφλεκτο, μη τοξικό και λειτουργεί υπό χαμηλή πίεση, αλλά έχει GWP ίσο με 3922.

Για το κόστος του ψυκτικού μέσου, το ψυκτικό μέσο πρέπει να αναμιχθεί με HFOs. Επίσης, το υψηλότερο κόστος ψυκτικού μέσου, αλλά δεν περιλαμβάνει το κόστος ψυκτικού μέσου HCs σε σύγκριση με το κόστος ψυκτικού μέσου HFOs, καθώς αποτελείται από HCs. Οι ιδιότητες του ψυκτικού μέσου υδρογονανθράκων της κατηγορίας A3 υψηλή αναφλεξιμότητα, αλλά μηδενικό ODP και σχεδόν μηδενικό GWP. (Saengsikhiao P. et al. 2020)

### 1.2.6 Αντιδράσεις διάσπασης ψυκτικών με πλάσμα

#### <u>Γενικές αντιδράσεις</u>

Η παγίδευση των ειδών οξυγόνου (Ο) και υδρογόνου (Η) παίζει σημαντικό ρόλο στην καταστολή του σχηματισμού οξειδίων του αζώτου (ΝΟχ) και οξειδίων του αζώτου (Ν<sub>2</sub>Ο). Από άλλη μελέτη επισημάνθηκε ότι τα αντιδραστικά είδη μπορεί επίσης να δημιουργηθούν και στη συνέχεια να συνδυαστούν με φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μέσω ορισμένων αντιδράσεων. Έτσι, τα αντιδραστικά είδη από το πλάσμα που εκλύεται παίζουν σημαντικό ρόλο για την αποικοδόμηση των ρύπων στην εφαρμογή της τεχνολογίας πλάσματος. (Snoecx et al., 2019), (Li et al., 2019)

[35]

 $h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$  $e^- + H_2O \rightarrow \bullet H + \bullet OH + e^ \bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O$ 

Η τεχνολογία πλάσματος έχει εφαρμοστεί για τη μετατροπή της βιομάζας ή των γεωργικών αποβλήτων σε υδρογόνο και παραγωγή μεθανίου και δημιουργεί μια ευκαιρία για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των καυσίμων με βάση το πετρέλαιο και την παραγωγή ενός χρήσιμου προϊόντος (Chen et al., 2008). Στην αεριοποίηση με πλάσμα, η αντίδραση οξείδωσης και η αντίδραση μετατροπής συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων στο πλάσμα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης μπορούν να περιγραφούν ως εξής (Lemmens et al., 2007):

 $C + O \leftrightarrow CO_2$   $C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO$  $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ 

Ο σχηματισμός πίσσας είναι ένα σοβαρό ζήτημα επειδή αποτελείται από υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα. Επίσης, προκαλεί ζήτημα που σχετίζεται με την ποιότητα του προϊόντος αερίου. Για την επίλυση των προβλημάτων, προτείνεται η θερμική πυρόλυση, η αναμόρφωση με ατμό, η ξηρή αναμόρφωση, ο σχηματισμός άνθρακα και η μερική οξείδωση να διεξάγονται στην κύρια επεξεργασία της αεριοποίησης με πλάσμα.

Συμπερασματικά, η μετατροπή της βιομάζας σε μεθάνιο και υδρογόνο μπορεί να επιτευχθεί μέσω της τεχνολογίας πλάσματος από τη βιομάζα. Επίσης, δείχνει την τεχνολογία πλάσματος ως εναλλακτική πηγή καυσίμου. Η παρουσία του σχηματισμού πίσσας θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τη διατήρηση της ποιότητας του αερίου που παράγεται κατά την αεριοποίηση πλάσματος. (Basu (2010), (Sirkawar et al., 2016)

[36]
HCO + M → CO + H + M  $C_2H_2O_2 \rightarrow 2HCO$   $C_4H_3O \rightarrow CO + C_3H_3$  $CH_3CO + M \rightarrow CH_3 + CO + M$ 

 $HCO + CH_2O \rightarrow CO_2 + CH_3$  $HCO + CH_3CHO \rightarrow CO_2 + C_2H_5$ 

#### Διάσπαση ψυκτικών σε πλάσμα (R134a, R20)

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν αντιδραστήρα πλάσματος, ένα τροφοδοτικό, ελεγκτές ροής και συστήματα μέτρησης. Ο αντιδραστήρας πλάσματος περιέχει τρία χάλκινα ηλεκτρόδια τοποθετημένα στο εσωτερικό ενός κυλινδρικού σωλήνα χαλαζία ID 56 mm και μήκους 410 mm. Η παροχή ρεύματος αποτελείται από τριφασικό μετασχηματιστή υψηλής τάσης, ένας μεταβλητός μετασχηματιστής ελέγχει την εκκένωση ανάφλεξης και τρεις επαγωγές σταθεροποιούν το πλάσμα εκκένωσης. Τα καυσαέρια συνδέονται απευθείας σε ένα σύστημα αλκαλικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται ως μέτρο ασφαλείας σε περίπτωση σχηματισμού όξινων αερίων, μετά από αυτό το σύστημα, υπάρχουν δύο θύρες για τη δειγματοληψία και την εξαέρωση των υπολειμματικών αερίων. Μία από τις θύρες χρησιμοποιείται για την αέρια χρωματογραφία και η άλλη για την ανάλυση FTIR.

Τα αέρια από τις φιάλες ελέγχονταν από τρεις ελεγκτές ρυθμού ροής μάζας (MKS, MFC), προκειμένου να προστεθεί υδρατμός στο μείγμα, τα αέρια διοχετεύονταν με φυσαλίδες σε νερό και στη συνέχεια το μείγμα διοχετευόταν στον αντιδραστήρα. Οι εκκενώσεις σχηματίζονταν στα πλησιέστερα σημεία των χάλκινων ηλεκτροδίων, έχοντας πολύ μικρό χρόνο επαφής. Στη συνέχεια εξαπλώνονται με ολίσθηση αξονικά κατά μήκος των ηλεκτροδίων από τη δράση της

[37]

δύναμης των αερίων. Το τόξο εξαφανιζόταν στο τέλος των ηλεκτροδίων και μια νέα εκκένωση σχηματίζεται αμέσως στο αρχικό τμήμα. Τα χάλκινα ηλεκτρόδια δεν ψύχθηκαν- ως αποτέλεσμα, η ηλεκτρική ενέργεια μεταφέρθηκε απευθείας στο επεξεργασμένο αέριο μίγμα.



Εικόνα 4 Διάταξη για αποδόμηση ψυκτικών με πλάσμα $^{5}$ 

Το τετραφθοροαιθάνιο αραιώθηκε σε αργό και αέρα σε συγκέντρωση 20489 ppm. Το μείγμα των αερίων διοχετεύθηκε με φυσαλίδες για την προσθήκη νερού και εγχύθηκε στον αντιδραστήρα προς επεξεργασία. Η συνολική παροχή που εφαρμόστηκε στον αντιδραστήρα ήταν 14,1 l.p.m.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> (Pacheco J. et al., 2012)

Gas	Concentration				
R134-a	0.28	9 l.p.m.			
Ar	12.7	l.p.m.			
Air	1.1	1.p.m.			

Ο μηχανισμός της αποικοδόμησης που αναπτύχθηκε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα περιγράφεται από δύο κύριες αντιδράσεις- η πρώτη αντίδραση θεωρεί ότι ένα μείγμα τετραφθοροαιθανίου και υδρατμών περιγράφεται στην αντίδραση:

 $CH_2FCF_3 + H2O \rightarrow CO + C + 4HF$ 

Όταν αναπτύχθηκε αυτή η αντίδραση στο σύστημα αποικοδόμησης, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα καλύφθηκαν με ένα στρώμα άνθρακα που λειτούργησε σαν αγωγός που ανάγκαζε να σταματήσει η διαδικασία αποικοδόμησης.

Ο δεύτερος μηχανισμός αποικοδόμησης περιλαμβάνει υδρατμό και οξυγόνο στο μείγμα αερίων. Παρουσιάζει μια βελτίωση, επειδή η παρουσία οξυγόνου από τον αέρα αποφεύγει το σχηματισμό άνθρακα πάνω στα εσωτερικά τοιχώματα:

 $CH_2FCF_3 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2CO + 4HF$ 

Μια δυνατότητα μείωσης της παρουσίας του CO είναι η οξείδωσή του με οξυγόνο ώστε να μειωθούν οι αρνητικές του επιδράσεις, όπως φαίνεται από την αντίδραση (Pacheco J. et al., 2012):

 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ 

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 2.1 Οργανολογία

Για τον προσδιορισμό της ταυτότητας και της συγκέντρωσης των συστατικών του εκάστοτε αερίου χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος BRUKER SCION 436 G, με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD (Thermal conductivity detector) και στήλη Carbopack-He.

Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το ήλιο, και το προς ανάλυση δείγμα, δηλαδή αυτό που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, εισάγεται προς ανάλυση στην στήλη του αέριου χρωματογράφου. Για την μετάδοση του σήματος από το GC προς τον υπολογιστή χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό CompasCDS.

Η παροχή του ηλίου για την αραίωση των αντιδρώντων καθορίζεται από mass flow controllers και από τον υπολογιστή με την χρήση του λογισμικού Get red-y. Για την δημιουργία πλάσματος έγινε χρήση του τροφοδοτικού JOY-IT DPS, παρέχοντας τάση και ρεύμα στο σύστημα. Οι συνθήκες πειραμάτων ήταν :απόδοση 2.82%, 10 Ampere, και η τάση 5,10,15,20 kV. Το ρεύμα μεταφερόταν στον αντιδραστήρα προς δημιουργία νέφους πλάσματος μέσω δύο καλωδίων που συνδέονταν με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα, με το κόκκινο ως ο θετικός πόλος και με το μαύρο ως ο αρνητικός.

