



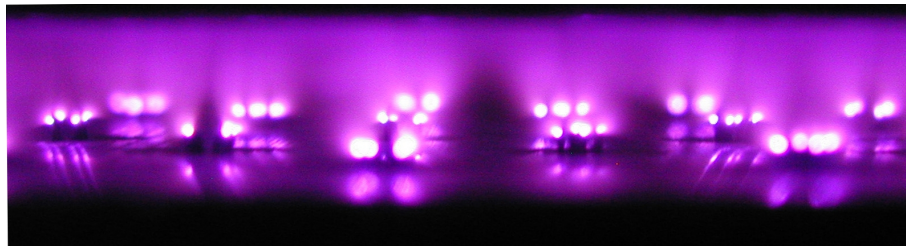
UNIVERSITEIT GENT

FACULTEIT
TOEGEPASTE WETENSCHAPPEN

VAKGROEP TOEGEPASTE FYSICA

Gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasma's voor luchtzuivering

Rino Morent



Proefschrift tot het verkrijgen van de graad van
doctor in de toegepaste wetenschappen: natuurkunde

Academiejaar 2003-2004



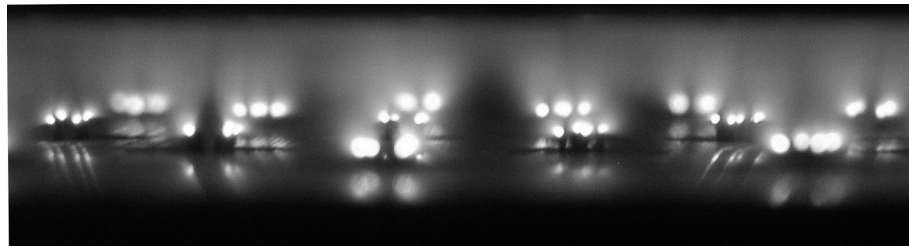
UNIVERSITEIT GENT

FACULTEIT
TOEGEPASTE WETENSCHAPPEN

VAKGROEP TOEGEPASTE FYSICA

Gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasma's voor luchtzuivering

Rino Morent



Proefschrift tot het verkrijgen van de graad van
doctor in de toegepaste wetenschappen: natuurkunde

Academiejaar 2003-2004

Promotoren:

Prof. Dr. Ir. Christophe Leys

Prof. Dr. Ir. Jo Dewulf

Universiteit Gent
Faculteit Toegepaste Wetenschappen
Vakgroep Toegepaste Fysica

Rozier 44
B-9000 Gent

Aan mijn ouders

DANKWOORD

Eén proefschrift, één naam. Eigenlijk doet het geen recht aan al die mensen die hebben bijgedragen tot dit proefschrift. Hoewel ik zonder enige schroom alleen mijn eigen naam op de omslag heb gezet, maak ik graag plaats voor het traditionele – maar daarom niet minder welgemeende – dankwoord.

Vooreerst ben ik Prof. Dr. W. Wieme erkentelijk voor de kans die hij mij geboden heeft om dit onderzoek te kunnen verrichten in de Vakgroep Toegepaste Fysica.

Een welgemeend woord van dank gaat uit naar mijn promotor Prof. Dr. Ir. C. Leys voor de geboden onderzoeksvrijheid, de vele nuttige ideeën en de talrijke discussies.

Mijn co-promoter Prof. Dr. Ir. J. Dewulf wil ik bedanken voor de aangename samenwerking en vruchtbare discussies.

Zonder de samenwerking met de onderzoeksgroep Milieuchemie – en Technologie (ENVOC) van de Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen zou dit interdisciplinair onderzoek nooit mogelijk geweest zijn. In het bijzonder ben ik Prof. Dr. Ir. H. Van Langenhove erkentelijk

omdat hij de uitdaging aanvaard heeft om “onze” plasma’s los te laten op “hun” organische moleculen.

De bijzonder aangename werksfeer was te danken aan het voltallig wetenschappelijk, administratief en technisch personeel van de Vakgroep Toegepaste Fysica.

Tot slot wil ik ook nog Prof. Dr. J. Lenaerts danken om op elk moment klaar te staan met raad en daad.

INHOUDSOPGAVE.

INLEIDING	1
SITUERING EN THEORETISCHE ACHTERGROND	5
1. Vluchtige Organische Stoffen	5
1.1 Algemeen	5
1.2 Trichloorethyleen	9
2. Plasmatechnologie	13
2.1 Algemeen	13
2.2 Niet-thermische plasma's	17
A. Definitie	17
B. Enkele typische niet-thermische plasma's	20
C. Processen in plasma's	28
D. Atmosferische DC glimontlading in lucht	32
2.3 Het bijproduct ozon	37
2.4 Plasmakatalyse	39
3. Situering van dit werk	40
Referenties	42
RESULTATEN	53
CONCLUSIE	67

ARTIKEL I	75
OZONE GENERATION IN AIR BY A DC-EXCITED MULTI-PIN-TO-PLATE PLASMA SOURCE <i>R. Morent, C. Leys</i>	
ARTIKEL II	99
MULTI-PIN-TO-PLATE ATMOSPHERIC GLOW DISCHARGE FOR THE REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WASTE AIR <i>R. Vertriest, R. Morent, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove</i>	
ARTIKEL III	117
PIN-TO-MESH GLOW DISCHARGES IN AIR AT ATMOSPHERIC PRESSURE <i>R. Morent, C. Leys</i>	
ARTIKEL IV	127
CATALYST ASSISTED ABATEMENT OF TRICHLOROETHYLENE IN AIR BY A POSITIVE DC CORONA DISCHARGE <i>R. Morent, J. Dewulf, N. Steenhaut, C. Leys, H. Van Langenhove</i>	

INLEIDING

Milieurampen, luchtvervuiling, het broeikaseffect, het gat in de ozonlaag, smog,...: allemaal begrippen die sedert vorige eeuw niet langer tot het exclusieve jargon van enkele betrokken wetenschappers behoren. Al deze begrippen zijn langzamerhand tot het bewustzijn van iedereen in de geïndustrialiseerde wereld doorgedrongen. Stap voor stap werd na 1945 de uitstoot van energiecentrales en zware industrieën aan banden gelegd om de luchtvervuiling een halt toe te roepen. Vergelijkbare maatregelen werden getroffen om het grondwater en de bodem te beschermen tegen verdere vervuiling. Sinds in 1982 de emissienormen voor auto's wettelijk bepaald werden, optimaliseerde de automobiellindustrie de emissie van zijn verbrandingsmotoren en werden katalysatoren ontwikkeld om de uitlaatgassen na te

behandelen. Ondanks al deze inspanningen zal door de expansie van onder andere de industrie en het wagenpark in nu nog minder ontwikkelde landen, zoals bijvoorbeeld de Volksrepubliek China, het probleem van de luchtvervuiling actueel blijven in de volgende decennia.

Dit groeiende besef, samen met het niet onuitputtelijk zijn van de natuurlijke rijkdommen, leidt ertoe dat de dag van vandaag politici, technici en wetenschappers de krachten gebundeld hebben en volop investeren in allerlei technieken, die teruggebracht kunnen worden onder de noemer van “duurzame ontwikkeling”. Dit zorgt voor nieuwe ontwikkelingen op het gebied van onder andere materialen, productieprocessen, energieproductie, recyclage en afvalbeheer. In die context kunnen we ook het plasmatechnologisch onderzoek plaatsen voor het bestrijden van luchtvervuiling.

Vluchtige Organische Stoffen (VOS) maken deel uit van verscheidene industriële processen onder de vorm van solventen, reinigingsmiddelen, brandstoffen, enz. Tijdens het industriële procédé komen ze vrij en worden ze gemengd met de omgevingslucht. Veel van die VOS zijn schadelijk en giftig, sommige zelfs kankerverwekkend. Het lozen van die afvalgassen is gedeeltelijk verantwoordelijk voor de hoge ozonconcentraties en smog in de troposfeer, voor de afbraak van de ozonlaag in de stratosfeer, voor het broeikaseffect en verschillende humane gezondheidsproblemen. Thermische incineratie, katalytische oxidatie, geactiveerde koolstofadsorptie, enz. zijn de conventionele

technieken die aangewend worden om deze afvalgassen te zuiveren. Maar deze technieken worden duur, minder efficiënt en technologisch meer gecompliceerd bij luchtstromen met lage VOS-concentraties.

Niet-thermische plasmatechnieken, zogenaamde “koude” plasma’s, voor het behandelen van afvalgassen zijn vooral sinds het laatste decennium in volle ontwikkeling en hebben reeds bewezen dat ze effectief, goedkoper en eenvoudiger kunnen zijn dan de conventionele technieken voor licht vervuilde luchtstromen. Bij koude plasmatechnieken gaat de energie niet verloren in het opwarmen van het totale gasvolume, maar wordt de energie gebruikt voor het versnellen van de elektronen. Dit zorgt voor dissociatie door impact van de elektronen en ionisatie van de lucht. Hierdoor worden radicalen geproduceerd die op hun beurt zorgen voor de decompositie van de VOS. Dit procédé verklaart ook een ander groot pluspunt van niet-thermische plasma’s, namelijk de niet-specificiteit van de methode voor het behandelen van afvalgassen beladen met verschillende pollutanten.

Dit proefschrift bundelt vier internationaal verspreide publicaties handelend over de aanpak van luchtvervuiling met behulp van atmosferische niet-thermische plasma’s. Deze worden ingeleid door een situering van de milieuproblematiek, een resumé van de theoretische kennis betreffende atmosferische niet-thermische plasma’s en een overzicht van de belangrijkste resultaten uit elk artikel afzonderlijk.

Artikel I beschrijft de experimentele studie en de modellering van de ozonvorming in lucht bij een negatieve DC glimontlading in een multi-pin-plaat-configuratie. In Artikel II wordt dezelfde bron gebruikt voor de verwijdering van VOS uit afvalgassen. Artikel III schetst de mogelijkheid om de pin-plaat geometrie te vervangen door een pin-rooster geometrie. In tegenstelling tot een pin-plaat geometrie waar de luchtstroom transversaal is, is de luchtstroom nu axiaal. Ten slotte bespreekt Artikel IV een eerste poging om een niet-thermisch plasma te combineren met een katalysator in een aangepast elektrodeconcept naar analogie met de laatste trends in het onderzoek.

SITUERING

EN

THEORETISCHE ACHTERGROND

1. Vluchtige Organische Stoffen.

1.1. *Algemeen*

Onder de noemer organische stoffen verstaat men in de chemie alle verbindingen die ten minste het element koolstof bevatten en daarnaast één of meer van de volgende elementen: waterstof, halogenen, zuurstof, zwavel, fosfor, silicium en stikstof, met uitzondering van koolstofoxiden en anorganische carbonaten en bicarbonaten. Op het gebied van luchtverontreiniging en/of

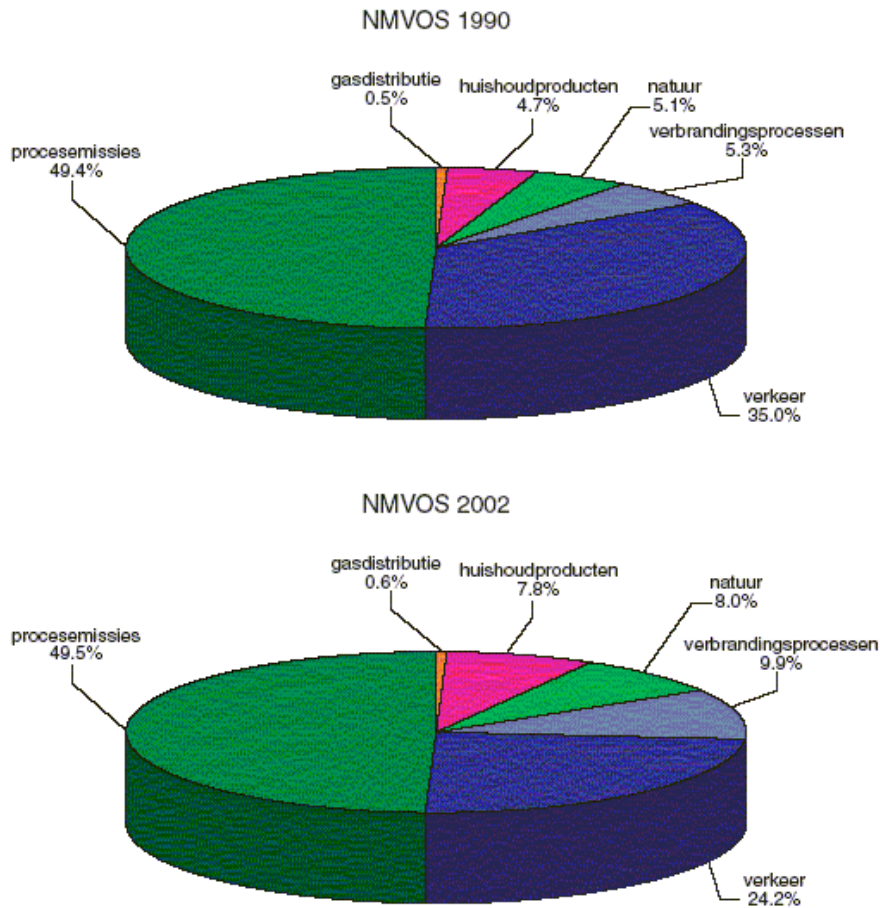
Situering en theoretische achtergrond

luchtzuivering zijn vooral de vluchtige verbindingen van belang. Deze groep verbindingen wordt algemeen aangeduid als de Vluchtige Organische Stoffen (VOS). De meest algemene definitie voor een VOS is deze die ook gebruikt wordt in de zogenaamde “solventrichtlijn” van de Europese Gemeenschap uit 1999 [1]: *“een organische verbinding die bij 293.15 K een dampspanning van 0.01 kPa of meer of onder de specifieke gebruiksomstandigheden een vergelijkbare vluchtigheid heeft”*.

Wanneer VOS gebruikt worden in niet-afgesloten systemen, zullen ze gezien hun vluchtigheid migreren in de atmosfeer en, wetende dat ze doorgaans moeilijk af te breken zijn, is het duidelijk dat ze daarin gedurende lange tijd aanwezig zullen blijven. Het migreren van een organische micro-polluent in de omgevingslucht gebeurt vooral tijdens productieprocessen, verbrandingsprocessen en verdamping van solventen (onder meer van verven, ontvetters en ontvlekkers). De impact op het milieu van deze vermenging is afhankelijk van de concentratie waarin de polluent voorkomt, evenals van zijn reactiviteit met andere stoffen. Aangezien de chemische eigenschappen van VOS onderling zeer verschillend zijn, veroorzaken ze dan ook uiteenlopende milieuproblemen. Zo geven de verschillende VOS aanleiding tot onder andere een versterking van het broeikaseffect, de vorming van troposferische ozon, de aantasting van de stratosferische ozonlaag, acute of chronische toxiciteit en/of geurhinder.

Bij de regelgeving van de luchtkwaliteit beperkt men zich meestal tot die VOS die een rol spelen in fotochemische processen die aan de basis liggen van de vorming van schadelijke stoffen zoals onder meer ozon. De methaanconcentratie in lucht is honderden maal hoger dan die van andere VOS, maar de reactiviteit, uitgedrukt als ozonvormend vermogen, ligt 20 tot 100 maal lager. Methaan is ook niet toxisch. Hierdoor wordt er een onderscheid gemaakt tussen methaan- en niet-methaan-VOS (NMVOS). Methaan draagt niettemin in belangrijke mate bij tot het broeikaseffect.

Op wereldschaal zijn de NMVOS vooral van natuurlijke oorsprong; in Vlaanderen daarentegen was in 2002 92 % van de NMVOS-emissie van antropogene oorsprong [2]. Bij een studie van de emissiecijfers van de NMVOS in Vlaanderen voor de verschillende industriële sectoren voor de periode 1990-2002 [2] kan een dalende emissietrend in het algemeen toegeschreven worden aan steeds toenemende inspanningen door de industrie zoals verandering van procédé en/of grondstof. Een stijging van de emissiewaarden is toe te schrijven aan een toenemende productiecapaciteit of een toename van het aantal bedrijven binnen de sector. In 2002 bedraagt de NMVOS-emissie nog 162 kton. Dit is een daling van 37 % t.o.v. 1990. Figuur 1 vergelijkt het aandeel van de verschillende industriële sectoren in de NMVOS-emissie in 1990 met de situatie in 2002. Industriële processen en verkeer, respectievelijk 50 % en 24 % in 2002, dragen het meest bij



Figuur 1. Procentueel aandeel van de verschillende (industriële) sectoren in de NMVOS-emissie in Vlaanderen (1990,2002) [2]

tot emissie van NVMOS. Door de grote inspanningen van de automobiellindustrie is het aandeel van het verkeer op de totale uitstoot afgenomen met 11 % van 1990 tot 2002. Het aandeel van verbrandingsprocessen, gebruik van huishoudproducten en natuur

neemt toe. Het procentuele aandeel van procesemissies en gasdistributie vertoont geen merkbare wijziging in de loop der jaren.

Bij besluit van de Vlaamse Regering van 20 april 2001 [3] werd de VOS-richtlijn gebaseerd op de Europese solventrichtlijn [1] omgezet in VLAREM I. Dit reglement legt aan de belangrijke solventgebruikers emissiegrenswaarden op. De ontwikkeling van meer performante technieken is dus enerzijds gedreven vanuit de wens om de aangegane verdragsverplichtingen na te leven op een economisch zo voordelig mogelijke manier. Anderzijds vormt ze ook een belangrijke voorwaarde voor het verder verstrengen van de regelgeving en op die manier ook het verhogen van de milieubescherming.

1.2. Trichloorethyleen.

Bij de experimenten in dit proefschrift is trichloorethyleen ($\text{ClCH}=\text{CCl}_2$, of TCE) de meest gebruikte VOS. TCE geldt in zekere mate als modelcomponent voor plasmadecompositie. De resultaten zijn in kwalitatieve termen tot op zekere hoogte transponeerbaar naar andere stoffen. Een gedetailleerde analyse van de plasmachemie van de TCE-afbraak valt buiten het kader van dit proefschrift. TCE is ook gekend onder de namen trichlooretheen, ethyleentrichloride en acetyleentrichloride. Bij normomstandigheden is het een kleurloze vloeistof en heeft het

Situering en theoretische achtergrond

een karakteristieke geur. De molaire massa bedraagt 131.4. Het kook- en smeltpunt is 360 K respectievelijk 200 K.

TCE is een industrieel oplosmiddel dat onder andere erg populair is in de halfgeleiderindustrie. Het verwijdert uiterst effectief olie op silicium of andere materialen. Trichloorethyleen zit ook in verfverwijderaars en is een goede ontvlekker voor kledij en tapijt. Daarom werd het lange tijd gebruikt in de droogkuisindustrie. De laatste jaren wordt het steeds vaker vervangen door tetrachloorethyleen. Blootstelling aan TCE komt dus vooral voor op de werkvloer, maar daarnaast ook in huishoudelijke producten. Door het extensieve gebruik, is TCE een wijdverspreide pollutant in de atmosfeer geworden. Tabel 1 geeft een overzicht van de industriële emissie van TCE in Vlaanderen.

De invloed van blootstelling aan TCE op het milieu en meer specifiek de invloed op de gezondheid van mens en dier wordt nog volop onderzocht. Het International Agency for Research on Cancer (IARC) concludeerde dat er beperkt bewijs was dat TCE carcinogeen is bij mensen [5]. *Morgan et al.* onderzochten of er een verhoogd risico op kanker te vinden was bij een groep werklui van een vliegtuigfabriek in Arizona (USA) die blootgesteld werden aan TCE [6]. Hun resultaten toonden geen verband tussen blootstelling aan TCE en een verhoogd risico op longkanker, leverkanker of leukemie. Een vergelijkbare studie werd uitgevoerd door *Blair et al.* [7] en ook hun bevindingen suggereren geen oorzakelijk verband tussen de blootstelling aan TCE en een

Tabel 1: Industriële emissie van trichloorethyleen in Vlaanderen (1980 – 1985 – 1993 – 1994) [4]

	1980	1985	1993 *	1994 **
	emissie	emissie	emissie	emissie
	[ton]	[ton]	[ton]	[ton]
elektriciteitscentrales				
raffinaderijen en aanverwanten				
ijzer-, staal-, non-ferro-industrie	102	38	92	99
bouwmaterialen, steen, cement, betonwaren, aardewerk, glas e.d.				
chemische industrie, kunstmatige en synthetische continugaren- en vezelfabrieken				
mechanische industrie, machinebouw, elektrotechnische industrie, automobiel- en overige transportmiddelenfabrieken, fijn mechanische en optische industrie	567	536	163	82
voedings- en genotmiddelenindustrie				
textiel-, leder-, schoen- en kledingnijverheid	<1	<1	23	
hout-, papier- en papierwarenindustrie, grafische nijverheid, uitgeverijen, rubber- en plasticverwerkende industrie			20	19
vuilverwerkinginstallaties en overige industrie				

* stand van zaken : 29 juni 1995

** stand van zaken 29 juli 1996

verhoogd kankerrisico. *Hansen et al.* onderzochten de sterftecijfers ten gevolge van kanker bij een groep Deense werklieden die tijdens hun actieve loopbaan in aanraking kwamen met TCE [8]. Ze besloten dat er geen algemene toename terug te vinden is van een verhoogd risico op kanker bij deze groep. *Henschler et al.* rapporteerden een verhoging van het aantal nierceltumoren bij werklui blootgesteld aan TCE [9]. Naast deze retrospectieve studies [6,7,8,9] zijn er in de literatuur ook enkele zogenaamde case-control studies terug te vinden [10,11]. *Pesch et al.* onderzochten een groep Duitse patiënten met renale celtumoren [10]. In de discussie stelden de auteurs dat er in hun resultaten geen overtuigend bewijs te vinden is dat gechlloreerde solventen aanleiding geven tot een verhoogd risico op nierceltumoren, maar dat gezien de verschillende meldingen in de literatuur de carcinogeniteit van gechlloreerde solventen verder moet onderzocht worden. Ondanks deze onderzoeksresultaten concludeerden *Pesch et al.* paradoxaal genoeg dat zowel mannen als vrouwen die tijdens hun beroepsbezigheden blootgesteld werden aan gechlloreerde solventen een verhoogd risico lopen op renale celtumoren. Recent bestudeerden *Brüning et al.* voor een patiëntengroep het verband tussen blootstelling aan TCE en het risico op nierceltumoren [11]. De bestudeerde groep mensen was afkomstig uit een Duitse regio met hoge TCE-concentraties ten gevolge van de industrie. De kans dat mensen tijdens hun beroepsbezigheden in aanraking kwamen met TCE was dan ook hoger dan normaal. De resultaten deden de onderzoekers besluiten dat een verhoogde blootstelling aan TCE

mogelijks moet geassocieerd worden met een verhoogde kans op renale tumoren. Ten slotte geven twee overzichtsartikels een goed algemeen beeld van het onderzoek naar de invloed van TCE op de gezondheid [12,13]. *Wartenberg et al.* stellen dat blootstelling aan organische solventen kanker veroorzaakt bij mensen en dat TCE waarschijnlijk één van de actieve kankerverwekkers is [12]. Meestal is er echter geen geïsoleerde blootstelling aan TCE, maar wordt men blootgesteld aan een mix van solventen. Volgens de auteurs is dit het grootste probleem tijdens het onderzoek naar de gevolgen van TCE op de mens, zodat verder onderzoek nodig is naar de specifieke gevolgen van één solvent. *Williams-Johnson et al.* concluderen dat er nog geen rechtstreeks verband aangetoond is tussen TCE en kanker en/of tussen TCE en geboortefwijkingen [13]. Ze stellen wel dat de onderzoeksdata volop suggereren dat dit toch het geval kan zijn.

