

GENERATION D'OZONE PAR DECHARGE ELECTRIQUE COURONNE PULSEE DANS LE MELANGE N₂/O₂

M. BENYAMINA ¹, K. HAMEURALINE ², N. AIT HAMOUDA ¹ et A. BELASRI ¹

¹Laboratoire de Physique des Plasmas, Matériaux Conducteurs et leurs Applications, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, B.P. 1505 El M'naouer, 31000 Oran, Algérie

²Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés, B.P. 6744,
45067 Orléans Cedex 2, France.

E-mail: benyamina_amina@hotmail.com

RÉSUMÉ : La décharge couronne pulsée est utilisée intensivement pour la pré-ionisation des lasers à excimères, la dépollution des effluents gazeux ou encore la production d'ozone. Cette dernière application fait l'objet de notre étude. La décharge électrique couronne est une décharge faiblement lumineuse qui se produit à des pressions atmosphériques. L'une des électrodes a un petit rayon de courbure (point, ou fil), l'autre électrode a un rayon de courbure beaucoup plus grand (plaque plate ou cylindrique) Par rapport à la décharge couronne alimentée par une tension (ac), le mode pulsé provoque une accélération plus rapide des électrons qui, par conséquent, assurent le transfère d'énergie au gaz. La haute tension pulsée est employée pour obtenir un rendement élevé de génération de l'ozone dans un espace large. La puissance pulsée fournit une énergie limitée à la décharge, tandis que l'alimentation CC (courant continu) induit une croissance continue de l'énergie déposée dans la décharge qui peut conduire à la présence d'étincelles (sparks).

Cette étude est basée sur un modèle cinétique temporel de plasma dans l'air pour la production d'ozone. La cinétique chimique implique 64 réactions avec 18 espèces créées dans la décharge.

Les résultats du modèle permettent d'étudier l'évolution temporelle des concentrations des différentes espèces créées dans la décharge ainsi que l'effet de la composition du mélange.

MOTS-CLÉS : ozone, plasma, décharge couronne pulsée, air, modèle 0D

1. Introduction

Les gaz ionisés, utilisés pour des réactions chimiques en phase homogène ou hétérogène, sont obtenus, dans la majorité des cas, par les techniques plasmas hors-équilibre et les décharges couronne semblent particulièrement bien adaptées, car aucun autre type de décharge ne permet une localisation et une distribution en énergie des espèces (électrons, molécules neutres ou ions) aussi bien définie ^[1]. La décharge couronne fait référence à une décharge électrique qui s'établit dans un intervalle gazeux séparé par deux électrodes à géométrie dissymétrie entre lesquelles s'établit un champ géométrique non-uniforme. Différentes configurations géométriques sont utilisées : pointe-plan, fil-cylindre ^[2] etc. L'application de la haute tension électrique créant un champ très intense à l'origine des premiers électrons germes. Ces électrons libres sont alors accélérés vers la contre électrode et conduisent au développement d'une décharge filamentaire La figure 1 présente une décharge couronne en géométrie d'électrode fil-cylindre.

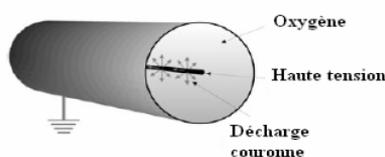


Figure 1 : Décharge couronne négative à courant continu pour une géométrie d'électrode fil-cylindre.

Les caractéristiques physiques de la décharge dépendent de la nature de l'excitation électrique qui peut être continue, sinusoïdale, à créneau ou impulsionnelle. La dernière nature fait l'objet de notre étude.

La haute tension pulsée est habituellement employée pour obtenir un rendement élevé de génération de l'ozone dans un espace large. La puissance pulsée peut fournir une énergie limitée à la décharge, tandis que l'alimentation CC (courant continu) a une grande possibilité de fournir une puissance excessive conduisant à la production d'étincelle (spark) [3], [4].