#### 2.2 Πειραματική διάταξη

Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε:

[40]



Εικόνα 5: Πειραματική διάταξη (1)



Εικόνα 6: Πειραματική διάταξη (2)



Η συνολική πειραματική διάταξη σε διάγραμμα ροής:

Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής (ιδία επεξεργασία)

## 2.3 Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας που είναι συνεχούς ροής κυλινδρικού σχήματος (continuous plug flow reactor). Η κατασκευή του είχε ήδη γίνει στο εργαστήριο από προηγούμενες διπλωματικές διατριβές και συγκεκριμένα από τον φοιτητή Αντώνιο Μακρή που είχε επιμεληθεί μία παρόμοια εργασία. Ο εξωτερικός κύλινδρος του αντιδραστήρα αποτελείται από χαλαζία, το οποίο είναι κατάλληλο υλικό λόγω αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο εσωτερικός κύλινδρος αποτελείται από το διηλεκτρικό κεραμικό που περικλείει εντελώς το ηλεκτρόδιο. Οπότε ανάμεσα στην περιοχή των δύο αυτών ομόκεντρων κυλίνδρων ρέουν τα αντιδρώντα της αντίδρασης από κάτω προς τα πάνω. Στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα εξέχει από την εποξειδική κόλλα ένα μέρος του σύρματος χαλκού που μεταφέρει ηλεκτρική ενέργεια στο εσωτερικό ηλεκτρόδιο μέσω

μία μικρή οπή στην θύρα εισόδου με τρυπάνι καθώς ήταν δύσκολο να αποτυπωθεί από τρισδιάστατη εκτύπωση. Τα τμήματα των θυρών αυτά έχουν τυπωθεί τρισδιάστατα με χρήση πολυμερούς PETG, όντας ανθεκτικό σε υπεριώδη ακτινοβολία. Τέλος, η διάταξη (Εικόνα 6) συμπληρώνεται εξωτερικά από τον χαλαζία με ένα εύκαμπτο έλασμα μετάλλου, που αποτελεί το άλλο ηλεκτρόδιο.



Μία πλάγια τομή του αντιδραστήρα και τα μεγέθη της παρουσιάζονται παρακάτω:

Εικόνα 8: Πλάγια τομή αντιδραστήρα (ιδία επεξεργασία)

#### Πίνακας μεγεθών αντιδραστήρα:

L	12 cm
R1	0,4 cm
R2	0,5 cm
R3	0,95 cm
R4	1 cm

Πίνακας 1	: Μεγέθη	αντιδραστήρα
-----------	----------	--------------

Τρισδιάστατο σχέδιο θύρας εισόδου-εξόδου:



Εικόνα 9: Σχέδιο θύρας εισόδου-εξόδου αντιδραστήρα (ιδία επεξεργασία)

Οι διαστάσεις του τμήματος που σχεδιάστηκε τρισδιάστατα και χρησιμοποιήθηκε στην εργασία ως η είσοδος και έξοδος αντιδρώντων-προϊόντων είναι οι εξής:

D1	1,9 cm
D2	0,6 cm
D4	0,5 cm
D4	0,8 cm
d	0,3 cm
h1	1 cm
h2	1 cm
h3	0,9 cm
h4	2,9 cm
h5	1 cm
h6	0,6 cm

Πίνακας 2	Μεγέθη	θύρας	εισόδου	-εξόδου
-----------	--------	-------	---------	---------



Ο αντιδραστήρας dbd πριν και μετά την εφαρμογή πλάσματος:

Εικόνα 10: Αντιδραστήρας dbd πριν την εφαρμογή πλάσματος



Εικόνα 11: Αντιδραστήρας dbd μετά την εφαρμογή πλάσματος

Μετά από κάθε εργαστηριακή ημέρα έπρεπε να αποκολληθεί η θύρα εξόδου του αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας θερμοπίστολο, ώστε να λιώσει η εξωτερική επιφάνεια της εποξειδικής κόλλας. Αυτή η διαδικασία ήταν αναγκαστική ώστε να καθαριστεί η εσωτερική επιφάνεια του χαλαζία και το διηλεκτρικό κεραμεικό, όπου λόγω των υψηλών τάσεων υπήρχε αποδόμηση των συστατικών των ψυκτικών και προσκόλληση των προϊόντων στα τοιχώματά του. (Εικόνα 12)



Εικόνα 12: Θύρα εξόδου με εποξειδική κόλλα



Εικόνα 13: Αντιδραστήρας μετά από την ανάλυση



Εικόνα 14: Τοιχώματα αντιδραστήρα μετά την ανάλυση

Η λογική εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι μόρια υδροφθορίου ή οι ελεύθερες ρίζες φθορίου που παράγονται από την διάσπαση των ψυκτικών προσκολλώνται στα τοιχώματα του χαλαζία και στο κεραμικό υλικό. (Εικόνα 14)



Εικόνα 15: Αντιδραστήρας χωρίς διηλεκτρικό κεραμικό

Επίσης κατά την διάρκεια της εφαρμογής πλάσματος χωρίς το διηλεκτρικό κεραμικό φαινόταν πως δημιουργείται εναπόθεση προϊόντων στην επιφάνεια του μετάλλου, (Εικόνα 15) καταλήγοντας μετά από μία εργαστηριακή ημέρα να χρειάζεται καθαρισμός του αντιδραστήρα, και αφαίρεση των σχηματισμένων μεταλλικών τριχιδίων. Έτσι σε συνδυασμό με αυτό το φαινόμενο κρίθηκε αναγκαία η χρήση του διηλεκτρικού κεραμεικού για να αποφευχθούν τέτοια ζητήματα.

## 2.4 Πειραματική διαδικασία

Τα αέρια από την έξοδο της κάθε φιάλης εισάγονται σε μεταλλικό δοχείο όπου επικρατεί κατάσταση κενού που δημιουργήθηκε μέσω αντλίας κενού. Το δοχείο συμπληρώνεται με αέριο μέχρι τα 5 bar (Εικόνα 5), για διευκόλυνση της πειραματικής διαδικασίας που απαιτεί συνεχόμενη ροή για τις μετρήσεις. Η πίεση ελέγχεται από ένα πιεσόμετρο, και εφόσον φτάσει κοντά στα 2 bar συμπληρώνεται αέριο, ώστε να μην υπάρχει απόκλιση από την επιθυμητή ροή. Έπειτα στη διάταξη συνδέθηκε ένας μειωτήρας πίεσης, ο οποίος ρυθμίστηκε στα 0.5 bar ώστε να είναι πιο εφικτό να προσαρμοστεί η μικρή ροή που χρειάζεται. Εν συνεχεία, χρησιμοποιείται μία αναλογική βάνα για να ρυθμιστεί η ροή στα 5 ml/min με την βοήθεια ενός bubble meter. Για τον υπολογισμό της ροής προστίθεται νερό και λίγο σαπούνι σε αυτό, και υπάρχει πάντα μια μικρή απόκλιση της τάξης του 5% στον χρόνο και συνεπώς στην ροή, καθώς δεν μπορεί να υπολογιστεί πάντα με ακρίβεια ο χρόνος λόγω της αναλογικής βάνας.

Αφού προσδιοριστεί η ροή, προστίθεται και το αραιωτικό αέριο που είναι το ήλιο στην συγκεκριμένη εργασία (Εικόνα 6). Η φιάλη του ηλίου συνδέεται με ηλεκτρονικό mass flow controller ώστε να είναι δυνατή η επιλογή της επιθυμητής ροής. Τα πειράματα διεξήγησαν με 3 διαφορετικές ροές αραίωσης με ήλιο: 45, 95, 195 ml/min.

Το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε σε αυτή την διαδικασία ήταν ότι κατά την πολύωρη διεξαγωγή πειραμάτων παρατηρήθηκε μία απόκλιση από την συγκέντρωση των ψυκτικών. Αυτό το συμπέρασμα αποφάνθηκε κατά την λήψη αποτελεσμάτων στο GC, καθώς οι κορυφές στο τέλος της εργαστηριακής ημέρας ή της επόμενης ήταν μικρότερες και συνεπώς η συγκέντρωση κάποιων συστατικών του ψυκτικού, κάτι που δεν θα έπρεπε να συμβαίνει καθώς δεν υπήρχε καμία μετατροπή στις συνθήκες πειράματος. Έτσι δοκιμάστηκε η τοποθέτηση μιας παγίδας νερού (water trap) η οποία περιείχε σφαιρίδια silica gel, γνωστά για την απορροφητική τους ικανότητα στο νερό. Αυτή η δοκιμή έγινε με την υπόθεση ότι ο λόγος που μειώνεται η παροχή του δείγματος προς ανάλυση είναι η συμπύκνωση νερού από τα τυχόν προϊόντα. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα και τις κορυφές των συστατικών, δεν υπήρξε καμία αλλαγή στο πρόβλημα της μείωσης, έτσι εξετάστηκε η έξοδος του GC. Εν τέλει το πρόβλημα ήταν ότι μετά από μία εργαστηριακή ημέρα, και με την πτώση της θερμοκρασίας του φούρνου, γινόταν συμπύκνωση των προϊόντων της αντίδρασης και παρουσιαζόταν φραγή στην έξοδο του δείγματος από το GC, κάτι που δημιουργούσε υπερβολική πίεση από τα συμπυκνωμένα υγρά και σφάλματα στην λήψη αποτελεσμάτων. Αυτό το πρόβλημα θα συνεχιζόταν για ολόκληρη την λήψη των αποτελεσμάτων για την υπόλοιπη διπλωματική εργασία, με μοναδική λύση τον καθαρισμό των σωληνώσεων του GC μέσω καθαρού ηλίου 200 ml/min το οποίο είναι το μέγιστο επιτρεπτό από τους mfcs, έπειτα από την κάθε μέτρηση, για περίπου 15-20 λεπτά, μέχρι να ισορροπήσουν οι κορυφές των συστατικών στην αρχική τους συγκέντρωση.

