

Journées ECOTECHNOLOGIES 2012

OXYFILM

Oxydation en Film Liquide activée par plasma

- **Description du consortium**

- Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de surface (LGPPTS)**

- Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris/Université Paris 6*

- équipe procédés plasma pour la dépollution

- équipe procédés plasma, matériaux, microsystèmes

- Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)**

- Université de Lorraine*

- équipe Procédés micro-structurés

- Institut Jean Le Rond d'Alembert (IJLRA)**

- Université Paris 6*

- **Début/fin du projet:** De Janvier 2011 à janvier 2014

Objectifs et enjeux du projet

Objectif du procédé développé:

Oxydation des polluants organiques récalcitrants (difficilement oxydables)
présents dans l'eau

« Procédés d'Oxydation Avancés »: Procédés produisant des
espèces oxydantes radicalaires très puissantes ($^{\circ}\text{OH}$)

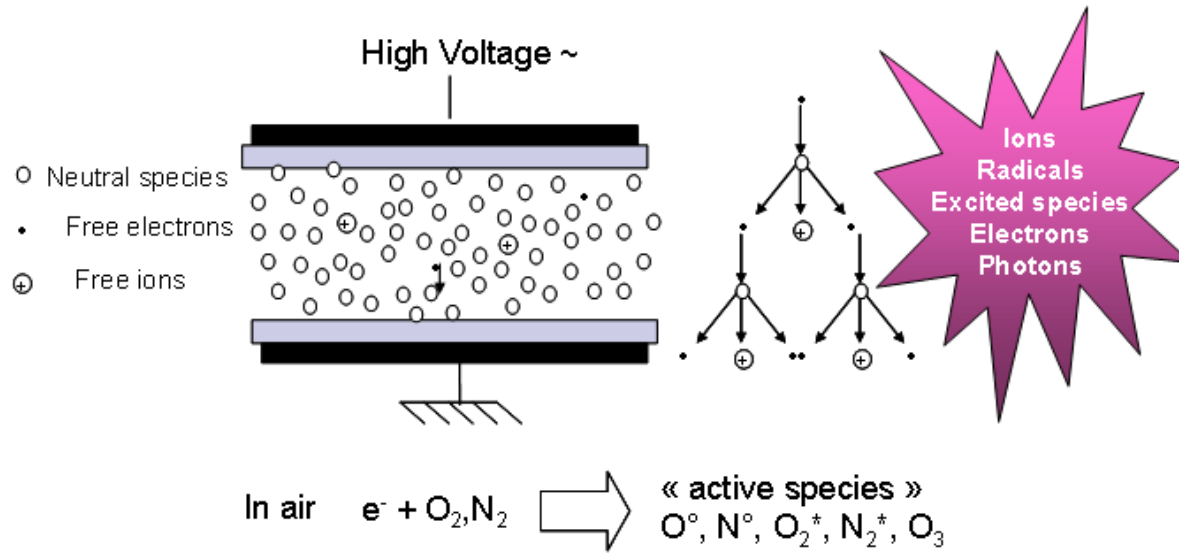
O_3		H_2O_2	Photo-catalyse
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	TiO_2/UV
O_3/OH^-		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	
$\text{O}_3/\text{catalyseur}$			

Applications envisagées:

- production d'eau potable
- traitement de finition des effluents en sortie de STEP

Objectifs et enjeux du projet

Industriellement, l'ozone est produite par des décharges électriques à pression atmosphérique dans l'air ou l'oxygène