2. Plasmatechnologie

2.1. Algemeen

Een plasma wordt gedefinieerd als [14]: *een quasi-neutraal ensemble van positief en negatief geladen deeltjes en neutrale deeltjes dat een collectief gedrag vertoont, doordat lokale ladingsscheiding en elektrische stromen additionele elektrische en magnetische velden opwekken die, gesuperponeerd op extern aangelegde velden, de bewegingsvergelijkingen van de individuele deeltjes bepalen. In principe is dit ensemble van deeltjes volledig*

Situering en theoretische achtergrond

gedetermineerd door de wetten van de klassieke mechanica, de lorentzkracht en de maxwellvergelijkingen. Sir William Crookes introduceerde plasma als de vierde aggregatietoestand in 1879 [15]. De naam plasma werd geïntroduceerd door Tonks en Langmuir in 1929 [16]. In het universum is plasma de toestand waarin 99 % van alle bekende materie zich bevindt. De aarde echter is in het heelal een “eiland” van materie in de andere drie aggregatietoestanden. Een voorbeeld van een plasma in de natuur is de bliksem. De meeste plasma's op onze aardbol zijn door mensen gecontroleerde plasma's. De interactie tussen elektrisch geleidende materie enerzijds en elektromagnetische velden anderzijds omvat een uitgebreid onderzoeksgebied met vele toepassingen in de stellaire en kosmische fysica, het ruimteonderzoek, de geofysica, de kernfusie, de plasmachemie en bij het technisch gebruik van gasontladingen. Plasmatechnologie is het gebied van de plasmafysica die dit technisch aanwenden van gasontladingen onderzoekt en optimaliseert.

Het plasmatechnologisch onderzoek is sterk vertakt in verschillende onderzoeksdomeinen:

Oppervlaktebehandeling [17-24]:

Onder andere in de micro-elektronica worden plasma's gebruikt voor depositie van dunne filmen en etsen. Ze kunnen ook gebruikt worden voor activering van oppervlakken en polymeren. De fysische en/of chemische eigenschappen van materialen zoals textiel kunnen

desgewenst gemanipuleerd worden zodat het textiel bijvoorbeeld meer waterafstotend wordt.

Lampen [20,25-26]:

Dit is de oudste onderzoeksbranche van de plasmatechnologie. Verschillende types lampen zijn gebaseerd op gasontladingsplasma's, bijvoorbeeld: fluorescentielampen bij lage druk met of zonder elektrodes, "High Intensity Discharge" (HID)-lampen zoals hoge druk kwiklampen, hoge druk metaalhalidelampen...

Plasmaschermen [20,27-30]:

Aangezien "Thin Film Transistor" (TFT)-, "Liquid Chrystal Display" (LCD)- en "Cathode-Ray Tube" (CRT)-schermen praktisch beperkt zijn qua afmetingen, zoekt men naar oplossingen die het mogelijk maken om dunne en grote beeldschermen te maken. Een mogelijke oplossing zijn plasmaschermen. De laatste jaren zijn deze schermen commercieel beschikbaar geworden en beginnen ze in de huiskamers te verschijnen.

Gaslasers [31-33]:

Een gasontlading is het actief medium bij een gaslaser dat zorgt voor het bij lasers noodzakelijke mechanisme van populatie-inversie. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen atomaire, ionen- en molecuullasers. Dit onderscheid wordt bepaald door de manier waarop de lasertransitie gebeurt, namelijk tussen energietoestanden van atomen, ionen of moleculen.

Milieutoepassingen:

Hier moet een onderscheid gemaakt worden tussen drie verschillende toepassingsgebieden: afvalbehandeling, luchtzuivering en waterzuivering.

Huishoudelijk afval wordt met behulp van plasma's verwerkt, bijvoorbeeld door het te verglazen [53,75].

Naast de afbraak van VOS in lucht [20,34,43-52] wordt intensief onderzoek gevoerd naar de remediëring van uitlaatgassen van motoren. Het doel is de reductie van de NO_x- en SO_x-uitstoot [20,34,35-42].

Door de voortdurende nood aan effectieve, goedkope en milieuvriendelijke technieken voor de desinfectie en afbraak van organische polluenten in de vloeistoffase probeert men met behulp van onderwaterplasma's sterk oxiderende agentia te produceren in het water zelf, eerder dan chemisch actieve deeltjes eerst te produceren buiten de vloeistof om ze daarna in te brengen [54-55].

Biomedische toepassingen [56-57,74]:

De koelings- en verwarmingsindustrie zijn samen met de medische en de voedingssector voortdurend op zoek naar nieuwe technologieën voor de pasteurisatie, desinfectering en sterilisatie van materiaal. Plasma's bij atmosferedruk kunnen bacteriën doden zonder dat het specimen zelf ernstige schade, zoals bijvoorbeeld oververhitting, oploopt.

Daarnaast kennen plasma's ook nog toepassingen op het gebied van onder andere deeltjesproductie, bijvoorbeeld ozon [58-61], elektrische precipitatie [62], aerosolproductie [34,63] en in de nanotechnologie [64].

Er wordt een onderscheid gemaakt tussen thermische plasma's en niet-thermische plasma's. Een thermisch plasma is een plasma dat zich in een thermische evenwichtstoestand bevindt. De elektronentemperatuur is dus dezelfde als de gastemperatuur. Dit onderscheidt thermische plasma's van niet-thermische plasma's. De gastemperatuur kan variëren van enkele Kelvin (bv. interstellair plasma's) tot 10^8 K (bv. thermonucleaire fusie). Thermische plasma's vallen echter buiten het doel van dit proefschrift en worden daarom niet verder in detail behandeld. Niet-thermische plasma's worden ook niet-evenwichtsplasma's, lage-temperatuurplasma's of "koude" plasma's genoemd en worden in deel 2.2 uitvoerig behandeld.

2.2. Niet-thermische plasma's

A. Definitie

Werner von Siemens ontwierp in 1857 de eerste ozongenerator op basis van een elektrische gasontlading die zuurstof op atmosferedruk omzette in ozon [65]. Deze ontdekking was de eerste belangrijke stap in het onderzoek naar niet-thermische plasma's. Een gasontlading is een elektrische doorslag van een neutraal gas door de aanwezigheid van een uitwendig elektrisch

veld. Het is de meest gebruikte methode om een niet-thermisch plasma te genereren. In de loop van de negentiende eeuw werd elektriciteit meer en meer beschikbaar. Onderzoekers bestudeerden de fundamentele processen in gasontladingen en al vlug realiseerden ze zich dat het gedrag van een ontlading in een gas sterk afhankelijk is van verschillende parameters zoals de spanning over, de afstand tussen en het materiaal van de elektroden. Ook de samenstelling en de druk van het gas bleken sterk bepalend te zijn voor het gedrag.

Een plasma is een verzameling van positief en negatief geladen deeltjes in een quasi-neutraal gas die een collectief gedrag vertonen. De geladen deeltjes zijn elektronen en ionen. Deze ionen zijn atomaire of moleculaire deeltjes met een lading. Beschouw nu een plasma waarbij de concentratie van geladen deeltjes aanzienlijk kleiner is dan de concentratie aan neutrale deeltjes. Het plasma is dus slechts in geringe mate geïoniseerd. De concentratie van positieve en negatieve ladingsdragers is ongeveer gelijk, vandaar de quasi-neutraliteit. Daartegenover zijn er wel lokale ophopingen van negatieve en positieve elektrische ladingen door de beweging van de deeltjes. Deze lokale ophopingen zitten ingesloten in kleine volumes bepaald door de Debye-lengte λ_D . λ_D is de karakteristieke dimensie van een gebied in een plasma waar de neutraliteit niet geldt.

Als we een plasma voorzien van energie door er een potentiaalverschil over aan te leggen, dan worden de geladen deeltjes onmiddellijk beïnvloed door het elektrische veld, dit in

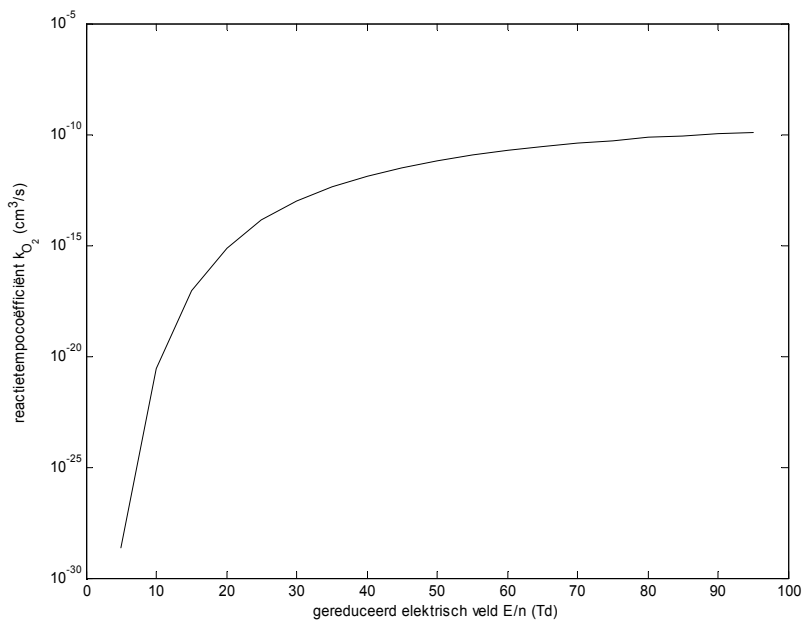
tegenstelling tot de overgrote meerderheid van de gasdeeltjes – de neutralen. Het elektrische veld zorgt voor een extra hoeveelheid energie voor de elektronen en ionen. Tussen de botsingen door worden de elektronen door hun geringe massa onmiddellijk versneld tot grotere snelheden dan de zwaardere ionen. Wanneer deze deeltjes botsen, verliezen ze energie die overgedragen wordt op de botsingspartner. Is de druk klein of het veld groot genoeg, dan krijgen vooral de elektronen – en in veel geringere mate ook de ionen – een gemiddelde kinetische energie die groter is dan de thermische bewegingssnelheid. In dit geval spreken we van een niet-thermisch plasma of een niet-evenwichtsplasma.

Het selectief toevoeren van energie aan de elektronen is het essentiële voordeel van alle technieken gebaseerd op niet-thermische plasma's. De elektronen kunnen temperaturen bereiken van $10^4 - 10^5$ K, terwijl de rest van het gas op kamertemperatuur kan blijven. In het geval van luchtzuivering gaat er dus geen of weinig energie verloren in het opwarmen van de behandelde luchtstroom of in warmteverliezen. Hierdoor blijft de energiekost zelfs voor lage pollutieconcentraties beperkt.

Een zeer belangrijke parameter voor alle niet-evenwichtsplasma's is de gereduceerde veldsterkte E/n , meestal uitgedrukt in Townsend (Td). 1 Td is gelijk aan 10^{-21} Vm². De gereduceerde veldsterkte is de verhouding van het elektrische veld E tot de gasdichtheid n en bepaalt de elektronenenergie in het plasma en derhalve ook de reactietempocoëfficiënten van de elektron-molecuul-reacties. Figuur 2 toont de verandering van de

Situering en theoretische achtergrond

reactietempocoëfficiënt k_{O_2} als functie van het gereduceerde elektrische veld voor de dissociatie van zuurstof door botsing met elektronen: $O_2 + e \rightarrow O + O + e$. In de in dit werk bestudeerde plasma's varieert E/n tussen 30 en 70 Td.



Figuur 2. Reactietempocoëfficiënt k_{O_2} als functie van het gereduceerde elektrisch veld [88]

B. Enkele typische niet-thermische plasma's

Koude plasma's worden onderverdeeld in verschillende categorieën al naargelang hun ontstaansmechanisme, drukgebied of elektrodegeometrie. De belangrijkste kenmerken van de volgende vijf niet-evenwichtsontladingen worden kort besproken:

1. de lage-druk-glimontlading
2. de corona-ontlading
3. de diëlektrische-barrière-ontlading of “silent discharge”
4. de radio-frequente ontleding
5. de microgolfontlading

Hoewel lange tijd gesteld werd dat een glimontlading enkel te realiseren is bij lage druk, slaagden in het laatste decennium enkele onderzoeksgroepen er in om een glimontlading te stabiliseren bij atmosferedruk [66-73]. Hier behandelen we eerst de glimontlading bij lage druk. In punt D bespreken we in detail de DC (=Direct Current) glimontlading in lucht, gestabiliseerd bij atmosferedruk, voorgesteld door *Akishev et al.* [70-73] omdat in dit proefschrift hoofdzakelijk gebruik gemaakt wordt van dit type ontleding.

1. De lage-druk-glimontlading

De lage-druk-glimontlading ontstaat gewoonlijk tussen vlakke elektrodes in een ontladingsbuis bij drukken tussen 1 en 10^4 Pa. Wanneer een potentiaalverschil tussen de elektrodes aangelegd wordt, ontstaat er in de ruimte tussen de elektroden een homogene lichtgevende glim, karakteristiek voor het gebruikte gas. In het kathodegebied is er een sterke potentiaalval. De potentiaal is doorheen het plasma vrijwel constant en verandert weer bij de anode. (zie figuur 3). Het elektrische veld is het sterkst in de buurt van de elektrodes. Elektronen gevormd aan de kathode worden versneld, botsen

en dragen energie over. De elektronen hebben genoeg energie om tijdens hun botsingen atomen en moleculen te exciteren



Figuur 3. Ruimtelijke evolutie van de potentiaal in een glimontlading (k = kathode, a = anode).

zodat een zichtbare glim ontstaat. Om dit proces autonoom te laten voortgaan moet het voortdurende verlies aan elektronen opgevangen worden door eenzelfde productie van elektronen door ionisatie. Eenvoudig kan gesteld worden dat de elektronen energie absorberen uit het elektrische veld en op hun tocht atomen of moleculen ioniseren. De gevormde ionen worden op hun beurt door het elektrische veld versneld en botsen op de kathode met voldoende energie om nieuwe elektronen uit de kathode los te slaan. Op die manier wordt de ontlading zelfonderhoudend.

Lage-druk-glimontladingen kennen vooral hun toepassing in de lichtindustrie. De best gekende voorbeelden zijn de tl-buis en lichtreclame. Daarnaast is het zeer geschikt om plasmachemische processen te bestuderen en voor sputtertechnieken. De noodzakelijke manipulatie bij lage druk maakt dit type ontlading minder geschikt voor toepassingen

voor luchtzuivering, mede door de aanzienlijke kostprijs van de vacuümapparatuur.

2. De corona-ontlading

Een corona-ontlading komt typisch voor in lucht bij atmosferedruk tussen twee metalen elektrodes wanneer het veld sterke inhomogeniteiten vertoont. Daarvoor moet ten minste één of beide elektrodes een zodanige geometrische vorm hebben dat het veld lokaal verhoogd wordt. Dit is het geval bij een puntvormige elektrode of een dunne draad tegenover een vlakke plaat, een dunne draad in een cilinder,... De karakteristieke grootte van de kromtestraal van de elektrodes r moet aanzienlijk kleiner zijn dan de interelektrode-afstand d . Voor evenwijdige draden met straal r treedt bijvoorbeeld in lucht enkel een corona-ontlading op als $d/r > 5.85$ [77]. Is hieraan niet voldaan, dan veroorzaakt een toename van de spanning een vonk in plaats van een corona.

Wanneer voor de gegeven condities de aangelegde spanning wordt opgedreven, begint vanaf de startspanning V_0 een stroom te lopen. Verder opdrijven van de spanning doet de stroom nog stijgen totdat de vonkspanning bereikt wordt en de corona-ontlading overgaat in een vonkontlading. *Akishev et al.* [70-73] toonden echter aan dat er tussen het corona- en het vonkregime in speciale omstandigheden nog een ander regime mogelijk is. Hierop wordt in punt D dieper ingegaan. In 1914

stelde Townsend [77] een benaderende formule op die de relatie aangeeft tussen de ontladingsstroom I en de interelektrodespanning V voor een coaxiale cilindergeometrie. Later is gebleken dat de formule geldig is in een ruim empirisch gebied. Ze wordt gegeven door:

$$I = C \cdot V(V - V_0)$$

met C een constante afhankelijk van de elektrodegeometrie.

De corona-ontlading wordt gekarakteriseerd door een zwak glimgebied rond de scherpe elektrode. Het fysische mechanisme verantwoordelijk voor de vermenigvuldiging van de elektronen wordt bepaald door de polariteit van de scherpe elektrode. We maken een onderscheid tussen de negatieve en de positieve corona:

- negatieve corona:

Wanneer de draad of pin de kathode is, spreken we over een negatieve corona. De elektronenmultiplicatie vindt in eerste instantie plaats via een townsendlawine. Dit is een conceptuele beschrijving van het elektronenmultiplicatieproces. Het proces wordt geïnitieerd door een vrij elektron in een sterk elektrisch veld. Het elektron verwerft tussen de botsingen door voldoende energie om bij botsing met een molecule deze molecule te ioniseren. Hierdoor ontstaan twee vrije elektronen die in staat zijn nieuwe ionisaties te veroorzaken. Emissie vanuit de elektrode treedt op als secundair proces en eventueel foto-ionisatie in het volume van het gas. Het zwakke glimgebied

bestaat uit één of meer kleine lichtspots op het kathodeoppervlak.

- positieve corona:

Wanneer de draad of pin de anode is, spreken we over een positieve corona. De kathode is nu veraf en neemt niet deel aan de elektronenmultiplicatie doordat het elektrisch veld daar lokaal zwak is. De elektronenproductie gebeurt nu uitsluitend door secundaire fotoprocessen. De ontlading bij een positieve corona is samengesteld uit streamers. Dit zijn fijne snellopende plasmakanalen die zich doorheen de interelektroderuimte voortplanten met een snelheid van 10^5 tot 10^7 m/s. Een eensluitende streamertheorie is na vele decennia van onderzoek en wetenschappelijk onderzoek nog steeds niet voorhanden.

Het actief volume van een corona-ontlading is dus klein. Dit maakt haar ongeschikt voor de productie van grote hoeveelheden chemische deeltjes. Industriële toepassingen zijn dan ook vooral te vinden in procédés die slechts kleine concentraties aan chemisch actieve deeltjes vereisen. Het typische voorbeeld is de productie van geladen deeltjes in een fotokopiemachine. Daarnaast worden corona-ontladingen veelvuldig gebruikt in elektrostatische precipitatie.

3. De diëlektrische-barrière-ontlading of “silent discharge”

Karakteristiek voor een diëlektrische-barrière-ontlading of zogenaamde “silent discharge is dat ten minste één van de

elektrodes van een dergelijke reactor bedekt is met een diëlektrisch materiaal. Veel gebruikt daarvoor zijn glas, kwarts, keramiek of email. Ook plasticfilm, siliconenrubber of teflon kunnen gebruikt worden. Dit diëlektricum is de sleutel voor de goede werking van een “silent discharge”. Wanneer ergens in de ontladingsruimte ionisatie optreedt, dan wordt de lading geaccumuleerd op het diëlektricum. Deze ladingsophoping veroorzaakt een vermindering van het elektrische veld en roept de stroom een halt toe na enkele nanoseconden. De duur van de stroompuls hangt af van de druk en de ionisatiekarakteristieken van het gas, evenals van de aard van het diëlektricum [78]. Door nu een sinusvormige spanning met voldoende grote amplitude aan te leggen, worden een groot aantal van dit soort micro-ontladingen geïnduceerd, willekeurig in de tijd en de ruimte verspreid.

De belangrijkste en in de literatuur meest beschreven applicatie van een diëlektrische-barrière-ontlading is de productie van ozon op industriële schaal.

4. De radio-frequente ontlading

Radio-frequente (RF) ontladingen worden veelvuldig gebruikt in laboratoria om plasma's te genereren die gebruikt worden voor spectroscopisch en plasmachemisch onderzoek. Het inductief gekoppelde plasma (ICP) is een ruim verspreide techniek voor spectroscopische analyse. De aangewende frequenties variëren tussen 2 en 60 MHz. Voor industriële

toepassingen, zoals bijvoorbeeld in RF-geëxciteerde CO₂-lasers wordt meestal een frequentie gebruikt van 13,56 MHz.

De elektroden kunnen buiten het ontladingsvolume worden gehouden en dit is het grote voordeel van een RF ontlading. Op die manier worden erosie van de elektroden, evenals contaminatie van het plasma met metaaldampen vermeden. RF ontladingen opereren zowel bij lage als bij atmosferedruk. Bij lage druk ontstaat een niet-thermisch plasma.

5. De microgolfontlading

Bij een microgolfontlading wordt de golflengte van het veld vergelijkbaar met de dimensies van het systeem. Dit zorgt voor extra complicaties om de energie te koppelen met het systeem. De microgolffrequenties gebruikt voor plasmatechnologische toepassingen zijn meestal lager dan 3 GHz. Een veel gebruikte frequentie is dezelfde die gebruikt wordt in microgolfovens, namelijk 2,45 GHz.

Bij die frequenties kunnen enkel de lichtste deeltjes in het plasma, de elektronen, de oscillaties van het veld volgen. Hierdoor zijn microgolfontladingen normaal gezien niet-thermisch en kunnen ze zowel bij zeer lage druk als bij atmosferedruk opereren [86].

C. Processen in plasma's

De elektronenenergie wordt bepaald door twee parameters, nl. het elektrische veld en de interactie met andere gasdeeltjes. Dit wordt beschreven door de boltzmannvergelijking:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + a \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_c$$

Deze vergelijking beschrijft de verandering van de elektronenenergiedistributiefunctie (EEDF) $f(x, v, t)$ in functie van de plaats (x), de snelheid (v) en de tijd (t) door de botsing met andere deeltjes. De versnelling a is evenredig met de kracht die werkt op het elektron, nl. $a = eE/m_e$ (met m_e de massa van het elektron met lading e). De botsingsterm

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_c$$

beschrijft de verandering van de EEDF tengevolge van botsingen van elektronen met de andere deeltjes. De gemiddelde energie van de elektronen is een erg belangrijke parameter en wordt bepaald door de snelheid van de elektronen. De meest waarschijnlijke verdeling van deze snelheden voor elektronen op temperatuur T_e is de maxwell-boltzmann-distributie, in drie dimensies gegeven door:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m_e (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k T_e} \right]$$

met n_e de elektronendichtheid, m_e de elektronmassa, k de boltzmannconstante, T_e de elektronentemperatuur, v_x , v_y en v_z de deeltjessnelheden in respectievelijk de x -, y - en z -richting. De elektronendichtheid n_e is bij definitie gelijk aan:

$$n_e = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

De gemiddelde kinetische energie ε_{gem} wordt dan gegeven door:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{gem} &= \frac{1}{n_e} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m_e (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{3}{2} k T_e \end{aligned}$$

Aangezien de elektronentemperatuur en de kinetische energie rechtstreeks evenredig zijn, kan de temperatuur onmiddellijk uitgedrukt worden in energie-eenheden. Voor de beschrijving van botsingsprocessen is enkel de kinetische energie van de elektronen van belang. Bij conventie wordt daarvoor niet de gemiddelde kinetische energie ε_{gem} gebruikt, maar wel de meest waarschijnlijke energie van de elektronen. Die is gelijk aan kT_e . Voor $kT_e = 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ wordt als temperatuur bekomen:

$$T_e = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 11600 \text{ K}$$

De conversiefactor die de elektronentemperatuur uitdrukt in energie-eenheden is dus:

$$11600 \text{ K} \approx 1 \text{ eV}$$

Situering en theoretische achtergrond

Om een molecule op te breken moet de energie, die door een elektron bij een inelastische botsing wordt overgedragen op de molecule, groter zijn dan de bindingsenergie.