#### 2.5 Μέθοδος λήψης αποτελεσμάτων

Αρχικά πρέπει να υπολογιστεί ο χρόνος στον οποίο εμφανίζεται σαν κορυφή στο διάγραμμα το κάθε συστατικό. Οπότε εισάγονται στο GC χωρίς την δημιουργία πλάσματος τα ψυκτικά R32 και το R134a για να υπολογιστούν οι χρόνοι απόκρισης του σήματος κάθε συστατικού. Έπειτα εισάγονται τα ψυκτικά προς διερεύνηση, R410A, R404A και R407C. Κατά την αρχική παρατήρηση των αποτελεσμάτων του R134A, παρουσιάστηκε ένα πρόβλημα, ότι οι κορυφές των συστατικών R125 και R134A, υπερκαλύπτονταν, οπότε μειώθηκε η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου από 90 βαθμούς κελσίου (που ήταν η προτεινόμενη στην μέθοδο ανάλυσης) σε 40 βαθμούς, ώστε να ξεχωρίσουν οι κορυφές και να είναι εμφανείς οι χρόνοι απόκρισης των κορυφών και η επιφάνειές τους. Η μοναδική αλλαγή στα αποτελέσματα με την αλλαγή της θερμοκρασίας, ήταν ότι όλες οι κορυφές εμφανίζονται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από την στιγμή εισαγωγής του δείγματος προς ανάλυση. Οι τελικές αποδόσεις των διασπάσεων υπολογίστηκαν μέσω της μεταβολής των επιφανειών των κορυφών.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 2.82 kHz και 82% απόδοση τάσεως. Δοκιμάστηκε και άλλη μία συχνότητα πλάσματος, τα 7 kHz αλλά δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή των κορυφών οπότε όλα συνεχίστηκαν με μία συχνότητα. Η εφαρμοζόμενη τάση πλάσματος είναι για κάθε αέριο 5,10 και 15 kV και οι ροές του ηλίου 45,95,195ml/min. Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων με αυτές τις τάσεις, παρατηρήθηκε πως η μεγαλύτερη απόδοση διάσπασης των συστατικών βρίσκεται στα 15 kV και στα 45 ml/min αραιωτικού, δηλαδή στην μεγαλύτερη δυνατή τάση και στην μικρότερη δυνατή αραίωση. Για αυτόν τον λόγο δοκιμάστηκε και η τάση των 20 kV, που είναι και η μέγιστη δυνατή που μπορεί να παράγει ο συγκεκριμένος πολλαπλασιαστής, στα 45 ml/min ηλίου. Λόγω της υπερβολικής τάσης δημιουργήθηκε φλόγα στον πολλαπλασιαστή και για λόγους επικινδυνότητας δεν διεξήχθησαν περαιτέρω πειράματα σε αυτήν την τάση σε περισσότερες ροές.

#### 3.1 Αποτελέσματα αποδόμησης R410a

Το πρώτο αέριο προς εξέταση είναι το R410A με κύρια συστατικά R32 και R125. Όπως προαναφέρθηκε, στη συγκέντρωση ηλίου 50 ml/min πραγματοποιήθηκε και η διάσπαση με 20 kV, και για αυτόν τον λόγο υπάρχει και ένα παραπάνω σημείο στο διάγραμμα.

Οι αντιδράσεις αποδόμησης που μπορεί να γίνονται με το συστατικό R32 είναι οι εξής:

$$CH_2F_2 \rightarrow CHF_2^\circ + H^\circ$$

Δηλαδή η παραγωγή ρίζας διφθορομεθυλίου. Αυτή η εξίσωση είναι η σημαντική, καθώς με την εφαρμογή πλάσματος παρατηρούνται και άλλες κορυφές στο χρωματογράφημα πέρα από τα βασικά συστατικά. Που σημαίνει ότι έχουμε παραγωγή νέων συστατικών και αυτή η ρίζα πιθανόν να συμμετέχει σε νέες αντιδράσεις.

$$2F^{\circ} + CH_2F_2 \rightarrow CF_4 + 2H^{\circ}$$

Μία άλλη αντίδραση που είναι πιθανό να συμβαίνει είναι η παραγωγή τετραφθοριούχου άνθρακα.

$$F^{\circ} + CH_2F_2 \rightarrow CF_3^{\circ} + 2H^{\circ}$$

Επίσης, πιθανή είναι και η παραγωγή ρίζας τριφθορομεθυλίου.

$$2CH_2F_2 + 2CHF_2^{\circ} \rightarrow 2C_2H_3F_3 + 2F^{\circ}$$

Αυτή η αντίδραση είναι η μοναδική πιθανή όπου το R32 συμπεριφέρεται σαν αντιδρών και δημιουργείται ένα μεγαλύτερο μόριο το τριφθοροαιθάνιο.

$$H^{\circ} + F^{\circ} \rightarrow HF$$

Τέλος, είναι φυσικό οι ελεύθερες ρίζες φθορίου και υδρογόνου που διασπώνται από τα συστατικά να ενώνονται και να παράγουν υδροφθόριο.

Οι αντίδραση παραγωγής συστατικών μεγαλύτερα από το R32 είναι μόνο μία και δεν είναι σημαντική καθώς η μόνη κορυφή που παρουσιάζεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από το R32 και γενικά από τα συστατικά όλων των ψυκτικών, βρίσκεται σε χρόνο 3.7 minutes. Όπως θα δούμε παρακάτω, το μόνο συστατικό που μπορεί να βρίσκεται σε αυτό τον χρόνο είναι κοντινού μοριακού μεγέθους με το R125 το οποίο παρουσιάζει κορυφή στα 3.55- 3.6 minutes.



Διάγραμμα 1: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R410a.

Στο Διάγραμμα 1 παρατηρείται πως η μεγαλύτερη απόδοση διάσπασης του συστατικού R32 παρουσιάζεται στην μικρότερη αραίωση, δηλαδή τα 50 ml/min δείγμα, όπως είναι προφανές, καθώς η διάσπασή του οφείλεται στο νέφος πλάσματος, που σημαίνει πως όσο το δυνατόν περισσότερη ενέργεια παρέχεται στα μόρια του ψυκτικού τόσα περισσότερα θα αντιδρούν. Επίσης φαίνεται πως όσο αυξάνεται η τάση του πλάσματος τόσο αυξάνεται ξανά και η απόδοση της διάσπασης, ανεξάρτητα από την αραίωση. Προφανώς και η τάση των 20 kV αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη απόδοση. Τέλος, φαίνεται πως δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στην αραίωση των 100 με τα 200 ml/min.

Οι πιθανές αντιδράσεις του R125 είναι οι εξής:

 $C_2HF_5 \rightarrow C_2F_4 + HF$  $C_2F_4 + C_2HF_5 \rightarrow C_4F_8 + HF$ 

$$2CF_{3}^{\circ} + 2C_{2}HF_{5} + F_{2} \rightarrow 3C_{2}F_{6} + 2H^{\circ}$$

Εδώ μας ενδιαφέρει μόνο η τελευταία εξίσωση, που παράγεται εξαφθοροαιθάνιο, καθώς εμφανίζεται σαν πιθανή κορυφή νέου συστατικού στα αντιδρώντα.



Διάγραμμα 2: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R410a.

Στο Διάγραμμα 2 παρατηρείται ότι στο συστατικό R125 το οποίο είναι μεγαλύτερο μόριο από το R32, έχουμε μία σημαντική διαφορά στα 50 ml/min αραίωση. Παρατηρείται πως η καμπύλη της απόδοσης έχει φθίνουσα κλίση και εν τέλει στα 20 kV τάση μειώνεται σε σχέση με τα 15 kV. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο μέγεθος του μορίου, καθώς διασπάται μέχρι ένα σημείο. Όπως θα φανεί και παρακάτω, μια εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι σε υψηλές τάσεις παράγονται και άλλα μόρια από την διάσπαση του αρχικού αερίου, και είναι πιθανόν να συμπίπτουν οι κορυφές των νέων συστατικών με του R125 στην συγκεκριμένη περίπτωση.



Διάγραμμα 3: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προιόντων με κορυφή στον αέρα

του ψυκτικού R410a.

Στο Διάγραμμα 3: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προιόντων με κορυφή στον αέραπαρουσιάζεται η μεταβολή της κορυφής που υπό κανονικές συνθήκες θα εμφανιζόταν ο αέρας, με την αλλαγή της τάσης και της ροής του ηλίου. Δεν είναι η πιο σημαντική παράμετρος, και δεν μπορεί να παραχθεί κάποιο καθαρό πόρισμα από τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, καθώς δεν εξαρτάται πάντα από τις συνθήκες πειράματος. Όσο και καθάρισμα της στήλης να γίνει με αγνό ήλιο ώστε να μην βρίσκονται υπολείμματα ψυκτικού από το προηγούμενο δείγμα, πάντα θα υπάρχει μία ακαθόριστη ποσότητα προϊόντων μέσα στο δείγμα προς ανάλυση. Παρόλα αυτά, σε διαφορετικές συνθήκες πειράματος, στον συγκεκριμένο χρόνο απόκρισης του σήματος, θα μπορούσαν να παρατηρηθούν ξεχωριστές κορυφές για τον αέρα, για το υδροφθόριο, το μονοξείδιο του άνθρακα ή για το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Επειδή ο φούρνος του GC λειτουργεί στην μικρότερη δυνατή θερμοκρασία (40 C), δεν είναι δυνατή η μείωσή της, ώστε να διαφοροποιηθούν οι κορυφές και ο χρόνος απόκρισης.