Les décharges couronnes à la pression atmosphérique ont été utilisées il ya longtemps pour charger des surfaces, dans les précipitations électrostatiques, et plus récemment dans l'enlèvement des composants toxiques à partir des effluents gazeux ou encore la production de l'ozone [5], [6]. Cette dernière application fait l'objet de notre étude. L'ozone est un gaz qui est produit dans des phénomènes naturels, tels que les éclairs qui se produisent pendant les orages, ou une grande quantité d'ozone est générée dans le canal de la décharge [7]. Les éléments principales d'un générateur à décharge électrique sont : la source d'énergie ; l'espace de décharge que le flux gazeux traverse ; le matériel diélectrique pour empêcher le court circuit et le mécanisme d'élimination de chaleur dissipée comme sous-produit de la réaction exothermique [8].

La molécule d'ozone a une capacité énorme d'oxydation des substances. De ce fait, elle est utilisée dans la purification de l'air, l'eau, le traitement des gaz, la transformation des produits alimentaires et dans le traitement des surfaces...etc...

Ce travail constitue une étude de l'évolution temporelle des concentrations des différentes espèces créées dans une décharge couronne négative (fil-cylindre) ainsi que l'évolution temporelle des paramètres électrique.

2. Modèle cinétique

Dans le modèle 0D le plasma est considéré comme un milieu homogène, et uniforme dont la conductivité est variable, cette dernière est liée à l'évolution de la densité des électrons dans le plasma. Ce modèle est géré par trois systèmes d'équations couplées :

- (1)Equation du circuit de la décharge.
- (2)Equation de Boltzmann.
- (3)Un système d'équations cinétique pour les espèces considérées.

En introduisant les taux de réactions des électrons, les parties (2) et (3) servent à obtenir la densité et la mobilité des électrons, qui sont utilisées pour déterminer la résistance du plasma intervenant dans la partie (1). Ces trois parties du modèle sont fortement liées et relatives. [9], [10].

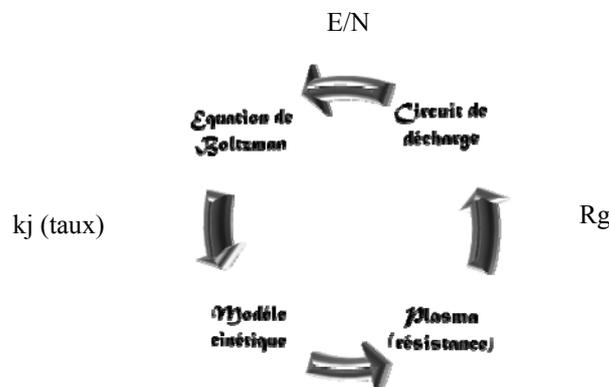


Figure 2 : Principe du modèle 0D

3. Etude cinétique de la décharge dans le mélange N₂/O₂

A partir d'une analyse critique des données cinétiques publiées, on se basant sur plusieurs travaux de recherche (A Kossyi ^[11], Rajesh Dorai ^[12]), nous avons établi un ensemble de réactions cinétiques. Ces réactions peuvent rendre compte de façon satisfaisante, du comportement cinétique de la décharge. L'ensemble complet de processus établis est regroupé dans 64 réactions impliquant 18 espèces atomiques et moléculaires, sont résumé au dessous :

Tableau1 : Les espèces considérées dans le modèle

Les électrons : e
Les neutres : O, N, NO, NO ₂ , NO ₃ , O ₃
Les espèces chargées positivement : O ⁺ , O ₂ ⁺ , N ₂ ⁺ , NO ⁺ , NO ₂ ⁺
Les espèces chargées négativement : O ⁻ , O ₂ ⁻
Les espèces excitées : N ₂ [*] , O ₂ [*] , O [*] (1D), N [*]

L'efficacité de la production d'ozone par décharge électrique dépend, surtout, de l'intensité des micros décharges (qui est influencée par certain nombre de facteurs tels que la largeur d'espace ; la pression du gaz ; le type des électrodes " métal et diélectrique " ; l'énergie d'alimentation, et de l'humidité). Une grande portion d'énergie électrique utilisée dans une décharge électrique est dissipée principalement sous forme de chaleur et une faible portion sous forme de lumière. Les générateurs produisent l'ozone à des concentrations de 1-5% du poids d'air et jusqu'à 14% du poids d'oxygène pur. Si l'air compressé est employé comme gaz d'alimentation, il doit être bien sec ^[7].