In niet-evenwichtsplasma's worden de plasmachemische reacties geïnitieerd door snelle elektronen gecreëerd in de ontlading. Deze hoog-energetische elektronen botsen inelastisch met de gasmoleculen. De gasmoleculen worden geëxciteerd naar een hogere energietoestand. De excitatie kan vibrationeel, rotationeel of elektronisch zijn. De elektronen verliezen een deel van hun energie en worden vertraagd, om daarna opnieuw versneld te worden door het elektrisch veld. De geëxciteerde molecule kan nu dissociëren of andere reacties op gang zetten. Tabel 2 geeft een overzicht van de meest voorkomende processen in een plasma. De symbolen A, B, C, D, A₂, B₂, AB staan voor atomen of moleculen; B^{*} is een radicaal, e is een elektron; M is een botsingspartner. Ionen worden aangeduid met een + of – en geëxciteerde deeltjes met een *.

Naast elektronen, ionen, atomen en moleculen komen er in een ontlading ook fotonen voor, die uitgezonden worden wanneer geëxciteerde toestanden terugvallen naar een lager gelegen energieniveau. Op die manier kan foto-ionisatie ontstaan.

Tabel 2: De belangrijkste plasmachemische reacties.

elektron – molecuulreacties		
<i>excitatie</i>	$e + A$	$\rightarrow A^* + e$
<i>dissociatie</i>	$e + AB$	$\rightarrow A + B + e$
<i>aanklamping</i>	$e + A$	$\rightarrow A^-$
<i>dissociatieve aanklamping</i>	$e + AB$	$\rightarrow A^- + B$
<i>ionisatie</i>	$e + A$	$\rightarrow A^+ + 2e$
<i>dissociatieve ionisatie</i>	$e + AB$	$\rightarrow A^+ + B + 2e$
elektron – ionreacties		
<i>recombinatie</i>	$e + A^+$	$\rightarrow A$
<i>afhaking</i>	$e + A^-$	$\rightarrow A + 2e$
ion – molecuulreacties		
<i>ladingsoverdracht</i>	$A^\pm + B$	$\rightarrow B^\pm + A$
<i>ionenrecombinatie</i>	$A^- + B^+$	$\rightarrow AB$
molecuul – molecuulreacties		
<i>Penning dissociatie</i>	$M^* + A_2$	$\rightarrow 2A + M$
<i>Penning ionisatie</i>	$M^* + A_2$	$\rightarrow A_2^+ + M + e$
<i>neutrale recombinatie</i>	$A + B + M$	$\rightarrow AB + M$
<i>molecuulsynthese</i>	$A + B$	$\rightarrow AB$
<i>molecuuldissociatie</i>	$A^* + B_2$	$\rightarrow AB + B$
radicaalreacties		
	$A + B^* \rightarrow \dots$	$\rightarrow C + D$

D. Atmosferische DC glimontlading in lucht

Recent poogden verschillende onderzoeksgroepen niet-thermische plasma's bij atmosferedruk te genereren met een groot actief volume [67]. De glimontlading werd jarenlang gezien als een fenomeen dat zich enkel bij lage druk manifesteert. Enkele onderzoekslaboratoria slaagden er echter in om bij atmosferedruk ontladingen te creëren met gelijke kenmerken [66-73].

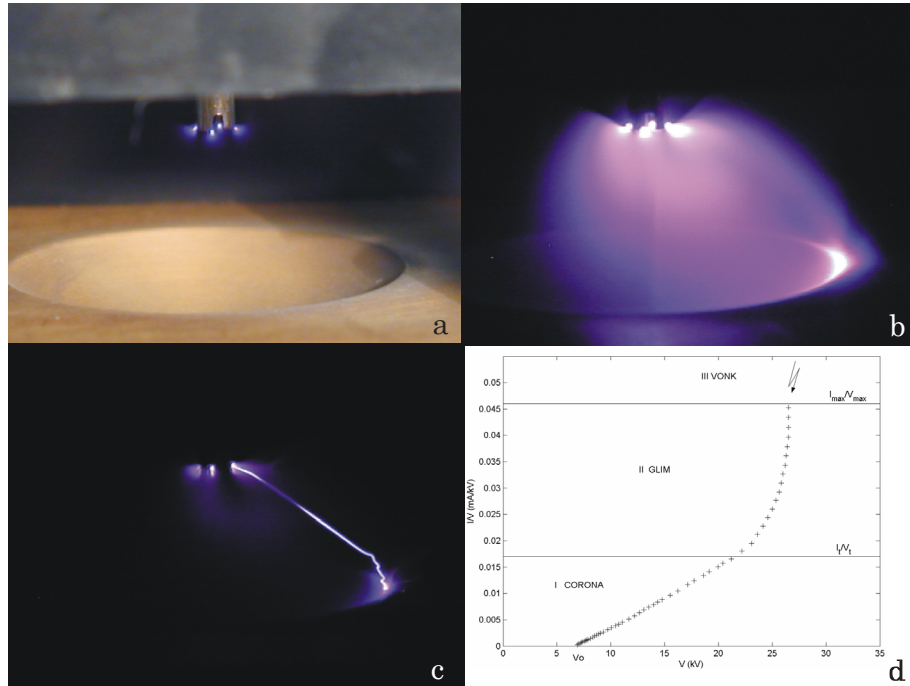
In dit proefschrift wordt extensief gebruik gemaakt van de resultaten van *Akishev et al.* [70-73]. Zij slaagden erin om bij een pin-plaat geometrie een DC glimontlading in lucht te genereren bij atmosferedruk. Bij het verhogen van de spanning bij een negatieve corona-ontlading ontstaan op de anode lokale ophopingen van ladingsdragers van waaruit de corona vlug overgaat in een vonkontlading. Door gebruik te maken van een aangepaste elektrodegeometrie en het aanleggen van een gasstroom wordt de ontlading echter gestabiliseerd. Tussen het corona- en vonkregime ontstaat een nieuw regime: het glimregime (zie Figuur 4a,4b,4c).

Zoals reeds hiervoor gesteld, geldt in het coronaregime dat de ontladingsstroom I en de interelektrodespanning V met elkaar verbonden zijn volgens de formule van Townsend [77]:

$$I = C \cdot V(V - V_0) \quad (1)$$

met C een constante afhankelijk van de geometrie. Voor een negatieve corona in een pin-plaat-opstelling wordt dit [80]:

$$I = \frac{K}{d^2} \cdot V(V - V_0)$$



Figuur 4. De DC glimontlading bij atmosferedruk in een pin-plaatgeometrie: (a) het coronaregime (b) het glimregime (c) het vonkregime (d) de gereduceerde stroom-spanningscurve; $d = 14$ mm, $v = 45$ m/s (Goossens *et al.* [79], reproductie met instemming van de auteurs).

met $K = 52 \mu\text{A mm}^2 \text{kV}^{-2}$, voor interelektrode-afstanden d tussen 4 en 16 mm en voor kromtestralen van de kathode tussen 0.003 tot 0.045 mm. Dit betekent dat in het coronaregime de gereduceerde stroom, gedefinieerd als I/V , lineair toeneemt met stijgende spanning V . Een dergelijk verband blijkt duidelijk uit figuur 4d.

De verdeling van de stroomdichtheid op een vlakke anode in een negatieve corona wordt beschreven door de zogenaamde Warburgverdeling [81]:

$$J(\theta) \approx J(0) \cos^m \theta \quad \text{voor } \theta \leq \frac{\pi}{3}$$

$$J(\theta) \approx 0 \quad \text{voor } \theta > \frac{\pi}{3}$$

met θ de hoek onder dewelke de punten van het anodeoppervlak gezien worden. $J(0)$ is de stroomdichtheid net onder de pin. De exponent m kan variëren tussen 4.5 en 5.5, afhankelijk van het experiment. De ontladingsstroom wordt dan bepaald door:

$$I = \int J(\theta) d\theta$$

In het driftgebied van een negatieve corona in lucht staan hoofdzakelijk de negatieve ionen in voor de geleiding van de elektrische stroom. Uitgaande van de veronderstelling dat de negatieve ionen de enige ladingsdragers zijn in het driftgebied, toonde *Sigmond* aan dat voor een kritische waarde van het elektrische veld E_{kr} de ladingsdichtheid ρ satureert [82]:

$$\rho_s \approx \frac{\varepsilon_0 E_{kr}}{d}$$

met ρ_s de saturatieladingsdichtheid en ε_0 de permittiviteit van het vacuüm. Dit impliceert een maximale stroomdichtheid J_s , gegeven door:

$$J_s = \rho_s \mu_n E = \frac{\varepsilon_0 \mu_n E^2}{d}$$

met μ_n de mobiliteit van de negatieve ionen. Gebruik makend van de stroomdichtheidsverdeling van Warburg berekenden *Akishev et al.* [72] dat de totale coronastroom benaderend beschreven wordt door:

$$I \approx S_{eff} J(0)$$

met S_{eff} de effectieve doorsnede van het stroomkanaal op de anode. Bijgevolg wordt de maximale stroomsterkte I_t voor de transitie van corona naar vonk gegeven door:

$$I_t = \varepsilon_0 \mu_n E^2 \frac{S_{eff}}{d} \quad (2)$$

Is de stroom hoger dan I_t , dan kan de stroom niet meer uitsluitend door de negatieve ionen gedragen worden. Bij deze stroom eindigt dus het coronaregime. Algemeen wordt aangenomen dat bij stromen groter dan I_t er altijd vonken optreden door de saturatie van de negatieve ionendichtheden. Een dergelijke vonk ontstaat doordat er zich lokaal op de anode een ionisatie-instabiliteit ontwikkelt. *Akishev et al.* toonden echter aan dat door de ladingsdichtheid op de anode te verminderen via verschillende stabilisatietechnieken de saturatieladingsdichtheid niet bereikt wordt [72] en bijgevolg kan de stroom groter worden dan I_t zonder dat er vonkvorming optreedt. De stabiliteit wordt op drie manieren opgedreven [87]:

1. aanpassing van de anode

De traditionele plaat wordt vervangen door een bolkapanode zodat de effectieve oppervlakte S_{eff} op de anode vergroot wordt. Uit (2) volgt dan dat de maximale stroom I_t toeneemt.

De stroomdichtheid wordt ook door dit type elektrode meer uniform verdeeld over de anode zodat de lokale ophoping van lading, de oorsprong van vonkvorming, uitgesteld wordt.

2. aanpassing van de kathode

De kathode is meestal een scherpe pin. Door gebruik te maken van een holle kroonpin gaat de ontlading branden op verschillende punten zodat de stroom opnieuw beter uitgespreid wordt.

3. aanleggen van een gasstroom

De instabiliteiten die aanleiding geven tot vonkvorming worden als het ware uit de ontlading geblazen. De verblijftijd in de ontlading moet met andere woorden kleiner zijn dan de groeitijd waarop een stabiliteit uitgroeit tot een vonk. Daarnaast zorgt de gasstroom voor turbulentie hetgeen de instabiliteit uiteendrijft.

Deze stabilisatietechnieken doen een tussengebied ontstaan waar de formule van Townsend (1) niet meer opgaat. De relatie tussen de gereduceerde stroom en de spanning is niet meer lineair, maar vertoont een exponentieel gedrag. Uiteindelijk gaat de ontlading over in de vonkontlading (zie Figuur 4c). Visueel manifesteert de overgang naar het glimgebied zich in de volledige opvulling van de interelektroderuimte met plasma (zie Figuur 4b).

Bij de positieve kolom van een lage-druk-glimontlading is de productie en verwijdering van elektronen in evenwicht. *Callebaut et al.* [73] toonden aan dat hetzelfde geldt in de interelektroderuimte bij een pin-plaat-glimontlading gestabiliseerd bij hoge druk.

2.3.Het bijproduct ozon

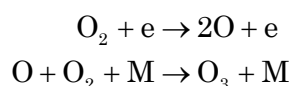
Christian Friedrich Schönbein identificeerde in 1840 de typische geur die vrijkomt bij de elektrolyse van verzuurd water als een nieuw chemisch element [83]. Hij noemde het ozon (O_3). *Werner von Siemens* ontwikkelde in 1857 de eerste ozongenerator gebaseerd op een elektrische ontlading [65]. Het is een kleurloos gas. Tabel 3 vat de belangrijkste kenmerken samen. Ozon is een sterk germicide en na fluor het sterkste oxidatiemiddel. Het wordt in Europa traditioneel toegepast voor de behandeling van drinkwater. Daarnaast wordt het ondermeer aangewend voor de behandeling van afvalwater en in bleekprocessen. Rond 1900 realiseerde men zich dat ozon door zijn kiemdodende natuur uiterst geschikt is om in zuiver drinkwater te voorzien in bijvoorbeeld regio's die geteisterd werden door epidemieën van

Tabel 3: Fysische eigenschappen van ozon [95].

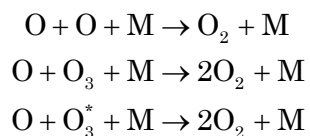
<i>moleculair gewicht</i>	48.0 a.u.
<i>smeltpunt</i>	80.5 K
<i>kookpunt</i>	161.3 K
<i>wateroplosbaarheid (293.2 K)</i>	0.003 g/l

cholera of tyfus. De eerste industriële ozongeneratoren werden gebouwd in Nice (1907) en in Sint-Petersburg (1910). Hedendaagse ozongeneratoren zijn in staat om typisch 10-100 kg ozon per uur te produceren [60,84].

Bij gasontladingen die O_2 bevatten, wordt onvermijdelijk een deel van die O_2 omgezet in O_3 . De ozonvorming wordt in gang gezet door de dissociatie van O_2 door impact van elektronen. De geproduceerde atomaire zuurstof ondergaat een drielichamen-recombinatie met O_2 , zodat O_3 geproduceerd wordt:



met M een botsingspartner. Daarnaast treden er ook competitie-reacties op die atomaire zuurstof verbruiken:



Bij ontladingen in lucht compliceert de aanwezigheid van stikstofatomen en -ionen het reactiemechanisme door de vorming van verscheidene stikstofdioxiden.

Ozonvorming is dus inherent aan ontladingen die zuurstof bevatten en wordt daarom hier als bijproduct aangeduid. Of de ozonproductie moet gemaximaliseerd of onderdrukt worden, is afhankelijk van de beoogde toepassing.

2.4.Plasmakatalyse

Plasmakatalyse is de combinatie van een plasma met een katalysator. Dit kan gebeuren door de katalysator voor of na, en zelfs in de plasmareactor, te plaatsen. Plasmakatalyse wordt beschouwd als een veelbelovend concept bij de afbraak van VOS om de energie-efficiëntie te verhogen en de vorming van schadelijke bijproducten te reduceren [85,89-90]. De techniek heeft de volgende troeven:

- een verhoging van de effectieve reactietijd door de adsorptie van de pollutanten en intermediären op het oppervlak van de katalysator
- preferentiële adsorptie van organische moleculen door de katalysator, eerder dan de moleculen van het draaggas
- reacties op het oppervlak van de katalysator, in plaats van ongewenste reacties in het gas zoals bijvoorbeeld NO_x -vorming

In het ideale geval treedt er een synergie op tussen de twee technieken zoals bijvoorbeeld gerapporteerd door *Francke et al.* [85]. TiO₂, Al₂O₃, MnO₂, V₂O₅ ... zijn enkele typische gebruikte katalysatoren. In dit werk wordt TiO₂ gebruikt. Het is een zogenaamde fotokatalysator. Dit betekent dat de katalysator geactiveerd wordt door licht, UV-licht in het geval van TiO₂.

3.Situering van dit werk

De meeste niet-thermische plasma's zijn in staat om pollutanten af te breken. De elektrische energie, nodig om één molecule af te breken, verschilt sterk van techniek tot techniek. Om toegepast te worden in een specifiek proces, moet plasmatechnologie niet alleen competitief zijn qua efficiëntie maar evenzeer qua kostprijs. Dit zijn de bepalende factoren bij de keuze van een gepaste technologie voor de afbraak van VOS. De kostprijs wordt ondermeer bepaald door de productiekost en de levensduur van het systeem samen met het energieverbruik. Het energieverbruik hangt af van het type ontlading, de begin- en eindconcentratie VOS en de toegelaten eindproducten. De uitdaging om deze plasmatechnieken industrieel te implementeren bestaat erin om voor een bepaald pollutieprobleem de juiste ontladingstechnologie aan te wenden.

Voor een diëlektrische barrière-ontlading [92-93] worden hoge eisen gesteld aan de uniformiteit van de afstand tussen de elektroden die hoogstens enkele millimeter bedraagt. Dit impliceert dat de behandeling van grote gasdebieten gelimiteerd is.

Algemeen wordt een gelijkstroomgeëxciteerde corona-ontlading door de geringe stroomdichtheid beschouwd als minder energie-efficiënt dan gepulste systemen. *Yan et al.* [91] concludeerden dat het opschalen van een positieve gelijkstroom corona praktisch onmogelijk is. Bij een gepulste corona-ontlading

[93-94] worden door de korte en snel stijgende spanningspulsen hoogenergetische elektronen gevormd zonder dat er vonkvorming optreedt. Geavanceerde hoogspanningstechnologie voor het genereren van die pulsen doet echter de kost van de technologie gevoelig stijgen.

Gelijkstroomgeëxciteerde ontladingen hebben een relatief lage installatiekost in vergelijking met bijvoorbeeld gepulste systemen. In dit werk wordt aangetoond dat gelijkstroomontladingen zowel qua energie- als afbraakefficiëntie eveneens competitief kunnen zijn met andere plasmatechnologieën. Er wordt tevens bewezen dat ze eenvoudig schaalbaar zijn en in staat zijn om relatief grote gasdebieten te behandelen. Het gebruik van een negatieve glimontlading zorgt voor een aanzienlijke verbetering van de opvulling van de interelektroderuimte en laat bovendien toe dat hogere stroomdichtheden gehaald worden. Dit resulteert in vergelijkbare energie-efficiënties met andere systemen. Daarnaast zorgt de combinatie van een gelijkstroomgeëxciteerd plasma met een katalysator voor een substantiële verhoging van de afbraakefficiëntie.

Referenties

- [1] *Richtlijn 1999/13/EG van de Raad van de Europese Unie van 11 maart 1999 inzake de beperking van de emissie van vluchtige organische stoffen ten gevolge van het gebruik van organische oplosmiddelen bij bepaalde werkzaamheden en in installaties*, Publicatieblad van de Europese gemeenschappen Nr. L 085 van 29/03/1999 blz. 0001 - 0022
- [2] Vlaamse Milieumaatschappij, 2003 *Lozingen in de lucht 1990 – 2002*, Aalst. 176 pp. + bijlagen
- [3] *Besluit van de Vlaamse regering tot wijziging van het besluit van de Vlaamse regering van 6 februari 1991 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de milieuvergunning en van het besluit van de Vlaamse regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne* Belgisch Staatsblad gepubliceerd 20/07/2001 en sindsdien van kracht
- [4] Bron: Vlaamse Milieumaatschappij (VMM) via <http://www.emis.vito.be>
- [5] IARC, 1995 *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 63. Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals*, Lyon
- [6] Morgan RW, Kelsh MA, Zhao K and Heringer S, 1998 *Mortality of aerospace workers exposed to trichloroethylene*, *Epidemiology* **9** pp 424-431
- [7] Blair A, Hartge P, Stewart PA, McAdams M and Lubin J, 1998 *Mortality and cancer incidence of aircraft maintenance workers exposed to trichloroethylene and other organic solvents and chemicals: an extended follow-up*, *Occup. Environ. Med.* **55** pp. 161-171
- [8] Hansen J, Raaschou-Nielsen O, Cristensen JM, Johansen I, McLaughlin JK, Lipworth L, Blot WJ and Olsen JH, 2001 *Cancer incidence among Danish workers exposed to trichloroethylene*, *J. Occup. Environ. Med.* **43** pp. 133-139

- [9] Henschler D, Vamvakas S, Lammert M, Dekant W, Kraus B, Thomas B and Ulm K, 1995 *Increased incidence of renal cell tumors in a cohort of cardboard workers exposed to trichloroethene*, Arch. Toxicol. **69** 5 pp. 291-299
- [10] Pesch B, Haerting J, Ranft U, Klimpel A, Oelschlagel B and Schill W, 2000 *Occupational risk factors for renal cell carcinoma: agent-specific results from a case-control study in Germany. MURC Study Group. Multicenter urothelial and renal cancer study*, Int. J. Epidemiol. **29** 6 pp. 1014-1024
- [11] Brüning T, Pesch B, Wiesenhütter B, Rabstein S, Lammert M, Baumüller A and Bolt HM, 2003 *Renal cell cancer risk and occupational exposure to trichloroethylene: results of a consecutive case-control study in Arnsberg, Germany*, Am. J. Ind. Med. **43** pp. 274-285
- [12] Wartenberg D, Reyner D and Scott CS, 2000 *Trichloroethylene and cancer: Epidemiologic evidence*, Environ. Health Perspect. **108** Suppl 2 pp. 161-176
- [13] Williams-Johnson M., Ashizawa A. and De Rosa C., 2001 *Trichloroethylene in the Environment: Public Health Concerns*, Human and Ecological Risk Assessment **7** 4 pp 737-753
- [14] Van Oost G, 2003-2004 *Plasmafysica 1*, cursus gedoceerd aan Universiteit Gent, Faculteit Toegepaste Wetenschappen, 138p.
- [15] Crookes W, 1879 *Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand*, Vortrag, gehalten auf der 49 Jahresversammlung der Britischen Association zur Förderung der Wissenschaften in Sheffield am 22 August 1879, Leipzig. Of ook: Crookes W, 1879-1880 *On a Fourth State of Matter*, Proceedings of the Royal Society of London, **30** pp. 469-472
- [16] Tonks L and Langmuir I, 1929 *Oscillations in Ionized Gases*, Phys. Rev. **33** p. 195