Στο διάγραμμα παρατηρείται μία μείωση της απόδοσης με την αύξηση της ροής, αν εξαιρεθεί το αποτέλεσμα για τάση 5kV-50 ml/min το οποίο είναι αρκετά χαμηλό (8.5%). Σε όλα τα πειράματα παρατηρήθηκε παραγωγή είτε αέρα είτε οποιουδήποτε άλλου συστατικού με την διάσπαση του ψυκτικού, κάτι που μπορεί να οφείλεται είτε στην ήδη προυπάρχουσα παρουσία του μέσα στον αντιδραστήρα, είτε από τα προιόντα της αντίδρασης. Παρόλα αυτά, στις ροές των 100 και 200 ml/min η απόδοση παρέμεινε σε γενικές γραμμές σταθερή. Η πολύ χαμηλή απόδοση στα 20 kV, οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα αέρα που υπήρχε ήδη στον αντιδραστήρα. Στα 50 ml/min ο αέρας έφτασε να ξεπερνάει την αρχική του συγκέντρωση στα αντιδρώντα εξού και η μεγάλη του απόδοση.

	V (kV)	5	10	15	20
50CC	air	8.513925958	43.80962111	58.38686197	6.559447865
	R32	10.11180022	26.3813281	30.49345769	33.79950158

Παρακάτω παρουσιάζονται όλα τα δεδομένα για τις αποδόσεις του R410A:

	R125	3.727356867	13.95838625	16.75367895	12.99391108
100CC	air	32.55773772	28.73174168	28.97762262	
	R32	5.615349212	7.87383932	11.53259168	
	R125	1.400685752	1.77838803	2.538308686	
200CC	air	5.237045204	4.224716849	1.987070262	
	R32	5.634220516	8.520654437	12.1242537	
	R125	0.3768620399	1.396425691	0.9152113069	

Πίνακας 3: Δεδομένα απόδοσης διάσπασης του ψυκτικού R410a.



Διάγραμμα 4: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R410a.

Το Διάγραμμα 4: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R410a. παρουσιάζει την μεταβολή της απόδοσης της κορυφής του μεθανίου για διαφορετικές ροές με βάση την εφαρμοζόμενη τάση. Με βάση την αντίδραση  $CHF_2^\circ + CH_3^\circ \to CF_2^{2^\circ} + CH_4$  αυτό είναι το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης διάσπασης του R32 το οποίο έχει μικρότερο αλλά παρόμοιο μέγεθος από αυτό. (Han W. et al, 2010). Παρουσιάζεται σε χρόνο 1.45 minutes, ενώ η κορυφή του R32 σε χρόνο 1.50-1.55 minutes. Με βάση τις αντιδράσεις είναι το μόνο λογικό παράγωγο με ελάχιστα μικρότερο μοριακό βάρος.

Για να παραχθεί η ρίζα μεθυλίου, πιθανολογείται πως στο περιβάλλον πλάσματος λαμβάνουν χώρα οι κάτωθι αντιδράσεις:

$$CF_3^{\circ} + H^{\circ} + (M) \rightarrow CHF_3 + (M)$$

Όπου Μ ένα τρίτο μόριο. (Scanlon M. Et al. 1980). Η εξέλιξη της σειράς των αντιδράσεων είναι:

$$CHF_3 + 2H^{\circ} \rightarrow CH_3F + 2F^{\circ}$$

Έπειτα πιθανολογείται πως λαμβάνει χώρα η αντίδραση:

$$CH_3F \rightarrow CH_3^\circ + F'$$

Και παράγεται το μεθύλιο που συμμετέχει στην αντίδραση παραγωγής μεθανίου.

Ο άξονας του x, δεν έχει την τάση των 5kV, καθώς για να μετρηθεί η απόδοση για αυτή την τάση θα έπρεπε να παρουσιάζεται και κορυφή στο χρωματογράφημα πριν την δημιουργία πλάσματος. Εφόσον δεν παρουσιάζεται, δηλαδή δεν υπάρχει στα αντιδρώντα καθόλου το μεθάνιο, υπολογίζονται οι αποδόσεις με αρχική απόδοση εκείνη των 5 kV. Παρατηρείται λοιπόν από το διάγραμμα, πως οι μεγαλύτερες αποδόσεις βρίσκονται στην μικρότερη ροή των 50 ml/min, ενώ δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στις ροές των 100 και 200 ml/min. Τέλος, στην υψηλότερη δυνατή τάση εμφανίζεται μείωση της απόδοσης παραγωγής πιθανόν λόγο της αντίδρασης:

$$2CH_2F_2 + 2CHF_2^{\circ} \rightarrow 2C_2H_3F_3 + 2F^{\circ}$$

Η οποία χρησιμοποιεί σαν αντιδρών το  $CHF_2^\circ$  το οποίο συμμετέχει και στην αντίδραση παραγωγής μεθανίου, οπότε είναι πιθανόν να μειώνεται ο ρυθμός της συγκεκριμένης αντίδρασης.



Διάγραμμα 5: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής C2F6 του ψυκτικού R410a.

Στο Διάγραμμα 5: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής C2F6 του ψυκτικού R410a. παρουσιάζεται το νέο πιθανό συστατικό του μείγματος το εξαφθοροαιθάνιο, σε διαφορετικές ροές με βάση την τάση. Λόγω του μεγέθους του και της παρόμοιας διαμόρφωσης με το R125, η κορυφή του παρουσιάζεται σε χρόνο 3.7 minutes, χρόνος απόκρισης ο οποίος είναι πολύ κοντά σε εκείνον του R125 (3.5-3.55 minutes). Επιλέχθηκε λοιπόν το συγκεκριμένο συστατικό καθώς όπως φαίνεται από τις υπόλοιπες αντιδράσεις, το τριφθορομεθύλιο είναι προϊόν της διάσπασης του R32. Οπότε είναι λογικό η συγκεκριμένη αντίδραση να είναι ευνοούμενη λόγω αφθονίας αντιδρώντων με βάση την εξίσωση (Scanlon D.M.,et al., 1980):

$$CF_3^{\circ} + CF_3^{\circ} \rightarrow C_2F_6$$

Με το συγκεκριμένο διάγραμμα δεν μπορεί να αποφανθεί πόρισμα για την συμπεριφορά του συστατικού με βάση την ροή, καθώς η μεγαλύτερη απόδοση φαίνεται να υπάρχει στα 200 ml/min δείγματος. Παρόλα αυτά, η αύξουσα πορεία κάθε ευθείας μας δείχνει ότι με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης παράγεται όλο και περισσότερο εξαφθοροαιθάνιο.



Διάγραμμα 6: Μεταβολή ισχύος του ψυκτικού R410a.

Στο Διάγραμμα 6: Μεταβολή ισχύος του ψυκτικού R410a.παρουσιάζεται η ισχύς του πολλαπλασιαστή και η μεταβολή της με βάση την ροή και την εφαρμοζόμενη τάση. Παρατηρείται από τα αποτελέσματα ότι με την αύξηση της τάσης υπάρχει μία γραμμική αύξηση και της ισχύος, ενώ με την αύξηση της ροής του ηλίου παρατηρείται μία μικρή μείωση στην φαινόμενη ισχύ. Φυσικά η μεγαλύτερη ισχύς παρατηρείται για την μεγαλύτερη δυνατή τάση που είναι τα 20 kV, και δεν συνιστάται η χρήση αυτής της τάσης για οικονομικούς λόγους πέρα από την προαναφερθείσα επικινδυνότητά του, τουλάχιστον για συγκεκριμένης λειτουργίας πολλαπλασιαστές. Στην περίπτωση που η διεργασία οδηγηθεί προς scale-up, είναι πολύ πιθανό και λογικό να είναι δυνατή η εφαρμογή τέτοιας τάσης, ακόμα και υψηλότερης, χωρίς μεγάλη επίπτωση στα κέρδη ούτε, εφόσον εις βάρος της ισχύος αυξάνεται όπως αναλύθηκε πρωτίστως η απόδοση της διάσπασης. Εν τέλει δεν έχει μεγάλη σημασία για την ισχύ η παροχή του αραιωτικού, καθώς με την συνεχή χρήση του πολλαπλασιαστή, ουτοσιάλλως μειώνεται η ισχύς κατά ένα μικρό ποσοστό. Οπότε ενδείκνυται να υπάρχει ένα μικρό χρονικό διάστημα ανάμεσα στα πειράματα εφαρμογής τάσης για την δημιουργία πλάσματος.

### 3.2 Αποτελέσματα αποδόμησης R404a

Προχωρώντας στο επόμενο αέριο το οποίο είναι το R404a, με συστατικά τα R125 σε ποσοστό 44 +/- 2%, το R143a σε ποσοστό 52+/-1% και το R134a σε ποσοστό 4+/-2%, το οποίο δεν θα εμφανίζεται στα διαγράμματα ούτε στις μετατροπές καθώς είναι πολύ μικρή συγκέντρωση και έτσι η καμπύλη του στα αποτελέσματα του GC υπερκαλύπτεται από άλλες με μεγαλύτερη συγκέντρωση και συγκεκριμένα του R125, το οποίο παρουσιάζεται σε πολύ κοντινό χρόνο λόγω παρόμοιου μεγέθους.



Διάγραμμα 7: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R404a.

Στο Διάγραμμα 7: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R404a. φαίνεται η διαφορά που έχει το συστατικό R32 ανάλογα την εφαρμοζόμενη τάση, παρόλο που το R32 δεν ανήκει στα συστατικά του R404A. Συγκεκριμένα, η απόδοση είναι τόσο υψηλή αλλά σε όλες τις τάσεις δεν υφίσταται διάσπαση του R32 αλλά παραγωγή, καθώς είναι δίφλωρομεθάνιο, και παράγεται από την διάσπαση των υπόλοιπων συστατικών από το πλάσμα, όντας το μικρότερο μόριο όλων με ένα άτομο άνθρακα. Φυσικά, όσο μεγαλύτερη τάση εφαρμόζεται τόσο μεγαλύτερη παραγωγή υπάρχει, και όσο αυξάνεται η αραίωση τόσο χαμηλώνει η απόδοση διάσπασης.