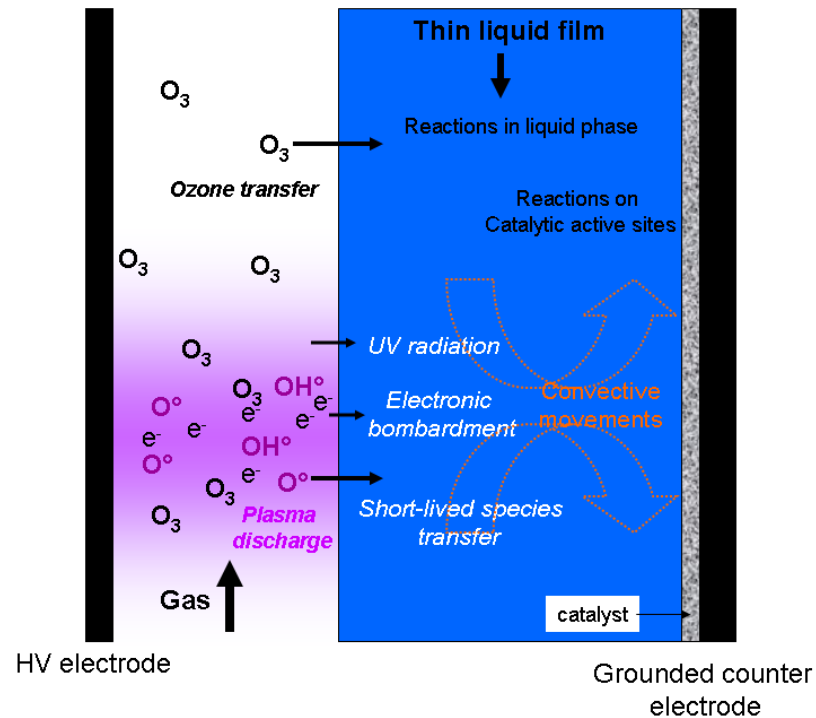


Dans un milieu plasma (gaz ionisé) l'énergie est distribuée sous de nombreuses formes (thermique, chimique, radiative, cinétique...)

L'ozone n'est qu'une forme finale de « stockage » de l'énergie et son rendement est faible, au maximum 10% de l'énergie injectée!

Objectifs et enjeux du projet

Principe du réacteur plasma à décharge « directe »



Objectif: mieux utiliser les différents processus énergétiques de la décharge plasma

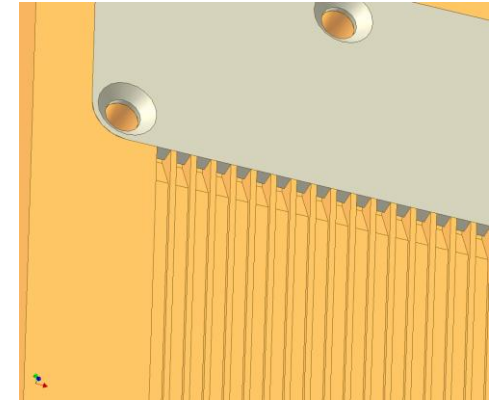
Objectifs et enjeux du projet

- Une difficulté technique est l'obtention d'un film d'eau fin, uniforme et stable permettant de contrôler les caractéristiques électriques de la décharge

Électrode micro-structurée permettant un écoulement en film fin et uniforme

+

Dépôt d'un revêtement hydrophile par *déposition assistée par plasma en phase vapeur* pour améliorer la mouillabilité des canaux