- [17] Roth J, 2001 *Industrial Plasma Processing. Volume 2. Applications to Nonthermal Plasma Processing*, Institute of Physics Publishing (IOP), Bristol and Philadelphia
- [18] Grill A, 1993 *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE Press, New York
- [19] Lieberman M and Lichtenberg A, 1994 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York
- [20] Hippler R, Pfau S, Schmidt M and Schoenbach KH, 2001 *Low Temperature Plasma Physics*, Wiley-VCH, Berlin
- [21] Boulos MI, Fauchais P and Pfender E, 1994 *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York
- [22] Sun C, Zhang D and Wadsworth L, 1999 *Corona treatment of polyolefin films ~ A review*, *Advances in Polymer Technology* **18** 2 pp. 171-180
- [23] Prat R, Koh YJ, Babukutty Y, Kogoma M, Okazaki S and Kodama M, 2000 *Polymer deposition using atmospheric plasma glow (AGP) discharge*, *Polymer* **41** pp. 7355-7360
- [24] Leys C, Temmerman E, and Verschuren J, 2003 *Non-thermal atmospheric pressure plasma sources for surface treatment applications*, *Proceedings of Plasma Physics and Short Time-Scale Physics Spring Meeting*, Aachen
- [25] Coaton JR and Marsden AM, 1997 *Lamps and Lighting*, Arnold, London
- [26] Mehnert R, Pincus A, Janorski I, Stowe R and Bereika A, 1999 *UV and EB Curing Technology and Equipment*, John Wiley/SITA, London
- [27] Tannas LE, 1985 *Flat Panel Displays and CRTs*, Van Nostrand Reinhold, New York
- [28] Sobel A, 1991 *Plasma Displays*, *IEEE Transactions on Plasma Science* **19** pp. 1032-1047

- [29] Hagelaar G, 2000 *Modelling of microdischarges for display technology*, Doctoraatsthesis, Technische Universiteit Eindhoven
- [30] Punset C, Boeuf JP and Pitchford LC, 1998 *Two-dimensional simulation of an alternating current matrix plasma display cell: cross-talk and other geometric effects*, J. Appl. Phys. **83** pp. 1884-1897
- [31] Wilson J and Hawkes JFB, 1987 *Lasers: Principles and Applications*, Prentice Hall, New York
- [32] Spiridonov M, Leys C, Toebaert D, Sazhin S, Desoppere E, Wild P and McKenna-Lawlor SMP, 1994 *Investigation of the active medium of a direct-current-excited fast-axial-flow CO₂ laser using a tunable diode laser*, J. Phys. D: Appl. Phys. **27** pp. 962-969
- [33] Bridges WB, 2000 *Ion lasers: the early years*, IEEE J. Selected topics Quantum Electron **6** pp. 885-898
- [34] Van Veldhuizen EM, 2000 *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., Huntington, New York
- [35] Pospisil M, Viden I, Simek M and Pekarek S, 2001 *Application of plasma techniques for exhaust aftertreatment*, Int. J. Vehicle Design **27** 1-4 pp. 306-314
- [36] Shimizu K and Oda T, 1999 *DeNO_x Process in Flue Gas Combined with Nonthermal Plasma and Catalyst*, IEEE Transactions on Industry Applications **35** 6 pp. 1311-1317
- [37] Hammer T, 2002 *Non-thermal plasma application to the abatement of noxious emissions in automotive exhaust gases*, Plasma Sources Sci. Technol. **11** pp. A196-A201
- [38] Khacef A, Cormier JM and Pouvesle JM, 2002 *NO_x remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35** pp. 1491-1498

- [39] Fujii T and Rea M, 2000 *Treatment of NO_x in exhaust gas by corona plasma over water surface*, Vacuum **59** pp. 228-235
- [40] Chae JO, 2003 *Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment*, Journal of Electrostatics **57** pp. 251-262
- [41] Dorai R and Kushner MJ, 2001 *Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO_x using dielectric barrier discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** pp. 574-583
- [42] Mizuno A, Shimizu K, Chakrabarti A, Dascalescu L and Furuta S, 1995 *NO_x Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma*, IEEE Transactions on Industry Applications **31** 5 pp. 957-963
- [43] Hackam R and Akiyama H, 2000 *Air Pollution Control by Electrical Discharges*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **7** 5 pp. 654-683
- [44] Hammer T, 1999 *Application of Plasma Technology in Environmental Techniques*, Contrib. Plasma Phys. **39** 5 pp. 441-462
- [45] Urashima K and Chang JS, 2000 *Removal of Volatile Organic Compounds from Air Streams and Industrial Flue Gases by Non-Thermal Plasma Technology*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **7** 5 pp. 602-614
- [46] Zhang R, Yamamoto T and Bundy DS, 1996 *Control of Ammonia and Odors in Animal Houses by a Ferroelectric Plasma Reactor*, IEEE Transactions on Industry Applications **32** 1 pp. 113-117
- [47] Okubo M, Tomoyuki T, Kametaka H and Yamamoto T, 2001 *Odor Control Using the AC Barrier-Type Plasma Reactor*, IEEE Transactions on Industry Applications **37** 5 pp. 1447-1455
- [48] Malik MA, 1999 *Applications of cold plasma techniques for toxic VOCs destruction*, The Nucleus **36** 1-2 pp. 69-80

- [49] McAdams R, 2001 *Prospects for non-thermal atmospheric plasmas for pollution abatement*, J. Phys. D: Appl. Phys **34** pp. 2810-2821
- [50] Oda T, 2003 *Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air*, Journal of Electrostatics **57** pp. 293-311
- [51] Rutberg Ph, 2002 *Some plasma environmental technologies developed in Russia*, Plasma Sources Sci. Technol. **11** pp. A159-A165
- [52] Chang JS, 2003 *Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems*, Journal of Electrostatics **57** pp.273-291
- [53] Van Oost G, Leys C, Joos M, Van Heesch B, Hrabovský M and Šunka P, 2002 *Plasma based total treatment of waste and low-grade fuels*, Czechoslovak Journal of Physics **52** [supplement D] pp. 784-793
- [54] Šunka P, Babický V, Člupek M, Lukes P, Šimek M, Schmidt J and Cernák M, 1999 *Generation of chemically active species by electrical discharges in water*, Plasma Sources Science and Technology **8** pp. 258-265
- [55] Malik MA, Ghaffar A and Malik SA, 2001 *Water purification by electrical discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. **10** pp. 82-91
- [56] Laroussi M, Alexeff I and Kang WL, 2000 *Biological Decontamination by Nonthermal Plasmas*, IEEE Transactions on Plasma Science **28** 1 pp. 184-188
- [57] Montie TC, Kelly-Wintenberg K and Roth JR, 2000 *An Overview of Research Using the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAugDP) for Sterilization of Surfaces and Materials*, IEEE Transactions on Plasma Science **28** 1 pp. 41-50
- [58] Kogoma M and Okazaki S, 1994 *Raising of ozone formation efficiency in a homogeneous glow discharge plasma at atmospheric pressure*, J. Phys. D: Appl. Phys **27** pp. 1985-1987

- [59] Hadj-Ziane S, Held B, Pignolet P, Peyrous R and Coste C, 1992 *Ozone generation in an oxygen-fed wire-to-cylinder ozonizer at atmospheric pressure*, J. Phys. D: Appl. Phys. **25** pp. 677-685
- [60] Kogelschatz U, 2003 *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*, Plasma Chemistry and Plasma Processing **23** 1 pp. 1-46
- [61] Šimek M and Člupek M, 2003 *Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic air*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35** pp.1171-1175
- [62] Mizuno A, 2000 *Electrostatic Precipitation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **7** 5 pp. 615-624
- [63] Borra JP, Goldman A, Goldman M and Boulaud D, 1998 *Electrical discharge regimes and aerosol production in point-to-plane DC high-pressure cold plasma's: Aerosol production by electrical discharges*, J. Aerosol Sci. **29** 5/6 pp. 661-674
- [64] Chen CK, Perry WL, Xu HF, Jiang YB and Phillips J, 2003 *Plasma torch production of macroscopic carbon nanotube structures*, Carbon **41** 13 pp. 2555-2560
- [65] Siemens W, 1857 *Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten*, Ann. Phys. Chem. **102** pp. 66-122
- [66] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M and Kimura Y, 1993 *Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source*, J. Phys. D: Appl. Phys. **26** pp. 889-892
- [67] Kunhardt EE, 2000 *Generation of Large-Volume, Atmospheric-Pressure, Nonequilibrium Plasmas*, IEEE Transactions on Plasma Science **28** 1 pp. 189-200
- [68] Montie TC, Kelly-Wintenberg K and Roth JC, 2000 *An Overview of Research Using the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) for Sterilization of Surfaces and Materials*, IEEE Transactions on Plasma Science **28** 1 pp. 41-50

- [69] Trunec D, Brablec A and Štastny F 1998 *Experimental Study of Atmospheric Pressure Glow Discharge*, Contributions to Plasma Physics **38** 3 pp. 435-445
- [70] Akishev Yu, Deryugin A, Karal'nik V, Kochetov I, Napartovich A and Trushkin N, 1994 *Numerical Simulation and Experimental Study of an Atmospheric-Pressure Direct-Current Glow Discharge*, Plasma Physics Reports **20** 6 pp. 511-524
- [71] Akishev Yu, Grushin M, Kochetov I, Napartovich A, Pan'kin M and Trushkin N, 2000 *Transition of a multipin negative corona in atmospheric air to a glow discharge*, Plasma Physics Reports **26** 2 pp. 157-163
- [72] Akishev Yu, Goossens O, Callebaut T, Leys C, Napartovich A and Trushkin N, 2001 *The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** 18 pp. 2875-2882
- [73] Callebaut T, Kochetov I, Akishev Yu, Napartovich A and Leys C, 2004 *Numerical simulation and experimental study of the corona and glow regime of a negative pin-to-plate discharge in flowing ambient air*, Plasma Sources Science and Technology **13** pp. 245-250
- [74] Stoffels E, Flikweert AJ, Stoffels WW and Kroesen GMW, 2002 *Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials*, Plasma Sources Science and Technology **11** pp. 383-388
- [75] Chang JS, 2001 *Recent development of plasma pollution control technology: a critical review*, Science and Technology of Advanced Materials **2** pp. 571-576
- [76] Raizer Yu, 1997 *Gas Discharge Physics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [77] Townsend JS, 1914 Phil. Mag. **28** 83
- [78] Eliasson B, Hirth M and Kogelschatz U, 1987 *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. **20** 11 pp.1421-1437

- [79] Goossens O, Callebaut T, Akishev Yu, Napartovich A, Trushkin N and Leys C, 2002 *The DC Glow Discharge at Atmospheric Pressure*, IEEE Transactions on Plasma Science **30** 1 pp. 176-177
- [80] Lama W and Gallo C, 1974 *Systematic Study of the Electrical Characteristics of the Trichel current Pulses from negative needle-to-plane coronas*, J. Appl. Phys. **45** pp. 103-113
- [81] Warburg E, 1927 Handbuch der Physik, **14** pp.154-155
- [82] Sigmond RS, 1982 *Simple approximate treatment of unipolar space-charge-dominated coronas: The Warburg law and the saturation current*, J. Appl. Phys. **53** 2 pp. 891-898
- [83] Schönbein CF, 1840 *Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch*, Ann. Phys. Chem. **50** pp. 616-635
- [84] Eliasson B and Kogelschatz U, 1991 *Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas*, IEEE Transactions on Plasma Science **19** 2 pp. 309-323
- [85] Francke KP, Miessner H and Rudolph R, 2000 *Plasmacatalytic processes for environmental problems*, Catalysis Today **59** pp. 411-416
- [86] Eliasson B and Kogelschatz U, 1991 *Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing*, IEEE Transactions on Plasma Science **19** 6 pp. 1063-1077
- [87] Callebaut T, 2004 *Experimentele studie en numerieke simulatie van het corona- en het glimregime in een negatieve pin-plaat-ontlading bij atmosferedruk*, Doctoraatsthesis, Universiteit Gent
- [88] EEDF Computerprogramma voor het oplossen van de boltzmannvergelijking ontwikkeld door Dyatko NA, Zhestkov YuV and Kochetov IV van het "Laboratory of the Gas Laser Theory" headed by Prof. Napartovich AP, Troitsk, Rusland
- [89] Kim HH, Takashima K, Katsura S and Mizuno A, 2001 *Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems*

- of pulsed corona discharge and catalysts*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** pp. 604-613
- [90] Kim HH, Lee Y-H, Ogata A and Futamura, 2003 *Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition*, Catalysis Communications **4** pp. 347-351
- [91] Yan K, Kanazawa S, Ohkubo T and Nomoto Y, 1999 *Evaluation of NO_x removal by corona induced non-thermal plasmas*, Trans. IEE Japan **119-A** pp. 731-737
- [92] Parissi L, Odic E, Goldman A, Goldman M and Borra JP, 2000 *Temperature Effects on Plasma Chemical Reactions Application to VOC Removal from Flue Gases by Dielectric Barrier Discharges*, uit: van Veldhuizen EM (ed.) 2000, *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., Huntington, New York
- [93] Rosocha LA and Korzekwa RA, 2000 *Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Atmospheric-Pressure Dielectric-Barrier and Pulsed-Corona Electrical Discharges*, uit: van Veldhuizen EM (ed.) 2000, *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., Huntington, New York
- [94] van Veldhuizen EM, 2000 *Combined removal of SO₂ and NO_x using Pulsed Corona Discharges*, uit: van Veldhuizen EM (ed.) 2000, *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., Huntington, New York
- [95] <http://www.hankinozone.com/msds.html>

RESULTATEN

In dit gedeelte worden de belangrijkste resultaten uit de vier artikels afzonderlijk besproken. Voor de overige resultaten wordt verwezen naar de artikels zelf. Een uitvoerige beschrijving van de verschillende experimentele opstellingen is ook terug te vinden in de artikels.

1.Ozonproductie in lucht door een DC geëxciteerde multi-pin-plaat plasmabron (Artikel I).

Artikel I beschrijft de ozonproductie in omgevingslucht in een plasmabron gebaseerd op de negatieve glimontlading. In de module branden 100 negatieve pin-plaatontladingen. De kathodes zijn in 5 rijen geplaatst parallel met de gasstroom.

De ozonproductie is in het beschouwde debietgebied afhankelijk van twee parameters: de stroom en het gereduceerde elektrische veld. Het gereduceerde elektrische veld hangt niet alleen af van de stroom, maar ook van de temperatuur en de vochtigheid van de aangezogen lucht.

De stroom is een belangrijke parameter omdat die evenredig is met de elektronendichtheid. Meer stroom betekent meer elektronen zodat er meer ozon gevormd wordt. De energie van de elektronen is evenredig met het gereduceerde elektrische veld. Bij een hoger gereduceerd elektrisch veld is er een groter deel van de elektronen in staat om via botsing O_2 te dissociëren. Daarom wordt de ozonproductie (gedefinieerd als het aantal gram per s geproduceerd) efficiënter wanneer het gereduceerde elektrische veld toeneemt en wordt ze gegeven door:

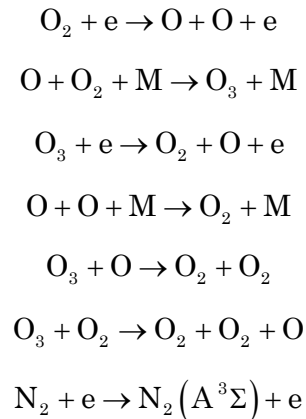
$$ozonproductie = a \times I \times \left[\frac{E}{n} \right]$$

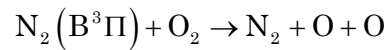
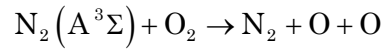
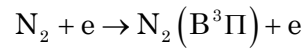
met $\frac{E}{n}$ het gereduceerd elektrisch veld in $[V \times m^2]$, I de stroom uitgedrukt in [mA] en a een evenredigheidsconstante uitgedrukt in $[g \times s^{-1} \times mA^{-1} \times V^{-1} \times m^{-2}]$. De ozonconcentratie is recht evenredig met de verblijftijd τ , zodat we voor de ozonconcentratie krijgen:

$$\text{ozonconcentratie} = a' \times I \times \left[\frac{E}{n} \right] \times \tau$$

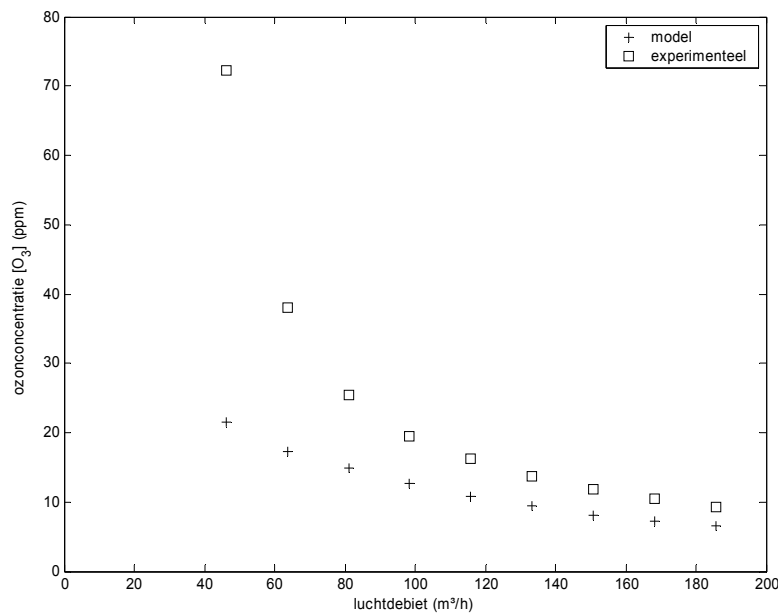
met a' uitgedrukt in $[ppm \times s^{-1} \times mA^{-1} \times V^{-1} \times m^{-2}]$ en τ in s.

Een eenvoudig kinetisch model wordt voorgesteld om de ozonconcentraties te benaderen. Een eerste vereenvoudiging bestaat erin om het model los te laten op een mengsel van 80% N_2 en 20% O_2 . Op die manier wordt elke reactie met H_2O buiten beschouwing gelaten. Naast de reacties met O_2 , spelen ook de N_2 -moleculen een grote rol in de ozonproductie. Enkel de volgende reacties worden gebruikt in het model:





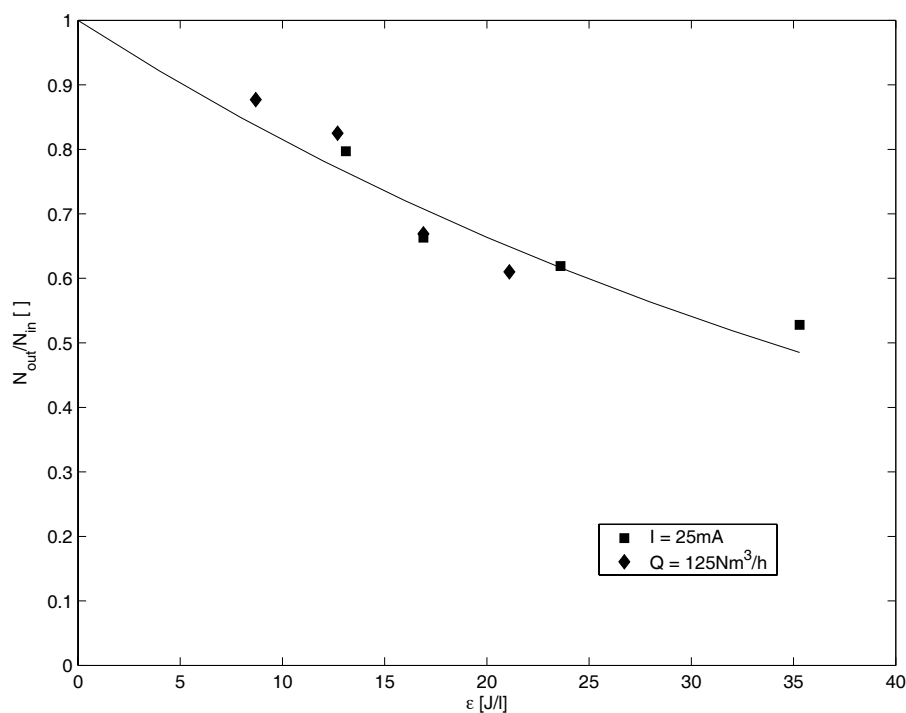
Ondanks al deze vereenvoudigingen benaderen de gemodelleerde resultaten vrij goed de experimentele resultaten voor de hoge debieten (zie Figuur 5). Het model faalt voor lagere debieten omdat de rol van de stikstofoxiden niet langer genegeerd kan worden.



Figuur 5. Vergelijking tussen de experimentele en gesimuleerde resultaten als functie van het debiet ($V = 16.5$ kV).

2. Multi-pin-plaat atmosferische glimontlading voor de verwijdering van vluchtige organische stoffen uit vervuilde lucht (Artikel II).

Artikel II beschrijft de verwijderingsefficiëntie van VOS met behulp van dezelfde plasmabron als in Artikel I bestaande uit 100 pinnen op negatieve potentiaal. Debieten variëren van 60 m³/h tot 140 m³/h.



Figuur 6. Verwijderingsfractie in functie van energiedichtheid voor verschillende verblijftijden (■) en verschillende stromen (◆); temperatuur: 298 K, relatieve vochtigheid: 45 %, TCE-inlaat concentratie: 120 ppm.

Tabel 4: Corona-glim-transitiestromen I voor verschillende concentraties TCE ($T = 25^\circ\text{C}$, verblijftijd = 0,025 s).

C_{TCE} (ppm)	I (mA)
0	15,3
10	15,2
90	16,3
160	14,8

De transitiestroom van corona naar glim is binnen de meetfout onafhankelijk van de concentratie TCE (zie Tabel 4).

Figuur 6 toont de verwijderde fractie TCE in functie van de energiedichtheid $\varepsilon = P/Q$, met P het elektrisch vermogen in de ontlading en Q het debiet. Een maximale TCE–afbraakefficiëntie van bijna 50% wordt gehaald bij een energiedichtheid van 35 J/l.

Het elektrisch vermogen dat in de ontlading kan gestopt worden is gelimiteerd door de overgang van het glimregime naar het vonkregime. De laatste pinnen in de module zijn gevoeliger voor vonken dan de pinnen vooraan. De temperatuur en de concentratie van gevormde stoffen is iets groter achteraan de bron zodat het gereduceerd elektrisch veld daar hoger is. Dit zorgt bij de laatste pinnen voor een hogere ionisatie en zodoende een hogere stroom. Op die manier zal bij de laatste pinnen de overgang van glim– naar vonkregime eerder plaatsvinden.

Hogere afbraakefficiënties zijn bereikbaar door de verblijftijd te verhogen, d.i. door verschillende ontladingsmodules

in serie te zetten, rekening houdend met de verandering van de plasmaparameters zoals hierboven beschreven.

De energie-efficiëntie blijkt evenredig te zijn met de inlaatconcentratie van TCE.

Experimenten met andere VOS tonen aan dat moleculen met een dubbele binding de laagste energie-input nodig hebben om afgebroken te worden.