Οι πιθανές αντιδράσεις για το R143a που μας ενδιαφέρουν είναι οι εξής:

$$CH_3CF_3 \rightarrow CF_3^{\circ} + CH_3^{\circ}$$
  
 $K\alpha\iota$   
 $CH_3CF_3 \rightarrow F^{\circ} + CF_2 = CH_2 + H^{\circ}$ 

Έχοντας την διάσπασή του προς δύο ρίζες: μεθύλιο και τριφθορομεθύλιο, ή διφθοροαιθυλένιο. (Thynne J.C.J., et al., 1969)

$$CH_3CF_3 + 5CF_3^{\circ} \rightarrow 3C_2HF_5 + CF_3^{\circ}$$

Η στοιχειομετρική αντίδραση του R143a με πέντε ρίζες τριφθορομεθυλίου παράγει το R125 μόριο.

$$CH_3CF_3 + 3F_2 \rightarrow C_2F_6 + 3HF$$

Οι ελεύθερες ρίζες φθορίου στο μίγμα σχηματίζουν μόρια φθορίου, τα οποία αντικαθιστούν τα υδρογόνα και παράγεται το εξαφθοροαιθάνιο.



Διάγραμμα 8: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R143α του ψυκτικού R404a.

Όσον αφορά στο R143A (τριφθωροαιθάνιο) συστατικό, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 8: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R143a του ψυκτικού R404a., οι μεταβολές του χαρακτηρίζονται ως αρκετά φυσιολογικές παρόλο που δεν υπάρχει σαν συστατικό σε κανένα άλλο μίγμα ψυκτικών προς εξέταση, με μοναδική αξιοσημείωτη παρατήρηση την μεγάλη απόκλιση που έχουν οι αποδόσεις των 50 ml/min σε σχέση με τα 100 και τα 200. Με βάση την αυξανόμενη τάση έχουμε φυσιολογικές μεταβολές στην απόδοση δηλαδή με αύξηση της τάσης επέρχεται και αύξηση της απόδοσης. Τέλος, με βάση την παρακάτω αντίδραση μπορεί να εξηγηθεί και η μείωση της παραγωγής του στα 20 kV, καθώς είναι πιθανόν στις υψηλές τάσεις να ευνοείται η συγκεκριμένη αντίδραση, η οποία παράγει R125 με την διάσπαση του R143a.

$$CH_3CF_3 + 5CF_3^{\circ} \rightarrow 3C_2HF_5 + CF_3^{\circ}$$



Διάγραμμα 9: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R404a.

Έτερο συστατικό του R404A είναι το R125 και όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 9: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R404a.για τα 50 ml/min έχουμε την μεγαλύτερη απόδοση διάσπασης, με μία διαφορά σε σχέση με τα προηγούμενα διαγράμματα, αφού παρατηρείται αύξηση της επιφάνειας κορυφής και συνεπώς της συγκέντρωσης του συστατικού με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτό είναι πιθανό να συμβαίνει διότι αποσπάται ένα άτομο φθορίου από το R125 (πενταφλωροαιθάνιο) και εμφανίζεται στα προϊόντα και στην επιφάνεια κορυφής το R134 (τετραφλωροαιθάνιο) που έχουν και πολύ κοντινό μέγεθος και άρα οι κορυφές τους παρουσιάζονται σε πολύ κοντινό χρονικό διάστημα. Επίσης με βάση τις προαναφερθείσες αντιδράσεις, με την αντικατάσταση των υδρογόνων από φθόρια παράγεται το R125, εξού και η αύξηση της συγκέντρωσής του. Στις μεγαλύτερες αραιώσεις έχουμε απόδοση κοντινή στο μηδέν, καθώς για τον ίδιο λόγο αυξάνεται η συγκέντρωση με την αύξηση της τάσης, και συγκεκριμένα στα 100 και στα 200 ml/min ξεπερνάει και την αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων.



Διάγραμμα 10: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προϊόντων με κορυφή στον αέρα του ψυκτικού R404a.

Στο παραπάνω Διάγραμμα 10: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προϊόντων με κορυφή στον αέρα, αξιοσημείωτο είναι πως στα 20 kV, φαίνεται μία ραγδαία πτώση της απόδοσης διάσπασης προϊόντων με κορυφή στον αέρα του ψυκτικού R404a. Όπως προαναφέρθηκε δεν είναι απαραίτητο η συγκεκριμένη κορυφή να είναι μόνο αέρας, καθώς προϊόντα της αντίδρασης μπορεί να είναι και το HF. Προφανώς όσο αυξάνεται η τάση παρατηρείται και μεγαλύτερη απόδοση διάσπασης των πιθανών αυτών μικρών μορίων, εξού και η απότομη αλλαγή της απόδοσης.

Τέλος παρουσιάζονται στον πίνακα όλα τα δεδομένα των αποδόσεων για το ψυκτικό R404A:

	V (kV)	5	10	15	20
50	air	200.0585129	210.9180186	228.4275147	53.1521384
	R32	83.60655738	125.4486548	161.9367554	203.0935531
	R143	29.13385006	33.45229989	34.45098927	23.88668186
	R125	25.51303978	24.62796875	21.56751653	8.324681328
100	air	6.568694338	3.702716197	1.9008932	
	R32	29.66480653	56.58560922	79.29893935	
	R143	2.528440944	6.251767363	8.610269588	
	R125	0.165336145	0.5205495308	0.8604563569	
200	air	45.61874315	45.12052832	43.93974751	
	R32	7.536029458	17.51952257	35.14380039	
	R143	1.036723312	4.353199226	6.168617644	
	R125	1.085665254	0.5691375909	0.08858832969	

Πίνακας 4: Δεδομένα απόδοσης διάσπασης του ψυκτικού R404a.



Διάγραμμα 11: Μεταβολή ισχύος για το ψυκτικό R404a.

Στο Διάγραμμα 11: Μεταβολή ισχύος για το ψυκτικό R404a. διαπιστώνεται ότι με την αύξηση της τάσης υπάρχει μία γραμμική αύξηση και της ισχύος, ενώ με την αύξηση της ροής του ηλίου παρατηρείται μία μικρή μείωση στην ισχύ, μεγαλύτερη από το R410 Όπως προαναφέρθηκε, ο λόγος για αυτή την μείωση οφείλεται κυρίως στην συνεχόμενη λειτουργία του πολλαπλασιαστή. Φυσικά η μεγαλύτερη ισχύς παρατηρείται για την μεγαλύτερη δυνατή τάση που είναι τα 20 kV.



Διάγραμμα 12:Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R404a.

Στο Διάγραμμα 12 παρουσιάζεται η μεταβολής της απόδοσης του μεθανίου σε διαφορετικές αραιώσεις σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση. Όπως προαναφέρθηκε και στην ανάλυση του διαγράμματος για το ψυκτικό R410A, δεν υπάρχει η τάση των 5 kV, για τον ίδιο λόγο. Οι ευθείες ακολουθούν ανοδική πορεία με την αύξηση της τάσης, καθώς διασπάται ολοένα και περισσότερο R32. Παρεκκλίνει από τα αναμενόμενα αποτελέσματα η ροή των 50 ml/min καθώς παρατηρούνται μεγαλύτερες αποδόσεις σε σχέση με τις άλλες ροές. Αξιοσημείωτο είναι πως στα 20 kV, η κορυφή του μεθανίου καταλήγει να είναι μεγαλύτερη ακόμα και από την κορυφή του R32, που σημαίνει ότι ξεπέρασε την συγκέντρωσή του. Τέλος, δεν φαίνεται να υπάρχει σαν προιόν αντίδρασης το εξαφθοροαιθάνιο, δηλαδή η κορυφή στα 3.7 minutes είναι σχεδόν μηδενική.

### 3.3 Αποτελέσματα αποδόμησης R407C

Τελευταίο ψυκτικό αέριο προς διερεύνηση είναι το R407C. Η σύστασή του είναι R125 σε ποσοστό 25 +/- 2%, το R32 σε ποσοστό 23+/-2% και το R134a σε ποσοστό 52+/-2%.



Διάγραμμα 13: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R407c

Το Διάγραμμα 13 παρουσιάζει την μεταβολή της απόδοσης για το συστατικό R32. Οι πιθανές αντιδράσεις έχουν προαναφερθεί στα κεφάλαια των υπόλοιπων ψυκτικών, και το συγκεκριμένο διάγραμμα εξακολουθεί στην ίδια πορεία των αυξομειώσεων με βάση την εφαρμοζόμενη τάση. Ειδική περίπτωση είναι για τα 20 kV, όπου η απόδοση φαίνεται να μειώνεται ραγδαία, και αυτό πιθανόν να οφείλεται στην παραγωγή πολλών αντιδρώντων που συμπίπτουν με την κορυφή του R32 στον χρόνο απόκρισης. Οι υπόλοιπες ροές ακολουθούν την ίδια κλίση, με μικρή διαφορά να υπάρχει στα 100 ml/min όπου για τα 10 kV ξεπερνούν την απόδοση των 200 ml/min, ενώ στις άλλες δύο τάσεις δεν εμφανίζουν καμία διαφορά.

Το R134a (1,1,1,2 τετραφθοροαιθάνιο) λαμβάνει μέρος στις εξής αντιδράσεις:

$$CH_2FCF_3 \rightarrow CH_2F^\circ + CF_3^\circ$$

Όπου η ρίζα που μας ενδιαφέρει και συμμετέχει και σε άλλες αντιδράσεις είναι η ρίζα τριφθορομεθυλίου. (Niedersen K.U., et al., 1996)

$$CH_2FCF_3 + F_2 \rightarrow CHF_2^{\circ} + CF_4 + H^{\circ}$$

Εδώ επίσης έχουμε την παραγωγή της ρίζας διφθορομεθυλίου.

$$CH_2FCF_3 + 3CF_3^{\circ} \rightarrow 2C_2HF_5 + CF_3^{\circ}$$

Εδώ έχουμε την αντίδραση του R134a με τις ελεύθερες ρίζες του τριφθορομεθυλίου προς παραγωγή του R125 συστατικού.

$$CH_2FCF_3 + 2CF_4 + 2F^{\circ} \rightarrow C_2F_6 + 2CF_3^{\circ} + 2HF$$

Τέλος, η αντίδραση που επίσης είναι σημαντική, καθώς το R134a μετατρέπεται στο περιβάλλον πλάσματος στο εξαφθοροαιθάνιο, προϊόν το οποίο εμφανίζεται και σε κορυφή.