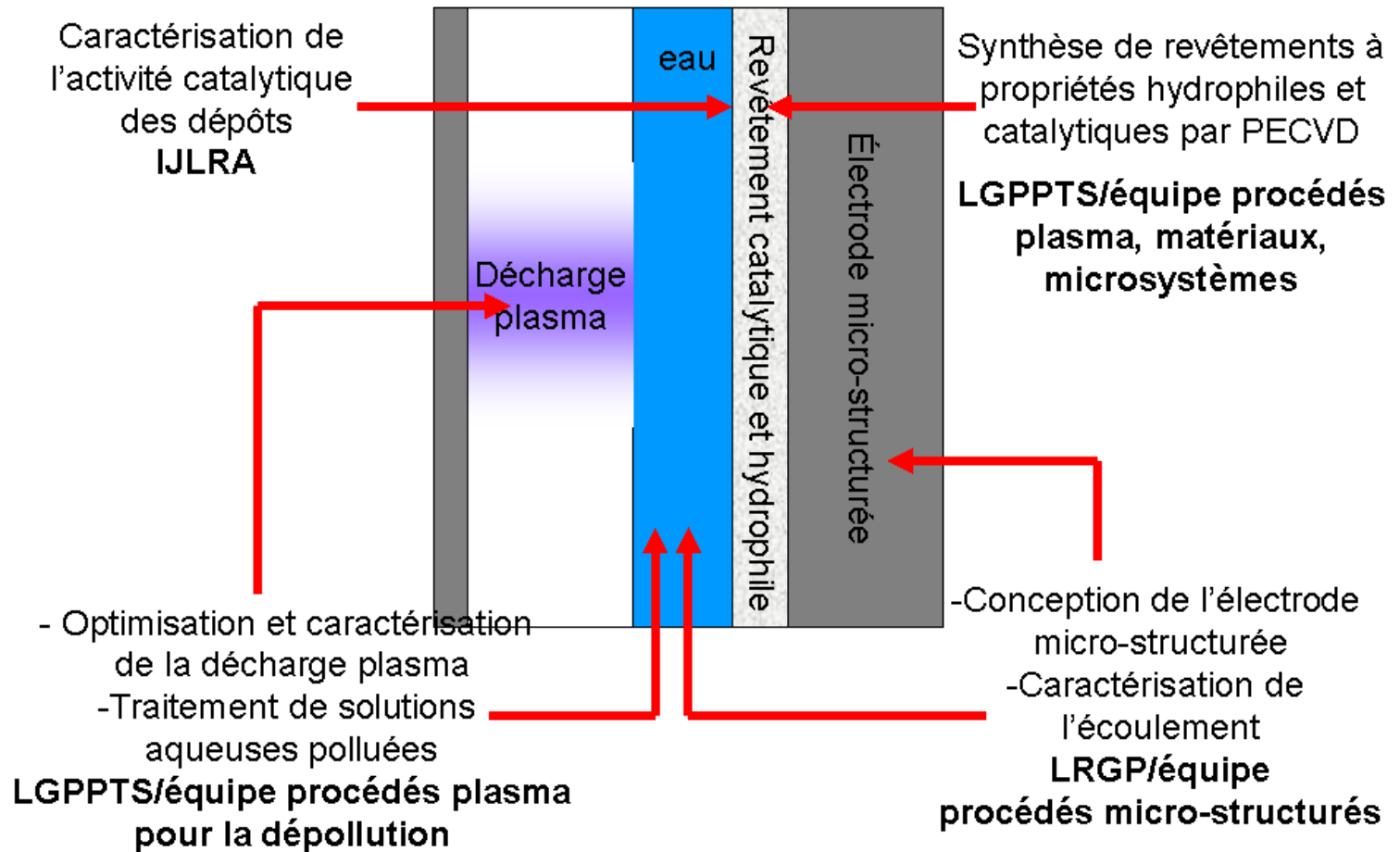


- Les mécanismes catalytiques et/ou électrochimiques à la surface de l'électrode sont méconnus et non maîtrisés

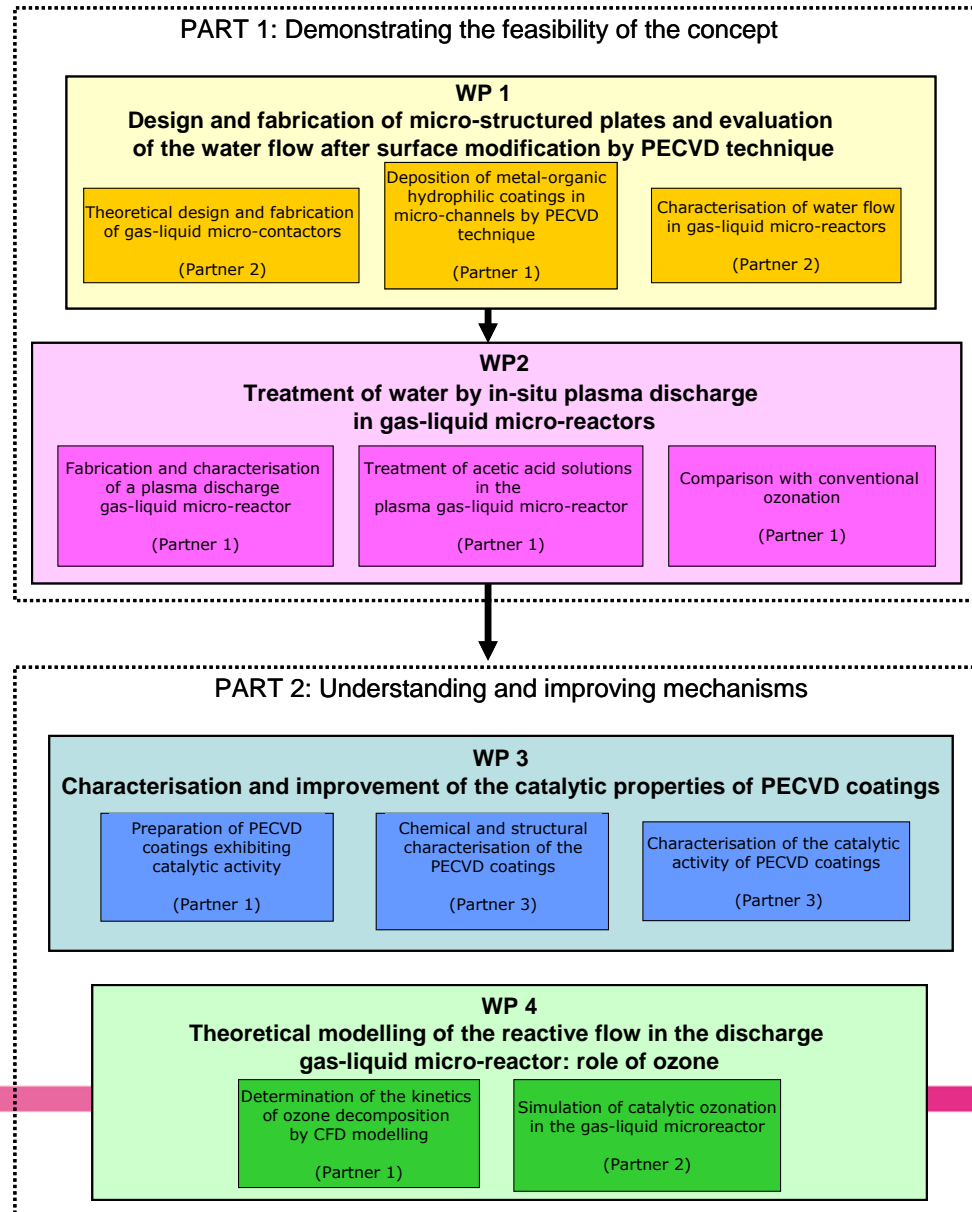
Synthèse de dépôts à propriétés catalytiques par PECVD (*déposition assistée par plasma en phase vapeur*)