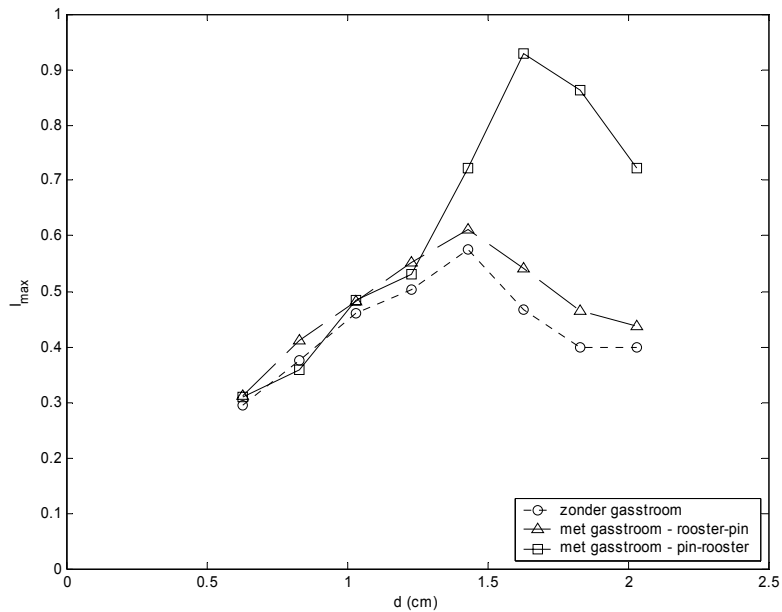
3. Een pin-rooster-glimontlading in lucht bij atmosfeerdruk (Artikel III).

In Artikel III wordt een pin-rooster-ontlading in omgevingslucht onderzocht met het oog op de ontwikkeling van een eenvoudig op te schalen gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasmabron voor gaszuivering. Er wordt gewerkt met één pin en een rooster. In tegenstelling tot de vorige experimenten is de gasstroom nu parallel met de ontladingsas.

I_t is de stroom die de overgang van het corona- naar het glimgebied aangeeft (zie Tabel 4) en is volgens de theorie evenredig met de inter-elektrode-afstand d . Bij een inter-elektrode-afstand d van 1.43 cm is I_t echter hoger dan $d = 2.03$ cm. Dit kan teruggebracht worden tot een randeffect. Visueel kan immers vastgesteld worden dat voor hogere inter-elektrode-afstanden de ontlading hoofdzakelijk op de rand brandt. Deze lokale concentratie van stroom versnelt de overgang naar een glimontlading.

Tabel 5: Drempelstromen I_t en I_{max} voor verschillende inter-elektrode-afstanden ($v = 15$ m/s)

$d(cm)$	$I_t(\mu A)$	$I_{max}(\mu A)$
0.83	300	300
1.43	369	650
2.03	162	350



Figuur 7. Invloed van de gasstroom en inter-elektrode-afstand op I_{max} voor de rooster-pin- en de pin-rooster-configuratie.

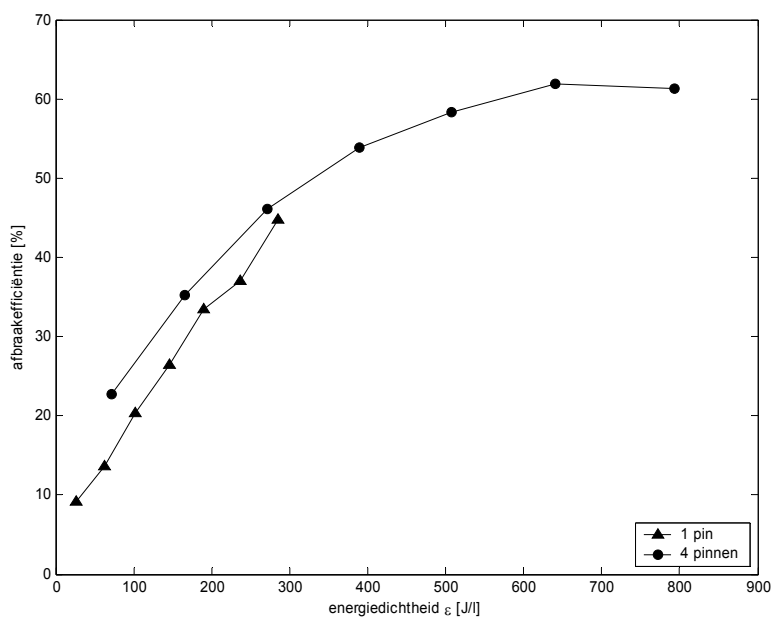
De drempelstroom I_{max} die de transitie naar de vonkontlading aangeeft is eveneens kritisch afhankelijk van de inter-elektrode-afstand (zie Tabel 4 en Figuur 7). Daarnaast blijkt dat voor de situatie waarbij de lucht eerst de pin bereikt en daarna het rooster, er een sterke invloed is van de gasstroom: de stroom kan veel hoger opgedreven worden. Instabiliteiten worden gevormd aan de anode. In het geval pin-rooster worden die uit de ontlading geblazen zodat het mogelijk is om veel hogere stromen te bereiken. Bij de rooster-pin geometrie speelt dit effect een veel

mindere rol omdat de instabiliteiten in de ontlading gedreven worden.

Uit Artikel III blijkt dat ook met een gasstroom parallel met de ontladingsas een glimontlading kan gerealiseerd worden.

4. Plasmakatalytische verwijdering van trichloorethyleen uit lucht met een positieve DC corona-ontlading (Artikel IV).

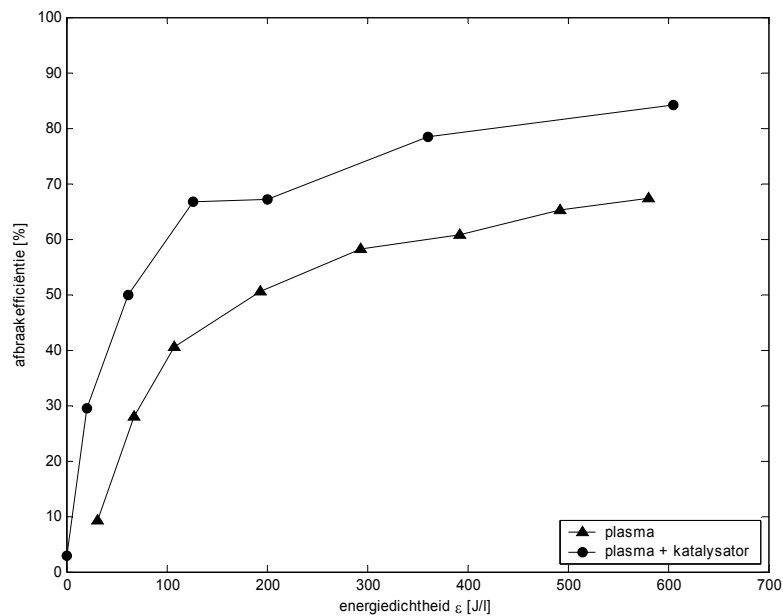
Artikel IV evalueert de optimalisatie van een plasmakatalytisch systeem voor de verwijdering van TCE uit een luchtstroom. Het plasma wordt gegenereerd door een positieve DC corona-ontlading in een pin-rooster-geometrie. De fotokatalysator is een dichtste stapeling van TiO_2 op het rooster en vult gedeeltelijk de interelektroderuimte. De debieten variëren van 0 tot 5 slm.



Figuur 8. Invloed van meerdere pinnen op de afbraakefficiëntie van TCE als functie van energiedichtheid (geen katalysator, $Q = 1.5$ slm, $d = 16$ mm, TCE inlaatconcentratie: 100 ppm).

De efficiëntie van een geometrie met één pin met een rooster wordt vergeleken met de efficiëntie van een opstelling van vier parallelle pinnen en een rooster (zie Figuur 8), allebei zonder katalysator. Door vier pinnen naast elkaar te gebruiken is het mogelijk om meer energie in de ontlading te stoppen. Door onderlinge beïnvloeding van de ontladingen is het echter niet mogelijk om de energiedichtheid met een factor 4 te verhogen. De winst blijft steken op een factor 2.8. Voor de situatie met één pin wordt maximaal 45% afgebroken bij een energiedichtheid van 285 J/l. Voor de vier pinnen is de maximale afbraak 60 % bij een energiedichtheid van 800 J/l.

Figuur 9 vergelijkt de afbraakefficiëntie van een configuratie met en zonder katalysator. Voor elke energiedichtheid is het plasmakatalytisch systeem efficiënter. De maximale afbraak van 85% wordt bereikt bij een energiedichtheid van 600 J/l. Er zijn twee mogelijke verklaringen voor de verhoogde efficiëntie: adsorptie op en/of foto-activatie van de TiO_2 -moleculen. Adsorptie zorgt ervoor dat aan het oppervlak van de TiO_2 -deeltjes TCE-moleculen langer beschikbaar blijven om afgebroken te worden. Met een stijging van 25% voor de afbraakefficiëntie is het echter onwaarschijnlijk dat enkel adsorptie de meeropbrengst zou verklaren. De katalysator wordt geactiveerd door het UV-licht, geproduceerd in de streamers die doorheen de dichtste stapeling van TiO_2 -deeltjes lopen. De heterogene fotokatalytische afbraak van TCE-moleculen versterkt de reductie van de TCE-concentratie.



Figuur 9. Invloed van de energiedichtheid op de afbraakefficiëntie voor een plasma- en een plasmakatalytisch systeem (4 pinnen, $Q = 1.5$ slm, TCE inlaatconcentratie: 100 ppm).

CONCLUSIE

De relevantie van de implementatie van een techniek voor luchtzuivering in een industrieel proces wordt grotendeels bepaald door de volgende drie criteria:

1. de gebruikte energie

De elektrische energie die in het systeem moet gestopt worden is als voornaamste verbruikskost de meest kritische parameter. De energiedichtheid is gedefinieerd als de hoeveelheid energie die per volume-eenheid in de reactor moet gestopt worden. De energie-efficiëntie is de massa afgebroken pollutant per hoeveelheid energie die in het systeem gestopt wordt. Analoog wordt de energiekost gedefinieerd als de hoeveelheid energie die nodig is om 1 mol of 1 molecule pollutant af te breken.

2. de schaalbaarheid van het systeem

Voor industriële toepassingen zijn vaak technieken vereist die in staat zijn grote luchtstromen te behandelen met debieten tot enkele tienduizenden m³/h. Om commercieel toegepast te worden dringt het opschalen van de onderzochte technieken zich op.

3. de vorming van bijproducten

Bij de afbraak van organische componenten door een gelijkstroomgeëxciteerd niet-thermisch plasma is het echter niet uitgesloten dat andere organische bijproducten gevormd worden, mede door de niet-selectiviteit van de techniek. Deze bijproducten kunnen op hun beurt toxisch en/of kankerverwekkend zijn. De vorming van de bijproducten is sterk afhankelijk van de experimentele omstandigheden zoals bijvoorbeeld de temperatuur en de aanwezigheid van water.

De afbraakefficiëntie van een techniek is geen ideale maatstaf om een techniek te beoordelen. De geldende emissienormen limiteren de uitstoot van pollutanten en de industrie zal ernaar streven om daaraan te voldoen. Daarvoor is niet steeds een afbraakefficiëntie van 100% nodig, maar kan bijvoorbeeld ook een halvering van de concentratie reeds voldoende zijn om de beoogde norm te halen. Zonder beschouwingen omtrent de energiekost, de schaalbaarheid en de

beoogde toepassing kan afbraakefficiëntie niet als een betrouwbaar beoordelingscriterium gehanteerd worden.

Tot slot van dit werk worden de drie eerder aangehaalde criteria kort geanalyseerd voor de in dit proefschrift beschreven resultaten met gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasma's.

1.Energie

In dit proefschrift werd aangetoond dat de afbraak van een pollutant een exponentieel verloop als functie van de energiedichtheid ε kent van de volgende vorm:

$$N_{uit} = N_{in} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$$

met N_{in} , N_{uit} de instroomconcentratie respectievelijk de uitstroomconcentratie en ε_0 de karakteristieke energiedichtheid.

De bekomen karakteristieke energiedichtheden voor de afbraak van VOS met een gelijkstroomgeëxciteerd niet-thermisch plasma blijken van vergelijkbare grootteorde te zijn als bij andere plasmatechnieken. De karakteristieke energiedichtheid voor TCE is 50 J/l. Tevens blijkt de karakteristieke energiedichtheid afhankelijk van de pollutant te zijn. Dit neutraliseert in beperkte mate het voordeel van niet-thermische plasma's om gemengde afvalgasstromen te behandelen, maar gezien de vergelijkbare grootteorde van de verschillende karakteristieke energieën zal het toch mogelijk blijven om gemengde afvalgasstromen simultaan te behandelen. Er zal slechts een verschil in afbraakefficiëntie zijn voor de verschillende pollutanten.

De economische vergelijking met andere conventionele VOS-verwijderingstechnieken die geen gebruik maken van een plasma is geen eenvoudige oefening. Daarom wordt hier in wat volgt slechts een schuchtere poging gedaan om een schatting te maken van de installatiekost en het verbruik van een gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasmatechniek. Daarvoor wordt uitgegaan van een installatiekost van 1 € per Watt geïnstalleerd vermogen. Deze kost omvat de gelijkstroomhoogspanningsvoeding en de gebruikte reactor-materialen. Voor de afbraak van bijvoorbeeld TCE was een karakteristieke energiedichtheid van 50 J/l nodig. Andere toepassingen, zoals de reductie van geurhinder, behoeven slechts enkele J/l. Daarom nemen we als typische energiedichtheid 20 J/l. Om een luchtstroom van 1000 m³/h te behandelen, is er voor de typische energiedichtheden van 20 J/l nood aan een systeem dat in staat is om een vermogen van 5,6 kW te leveren. Dit komt overeen met een installatiekost van 5,6 € / (m³/h) en is duidelijk van dezelfde grootteorde als bij andere conventionele VOS-verwijderingstechnieken (zie Tabel 6). De verbruikskost wordt berekend aan de hand van een elektriciteitsstarief van 0,05 € per kWh (Electrabel - 1 juli 2004) en bedraagt dan in het aangehaalde voorbeeld 0,3 € per 1000 m³. Ook dit is competitief met de verbruikskost van de andere technieken uit Tabel 6.

Tabel 6: Installatiekost en verbruikskost voor verschillende conventionele VOS-verwijderingstechnieken (uit: “Bioreactors for Waste Gas Treatment”, edited by C. Kennes and M.C. Veiga, Kluwer Academic Publishers, 2001).

	Installatiekost [€ / (m ³ /h)]	Verbruikskost [€ / 1000m ³]
thermische incineratie	0,8 – 373	0,25 – 2,5
katalytische incineratie	16,9 – 207	0,2 – 2,1
adsorptie	7 – 98,5	0,7 – 1,4
absorptie	7 – 140	0,4 – 2,0
condensatie	8,4 – 66	0,35 – 2,0
biofilter	4,2 – 150	0,1 – 4,3

2.Schaalbaarheid

Het maximale luchtdebiet dat aangewend wordt bij de multi-pin-plasmabron is 190 m³/h. Voor laboratoriumexperimenten is dit een relatief grote debiet, maar voor industriële toepassingen zijn dergelijke debieten meestal te klein. De relatief eenvoudige en compacte constructie van zowel de plasmakamer als van de hoogspanningsvoeding zijn belangrijke troeven van de besproken gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasma's zodat er geen praktische bezwaren zijn om plasmabronnen in parallel te plaatsen zodat hogere debieten behandeld kunnen worden. Om een luchtstroom van 10000 m³/h te behandelen volstaat een constructie van multi-pin-plaat plasmabronnen die in parallel

staan. Het reactorvolume blijft zelfs voor een dergelijk aanzienlijke luchtstroom beperkt tot 0,126 m³.

Daarnaast kunnen verschillende modules in serie geplaatst worden. Dit verhoogt de verblijftijd van het gas in de reactor wat aanleiding kan geven tot een grotere afbraakefficiëntie.

Het modulaire karakter van de besproken systemen is, samen met de eenvoud en robuustheid van de aangewende gelijkstroomtechnologie, een grote troef voor de uiteindelijke commercialisering van gelijkstroomgeëxciteerde niet-thermische plasma's.

3. Bijproducten

In dit proefschrift wordt enkel de evolutie van de concentratie van de ingevoegde organische pollutent onderzocht. Een analyse van de gevormde bijproducten evenals een studie van het reactieschema bij de afbraak vallen echter buiten het kader van dit proefschrift. Deze extensieve studie van de vorming van bijproducten en het reactiemechanisme is dan ook één van de grootste uitdagingen voor verder onderzoek. UV-licht, radicalen als ozon zijn elk afzonderlijk componenten die gebruikt worden in conventionele technieken om organische pollutenten af te breken. Het simultaan voorkomen van deze componenten in een plasma kan dus een specifiek voordeel zijn van een plasmatechniek.

Daarnaast suggereren de resultaten uit dit proefschrift een synergie tussen een katalysator en een plasma. Bij de opstelling

met vier pinnen wordt de afbraakefficiëntie substantieel verhoogd door de combinatie van het plasma met een katalysator TiO_2 . Zonder katalysator wordt een afbraakefficiëntie van 60 % gehaald, met katalysator loopt dit op tot een afbraak van 85 %. De katalysator TiO_2 wordt hier geactiveerd door het UV-licht geproduceerd door het plasma. Door de geboden perspectieven dringt zich verder onderzoek met ook andere katalysatoren op.

Met de huidige stand van de techniek zijn er reeds twee opties voor commercialisering. In de situaties waar de vorming van bijproducten gekend of minder kritisch is, zoals bijvoorbeeld geurhindertoepassingen, is het mogelijk om de concentratie pollutent drastisch te verminderen met een gelijkstroom-geëxciteerd niet-thermisch plasma. In situaties waarbij de vorming van bijproducten ongekend of nadelig is, bestaat de oplossing erin om het plasma te combineren met een katalysator. Het plasma staat in voor een efficiënte radicaalproductie, terwijl de katalysator zorgt voor een volledige oxidatie. Op die manier is het mogelijk om de energiekost van het totale systeem te reduceren.

ARTIKEL I

**OZONE GENERATION IN AIR BY A
DC-EXCITED MULTI-PIN-TO-PLANE
PLASMA SOURCE**

R. Morent, C. Leys

*Dit artikel is aanvaard voor publicatie in:
"Ozone: Science & Technology".*

**OZONE GENERATION IN AIR BY A DC- EXCITED
MULTI-PIN-TO-PLANE PLASMA SOURCE**

R. Morent, C. Leys

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Ghent University, Rozier 44, B-9000 Ghent, Belgium (e-mail: Rino.Morent@UGent.be).

Received for review:

Accepted for publication:

Abstract

In the fields of material processing and environmental technology, atmospheric pressure non-thermal plasmas embrace a broad range of applications. Ozone generation is one of them. This paper discusses a DC-excited atmospheric pressure glow discharge in a multi-pin-to-plane electrode configuration for the production of ozone in air. The influence of discharge current, temperature, flow rate and air humidity is investigated. A simple model is proposed to predict the experimental results for the ozone production and ozone concentrations.

1. Introduction

Since C.F. Schönbein identified the particular odor he observed during the electrolysis of acidulated water as an attribute of a new chemical compound which he gave the name ozone (1) and Werner von Siemens designed some years later the first ozone generator based on an electrical discharge that could generate ozone from atmospheric pressure oxygen or air (2), several other ozone generation systems were developed. Ozone is a potent germicide and one of the strongest known oxidants. The traditional application of ozone is for water treatment. It can replace chlorine thus causing less environmental concern. Although different schemes have been suggested to produce non-equilibrium discharges at high pressure, the two most commonly used types of atmospheric pressure discharges for ozone generation are nowadays the corona discharge (3,4) and the dielectric barrier discharge (5,6,7). This paper focusses on another type of discharge, the DC-excited atmospheric pressure glow discharge in a multi-pin-to-plane configuration. This reactor is particularly used for VOC-abatement (8), but can also be used to maintain an air stream at high flow rates loaded with low ozone concentrations. This type of plasma source was first proposed by *Akishev et al.* who used a fast gas flow to obtain a uniform glow discharge in a (negative) corona electrode geometry (9). The physics of the corona-to-glow transition was studied in detail in subsequent papers (10,11). This led to an optimization of the

electrode design that is implemented in the plasma source presented in this paper. In contrast to the multi-pin-to-plane plasma-chemical reactor recently proposed by *Pekárek et al.* no hollow electrodes are used through which part of the process flow is directed (12,13).

The influence of the discharge current I , the temperature T , the flow rate Q and the air humidity on the ozone generation is discussed. Finally a model is proposed to predict the amount of ozone produced.

2. Experimental set-up

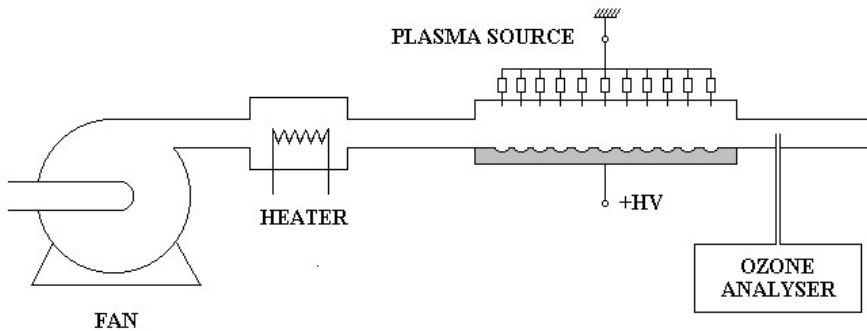


Figure 1. Experimental arrangement.

The experimental set-up is shown in figure 1. A fan (Ventomatic CMT31M), with adjustable speed, drives an ambient air flow Q ranging between 45 m³/h and 190 m³/h. The corresponding residence time τ in the plasma source varied from 0.072 s to 0.016 s and the gas velocities from 11 m/s to 38 m/s. The fan gave

a stable flow rate with a standard deviation ranging from 1.3% for the highest flow rates to 1.6% for the lowest. The temperature T of the inlet gas is controlled by an electrical heater in the range 20°C - 90°C. The relative humidity varied between 30% and 65%.

The multi-pin-to-plane plasma source consists of a rectangular duct with a cross section of 16.2 cm \times 1.3 cm and a length of 60 cm. Stable and uniform glow discharge operation at atmospheric pressure is ensured by the fast gas flow and by ballasting the cathode pins with a 1.5-M Ω resistor. The fraction of the total electrical power that is dissipated in these resistors amounts to 10% at most. In addition, the threshold current density for the glow-to-spark transition is increased by profiling the anode surface with hollow spherical surface segments centered on the tip of each cathode pin (11). By machining the top of each cathode pin a number of sharp points are created in order to anchor the cathode spots. Due to the relatively low currents erosion of these sharp points was negligible in the time span of the experiments. The distance d between a cathode pin and the center of an anode crater is 1.3 cm.

The ozone concentrations are monitored with a UV-absorption (254 nm) analyser API-M450 (Advanced Pollution Instrumentation) located downstream. The measuring range is 1-1000 ppm. The ozone production [g/s] is calculated as:

$$\text{ozone production} = \frac{\text{ozone concentration}}{10^6} \times m \times \frac{P}{RT_G} \times Q$$

with ozone concentration in [ppm] , m the molecular weight in [g/mol], P the pressure in [Pa] , T_G the gas temperature in [K], R the gas constant $\left(R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right)$ and Q the flow rate in $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$.

Temperature and humidity are measured with a combined temperature/humidity sensor (Testo 445).

3. Experimental results and discussion

a) Discharge regimes

The plasma source is based on a DC glow discharge (10). The glow discharge is generally considered to be a low pressure phenomenon. However, in the last decade a number of research groups succeeded in stabilizing the glow discharge at atmospheric pressure (14,15,16,17). In this case the glow discharge is stabilized by an optimized point-to-plane electrode geometry and by a fast gas flow (11).