Διάγραμμα 14:Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R134α του ψυκτικού R407c..

Το Διάγραμμα 14 που παρουσιάζει την μεταβολή της απόδοσης για το συστατικό R134a για το αέριο R407C, έχει μία εμφανή διαφορά σε σχέση με τα προηγούμενα διαγράμματα. Η ροή στην οποία εμφανίζεται η κορυφή του συγκεκριμένου συστατικού είναι μόνο τα 50 ml/min δείγματος, ενώ για τις υπόλοιπες ροές, το χρωματογράφημα του προγράμματος δεν εμφανίζει ούτε ποσοστό 1%. Αυτό συμβαίνει πιθανόν λόγω της συνολικής διάσπασης του συγκεκριμένου συστατικού μετά από αρκετή ώρα σε περιβάλλον πλάσματος, σε συνδυασμό με την αύξηση της αραίωσης. Στην μοναδική λοιπόν ροή που έχουμε αποτελέσματα, παρατηρείται η ραγδαία αύξηση της απόδοσης διάσπασης με την άνοδο της τάσης.



Διάγραμμα 15: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R407c.

Η μεταβολή απόδοσης διάσπασης του συστατικού R125 που φαίνεται στο Διάγραμμα 15, μας οδηγεί ακόμα μια φορά πως η αύξηση της τάσης σε όλες τις ροές αυξάνει και την απόδοση διάσπασης. Η διαφορά εδώ είναι ότι στα 200 ml/min υπάρχει μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τα 100 ml/min που δεν θα έπρεπε να συμβαίνει. Η ροή των 50 ml/min έχει φυσικά τις μεγαλύτερες αποδόσεις από όλες τις ροές, εκτός από τα 20 kV. Στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι πιθανόν να λειτουργεί ο μηχανισμός της αντίδρασης :

$$CH_2FCF_3 + 3CF_3^{\circ} \rightarrow 2C_2HF_5 + CF_3^{\circ}$$

Έτσι, στις υψηλές τάσεις όπως τα 20 kV, η αντίδραση αυτή υπερισχύει και παράγεται R125, εξού και η μείωση της απόδοσης του συστατικού αυτού.



Διάγραμμα 16: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης προϊόντων με κορυφή στον αέρα

#### του ψυκτικού R407c.

Στο Διάγραμμα 16 παρατηρείται μια φθίνουσα πορεία της απόδοσης της κορυφής καθώς με την αύξηση της τάσης αυξάνεται η παραγωγή της. Τα αποτελέσματα είναι σαφώς λογικά, έχοντας την χαμηλότερη απόδοση στην υψηλότερη τάση και στην χαμηλότερη ροή αραιωτικού. Η παρέκκλιση από τα προηγούμενα διαγράμματα είναι ότι είναι λίγο υψηλότερη η απόδοση παραγωγής των πιθανών προϊόντων που είναι στα 200 αντί για τα 100 ml/min αλλά είναι τόσο μικρές οι διαφορές τους που δεν μπορεί να εξάγει κάποιο συμπέρασμα με επαναληψιμότητα.

	V (kV)	5	10	15	20
50	air	486.4598699	540.7133295	573.7885932	12.68845736
	R32	30.25904053	34.81532066	36.03876571	20.95435163

Ο πίνακας δεδομένων για το R407C παρατίθεται εδώ:

	R134A	1.066868318	1.915534277	19.06150209	29.74720124
	R125	30.45792338	33.01518487	33.40867327	13.75277047
100	air	5.480270772	7.009838922	41.90482461	
	R32	3.210781766	10.06491696	10.46510904	
	R125	2.587573073	5.070729805	12.14742419	
200	air	8.28744469	6.080356114	3.175405461	
	R32	3.626049253	7.125835048	10.2480545	
	R125	6.892475775	10.25200955	16.14766633	

Πίνακας 5: Δεδομένα απόδοσης διάσπασης του ψυκτικού R407c.



Διάγραμμα 17: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής μεθανίου του ψυκτικού R407c.

Όπως και στα υπόλοιπα αέρια, έτσι και στο R407C παρουσιάζεται κορυφή στον χρόνο 1.45 minutes και το λογικό πόρισμα είναι ότι αυτό το συστατικό είναι μεθάνιο. Δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα από το Διάγραμμα 17 για τις διαφορετικές αραιώσεις καθώς η μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής του είναι στα 200 ml/min και όχι στα 50 ml/min. Η τάση των 20 kV φαίνεται να μειώνει την απόδοση παραγωγής του μεθανίου, και αυτό μπορεί να συμβαίνει διότι στις υψηλές τάσεις η ρίζα διφθορομεθυλίου μπορεί συμπεριφέρεται περισσότερο σαν αντιδρών σε διαφορετικές εξισώσεις όπως αυτή:

$$2CH_2F_2 + 2CHF_2^{\circ} \rightarrow 2C_2H_3F_3 + 2F^{\circ}$$

Οπότε για την αντίδραση παραγωγής μεθανίου μειώνεται η στοιχειομετρία αντιδρώντων και πιθανόν και ο ρυθμός της αντίδρασης:

$$CHF_2^{\circ} + CH_3^{\circ} \rightarrow CF_2^{2^{\circ}} + CH_4$$



Διάγραμμα 18: Μεταβολή απόδοσης παραγωγής C2F6 του ψυκτικού R407c.

Η ίδια κορυφή εμφανίζεται και στο R407C με μόνο λογικό παράγωγο αντίδρασης να είναι το εξαφθοροαιθάνιο. Στο Διάγραμμα 18 όπως και στο Διάγραμμα 17, οι ροές δεν εμφανίζουν συγκεκριμένη πορεία, με την μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής μέχρι τα 15 kV να εμφανίζεται στα 100 ml/min. Παρόλα αυτά, στα 20 kV η επιφάνεια της κορυφής του έχει σχεδόν πενταπλασιαστεί και αυτό λόγω τον προαναφερθέντων πιθανών αντιδράσεων όπως:

$$CH_2FCF_3 + 2CF_4 + 2F^{\circ} \rightarrow C_2F_6 + 2CF_3^{\circ} + 2HF$$

$$2CF_{3}^{\circ} + 2C_{2}HF_{5} + F_{2} \rightarrow 3C_{2}F_{6} + 2H^{\circ}$$

Το λογικό συμπέρασμα είναι ότι στις υψηλές τάσεις λαμβάνουν χώρα αυτές οι αντιδράσεις και παράγεται όλο και περισσότερο εξαφθοροαιθάνιο.



#### Διάγραμμα 19: Μεταβολή ισχύος για το ψυκτικό R407c.

Επίσης στο Διάγραμμα 19 παρατηρείται όπως και στα άλλα ψυκτικά πως με την αύξηση της τάσης υπάρχει μία γραμμική αύξηση και της ισχύος, ενώ με την αύξηση της ροής του ηλίου παρατηρείται μία μικρή μείωση στην ισχύ, και η μεγαλύτερη ισχύς παρατηρείται για την υψηλότερη τάση που είναι τα 20 kV, όπως και στα υπόλοιπα αέρια. Η αιτιολόγηση για την μείωση της ισχύος με την αύξηση της ροής αραιωτικού είναι η ίδια, όπως ξεκάθαρα φαίνεται από την ολική μείωση της ισχύος.

# 3.4 Αποτελέσματα αποδόμησης R410a με προσθήκη οξυγόνου



Διάγραμμα 20: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R32 του ψυκτικού R410a παρουσία οξυγόνου.



Διάγραμμα 21: Μεταβολή απόδοσης διάσπασης R125 του ψυκτικού R410α παρουσία οξυγόνου.

Σαν τελευταίο πείραμα διεξήχθη η εισαγωγή οξυγόνου μαζί με το ψυκτικό R410A στον αντιδραστήρα για να ελεγχθεί η συμπεριφορά της διάσπασης χρησιμοποιώντας πλάσμα οξυγόνου. Όπως παρατηρήθηκε στο Διάγραμμα 20 και στο Διάγραμμα 21 όμως οι αποδόσεις είναι και στα 2 συστατικά του αερίου πολύ κοντά στο μηδέν, ακόμα χαμηλότερες και από τα πειράματα χωρίς την χρήση οξυγόνου.

Η μόνη πιθανή αντίδραση που μπορεί να λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

$$CH_2F_2 + 20^{\circ} \rightarrow CO_2 + 2HF$$

Η απόδοση φαίνεται να ακολουθεί την ίδια αύξηση όπως και πριν, με την μεγαλύτερη να παρατηρείται φυσικά στην υψηλότερη τάση. Εν τέλει η χρήση του οξυγόνου κρίθηκε άσκοπη, οπότε και τερματίστηκαν τα συγκεκριμένα πειράματα.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποφαίνεται πως είναι δυνατή η διάσπαση των συστατικών των ψυκτικών R410a, R404a, R407c, καθώς και παραγωγή νέων προϊόντων. Αναλυτικότερα, τα συστατικά που εμφάνισαν τις καλύτερες αποδόσεις διάσπασης είναι το R32, το οποίο έφτανε έως και 35% μεταβολή απόδοσης σε όλα τα αέρια, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους συστατικά, όπως το R125 για παράδειγμα, παρουσίαζε μικρότερη απόδοση διάσπασης, και συγκεκριμένα πολλές φορές η απόδοση μειωνόταν λόγω της παραγωγής του από αντιδράσεις. Όσον αφορά τα συστατικά R134a και R143a, οι μεταβολές των αποδόσεών τους ανήλθαν επίσης έως ένα ικανοποιητικό ποσοστό της τάξης του 30%.