Caractérisation des propriétés catalytiques des dépôts vis-à-vis des différents processus physico-chimiques générés par la décharge

Objectifs et enjeux du projet

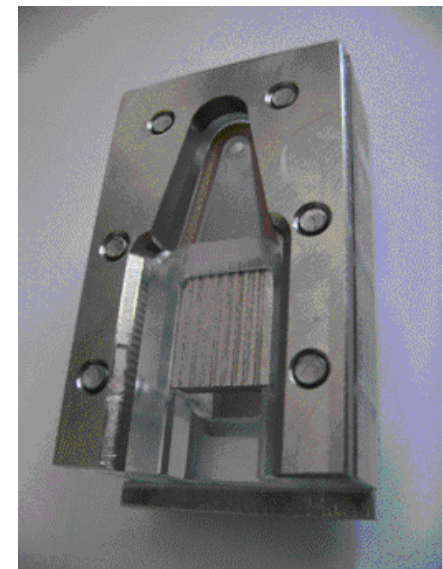
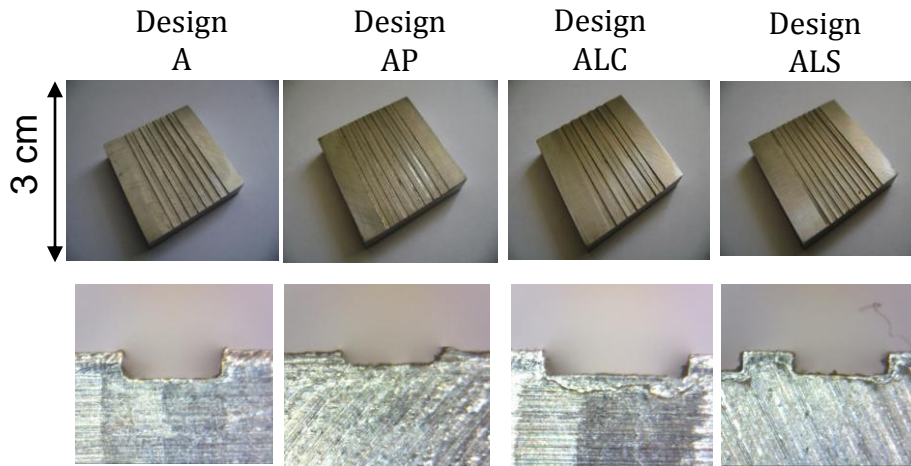


Organisation du projet

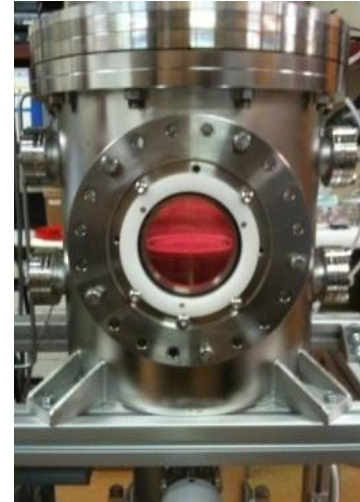


Fabrication des électrodes micro-structurées et du système d'écoulement (tâche 1.1, achevée)

	Profondeur des micro-canaux (μm)	Largeur des micro-canaux (μm)	Largeur de l'arête (μm)
Design A	200	1000	1000
Design AP	100	1000	1000
Design ALC	200	1500	1000
Design ALS	200	1000	500



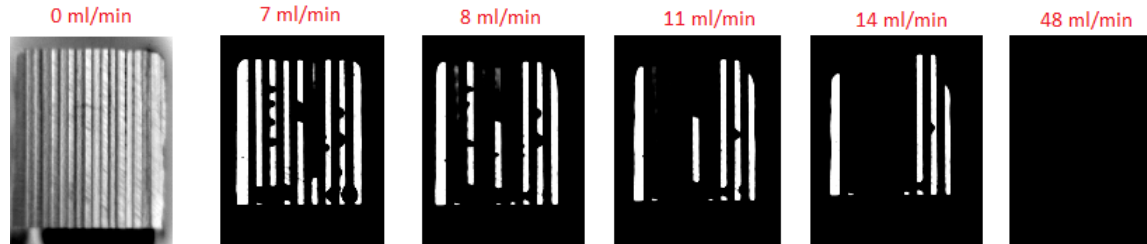
Elaboration de dépôts de différentes mouillabilités par PECVD (tâche 1.2, achevée)