In the corona regime of the discharge, i.e. at low currents, the plasma does not fill the entire discharge gap and light is only emitted at the sharp edges of the point electrode. Increasing the current I results in a gradual filling of the gap with luminous plasma. This visual observation is indicative for the transition of the discharge from corona to glow. In the glow regime, the reduced current-voltage characteristics of the discharge feature a typical steep slope (see Figure 2). The gas flow is also instrumental in increasing the glow-to-spark current threshold (9).

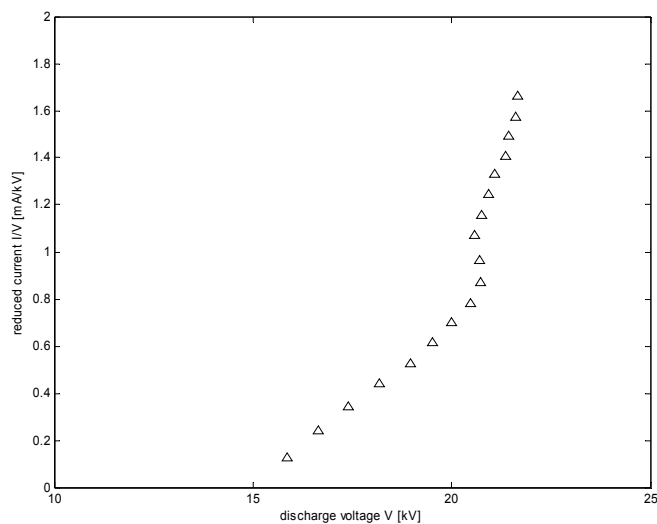


Figure 2. Current-voltage characteristics of the multi-pin-to-plane plasma source. ($\tau = 0.025$ s, $T = 295$ K, humidity = 7.0 g $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ air)

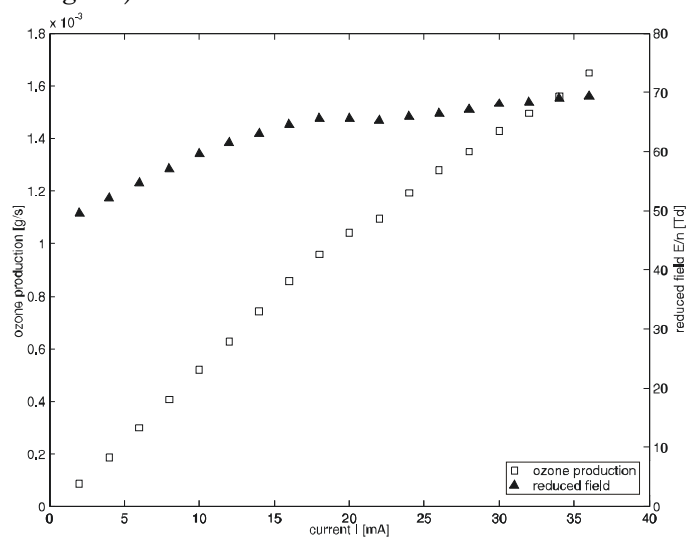


Figure 3. Ozone production and space averaged reduced field versus current I . ($\tau = 0.025$ s, $T = 295$ K, humidity = 7.0 g $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ air)

b) Influence of discharge current

Figure 3 shows the ozone production and the space averaged reduced field $\frac{E}{n} \left(= \frac{V}{d \cdot n} \right)$ as a function of current I . During the experiment the residence time τ of the gas in the plasma source is constant. Due to the high flow rates the temperature remains practically constant when the current is raised. An increment of the current I causes a linear increase of the ozone production. In the corona regime both the ozone production and the space averaged reduced field increase with augmenting current. In the glow regime the space averaged reduced field remains approximately constant. The ozone production still increases with current, but with a less steep slope. Globally seen the ozone production increases with increasing current but is also determined by the space averaged reduced field.

c) Influence of temperature

The influence of gas temperature T for the ozone concentration is shown by Figure 4. Measurements are made for a residence time τ of 0.054 s. Temperature is changed in the range 293 K – 363 K.

With a temperature increase from 293 K to 303 K the ozone concentration and the space averaged reduced field decrease. For

higher temperatures the ozone production and the space averaged reduced field remain more or less constant. This behavior of the decreasing ozone concentration can be explained through the simultaneous decrease of the space averaged reduced electric field.

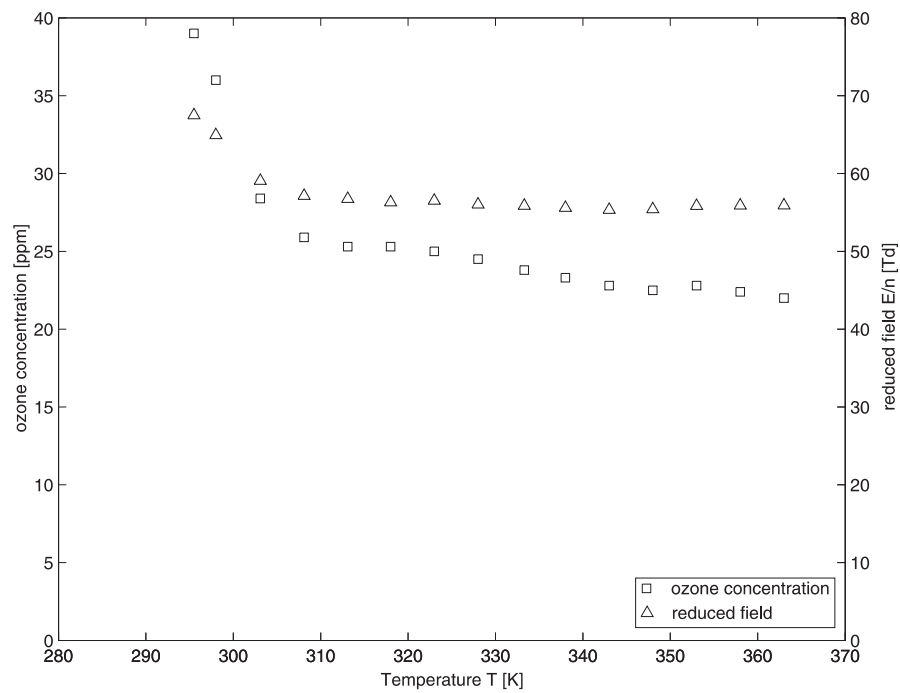


Figure 4. Ozone concentration and space averaged reduced field versus temperature T . ($\tau = 0.054$ s, $I = 25$ mA, humidity = 6.9 g H₂O/kg air)

d) Influence of flow rate

For different current values the flow rate Q in the reactor is varied from 180 m³/h to 65 m³/h, with corresponding residence times from 0.018 s to 0.049 s. Figure 5 shows the ozone concentration as a function of the residence time for different currents.

For the considered gas flow rates, increasing of the residence time gives a linear increase of the ozone concentrations.

These observations confirm the assumption that the influence of the residence time on the ozone concentration is in first order a dilution phenomenon. Independently of the residence time a constant amount of ozone is produced.

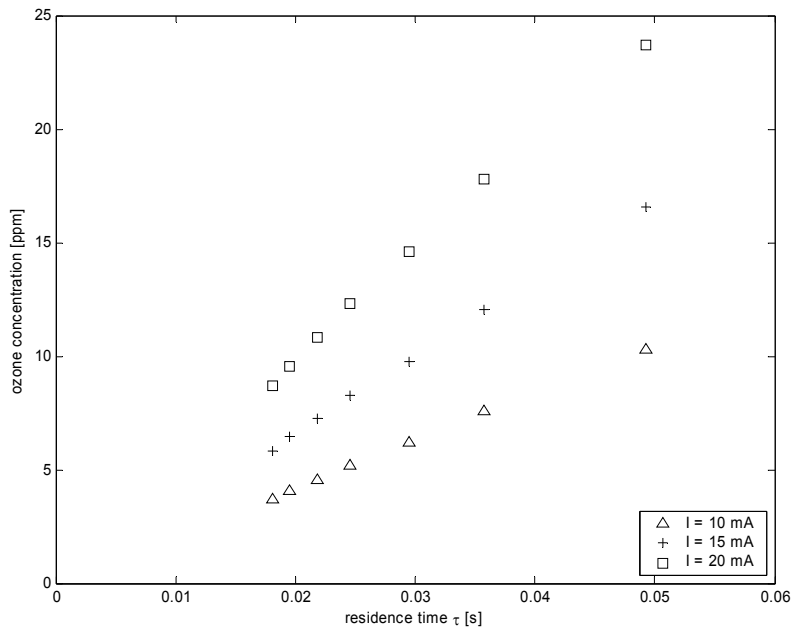


Figure 5. Ozone concentration versus residence time τ for different currents I . ($T = 298$ K, humidity = 6.9 g H₂O/kg air)

e) Influence of humidity

The influence of the humidity on the ozone production and reduced current I/V as a function of the discharge voltage V is shown in Figure 7 for three different values of humidity. Absolute humidities of 5.0 g H₂O/kg air and 8.2 g H₂O/kg air correspond with relative humidities of respectively 30% and 50%. With increasing humidity a higher discharge voltage is needed to achieve the same ozone production. For a reduced current of 5×10^{-7} A/V the discharge voltage increases from 15.4 kV to 19.0 kV when the humidity increases from 5.0 g H₂O/kg air to 8.2 g H₂O/kg air. For a reduced current of 1.5×10^{-6} A/V the discharge voltage increases from 15.8 kV to 21.4 kV when the humidity increases from 5.0 g H₂O/kg air to 8.2 g H₂O/kg air.

This increase of the discharge voltage can be explained through the electron capturing behavior of the water molecules. Due to the increase of the amount of H₂O-molecules the number of electron attachment reactions increases. To maintain the same current this electron loss has to be compensated by electron generating processes. A constant current is a steady-state between electron generating and electron loss processes. The production of electrons runs on ionizing collisions. To increase the rate of these collisions, the space averaged reduced field has to increase.

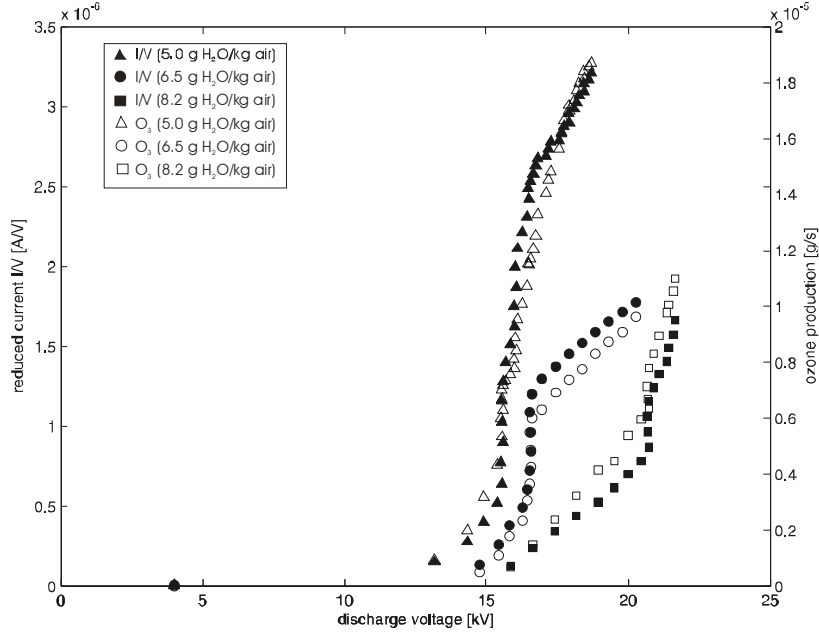


Figure 6. Reduced current I/V and ozone production versus discharge voltage V for different air humidity. ($T = 295$ K, $\tau = 0.025$ s)

f) Model for ozone generation

In gas discharges containing O_2 , part of the oxygen is converted to ozone (O_3). The ozone formation is initiated by the dissociation of O_2 molecules by electron impact. The produced atomic oxygen undergoes a three-body recombination reaction with O_2 , producing O_3 :



where M is a third collision partner needed in order to absorb excess energy. The electrons must have an average energy between 6 and 9 eV. Therefore the number of electrons with a given energy determines the amount of ozone being produced.

The experimental results for the ozone production seem to be determined by two parameters, current and space averaged reduced electric field. The space averaged reduced field doesn't depend only on current, but also on temperature and humidity of the incoming gas.

The importance of current is due to the fact that it is directly proportional to the number of electrons, the electron density n_e . Increasing the current results in the availability of more electrons and so more ozone can be produced. The energy of the electrons is proportional to the space averaged reduced field. Since for a higher reduced field a larger part of the electrons has sufficient energy to participate in the ozone formation reactions [1,2], the ozone production will be more efficient if the space averaged reduced field increases. Due to the considerations above the following expression for the ozone production is proposed:

$$\text{ozone production} = a \times I \times \left[\frac{E}{n} \right] \quad [3]$$

with a a proportionality constant in $[\text{g}] \times [\text{s}^{-1}] \times [\text{mA}^{-1}] \times [\text{V}^{-1}] \times [\text{m}^{-2}]$, ' I ' the current in $[\text{mA}]$ and ' E/n ' the space averaged reduced field in $[\text{V}] \times [\text{m}^2]$. The current and the space averaged reduced

field influence the ozone concentration the same way. Besides the ozone concentration is directly proportional to the residence time τ . So, the following expression for the ozone concentration, similar to the one reported by Gallo et al. (18) is proposed:

$$\text{ozone concentration} = a' \times I \times \left[\frac{E}{n} \right] \times \tau \quad [4]$$

with a' in [ppm] x [s⁻¹] x [mA⁻¹] x [V⁻¹] x [m⁻²] and τ in s. This behavior for low ozone concentrations was already reported by different research groups (19-21). Equation [4] is fitted to and tested with experimental data, resulting in a correlation coefficient, R^2 , of 0.994. Figure 7 shows the values predicted by equation [4] and the measured ozone concentrations as a function of the independent parameters. The proposed expression seems to be able to predict accurately the measured values in the range of gas flow rates used in the experiments. Out of this range other effects, like saturation, species exhaustion or discharge poisoning (22,23) can play an important role.

Taking into account the preceding results and by further simplifying the complex process of ozone generation in ambient air, a simple kinetic model is proposed to calculate the ozone concentrations. A first approximation is to apply the model on a mixture of 80% N₂ and 20% O₂, simulating dry air. In this way any reaction with H₂O is ignored. Next to the oxygen molecules,

the nitrogen molecules also play an important role in the ozone generation. It is known that a substantial part of the ozone formed in air discharges results from processes with the excited molecular states $N_2(A^3\Sigma)$ and $N_2(B^3\Pi)$ (24,25). The variety of nitrogen oxide species, NO , N_2O , NO_2 , NO_3 and N_2O_5 , and their precursors generated in addition to ozone are neglected. The probability of wall recombination is supposed to

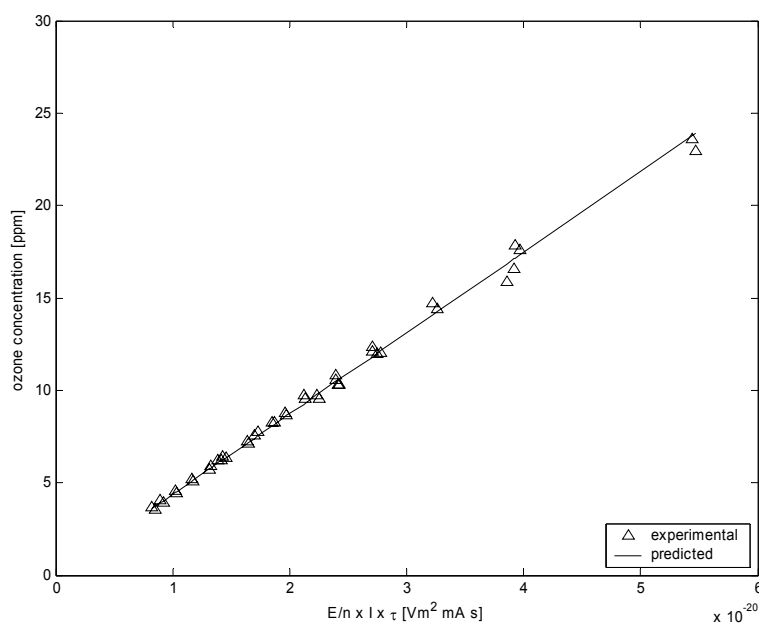


Figure 7. Comparison of experimental values and values predicted by expression [4] for the ozone concentration.

be very low and is set to zero. The elementary processes contained in the reaction scheme are summarized in Table 1. k_i and γ_i are rate coefficients for binary and three-body collisions in cm^3/s and cm^6/s respectively. T_G is the gas temperature in K and is in the calculations for this paper 295 K. The particle density n is $2.489 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

To determine the rates of the electron collision processes 1, 7 and 8, the quasi-stationary kinetic Boltzmann equation for the electron energy distribution function (EEDF) is solved (26) every time the plasma parameters change. Because process 6 is the dominating ozone loss process, the E/n -dependence of the rate coefficient k_3 , as studied in (29), is not taken into account, in accordance with Akishev et al. (28). The only input parameter is the space averaged reduced field E/n . Callebaut et al. developed a model to describe the corona-to-glow transition behavior for a single-pin-to-plane geometry (30). They were able to calculate the current and the corresponding electron density for a given voltage. As a first approximation for the multi-pin-to-plane system the model is simply adapted by considering the system as a collection of independent one-pin-to-plane discharges. The calculated current of the multi-pin-to-plane system is the current of the single-pin-to-plane geometry multiplied by the number of pins and the electron density n_e is considered the same for both systems.

The rate coefficient for the collision of ozone molecules with electrons is taken constant (28) for all plasma conditions. With the relative species concentrations, $x_i = \frac{n_i}{n}$, the temporal behavior of

the relative concentration $\frac{dx_i}{dt}$ for the different species then reads

as follows:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{O_3}}{dt} &= 2k_1 n^2 x_e x_{O_2} + k_3 n^2 x_e x_{O_3} + k_6 n^2 x_{O_2} x_{O_3} \\ &\quad + 2k_9 n^2 x_{O_2} x_{N_2(A^3\Sigma)} + 2k_{10} n^2 x_{O_2} x_{N_2(B^3\Pi)} \\ &\quad - \gamma_2 n^3 x_O x_{O_2} - 2\gamma_4 n^3 x_O^2 - k_5 n^2 x_O x_{O_3} \\ \frac{dx_{O_2}}{dt} &= k_3 n^2 x_e x_{O_3} + \gamma_4 n^3 x_O^2 + 2k_5 n^2 x_O x_{O_3} + k_6 n^2 x_{O_2} x_{O_3} \\ &\quad - k_1 n^2 x_e x_{O_2} - \gamma_2 n^3 x_O x_{O_2} \\ &\quad - k_9 n^2 x_{O_2} x_{N_2(A^3\Sigma)} - k_{10} n^2 x_{O_2} x_{N_2(B^3\Pi)} \\ \frac{dx_{O_3}}{dt} &= \gamma_2 n^3 x_O x_{O_2} - k_3 n^2 x_e x_{O_3} - k_5 n^2 x_O x_{O_3} - k_6 n^2 x_{O_2} x_{O_3} \\ \frac{dx_{N_2}}{dt} &= k_9 n^2 x_{O_2} x_{N_2(A^3\Sigma)} + k_{10} n^2 x_{O_2} x_{N_2(B^3\Pi)} \\ &\quad - k_7 n^2 x_e x_{N_2} - k_8 n^2 x_e x_{N_2} \\ \frac{dx_{N_2(A^3\Sigma)}}{dt} &= k_7 n^2 x_e x_{N_2} - k_9 n^2 x_{O_2} x_{N_2(A^3\Sigma)} \\ \frac{dx_{N_2(B^3\Pi)}}{dt} &= k_8 n^2 x_e x_{N_2} - k_{10} n^2 x_{O_2} x_{N_2(B^3\Pi)} \end{aligned}$$

Despite all these simplifications, the calculated values approach the experimental values rather well. Figure 8 shows the modeling results of the ozone concentrations as function of flow

rate and as function of discharge voltage for three specific flow rates. The experimental and the calculated results are in good agreement, in particular for the higher flow rates. At low flow more nitrogen oxides are produced.

TABLE 1: REACTIONS OF THE KINETIC MODEL

1	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$	$k_1 = k_1 \left(\frac{E}{n} \right)$	(22)
2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$\gamma_2 = 4.2 \times 10^{-35} \exp \left(\frac{1050}{T_G} \right)$	(23)
3	$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$	$k_3 = 1 \times 10^{-8}$	(24)
4	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$\gamma_4 = 2.7 \times 10^{-32} T_G^{-0.41}$	(23)
5	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$	$k_5 = 2.0 \times 10^{-11} \exp \left(\frac{-2400}{T_G} \right)$	(23)
6	$O_3 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$k_6 = 1.7 \times 10^{-9} \exp \left(\frac{-11300}{T_G} \right)$	(23)
7	$N_2 + e \rightarrow N_2(A^3\Sigma) + e$	$k_7 = k_7 \left(\frac{E}{n} \right)$	(22)
8	$N_2 + e \rightarrow N_2(B^3\Pi) + e$	$k_8 = k_8 \left(\frac{E}{n} \right)$	(22)
9	$N_2(A^3\Sigma) + O_2$ $\rightarrow N_2 + O + O$	$k_9 = 2.0 \times 10^{-12}$	(24)
10	$N_2(B^3\Pi) + O_2$ $\rightarrow N_2 + O + O$	$k_{10} = 3.0 \times 10^{-10}$	(24)

4. Conclusion

Ozone generation in the DC-excited atmospheric pressure glow discharge in a multi-pin-to-plane configuration is studied. This reactor – normally used for VOC-abatement – can be used to maintain an air stream at high flow rates loaded with low ozone concentrations. It is found that the ozone concentration is directly proportional to current, space averaged reduced electric field and residence time. For the considered range of flow rates it is possible to develop a model based on few reactions to predict the experimental results.

Acknowledgements

The authors are indebted towards Prof. Yu.Akishev from TRINITI, Troitsk (RUSSIA), for providing the electrode system of the plasma source and for many stimulating discussions.

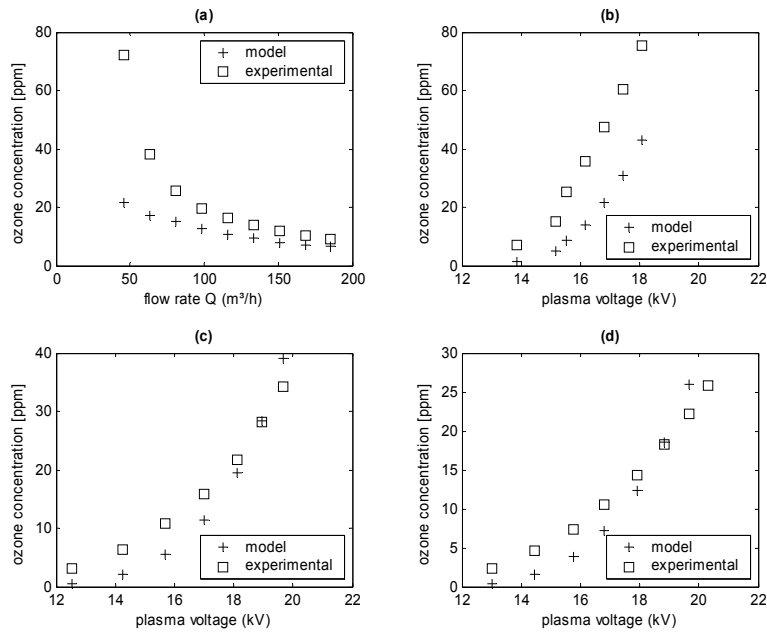


Figure 8. Comparison of the experimental values of the ozone concentrations and the values predicted by the model as function of (a) flow rate Q ($V = 16.5$ kV) (b) discharge voltage for $Q = 60$ m³/h (c) discharge voltage for $Q = 120$ m³/h (d) discharge voltage for $Q = 180$ m³/h.