Πιθανολογείται από τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν στην εργασία, ότι δύο προϊόντα που εμφανίζονται είναι το μεθάνιο και το εξαφθοροαιθάνιο. Προφανώς και με την σύνδεση ενός Mass spectrometer, θα μπορούσαν να οριστούν οι ταυτότητες των πιθανών αυτών προϊόντων.

Ο αντιδραστήρας αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί καλύτερα για την μελέτη διάσπασης αμμωνίας και διοξειδίου του άνθρακα, καθώς το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε με την χρήση των ψυκτικών ήταν η συμπίεσή τους στους σωλήνες του GC μετά από τα πειράματα.

Επιπλέον, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα για τα δεδομένα που εμφανίζονται στην κορυφή του αέρα, καθώς όπως προαναφέρθηκε δεν μπορεί να μειωθεί περαιτέρω η θερμοκρασία του φούρνου του GC, ώστε να διαφοροποιηθούν τα πιθανά προϊόντα των αντιδράσεων με παρόμοιο μέγεθος.

Το βασικό πόρισμα των πειραμάτων είναι πως με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης από τον πολλαπλασιαστή, παρατηρείται και αύξηση της απόδοσης διάσπασης σε όλα τα συστατικά. Με την χρήση ενός πολλαπλασιαστή ο οποίος επιτρέπει την εφαρμογή τάσης μεγαλύτερης από 20 kV, μπορούν να εξαχθούν νέα συμπεράσματα και πιθανών νέες μεγαλύτερες αποδόσεις, ή ακόμα και νέα προϊόντα αντιδράσεων.

[82]

Καταλήγοντας, η προτεινόμενη ροή δείγματος είναι 5 ml/min ψυκτικού, μαζί με 45 ml/min αραιωτικού ηλίου, καθώς παρουσιάζεται πιο εμφανής η συμπεριφορά του πλάσματος σε συνδυασμό με την φαινόμενη μεταβολή απόδοσης για την συγκεκριμένη ροή δείγματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ερευνήθηκε η απόδοση διάσπασης διαφόρων ψυκτικών με αντιδραστήρα ατμοσφαιρικού πλάσματος, σε διαφορετικές εφαρμοζόμενες τάσεις και ροές αραιωτικού αερίου. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά καθώς παρατηρήθηκε διάσπαση των συστατικών των ψυκτικών ακόμα και σε υψηλές αποδόσεις. Παρόλα αυτά, οι διεργασίες που χρησιμοποιούν πλάσμα είναι αρκετά σύνθετες σαν φαινόμενο, και χρήζουν βελτιστοποίησης και περαιτέρω μελέτης.

Ένα σίγουρο βήμα προς την βελτίωση της διαδικασίας είναι η σύνδεση του αντιδραστήρα με φασματομετρία μάζας μετά την χρωματογραφική ανάλυση, ώστε να αναλυθούν ποιοτικά και με περισσότερη ακρίβεια τα παραγόμενα ιόντα των αντιδράσεων πλάσματος.

Μία άλλη προφανής βελτιστοποίηση της διαδικασίας είναι η χρήση ενός πολλαπλασιαστή ρεύματος ο οποίος μπορεί να λειτουργήσει και σε μεγαλύτερες τάσεις, ώστε να μελετηθούν περισσότερο οι μηχανισμοί των αντιδράσεων σε υψηλής τάσης πλάσματος. Είναι πολύ πιθανό να δημιουργηθούν προβλήματα στον αντιδραστήρα λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, οπότε οι τάσεις αυτές μπορούν να συνδυαστούν με την μελέτη διαφορετικής μορφής είτε αντιδραστήρα είτε αραιωτικού είτε των υλικών των συνδέσεών του με θύρες εισόδου-εξόδου.

Μία ακόμα βελτιστοποίηση της διαδικασίας μπορεί να είναι η σταδιακή θέρμανση των σωληνώσεων μετά από κάθε πείραμα, και περισσότερος χρόνος για καθαρισμό της διάταξης με ήλιο, ώστε να παρασυρθούν τα υπολείμματα των αντιδράσεων, ώστε να αποφευχθεί η συμπίεση των σωληνώσεων του GC.

Τέλος, η μελέτη του αντιδραστήρα για βιομηχανική ανάλυση, χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά για την κατασκευή του και διαφορετικά μηχανήματα για την διάταξη και την παροχή ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις.

[84]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Βιβλιογραφία

 Adamovich, I., Baalard, S.D., Bogaerts, A., Bruggeman, P.J., Cappelli, M., Colombo, V., Czarnetzki, U., Ebert, U., Eden, J.G., Favia, P., Graves, D.B., Hamaguchi, S., Hieftje, G., Hori, M., Kaganovich, I.D., Kortshagen, U., Kusher, M.J., Mason, N.J., Mazouffre, S., Thagard, S.M., Metelmann, H.R., Mizuno, A., Moreau, E., Murphy, A. B., Niemira, B.A., Oehrlein, G.S., Petrovic, Z.L., Pitchford, L.C., Pu, Y.K., Rauf, S., Sakai, O., Samukawa, S., Starikovskaia, S., Tennyson, J., Terashima, K., Turnere, M. M., van de Sanden, M.C.M., Verdelle, A., 2017. The plasma roadmap: Low temperature plasma science and technology, topical review. J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 323001.

 [2]. Aprea and A. Greco (1998) An Experimental Evaluation of the Greenhouse
 Effect in R22 Substitution, Energy Conservation and Management 39 (1998), p. 877-887.

[3]. Aprea C., A. Greco (2002) An exergetic analysis of R22 substitution, Applied Thermal Engineering 22 (2002), p. 1455-1469.

[4]. Aprea C., A. Greco (2003) Performance evaluation of R22 and R407C in a vapour compression plant with reciprocating compressor, Applied Thermal Engineering 23 (2003), p. 215-227.

[5]. Banaschik, R., Petr Lukes, Miron, C., Banaschik, R., Pipa, A.V., Fricke, K., Bednarski, P.J., Kolb, J.F., 2017. Fenton chemistry promoted by sub-microsecond pulsed corona plasmas for organic micropollutant degradation in water. Electrochimica Acta 245, p. 539-548.

[6]. Basu, P., 2010. In: Basu (Ed.), Biomass gasification and Pyrolysis. Academic Press, Boston, p. 97-116.

[7]. Bolaji B.O., Z. (2013) Huan, Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant - a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 18 (2013), p. 49-54.

[8]. Cabello R, E Torrella, J Navarro-Esbri (2004) Experimental evaluation of a vapour compression plant performance using R134a, R407C and R22 as working fluids, Applied Thermal Engineering 24 (2004) 1905-1917.

[9]. Chang, J.S., 2009. Thermal plasma solid waste and water treatments: a critical review. Int. J. Plasma. Environ. Sci. Technol. 3, p. 67-84.

[10]. Chen, M.Q., Wang, J., Zhang, M.X., Chen, M.G., Zhu, X.F., Min, F.F., Tan, Z.C.,
2008. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust
by microwave heating. J. Anal. Appl. Pyrolysis 82, p. 145–150.

[11]. Chung, W.C., Mei, D.H., Tu, X., Chang, M.B., 2018. Removal of VOCs from gas streams via plasma and catalysis. Catalysis Reviews. Taylor & Francis. Cold atmospheric plasma for SARS-CoV-2 inactivation, Physics of fluids.

[12]. CRC Press, Taylor and Francis Group.

[13]. Devotta S., A.S. Padalkar, N.K. Sane (2002) Experimental Performance Assessment of a Retrofitted Window Air Conditioner with R-407C, International Refrigeration and Air Conditioning Conference (2002).

[14]. Devotta S., A.V. Waghmare, N.N. Sawant, B.M. Domkundwar (2001) Alternatives to HCFC-22 for air conditioners, Applied Thermal Engineering 21 (2001) p. 703- 715.

[15]. Dobrin, D., Bradu, C., Magureanu, M., Mandache, N.B., Parvulescu, V.I., 2013.Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharged. Chem. Eng. J. 234, p. 389-396.

[16]. Fatouh M., T. A. Ibrahim, A. Mostafa, 2010, Performance assessment of a direct expansion air conditioner working with R407C as an R22 alternative, Applied Thermal Engineering 30,127-133.

[17]. Filippo R.D., Bursi O.S., Maggio R.D., 2022, Global warming and ozone depletion potentials caused by emissions from HFC and CFC banks due to structural damage, Energy and Buildings, Vol (273), 112385

[18]. Fridman, A., 2008. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, United Kingdom. Fridman, A., Kennedy, L.A., 2011. Plasma Physics and Engineering, Second edition.,.

[19]. Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L.A., Saveliev, A., Mutaf-Yardimci, O., 1999.Gliding arc gas discharge. Prog. Energy Combust. Sci. 25, 211-213.

[20]. Fridman A., Kennedy L.A., 2021. Plasma physics and Engineering third edition,4.

[21]. Fridman A., Gutsol A., Cho Y.I., 2007, Non-thermal Atmospheric Pressure Plasma, Vol (40), 1-142.

[22]. Gomez, E., Rani, D.A., Cheeseman, C.R., Deegan, D., Wise, M., Boccaccini, A.R., 2009. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review.J. Hazard. Mater. 161, 614-626.

[23]. Han W., Kennedy E.M., Mackie C.J., Dlugogorski B.Z., 2010, Conversion of a CFCs, HFCs, and HCFCs waste mixture via reaction with methane, Journal of Hazardous Materials, Vol (184), Is. (1-3), p. 696-703.

[24]. Hayyan, M., Hashim, M.A., Al Nashef, I.M., 2016. Superoxide ion: generation and chemical implications. Chem., Rev. 116, 3029-3085.

[25]. Heberlein, J., Murphy, A.B., 2008. Thermal plasma waste treatment. J. Phys. D Appl. Phys. 41, 1-20.

[26]. Hefny, M.M., Pattyn, C., Lukes, P., Benediktm, J., 2016. Atmospheric plasma generates oxygen atoms as oxidizing species in aqueous solutions. J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 1-13.