Mélange gazeux	Temps de traitement (min)	Puissance (W)	Angle de contact du dépôt	Angle de contact du dépôt après vieillissement
O ₂ /HMDSO: 60/1	4	150	< 10°	10°
CF ₄ /H ₂ : 94/6	30	35	111°	111°

Des dépôts stables de différentes mouillabilité ont été synthétisés avec succès par PECVD

Influence du design de la plaque micro-structurée et de la mouillabilité sur l'écoulement de l'eau (tâche 1.3, achevée)



Détermination d'un débit minimum de recouvrement

Plaque de design A

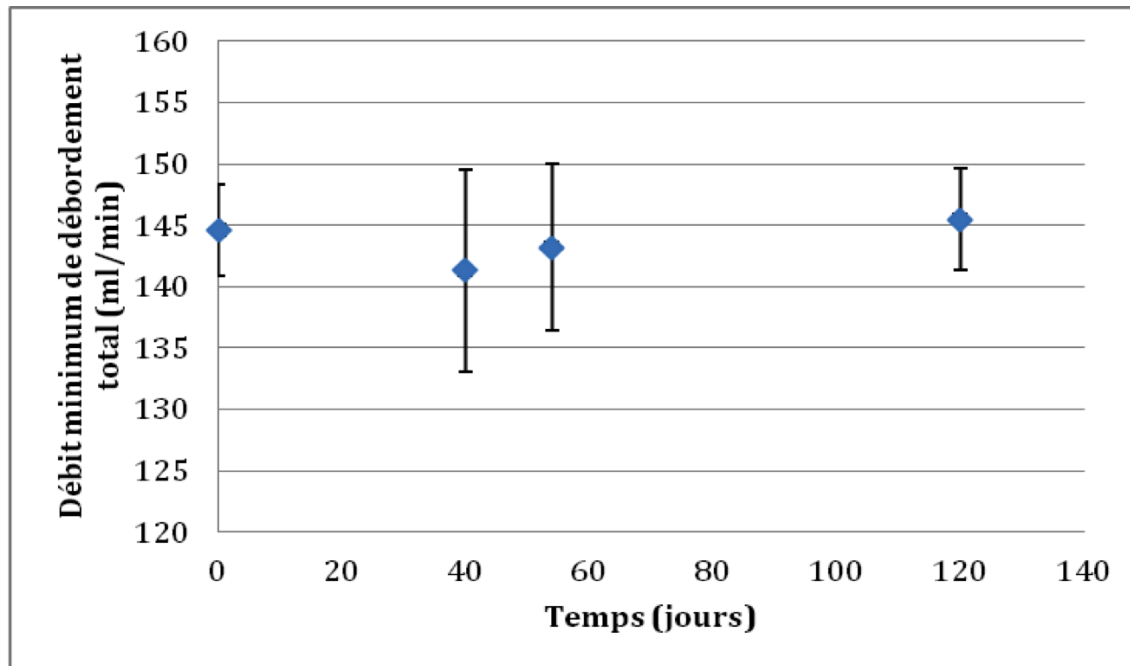
Revêtement	Débit minimal de débordement (mL/min)
Pas de revêtement (acier nu : $\theta = 48^\circ$)	100
Téflon : $\theta = 110^\circ$	80
Silice : $\theta < 10^\circ$	40

Plaques en acier

Design	Débit minimal de débordement (mL/min)
A	100
AP	> 300
ALC	120
ALS	80

La plaque de design ALS recouverte d'un dépôt de silice permet d'obtenir un dépôt en film fin et uniforme

Stabilité à long terme du dépôt de silice (tâche 1.3, achevée)