References

1. Schönbein, C.F. "Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch", *Ann. Phys. Chem.* 50, 616-635 (1840).
2. Siemens, W. "Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen", *Ann. Phys. Chem.* 102, 66-122 (1857).
3. Monge, C., Peyrous, R. and Held B. "Optimization of a corona wire-to-cylinder ozone generator. Comparison with economical criteria. Part 1: Oxygen", *Ozone-Science & Engineering* 19 (6): 533-547 (1997).
4. Chen, J.H. and Davidson, J.H. "Ozone production in the positive DC corona discharge: Model and comparison to experiments", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 22 (4): 495-522 (2002).
5. Eliasson, B., Hirth, M. and Kogelschatz, U. "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (11): 1421-1437 (1987).
6. Chang, M.B. and Wu S.J. "Experimental study on ozone synthesis via dielectric barrier discharges", *Ozone-Science & Engineering* 19 (3): 241-254 (1997).
7. Kogelschatz, U. and Eliasson, B. "Ozone Generation and Applications" in *Handbook of Electrostatic Processes*, Chang, J.S., Kelly, A.J. and Crowley, J.M. (Marcel Dekker, New York, 1995), p. 581-605.
8. Vertrieß, R., Morent, R., Dewulf, J., Leys, C. and Van Langenhove, H. "Multi-pin-to-plane atmospheric glow discharge for the removal of volatile organic compounds in waste air", *Plasma Sources Sci. Technol.* 12: 412-416 (2003).
9. Akishev, Yu.S., Deryugin, A.A., Kochetov, I.V., Napartovich, A.P. and Trushkin N.I. "DC Glow-Discharge in Air-Flow At Atmospheric-Pressure in Connection with Waste Gases Treatment", *J Phys. D: Appl. Phys.* 26 (10): 1630-1637 (1993).

10. Akishev, Yu.S., Grushin, M.E., Kochetov, I.V., Napartovich, A.P., Pan'kin, M.V. and Trushkin, N.I. "Transition of a multipin negative corona in atmospheric air to a glow discharge", *Plasma Physics Reports* 26 (2): 157-163 (2000).
11. Akishev, Yu., Goossens, O., Callebaut, T., Leys, C., Napartovich, A. and Trushkin, N. "The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air", *J Phys. D: Appl. Phys.* 34 (18): 2875-2882 (2001).
12. Pekárek, S., Kříha, V., Pospíšil, M. and Viden I. "Multi hollow needle to plane plasmachemical reactor for pollutant decomposition", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (22): L117-L121 (2001).
13. Pekárek, S. and Rosenkranz, J. "Ozone and nitrogen oxides generation in gas flow enhanced hollow needle to plane discharge in air", *Ozone-Science & Engineering* 24 (3): 221-226 (2002).
14. Okazaki, S., Kogoma, M., Uehara, M. And Kimura, Y. "Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26: 889-892 (1993).
15. Kunhardt, E.E. "Generation of Large-Volume, Atmospheric-Pressure, Nonequilibrium Plasmas", *IEEE Transactions on Plasma Science* 28 (1): 189-200 (2000).
16. Montie, T.C., Kelly-Wintenberg, K. and Roth, J.C. "An Overview of Research Using the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) for Sterilization of Surfaces and Materials", *IEEE Transactions on Plasma Science* 28 (1): 41-50 (2000).
17. Trunec, D., Brablec, A. and Štastny, F. "Experimental Study of Atmospheric Pressure Glow Discharge", *Contrib. Plasma Phys.* 38 (3): 435-445 (1998).
18. Gallo, C.F. and Castle G.S.P. "Parametric Study of Ozone Generation by Coronas", *IEEE Trans. on Industry Applications*, IA-14: 84-86, (1978).
19. Held, B and Peyrous, R "Analytic calculations of ozone concentration in an oxygen-fed wire-to-cylinder ozonizer and comparison with the Vasil'ev relation", *Eur. Phys. J. App.* 4 (1): 73-86 (1998).

-
- 20 Peyrous, R., Monge, C. and Held, B. "Optimization of a corona wire-to-cylinder ozonizer. Critical comparison with other authors' results part II: Air and N-2+O-2 mixtures", *Ozone-Science & Engineering* 20 (4): 317-342 (1998).
 - 21 Skalny, J.D., Mikoviny, T., Mason, N.J. and Sobek, V. "The effect of gaseous diluents on ozone generation from oxygen", *Ozone-Science & Engineering* 24 (1): 29-37 (2002).
 22. Andrews, T. and Tait, P.G. "On the Volumetric Relations of Ozone, and the Action of the Electrical Discharge on Oxygen and Other Gases", *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* 150: 113-131 (1860).
 23. Kitayama, J. and Kuzumoto, M. "Analysis of ozone generation from air in silent discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (23): 3032-3040 (1999).
 24. Eliasson, B., Kogelschatz, U. and Baessler, P. "Dissociation of O_2 in N_2/O_2 mixtures", *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 17: L797-L801 (1984).
 25. Braun, D., K uchler, U. and Pietsch, G. "Microdischarges in air-fed ozonizers", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24: 564-572 (1991).
 26. EEDF: Boltzmann Solver developed by Dyatko, N.A., Zhestkov, Yu.V. and Kochetov, I.V. of the Laboratory of the Gas Laser Theory headed by Prof. Napartovich, A.P., Troitsk, Russia.
 27. Rutscher, A. and Wagner, H.E. "The Model of Macroscopic Kinetics in Non-Equilibrium Plasma Chemical Reactions. I. General Considerations and Basic Relations", *Beitr. Plasmaphys.* 25 (4): 315-328 (1985).
 28. Akishev, Yu.S., Deryugin, A.A., Karal'nik, V.B., Kochetov, I.V., Napartovich, A.P. and Trushkin, N.I. "Numerical Simulation and Experimental Study of an Atmospheric-Pressure Direct-Current Glow Discharge", *Plasma Physics Reports* 20 (6): 511-524 (1994).
 - 29 Kitayma, J. and Kuzumoto, J. "Analysis of ozone generation from air in silent discharge", *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 32: 3032-3040 (1999).
 30. Callebaut, T., Kochetov, I., Akishev, Yu., Napartovich, A. and Leys, C. "Numerical simulation and experimental

study of the corona and glow regime of a negative pin-to-plate discharge in flowing ambient air”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13: 245-250 (2004).

Key Words

ozone, ozone generation from air, multi-pin-to-plate discharge, plasma physics

ARTIKEL II

**MULTI-PIN-TO-PLATE ATMOSPHERIC
GLOW DISCHARGE FOR THE
REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC
COMPOUNDS IN WASTE AIR**

R. Vertriest, R. Morent, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove

*Dit artikel werd gepubliceerd in:
"Plasma Sources Science and Technology" 12 (2003) 412-416.*

**MULTI-PIN-TO-PLATE ATMOSPHERIC GLOW
DISCHARGE FOR THE REMOVAL OF VOLATILE
ORGANIC COMPOUNDS IN WASTE AIR**

R. Vertriest¹, R. Morent², J. Dewulf¹, C. Leys², H. Van Langenhove¹

¹ Department of Organic Chemistry, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Ghent, Belgium (e-mail: Jo.Dewulf@UGent.be).

² Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Ghent University, Rozier 44, B-9000 Ghent, Belgium (e-mail: Christophe.Leys@UGent.be).

Abstract

A DC-excited atmospheric pressure glow discharge in a multi-pin-to-plate electrode configuration is applied to the removal of trichloroethylene (TCE) in air. A removal fraction of up to 47 % is obtained at an energy density of 35 J/l (air flow rate: 60 m³/h; residence time: 50 ms; TCE inlet concentration: 120 ppm; temperature: 298 K). The addition of TCE increases the discharge impedance and improves the uniformity of the current distribution in the direction of the gas flow. In the investigated inlet concentration range (0-160 ppm), no influence of TCE admixture is observed on the corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents. Experiments with other volatile organic compounds

(VOC) reveal that molecules containing a double carbon bond have the lowest energy requirement for decomposition.

1. Introduction

Air pollution by volatile organic compounds (VOC's) causes photochemical smog and enhances the greenhouse effect and the destruction of the ozone layer [1]. Moreover, several of these VOC's are toxic or cause odour nuisance. Non-thermal plasma techniques are an economically attractive alternative for conventional removal techniques like thermal incineration, catalytic oxidation and biological oxidation methods [2,3]. The essential advantage of a non-thermal plasma technique is that the available energy is added selectively to the plasma electrons. The energy in the plasma is directed preferentially to the electron-impact dissociation and ionization of the background gas to produce radicals that in turn, decompose the targeted VOC's. Due to the energy selectivity non-thermal plasma techniques are very appropriate for the treatment of gas streams with low VOC-concentrations. In addition, plasmas can be used for the simultaneous removal of different pollutants. Another possibility is the combination of a plasma technique with other VOC-abatement techniques like catalysts [4].

For the treatment of VOC-emissions, plasmas are required that operate at atmospheric pressure. Among the different schemes that have been suggested to produce non-thermal atmospheric plasmas for pollution abatement (see e.g. [5] and

cited references), the DC glow discharge offers a good industrial perspective, due to its scalability and comparatively low installation cost. The plasma source that is used in the reported experiments is a DC-excited atmospheric pressure glow discharge in a multi-pin-to-plate configuration. This type of plasma source was first proposed by *Akishev et al.* who used a fast gas flow to obtain a uniform glow discharge in a (negative) corona electrode geometry [6]. They successfully applied their source to the removal of SO₂ and NO_x from flue gas. The physics of the corona-to-glow transition was studied in detail in subsequent papers [7,8]. This led to an optimisation of the electrode design that is implemented in the plasma source presented in this paper. In contrast to the multi-pin-to-plate plasmachemical reactor recently proposed by *Pekárek et al.* no hollow electrodes are used through which part of the process flow is directed [9].

The potential of the source for environmental applications is evaluated from the results of experiments on the removal of low concentrations (ranging from 50 to 1200 ppm) of TCE, heptane, octane, 1-octene, toluene, ethylbenzene and styrene.

2. Materials and methods

2.1. Physical methods

The experimental set-up is shown in Figure 1. A fan with adjustable speed drives an ambient air flow ranging between 60 m³/h and 140 m³/h. The corresponding residence time in the plasma source varied from 0.054 s to 0.023 s and the gas velocities

from 12 m/s to 28 m/s. The temperature of the inlet gas is controlled by an electrical heater in the range 20°C - 60°C. The relative humidity varied between 30% and 65%.

The multi-pin-to-plate plasma source consists of a rectangular duct with a cross section of 16.2 cm × 1.3 cm and a length of 60 cm. The distance between the 100 cathode pins and the single anode plate is 1.3 cm. Stable and uniform glow discharge operation at atmospheric pressure is ensured by the fast gas flow and by ballasting the cathode pins with a 1.5-MΩ resistor. The fraction of the total electrical power that is dissipated in these resistors amounts to 10% at most. In addition, the threshold current density for the glow-to-spark transition is increased by profiling the anode surface with hollow spherical surface segments centred on the tip of each cathode pin [8].

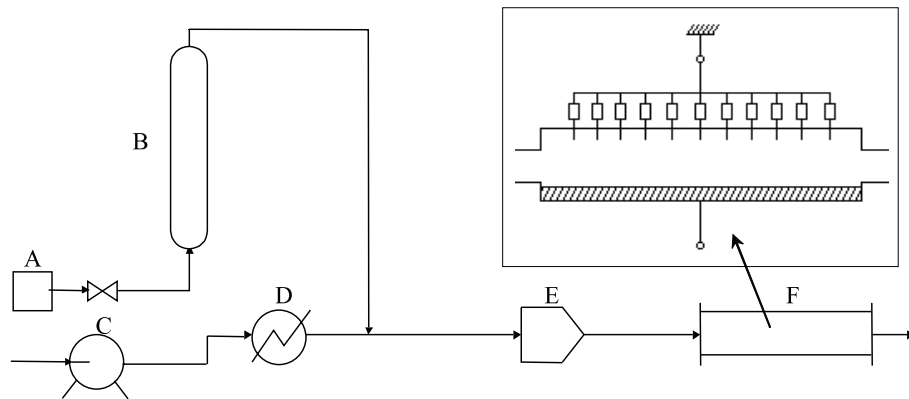


Figure 1. Experimental set-up and detail (1) of the plasma source. Legend: A= pressurized air, B= purge column, C= fan, D= heater, E= mixing chamber, F= plasma source.

2.2. Chemical materials and methods

Downstream of the fan the flow of ambient air is doped with a particular VOC by means of a purge method. A flow of pressurized air, controlled by a mass flow controller (MKS Instruments, 1559AX-020L-SV) bubbles through a column (inner diameter: 56.3 mm; height: 164.0 mm) at a rate of 1.1 to 3.3 l/min. The column is kept at a temperature of $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ and has a frit at the inlet. The VOC enriched flow is mixed with the ambient air flow in a mixing chamber upstream of the plasma reactor.

Triplicate samples are taken upstream and downstream of the reactor by means of a 500 μL Hamilton Luer Lock syringe (Type 1750 TLL). The samples are analyzed in a Chrompack 9002 gas chromatograph, equipped with a CP-SIL-5 CB-MS capillary column (Chrompack, 100% polydimethylsiloxane, length 50m, inner diameter 0.32 mm, film thickness 1.2 μm), a flame ionization detector (FID: air feeding rate: 300 ml.min⁻¹, hydrogen feeding rate: 30 ml.min⁻¹) and a Cecil Data Control Instruments integration system (Cecil Instruments Ltd). The GC column oven temperature was kept at 80°C.

The experimental set-up was checked to be gastight. The whole analytical procedure, including sampling and analysis, showed standard deviations between 2.8% and 9.7% (n=3). With no voltage applied, the input and output VOC-concentrations are within the standard deviations (input = 60.3 ± 5.3 ppm; output = 58.9 ± 4.2 ppm).

3. Results and discussion

At first the atmospheric air plasma, as generated in the multi-pin-to-plate source, is characterised by recording voltage(U)-current(I) curves for different TCE admixtures (Fig.2a). At low currents the discharge is in the DC corona regime, with a voltage that increases steeply with increasing current. In more precise terms and in view of Townsend's semi-empirical relation for the dependence of current on voltage in a negative corona [10],

$$I = kU(U - U_0) \quad (1)$$

where U_0 is the corona inception voltage and k is a geometry-dependent slope factor, the corona regime is to be linked to the initial linear part of the reduced current(I/U)-voltage(U) characteristics of Figure 2b. In the corona regime light is only emitted at the sharp edges of the point electrode, the remainder of the discharge gap being a drift region with low electrical field strength. Increasing the current results in a gradual filling of the gap with luminous plasma. This visual observation is indicative of the transition of the discharge from corona to glow [11]. In the reduced current-voltage characteristics this transition is marked by a change of slope. In the glow regime the discharge fills the entire gap. For the multi-pin-to-plate plasma source that is used here, the discharge aspect is that of a matrix of practically tangent discharge columns, with a cross section that, starting from the anode plane, is almost constant along the bigger part of the gap

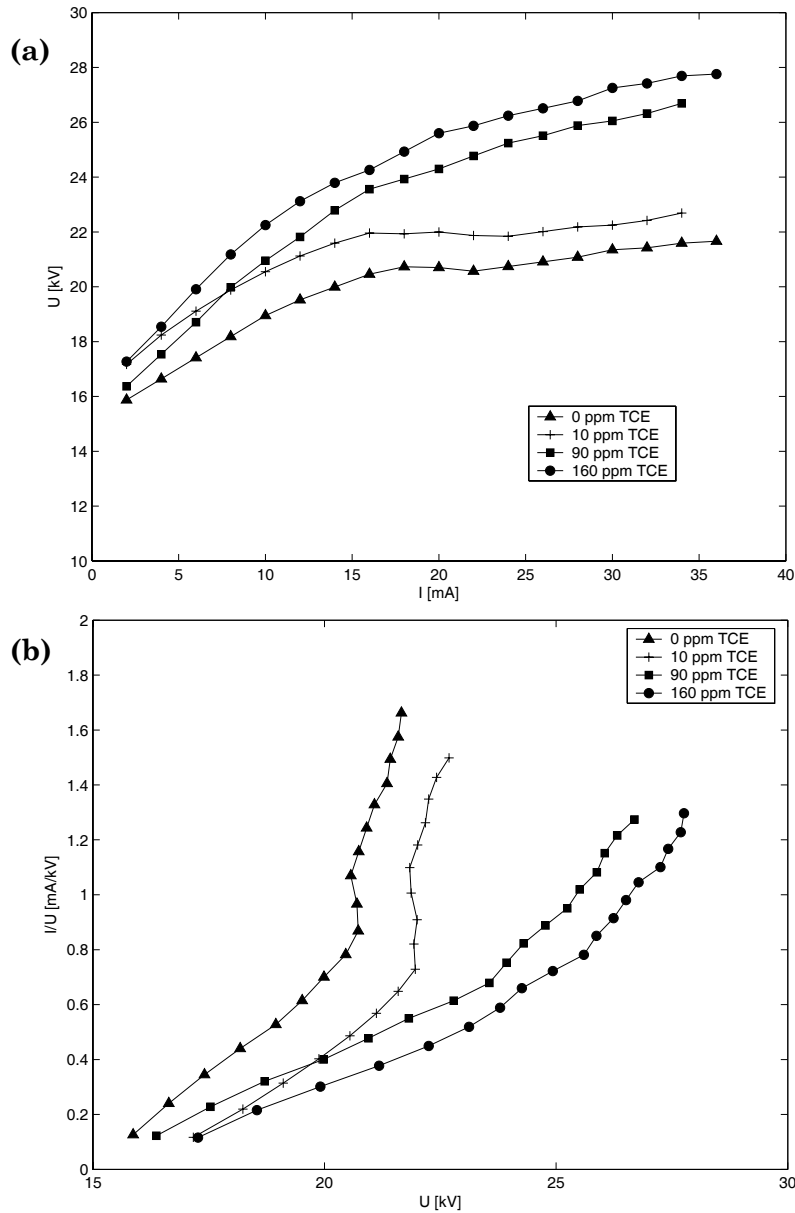


Figure 2. Voltage-current (2a) and reduced current-voltage (2b) characteristics of the multi-pin-to-plate plasma source for different TCE admixtures; temperature: 25°C, relative humidity: 45 %, residence time: 0.025 s.

and then decreases steeply towards the cathode pins. The particular shape of the current channel results from the gas flow and from an electrode design that incorporates hollow spherical craters on the anode. The latter also yields a substantial enhancement of the gas mixing. It can therefore be assumed that, in the glow regime, the effective filling factor of the plasma source is nearly equal to one and the volume of untreated gas is minimal. Due to the higher average electrical field and the better filling factor, the glow discharge is more efficient than a DC corona in terms of the production of oxidizing species and radicals for the destruction of organic compounds, and therefore is the regime of choice for gas treatment applications. The presented TCE decomposition results pertain to a multi-pin-to-plate plasma source operating in the glow regime.

The addition of TCE gives rise to an important increase in voltage across the discharge gap (Fig.2a). For a TCE concentration of 90 ppm the voltage is about 3 kV higher as in the case without TCE. A further increase of the TCE concentration has only minor effects on the voltage. A plausible explanation for the voltage increase is electron attachment to TCE or to the Cl-containing by-products of TCE destruction. The marked influence of TCE on the discharge impedance is further illustrated by the reduced current-voltage curves of Figure 2b. Whereas the curve at 10 ppm is merely shifted to higher voltages, the curves at higher concentrations also feature reduced slopes in both the corona and glow regimes. It should be noted that, although the reduced slopes

of the curves in Figure 2b tend to mask the corona-to-glow transition in the presence of TCE, the occurrence of the transition is ascertained by the visual observation that for sufficiently high currents the discharge luminosity fills the entire gap. The current at which the transition occurs can be calculated from the coordinates of the intersection point of linear fits through the corona and glow sections of the reduced current-voltage curves. It turns out that the corona-to-glow transition current is insensitive to TCE admixture and equals (15.4 ± 1.2) mA for all four curves.

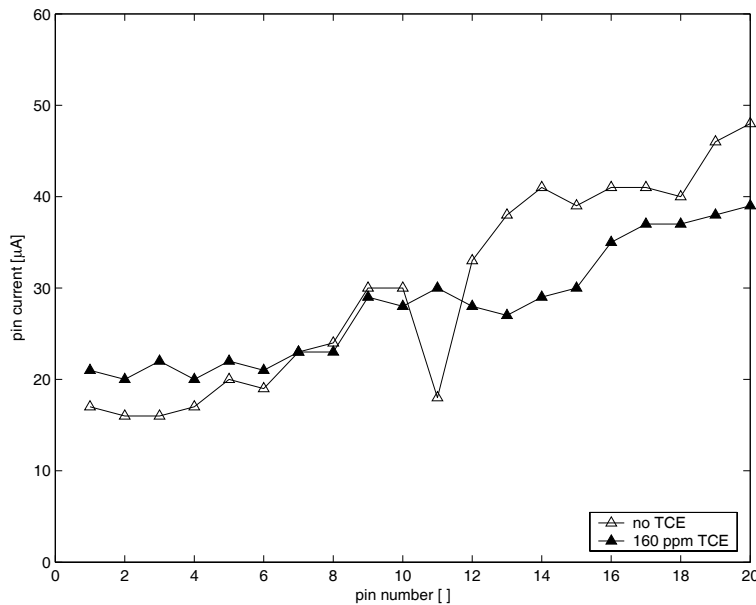


Figure 3. Distribution along the flow of the current drawn by individual cathodes.

In Figure 2a the last data point on the voltage-current curves marks the onset of sparking. In the investigated concentration range, the presence of TCE or its by-products does

not influence the maximum current in the glow regime. Whereas one might have expected lower threshold currents upon TCE addition on account of the destabilising influence of electronegative compounds and the associated negative ion processes [12], a possible explanation for the present results is the finding that the addition of TCE improves the uniformity of the current distribution in the direction of the gas flow. In Figure 3 the individual cathode currents are plotted for the central row of twenty pins (the cathodes are placed in five rows that are parallel with the gas flow). In pure air the shape of the current distribution is due to the gradient along the flow of both the temperature and the concentration of plasma-produced species such as ozone. The net effect is that the reduced electrical field strength E/N (E : electrical field, N : gas density) slightly increases along the flow, resulting in higher ionisation rates in the downstream part of the reactor and higher currents flowing to the downstream pins. It follows that when the total discharge current is increased, sparking will occur first at the cathode nearest to the outlet. In this way the non-uniformity of the current distribution directly impacts on the maximum energy density that can be reached in a plasma reactor module, and is an important issue in the scaling of multi-pin-to-plate plasma sources. In the above line of reasoning, the observation that the current profile is less steep in the presence of TCE, can be explained by the increase along the flow of the E/N -dependent electron attachment rates to TCE or its electron-capturing by-products.