[27]. Joudi K. A., Q. R. Al-Amir (2014) Experimental Assessment of residential split type air-conditioning systems using alternative refrigerants to R-22 at high ambient temperatures, Energy Conversion and Management 86 (2014) 496-506.

[28]. Lee D-Y., Y. Ahn, Y. Kim, Y. Kim, Y.-S. Chang, L. Nam (2002) Experimental investigation on the drop-in performance of R407C as a substitute for R22 in a screw chiller with shell-and-tube heat exchangers, International Journal of Refrigeration 25 (2002) 575-585.

[29]. Leins, M., Gaiser, S., Schulz, A., Walker, M., Schumacher, U., Hirth, T., 2015. How to ignite an atmospheric-pressure microwave plasma torch without any additional igniters. J. Vis. Exp. Vol. (98), 1-12.

[30]. Lemmens, B., Elslander, H., Vanderreydt, I., Peys, K., Diels, L., Oosterlinck, M., Joos, M., 2007. Assessment of plasma gasification of high caloric waste streams.Waste management 27, 1562–1569.

[31]. Li, C.J., Rao, Y.H., Zhang, B.W., Huang, K., Cao, X., Peng, D.D., Wu, J.S., Xiao, L.Q., Huang, Y.Z., 2019. Extraordinary catalysis induced by titanium foil cathode plasma for degradation of water pollutant. Chemosphere 21, 341–348.

[32]. Li, M.Y., Li, D.D., Zhang, Z.Q., Ji, C.J., Zhou, S., Guo, W.W., Zhao, C.C., Liu, F., Han, F.L., 2021. Study on the performance and mechanism of degradation of toluene with non- thermal plasmas synergized supported TiO2/y-Al2O3 catalyst. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105529.

[33]. Lin, C.Y., Wu, T.Y., Jhang, S.R., Yang, P.M., Hsiao, Y.H., 2014. Hydrogen production from banyan leaves using an atmospheric-pressure microwave plasma reactor. Bio- Resour. Technol. 161, 304-309.

[34]. Locke, B.R., Shih, K.Y., 2011. Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water. Plasma Sources Sci. Technol. 20, 1-13 (Plasma Sources and Science and Technology).

[35]. Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., Clupek, M., 2014. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitritethrough a pseudo-second-order post-discharge reaction of H2O2 and HNO2. Plasma Source Sci. Technol. 23, 015019.

[36]. Lukes, P., Locke, B.R., Brisset, J.L., 2012. Aqueous-phase chemistry of electrical discharged plasma in water and in gas-liquid environments. Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids, first edition.,. Wiley-VCH Verlag GmBH & Co.

[37]. Mai-Prochnow, A., Alam, D., Zhou, R.W., Zhang, T.Q., Ostrikov, K., Cullen,P.J., 2020. Microbial decontamination of chicken using atmospheric-plasma bubbles.Plasma Process Polym. 1-11.

[38]. Mao, L.G., Chen, Z.Z., Wu, X.Y., Tang, X.J., Yao, S.L., Zhang, X.M., Jiang, B.Q., Han, J.Y., Wu, Z.L., Lu, H., Nozaki, T., 2018. Plasma-catalyst hybrid reactor with CeO2/ y-Al2O3 for benzene decomposition with synergetic effect and nano particle by¬product reduction. J. Hazard. Mater. 347, 150-159.

[39]. Mizeraczyk, J., Jasinski, M., Zakrzewski, Z., 2005. Hazardous gas treatment using atmospheric pressure microwave discharges. Plasma Phys. Control. Fusion 47, B589-B602.

[40]. Mohapatra A., Prusty A.K., Nanda J., et al., 2021, Potential refrigerants and their effect on the environment- A review, Current advances in Mechanical engineering, 239-249.

[41]. Muvhiiwa, F.R., Sempuga, B., Hilderbant, D., van der Walt, J., 2018. Study of the effects of temperature on syngas composition from pyrolysis of wood pellets using a nitrogen plasma torch. J. Anal. Appl. Pyrolysis 130, 159-168.

[42]. Nayak, G., Aboubakr, H.A., Goyal, S.M., Bruggeman, P.J., 2017. Reactive species responsible for the inactivation of feline calicivirus by a two-dimensional array of integrated coaxial microhollow dielectric barrier discharges in air. Plasma Process Polym. 15, 1-12.

[43]. Nehra V., Kumar A., Dwivedi H.K., Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources, International Journal of Engineering, Vol (2), Issue (1)

[44]. Niedersen K.U., Kemnitz E., Mechanistic aspects of the isomerization reaction of 1,1,2,2-tetrafluoroethane on a cfc-conditioned chromia catalyst., 1996., Journal of Fluorine Chemistry., Vol (79), Is (2), p. 112.

[45]. Pacheco J. et al. (2012) J. Phys.: Conf. Ser. 370 012014

[46]. Qu, G.Z., Liang, D.L., Qu, D., Huang, Y.M., Liu, T., Mao, H., Ji, P.H., Huang, D.L., 2013. Simultaneous removal of cadmium ions and phenol from water solution by pulsed corona discharged plasma combine with activated carbon. Chem. Eng. J. 228, 28-35.

[47]. Saengsikhiao P., Taweekun J., Maliwan K., Sae-ung S., Theppaya T., 2020, Development of Environmentally-Friendly and Energy Efficient Refrigerant for Medium Temperature Refrigeration Systems., Journal of Advanced Research in Materials Science, 2289-7992

[48]. Sanito, R.C., You, S.J., Chang, G.M., Wang, Y.F., 2020. Effect of shell powder on removal of metals and volatile organic compounds (VOCs) from resin in atmospheric-pressure microwave plasma reactor. J. Hazard. Mater. 394, 122558.

[49]. Santos, L.C.O., Cubas, A.L.V., Moecke, E.H.S., Ribeiro, D.H.B., Amante, E.R.,
2018. Use of cold plasma to inactivate Eschericia coli and physicochemical evaluation in Pumpkin Puree. J. Food Prot. Vol. 81 (No. 11), 1897-1905.

[50]. Scally, L., Gulan, M., Weigang, L., Cullen, P.J., Milosavljevic, V., 2018. Significant of a non-thermal plasma treatment on LDPE biodegradation with Pseudomonas aeruginosa. Materials 11, 192.

[51]. Scanlon D.M., Hanrahan J.R., 1980, Gas phase radiation chemistry of hexafluoroethane. Journal of fluorine chemistry, Vol (16), Is (3), p. 199-208.

[52]. Sirkawar, V.S., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Memon, M.Z., Shah, N., Anthony, E.J., Fennell, P.S., 2016. An overview of advances in biomass gasification. Energy Environ. Sci. R. Soc. 9, 2927–3304.

[53]. Snoecx, R., Wessenbeeck, K.V., Lenaerts, S., Cha, M.S., Bogaerts, A., 2019. Suppressing the formation of NOx and N2O in CO2 / N2 dielectric barrier discharge plasma by adding CH4: scavenger chemistry at work. Sustain. Energy Fuels 3, 1388.

[54]. Thynne J.C.J., MacNeil K.A.G., 1969, International Journal of Mass Spectrometry and Ion physics., Vol (2), Is (1), p. 1-13.

[55]. Vaisman I.B. (1998) Computational comparison of R22 and R407C air conditioners with rotary vane compressors, International Refrigeration and Air conditioning Conference 1998, paper 382.

[56]. Vandenbroucke, A.M., Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., 2011. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. J. Hazard. Mater. 195, 30-54.

[57]. Wardenier, N., Vanraes, P., Nikiforov, A., van Hulle, S.W.H., Leys, C., 2019.Removal micro-pollutants from water in a continuous-flo electrical discharge reactor.J. Hazard. Mater.

[58]. Wessenback, K.V., 2016. Plasma Catalysis as an Efficient and Sustainable Air Purification. Universiteit Antwerpen, Antwerpen, p. 1-193.

[59]. Yan, J.H., Peng, Z., Lu, S.Y., Du, C.M., Li, X.D., Chen, T., Ni, M.J., Cen, K.F.,2007. Destruction of PCDD/Fs by gliding arc discharges. J. Environ. Sci. 19, 1404-1408.

[60]. Youbi-Idrissi M., J. Bonjoura, C. Marvillet, F. Meunier (2003) Impact of refrigerant-oil solubility on an evaporator performances working with R-407C, International Journal of Refrigeration 26 (2003) 284-292.

[61]. Zhang T., Zhang C., Ma X., Quan H., 2023, Atmosperic chemistry of CF3CCH: Kinetic, products, mechanism of gas-phase reaction with OH radicals, and atmospheric implications-an effort for novel 'class' of refrigerant., Atmospheric environment Vol (294), 119467

[62]. Zhang, X.H., Liu, D.P., Zhou, R.W., Song, Y., Sun, Y., Sun, Y., Zhang, Q., Niu, J.H., Fan, H. Y., Yang, S.Z., 2014. Atmospheric cold plasma jet for plant disease treatment. Appl. Phys. Lett. 104, 043702.

[63]. Zhou, R., Thompson, E.W., Ostrikov, K., Cullen, P.J., 2021. Degradation of cefexime antibiotic in water by atmospheric plasma bubbles: performance, degradation pathways and toxicity evaluation. Chemical Engineering Journal, 127730.

[64]. Zhou, R.W., Zhang, T.Q., Zhou, R.S., Mai-Prochnow, A., Ponraj, S.B., Fang, Z., Masood, H., Kanangh, J., McClure, D., Alam, D., Ostrikov, K., Cullen, P.J., 2021c. Underwater microplasma bubbles for efficient and simultaneous degradation of mixed dye pollutants. Sci. Total Environ. 750, 142295.

[65]. Yu M., Yokochi A., Jovanovic G., Zhang S., Jouanne A., 2023, Application-oriented non-thermal plasma in chemical reaction engineering: A review. Vol (1), Issue (1).