Lors des décharges dans l'air sec, les principaux mécanismes de production d'espèces primaires concernent les impacts électroniques sur les molécules O₂ et N₂. Toutes ces espèces sont des intermédiaires réactionnels très réactifs qui réagissent avec les autres molécules neutres présentes et conduisent à la formation des produits finaux de décharge observés en sortie de réacteur. Parmi ces espèces stables, on trouve diverses formes d'oxydes d'azote (NO, NO₂,...), et l'ozone (O₃). Nous n'allons pas présenter en détail ces réactions et nous ne mentionnerons que les principales réactions susceptibles, dans la décharge, de conduire à la formation d'O₃.

L'équation de cinétique caractérisant l'évolution de la concentration d'O₃ au cours de la décharge :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = S_{\text{total}} = S_{O_3}^+ - S_{O_3}^- \quad (1)$$

S_{O₃}⁺=gain.

S_{O₃}⁻=les pertes chimiques dues aux collisions.

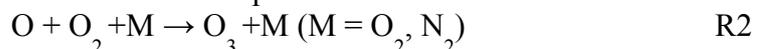
$$\frac{d}{dt} [O_3] - R55[O][O_2][O_2] + R56[O][O_2][N_2] - R36[O][O_3] - R42[N][O_3] - R43[O^+][O_3] - R49[NO][O_3] - R50[NO_2][O_3]$$

Dans une décharge électrique l'ozone est produit en deux étapes ^[13] :

(i) Les atomes d'oxygène sont produits par la dissociation directe d'oxygène moléculaire :



(ii) L'ozone est produit via un processus de trois corps :



La production des atomes d'oxygènes conduire à la disparition d'O₃ par la réaction (R3)



Pour le traitement des NOx l'ozone est responsable en grande partie de l'oxydation de NO en NO₂ et NO₃ :



4. Conditions de simulation

Les conditions des calculs effectués ci-dessous sont indiquées sur le tableau (2)

Tableau2 : Liste des paramètres de décharge

Paramètre de décharge	Data
Gaz	N ₂ /O ₂
Pression	380torr
Distance inter-électrode	0.65cm
Surface des électrodes	5cm ²
Densité initiale	1.10 ⁹
Tension appliquée	15000v