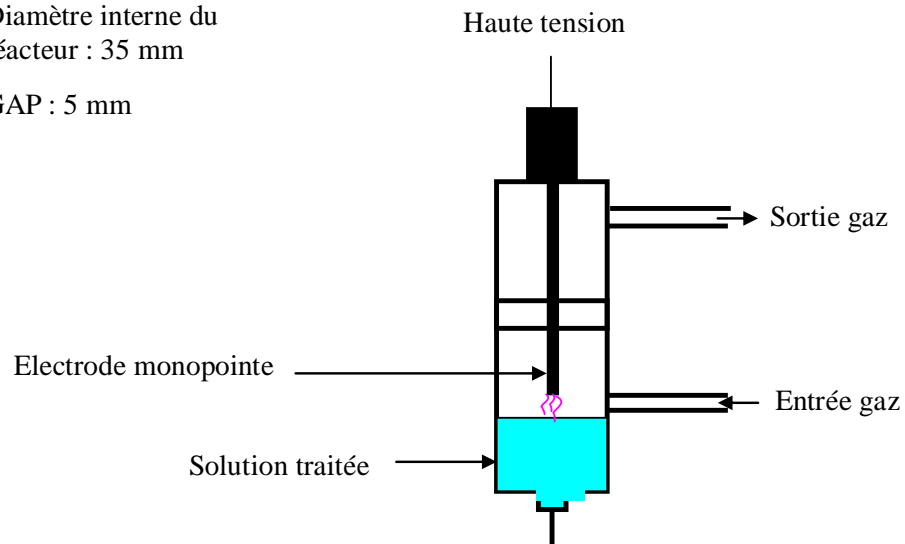
Le dépôt de silice possède une grande stabilité compatible avec l'utilisation souhaitée

Traitement par décharge directe d'une solution d'acide acétique (tâche 2.1, en cours)

Réacteur mono-pointe/plan

Diamètre interne du réacteur : 35 mm

GAP : 5 mm



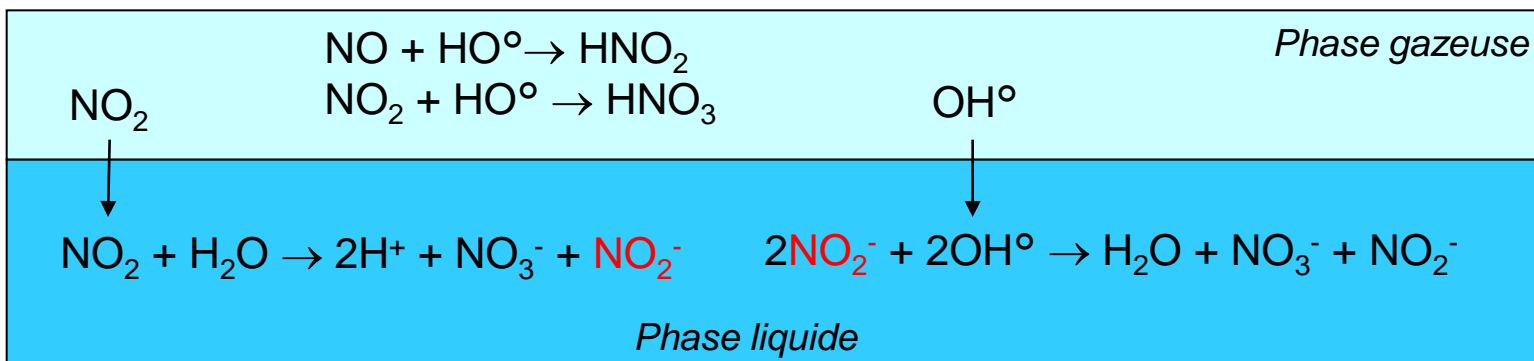
Polluant modèle: acide acétique

Traitement par décharge directe d'une solution d'acide acétique (tâche 2.1, en cours)

étude de l'influence du mélange gazeux

Nature du gaz de décharge	N ₂	N ₂ /O ₂ 80/20	N ₂ /O ₂ 50/50	O ₂
Elimination de l'acide acétique (%) (ED = 600 kJ/L)	10	0	0	11
NO ₃ ⁻ en solution après traitement (mmol/L)	1	4	4	0
NO ₂ ⁻ en solution après traitement (mmol/L)	0,2	0,2	0,1	0

Fréquence: 500 Hz



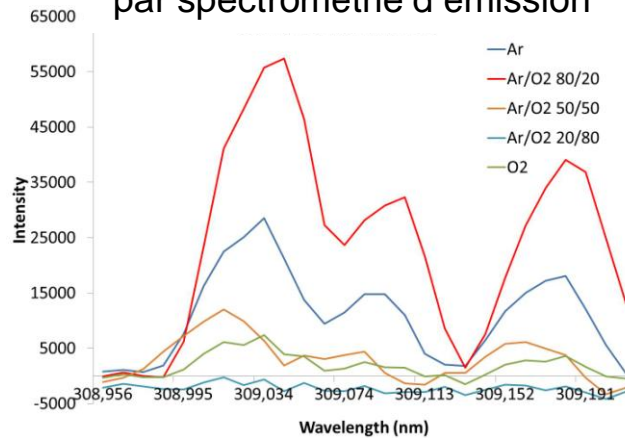
La présence d'azote est à proscrire

Traitement par décharge directe d'une solution d'acide acétique (tâche 2.1, en cours)

étude de l'influence du mélange gazeux

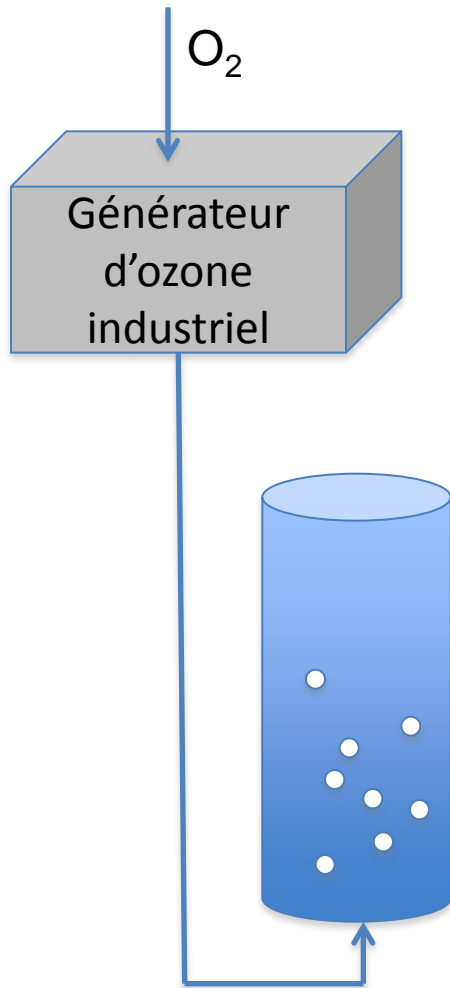
Nature du gaz de décharge	O ₂	O ₂ /Ar 80/20	O ₂ /Ar 50/50	O ₂ /Ar 20/80	Ar
Elimination de l'acide acétique (%) (ED = 600 kJ/L)	11	12	22	27	45

Mesure de l'émission de HO^{o*}
par spectrométrie d'émission



L'Argon est retenu comme gaz plasmagène

Comparaison avec le traitement par ozonation simple (tâche 2.3, achevée)



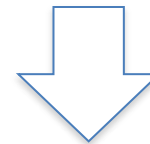
Puissance: 7 W

Temps de traitement: 1 heure

Concentration en ozone gazeux: 23 g/m^3

Densité d'énergie: 2400 kJ/L

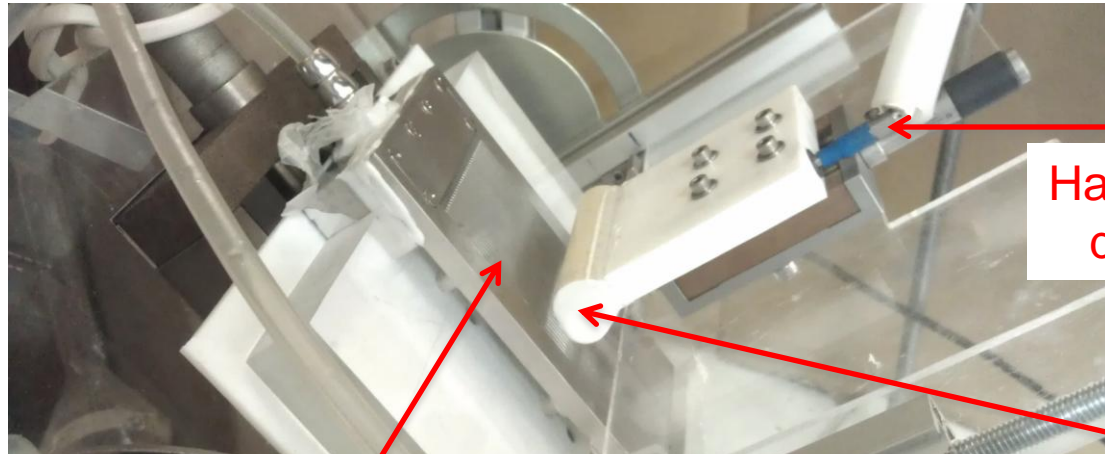
Aucune dégradation de l'acide acétique



Le procédé d'ozonation conventionnel ne permet pas de générer des radicaux HO° de manière quantitative

Traitement par décharge directe dans le réacteur à film fin (tâche 2.1, en cours)

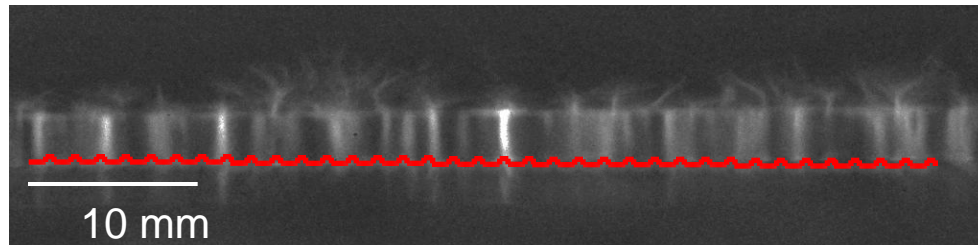
Fabrication et caractérisation du réacteur à décharge directe (en cours)



Haute-tension sinusoïdale
de fréquence 2000 Hz

Plaque en acier micro-structurée
de design ALS recouverte de silice

Electrode haute-tension cylindrique
avec diélectrique en alumine



Décharge uniforme

Une enceinte permettant le contrôle du milieu gazeux a été fabriquée
Les premiers tests sont en cours...