5. Résultats et discussion

5.1. Evolutions des espèces chimiques présentes dans une décharge N₂/O₂

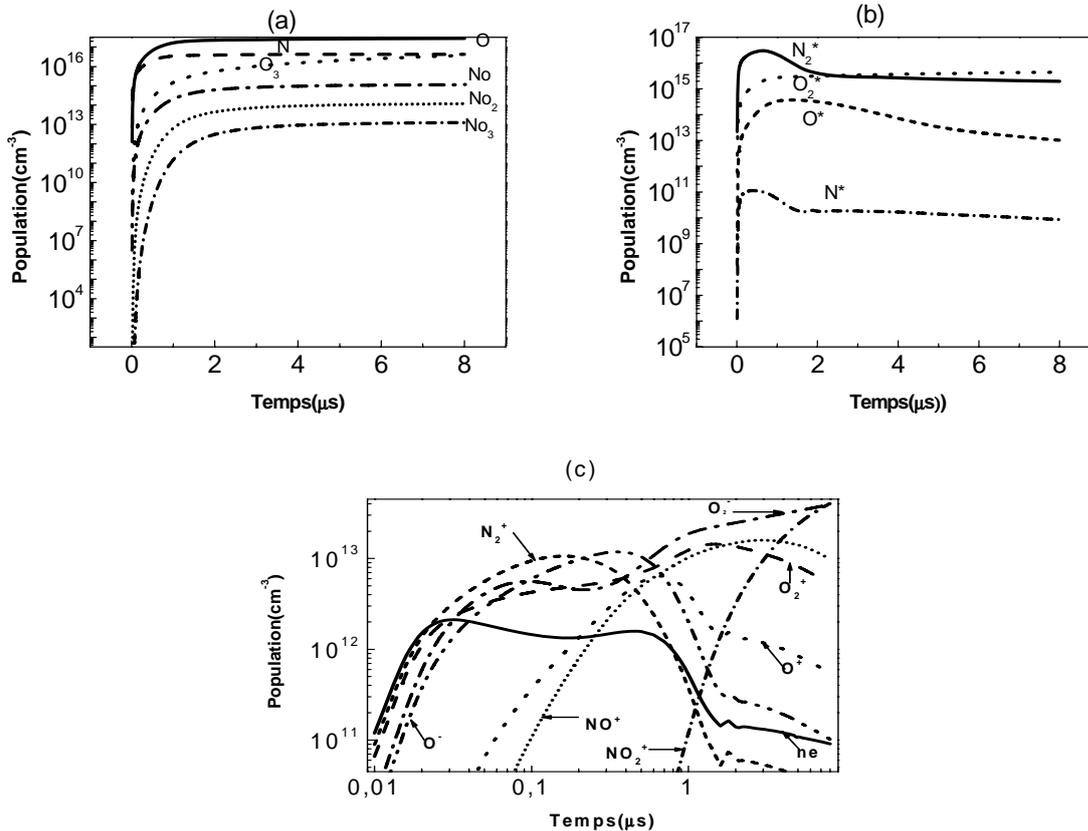


Figure 3 : variations temporelles

(a) Les neutres

(b) Les espèces excitées

(c) Les espèces chargées

La figure 3 montre l'évolution des densités des espèces créées pendant le passage de la décharge dans le gaz en fonction du temps. La densité électronique représente une croissance pour atteindre une valeur maximale de $2,11 \cdot 10^{12} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ à $t=0,03(\mu\text{s})$, puis commence à diminuer pour atteindre une deuxième fois et atteint la valeur de $1,58 \cdot 10^{12} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ à $t=0,5(\mu\text{s})$.

Les électrons vont dissocier des molécules d'azotes et d'oxygènes pour générer d'autres radicaux dans le mélange gazeux et vont par la suite contribuer soit à la formation soit à l'élimination des produits finaux.

On remarque que les évolutions temporelles des concentrations des neutres et des espèces excitées calculées pour notre modèle cinétique se stabilisent environ 1,13(μ s). A cet instant tous les réactifs responsables de leurs transformations ont en effet soit complètement disparu ou soit atteint une concentration beaucoup trop faible pour faire évoluer davantage le traitement physico-chimique et la nature des produits finaux principaux ex : O_3 .