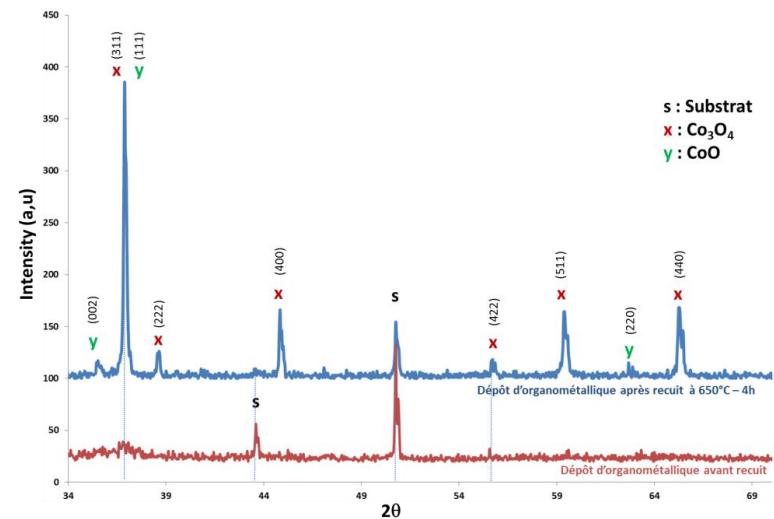
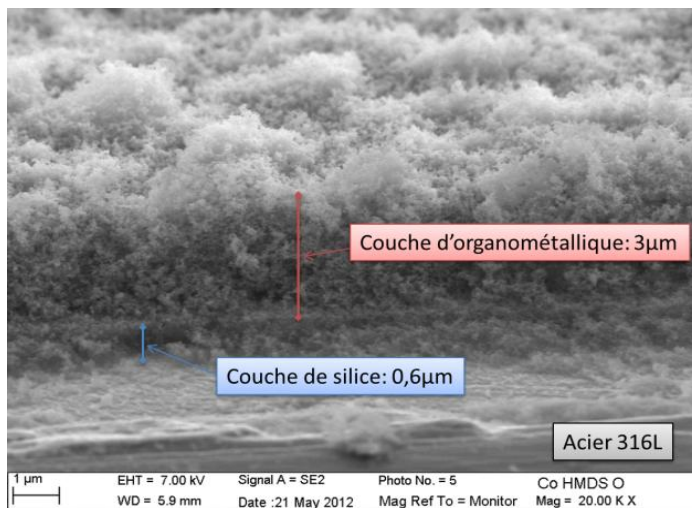
Synthèse d'un revêtement hydrophile à propriétés catalytiques (tâche 3, en cours)

Objectif: Couche organo-métallique hydrophile contenant de l'oxyde de cobalt de type spinelle Co_3O_4 (catalyse la décomposition de l'ozone)

Protocole de synthèse par PECVD:

Dépôt sur sous-couche de silice

Précurseur: cobalt carbonyle ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) dissout dans l'hexène
gaz vecteur Ar/O_2 (2/1), pression 1 mbar, puissance 200W
Recuit à 650 °C



Des dépôts organométalliques hydrophiles et stables à base d'oxyde de cobalt ont été synthétisés avec succès. Les tests concernant l'activité catalytiques sont en cours...

Perspectives et valorisation

Travaux à venir:

- Évaluation de la performance du réacteur à décharge directe à film fin pour l'oxydation de l'acide acétique dans l'eau
- Evaluation de la performance des dépôts catalytiques
 - En ozonation catalytique simple
 - Dans le réacteur à décharge directe
- Modélisation de l'écoulement réactif

Conclusions

Résultats déjà obtenus:

- Il est possible d'obtenir un écoulement d'eau en film fin (valeur estimée : 300 μm en utilisant des plaques micro-structurées rendues très hydrophiles
- Des revêtements hydrophiles adhérents et stables peuvent être déposés sur de l'acier par PECVD. Ces revêtements peuvent être en silice ou contenir d'autres types d'oxydes comme Co_3O_4 .
- Le procédé à décharge directe a montré son efficacité pour le traitement d'une solution d'acide acétique, molécule très récalcitrante qui s'est avérée impossible à éliminer par le procédé d'ozonation simple.

Les travaux à venir devraient permettre d'améliorer encore les performances du procédé à décharge directe