5.2. Evolution des paramètres électriques

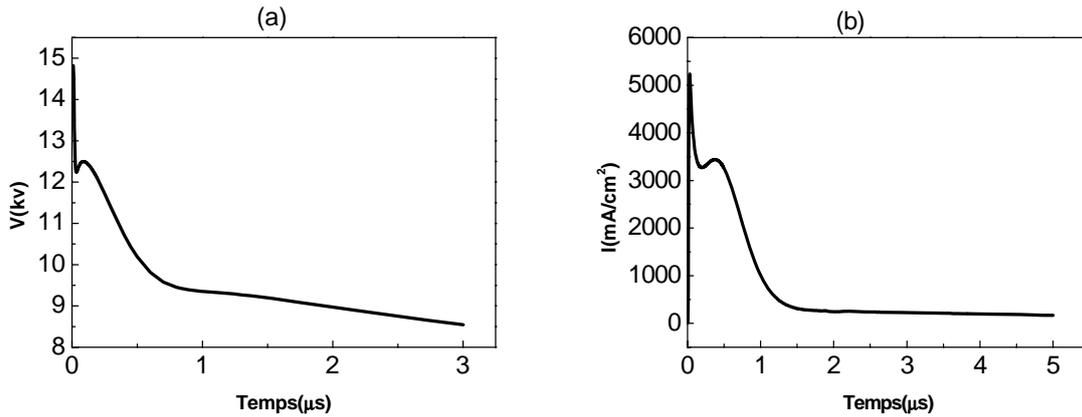


Figure 4 : variations temporelles

(a) La tension

(b) Le courant de décharge

La figure 4 montre l'évolution de la tension et du courant de la décharge en fonction du temps. On remarque qu'il ya deux pics de courant : le 1^{er} correspond au chargement de la capacité constitué de deux électrodes dissymétrie, le 2^{ème} représente la décharge couronne dans l'air. [14] Les espèces métastables sont créés par collisions directes avec les électrons de la décharge accélérés sous l'action du champ électrique déjà appliqué donc leur concentration est maximale lorsque le courant de la décharge est maximale.

6. Conclusion

Les technologies du plasma non thermiques à pression atmosphérique ont montrées leurs efficacités dans des domaines aussi variés que la dépollution, le traitement de surface, la stérilisation ou la production d'ozone. Ces technologies peuvent apporter des solutions simples et robustes pour la mise en œuvre de procédés novateurs.

Le modèle cinétique permet de prédire les évolutions temporelles des paramètres électriques et des densités d'espèces présentes dans le milieu.

Les électrons germes injectés se multiplient sous l'effet du champ électrique et provoque l'amorçage de la décharge qui est caractérisé par la chute de la tension de charge et la production des états excités et électroniques de N_2 et O_2 , des ions et des atomes N et O. au cours de l'avalanche électronique, les électrons disparaissent par recombinaison avec les ions positifs du plasma rapidement qu'ils ne sont créés par ionisation des molécules d'azote et d'oxygène. Ceci entraîne alors une chute du courant de décharge qui finit par s'annuler avec la tension appliquée, c à dire, quand toute l'énergie stockée sur le banc de condensateurs est transférée au gaz

7. Références

- [1] Vincent A, "conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par isotope", thèse de Doctorat, Université Paris VI, (2002)
- [2] Fresnet, F. "Traitement par plasma non-thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air", Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris XI ORSAY
- [3] Civitano L, *series G: Ecological Sciences*, **34**, part B, 103-130(1993)
- [4] Vogtlin G.E., Penetrante BM, *Series G: Ecological Sciences*, **34**, part B, 187-198(1993)
- [5] Buntat Z, Smith IR, NAM Razali, *J.phys D: Appl.phys.*42 235202 (5pp), (2009)
- [6] Skalny JD, Orsagh J, Matejčík S, *Mason N J, phys.scr.* T131 014012(2008)
- [7] Yanallah K, Hadj Ziane S, Belasri A, Meslem Y, " journal of molecular structure THEOCHEM, V°777, Issues13, p125, August(2006)
- [8] Langlais, B., D.A. Reckhow, and D.R. Brink (editors). AWWARF and Lewis Publishers, Boca Raton, FL,(1991)
- [9] Rozoy Myriam, "étude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air application au traitement des effluents gazeux", Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paris XI ORSAY
- [10] Gentile Ann Catherine, University of Illinois at urbana-champaign,.M.J.Kushner, advisor, 1995
- [11] Kossyi A, Yu Kostinsky A, Aa Mateveyev, Vp Silakov, *plasma sources sci.technol.* 1 207-220 (1992)
- [12] Dorai R "modeling of atmospheric pressure plasma processing of gases and surfaces", Ph.D. Department of Chemical and Biomolecular Engineering University of Illinois at Urbana-Champaign, Mark J. Kushner, Adviser, (2002)
- [13] Milan Šimek, Martin Člupek, *J.Phys. D: Appl.Phys.*35 1171-1175, (2002)
- [14] Tomio Fujii, Yasushi Arao, Massimo Rea, *conference series* **142**, 012070, (2008).