The average electrical field in the discharge gap can be enhanced by an increase of the humidity. At a current level of 35 mA and a temperature of 25°C, the discharge voltage rises from 16.2 kV to 21.7 kV when the relative humidity increases from 30% to 50%. This corresponds to an increase of the reduced electrical field strength E/N (E : electrical field, N : gas density) from $5.1 \times 10^{-20} \text{ Vm}^2$ to $6.8 \times 10^{-20} \text{ Vm}^2$. The variations in relative humidity are those occurring in the ambient air. The strong influence of the humidity on the electrical field suggests the injection of steam as a way to enhance the radical production efficiency.

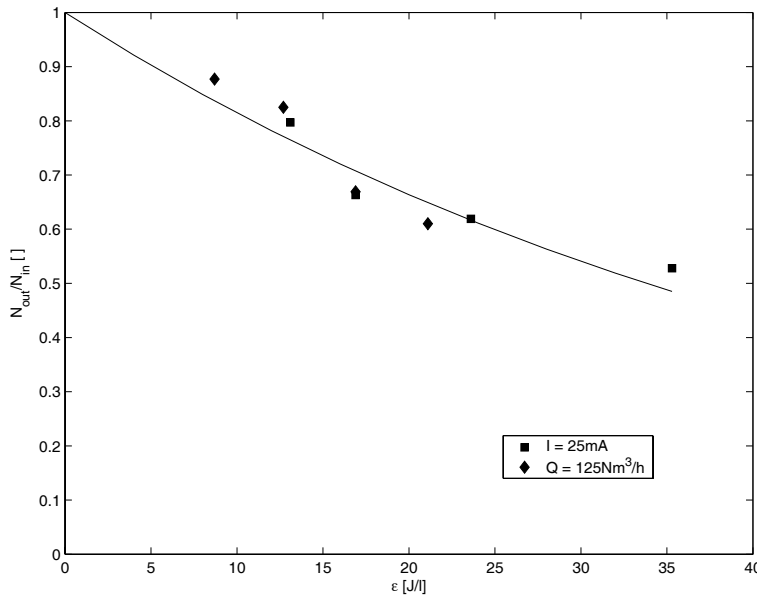


Figure 4. TCE removal fraction versus energy density at different residence times (■) and different discharge currents (◆); temperature: 25°C, relative humidity: 45 %, TCE inlet concentration: 120 ppm.

Figure 4 shows the removal fraction as a function of the energy density $\varepsilon = P/Q$, where P is the electrical power in the discharge and Q is the flow rate. Data points taken at constant current or at constant flow rate lie on a curve that can be fitted to an exponential,

$$N_{\text{out}} = N_{\text{in}} \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0) \quad (2)$$

where N_{in} (N_{out}) is the density of TCE molecules upstream (downstream) of the plasma source. A linear fit to $\ln(N_{\text{in}}/N_{\text{out}})$ yields a characteristic energy ε_0 for TCE removal of 50 J/l. A maximum removal fraction of about 47% is obtained at an energy density of 37 J/l. The maximum energy density that can be achieved with the investigated plasma source is set by the glow-to-spark transition. It is therefore essential to optimise the electrode geometry in order to sustain a stable glow discharge up to high power densities, before discharge channel breakdown (“sparking”) occurs. A discussion of the influence of gas flow and electrode geometry on the glow-to-spark threshold current can be found in [8]. Once the electrode design of a discharge module is optimised, higher removal efficiencies are to be reached through longer residence times, i.e. by placing several discharge modules in series, taking into account the scaling effects introduced by the non-uniformity of the current distribution along the flow.

The energy efficiency [g/kWh], defined as the mass flow of removed TCE divided by the electrical power, is plotted in Figure 5 as a function of energy density. In the range of energy densities where the reduced field E/N is constant, the energy

efficiency of TCE removal tends to decrease with increasing energy density. The increasing energy efficiency at low energy densities reflects the positive slope of the current-voltage curve, here evidenced by the increasing E/N .

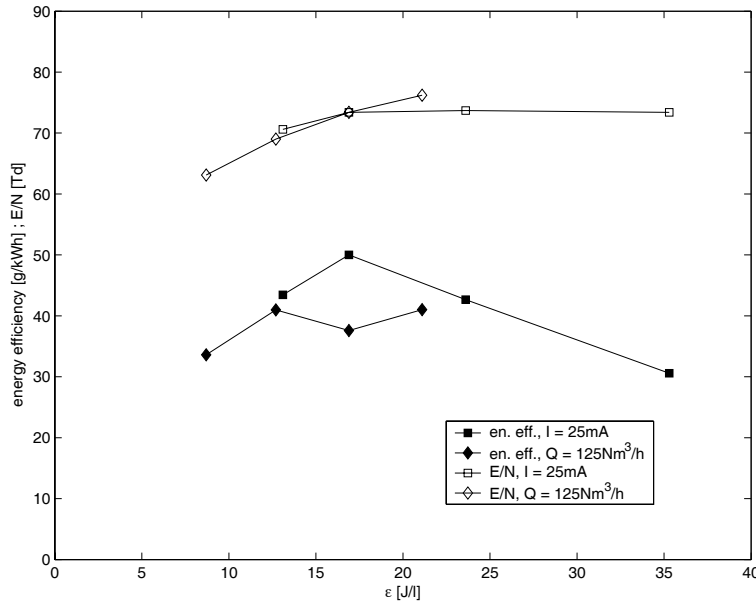


Figure 5. Energy efficiency (solid symbols) and reduced electrical field strength (open symbols) versus energy density at different residence times (squares) and different discharge currents (diamonds); temperature: 25°C, relative humidity: 45 %, TCE inlet concentration: 120 ppm.

At constant energy density the energy efficiency increases with increasing TCE concentration (Figure 6). This implies that the TCE removal rate can formally be written as

$$\frac{dN_{\text{TCE}}}{dt} = \alpha P_v N_{\text{TCE}} \quad (2)$$

where α is a proportionality constant and P_v is the electrical power density in the discharge. The proportionality constant is depending on parameters such as E/N , humidity and temperature. The power density is proportional to the electron density. It is indeed through electron-molecule reactions that the production of the radicals that participate in the TCE destruction kinetics is initiated. In connection to the identity of these radicals, *Evans et al.* [13] proposed a model for the removal of TCE in a silent discharge plasma in which the ClO-radical is attributed an important role in oxidizing TCE.

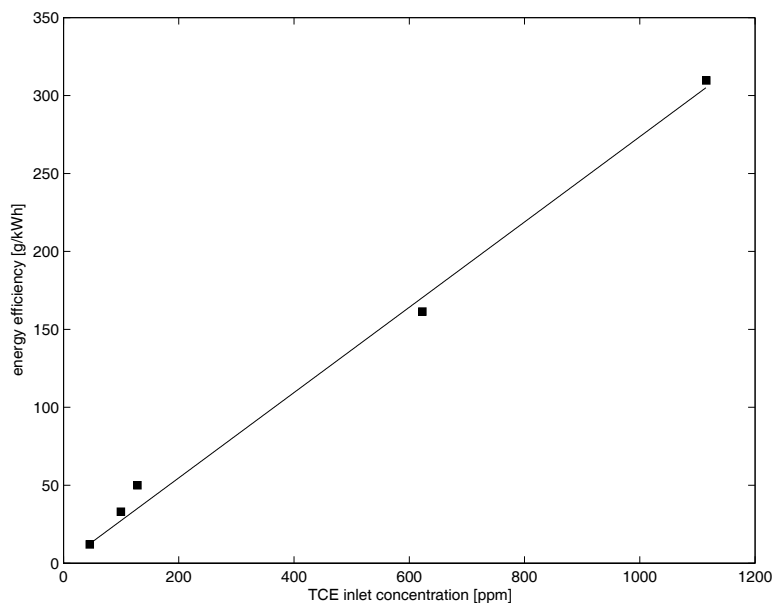


Figure 6. Dependence of the energy efficiency on the TCE inlet concentration; energy density: 18 J/l.

Similar tests as for TCE were performed for other VOCs. Table 1 lists the characteristic energies, according to (2), for the

destruction of these VOCs in a DC glow discharge plasma source. The values indicate that alkenes (e.g. 1-octene) and substituted alkenes (e.g. TCE) are decomposed more easily than alkanes (e.g. heptane, octane) or aromatic hydrocarbons (e.g. toluene, ethylbenzene). Recently, *Mok et al.* have drawn similar conclusions from their experiments in pulsed corona and dielectric barrier reactors [14]. It can be assumed that for (substituted) alkenes, as for styrene, the plasma-produced active species first react with the double carbon bond. To gain insight in the subsequent decomposition kinetics, a detailed by-product analysis is required.

Table 1. Characteristic energies \mathcal{E}_0 for removal of volatile organic compounds.

VOC	N_{in} [ppm]	\mathcal{E}_0 [J/ℓ]
1-octene	135	30
TCE	120	50
styrene	120	55
heptane	180	100
ethylbenzene	130	105
octane	130	125
toluene	180	160

The comparison of the values listed in table 1 with literature data for the decomposition of TCE, shows that, whereas electron beam plasmas yield characteristic energies that are about an order of magnitude smaller [15,16], the efficiency of the glow discharge source used in our experiments is comparable to that of pulsed corona [16] and dielectric barrier reactors [13,17].

4. Conclusion

The destruction efficiency and energy cost for TCE removal with a plasma module based on a DC atmospheric pressure glow discharge have been evaluated. For an input concentration of 100 ppm, a removal fraction of nearly 50% is obtained at an energy density of 35 J/l and a total air flow rate of 60 m³/h. As the electrical power density in the discharge is limited by the glow-to-spark transition, higher removal efficiencies are to be reached through longer residence times, i.e. by placing several discharge modules in series. In doing this, scaling effects due to changes of the plasma parameters (temperature, chemical composition) along the flow are a matter of consideration. The energy efficiency is proportional to the TCE inlet concentration and amounts to 50 g/kWh for 100 ppm of TCE. Among the other VOCs that are investigated, those with a double carbon bond have the lowest energy requirement for decomposition in a DC atmospheric pressure glow discharge plasma.

Acknowledgments

The authors are indebted towards Prof. Yu.Akisev from TRINITI, Troitsk (RUSSIA), for providing the electrode system of the plasma source and for many stimulating discussions.

References

- [1] Hewitt N (Ed.) 1999 *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, Academic Press, London
- [2] Vercaemmen K and Berezin A 1997 *J. Adv. Oxid. Technol.* **2** 312
- [3] Van Veldhuizen EM (Ed.) 2000 *Electrical Discharges for Environmental Purposes*, Nova Science Publishers, Inc., Huntington, NY/USA
- [4] Oda T, Takahashi T and Kohzuma S 2001 *IEEE Trans. Ind. Appl.* **37** 965
- [5] Urashima K and Chang JS 2000 *IEEE Trans. Dielect. El. In.* **7** 602
- [6] Akishev Yu, Deryugin A, Kochetov I, Napartovich A and Trushkin N 1993 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 1632
- [7] Akishev Yu, Grushin M, Kochetov I, Napartovich A, Pan'kin M and Trushkin N 2000 *Plasma Physics Reports* **26** 157
- [8] Akishev Yu, Goossens O, Callebaut T, Leys C, Napartovich A and Trushkin N 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2875
- [9] Pekárek S, Kříha V, Pospíšil M and Viden I 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** L117
- [10] Townsend J S 1914 *Phil. Mag.* **28** 83
- [11] Goossens O, Callebaut T, Akishev Yu, Napartovich A, Trushkin N and Leys C 2002 *IEEE Trans. Plasma Science* **30** 176
- [12] Nighan W L, Wiegand W J 1974 *Phys. Rev. A* **10** 922
- [13] Evans D, Rosocha L A, Graydon K A, Coogan J J and Kushner M J 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 5378
- [14] Mok Y S, Nam C, Cho M H and Nam I-S 2002 *IEEE Trans. Plasma Science* **30** 408
- [15] Vitale S A, Hadidi K, Cohn D R and Falkos P 1997 *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **17** 59
- [16] Penetrante B M, Hsiao M C, Bardsley J N, Merritt G E, Vogtlin G E, Wallman P H, Kuthi A, Burckhart C P and Bayless J R 1996 *Pure and Applied Chemistry* **68** 1083
- [17] Lerner B, Biringham R, Tonkyn R, Barlow S and Orlando T 1995 *Proc. 12th International Symposium on Plasma Chemistry* (Minneapolis) pp 665-676

ARTIKEL III
PIN-TO-MESH GLOW DISCHARGE IN AIR
AT ATMOSPHERIC PRESSURE

R. Morent, C. Leys

Dit artikel is aanvaard voor publicatie in:
“Czechoslovak Journal of Physics” 54 (2004).

**PIN-TO-MESH GLOW DISCHARGE IN AIR AT
ATMOSPHERIC PRESSURE**

Rino Morent, Christophe Leys

Ghent University, Faculty of Engineering, Department of Applied Physics, Rozier 44, Ghent, Belgium

PACS: 52.80.Hc

Key Words: Non-thermal plasma, glow discharge, gas cleaning

In this paper a pin-to-mesh discharge in atmospheric air is studied with the perspective to develop an easily scalable DC-excited source of non-thermal plasma for gas cleaning applications. Air is flowing parallel to the discharge axis with velocities up to 15 m/s. The influence of the gas flow direction and the inter-electrode distance on the discharge properties are investigated. It is found that for a pin cathode and for sufficiently high inter-electrode distances the discharge operates in the glow regime. In this regime the discharge is an efficient medium for the production of radicals and other oxidizing species. The threshold currents prior to sparking depend on the flow direction and are the highest when the flow is directed from the pin cathode to the mesh anode.

1 Introduction

Volatile Organic Compounds (VOC) cause smog, intensify the greenhouse effect and attack the ozone layer [1,2]. Moreover most of them are toxic [3]. Due to more strict environmental laws, many industries are looking for an effective technique for VOC-treatment. The recently developed techniques based on non-thermal plasmas (plasma = partially ionized gas) are an alternative for conventional methods like thermal incineration, catalytic oxidation and adsorption [4,5]. The main advantage of a non-thermal plasma technique is that the available energy is added selectively to the plasma electrons. Collisions between these energetic electrons and neutral particles produce free radicals which in turn destroy the pollutants. Due to the energy selectivity plasma techniques are very appropriate for the treatment of gas streams with low VOC-concentrations. In addition, plasmas can be used for the simultaneous removal of different pollutants. Vertriest et al. [6] studied VOC decomposition in a DC-excited atmospheric pressure glow discharge in a multi-pin-to-plate configuration. Their plasma source is based on the findings of Akishev et al. [7] who investigated the behavior of a negative corona discharge in ambient air for a pin-to-plate configuration. They showed that under certain conditions it is possible to achieve a stable glow discharge. The applied gas flow is perpendicular to the discharge axis. This paper studies a pin-to-mesh configuration

in which the gas flow is parallel with the discharge axis and flows through the mesh electrode.

2 Experimental Methods

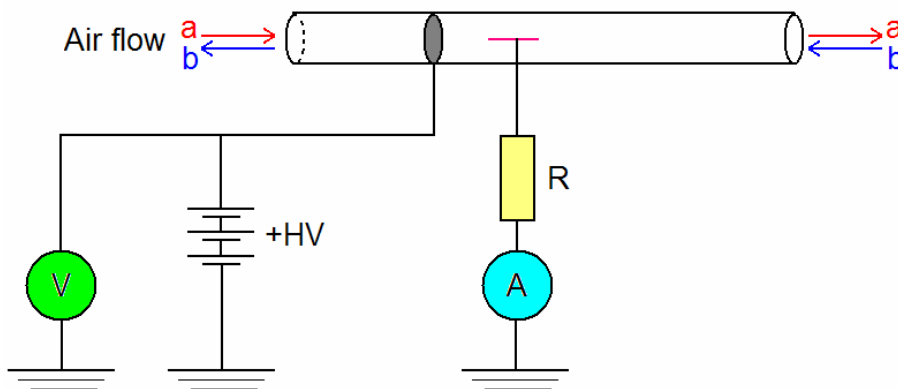


Fig. 1. Experimental set-up.

The experimental set-up is shown schematically in Figure 1. A fan drives an ambient air flow through a cylindrical tube with radius of 1.5 cm. The flow velocity in the cylinder is tunable between 0 and 15 m/s. The cathode pin and anode mesh are mounted fixed in the tube. The inter-electrode gap between pin and mesh is variable. In case (a) the direction of the airflow is from mesh to pin, in case (b) from pin to mesh. The discharge is powered with a 40 kV/5mA dc power supply. A ballast resistor R of 1.5 M Ω is included in the circuit.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Volt-ampere characteristics.

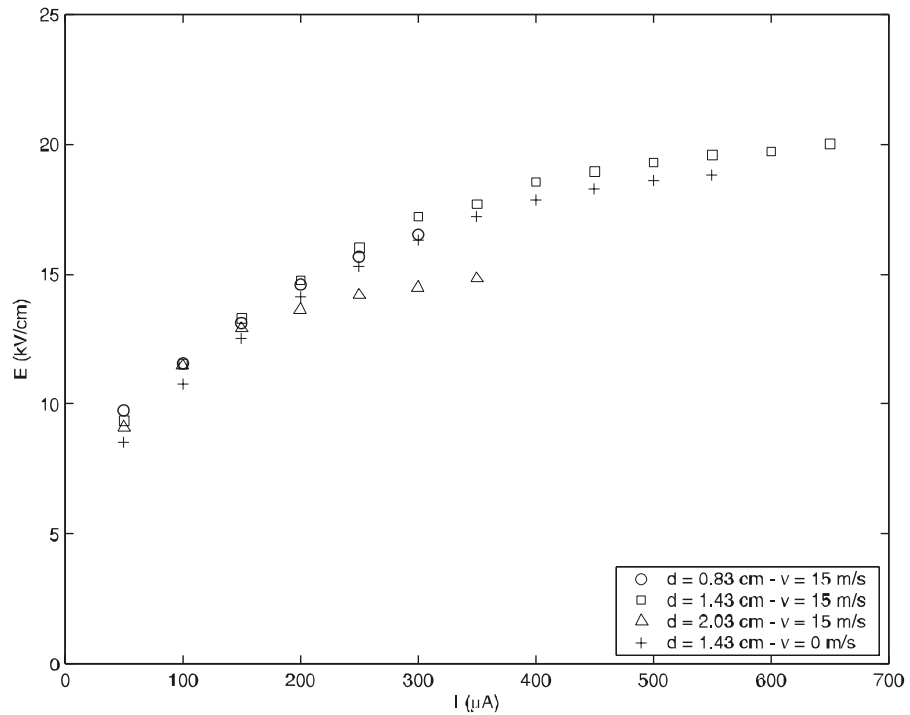


Fig. 2. Electric field versus current for different inter-electrode distances for the mesh-pin (case a) situation.

Figure 2 shows the voltage-current characteristics for three different electrode distances d . To facilitate comparison the average electrical field $E = V/d$ is plotted, rather than the discharge voltage V . The curves are recorded up to the point where sparking occurs. Apparently, I_{max} , the threshold current for the transition to a spark discharge, critically depends on the inter-

electrode distance (Table 1). This aspect will be further investigated under 3.2.

Table 1. Threshold currents I_t and I_{max} for different inter-electrode distances ($v = 15$ m/s)

$d(cm)$	$I_t(\mu A)$	$I_{max}(\mu A)$
0.83	300	300
1.43	369	650
2.03	162	350

A linear dependence of the reduced current I/V on the voltage regime is characteristic for a corona regime [8]. This linear dependence changes into an exponential one at the corona-to-glow transition current I_t , as originally observed in [9]. I_t can be calculated from the coordinates of the intersection point of linear fits through the corona and glow sections of the reduced current-voltage curves (Figure 3). Comparison of the curves $v = 0$ and $v = 15$ m/s at $d = 1.43$ cm indicates that the influence of gas flow on I_{max} is low. For both 1.43 cm and 2.03 cm the discharge undergoes a transition from the corona to the glow regime. For $d = 0.83$ cm this transition occurs at the last data point and practically coincides with the sparking threshold. Akishev et al. [7] showed that the transition current I_t is proportional to the inter-electrode distance d . Table 1 summarizes the transition currents I_t for the different inter-electrode distances. The

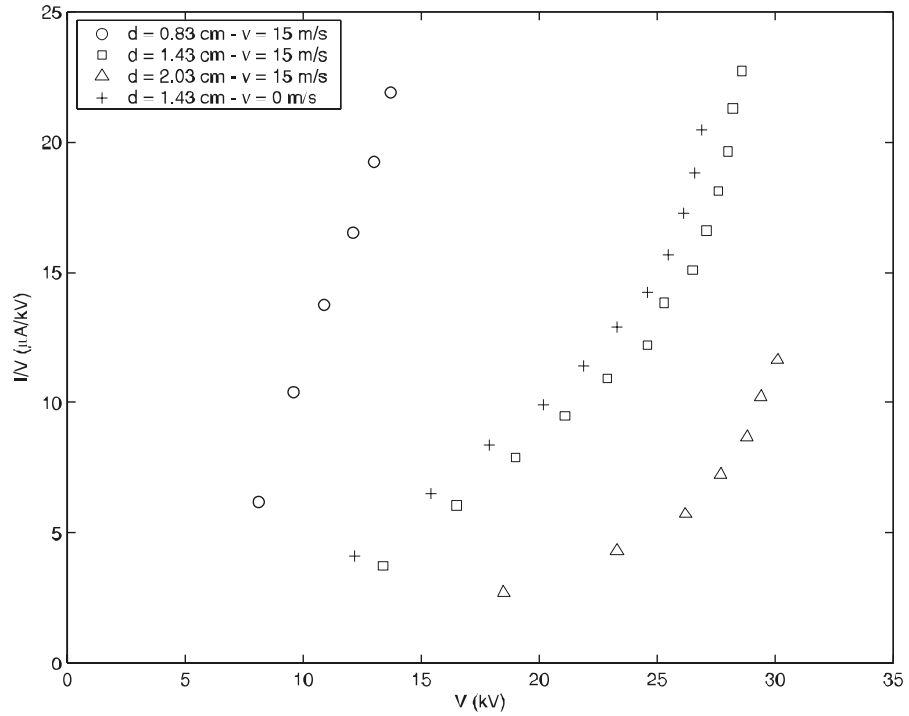


Fig. 3. Reduced volt-ampere characteristics for different inter-electrode distances for the mesh-pin (case a) configuration.

discharge reaches a higher value of I_t for a distance of 1.43 cm than for $d = 2.03$ cm. Figure 2 already showed a different behavior for the latter distance. A visual examination of the discharge explains this. For higher inter-electrode distances the discharge burns mainly at the edges of the tube. These local enhancements of the current density favor sparking. For the optimal distance the discharge better fills the entire discharge volume and prevents in this way local enhancing of the current density. The gas flow velocity is 15 m/s, which is lower than the transverse flow velocities applied by Akishev et al. [7]. The values of I/V are of the

same order as the ones obtained for transverse flow. An atmospheric glow discharge with axial flow, as described here, could have advantages in terms of scalability to high flow rates.

3.2 Influence of gas flow and inter-electrode distance on I_{\max} .

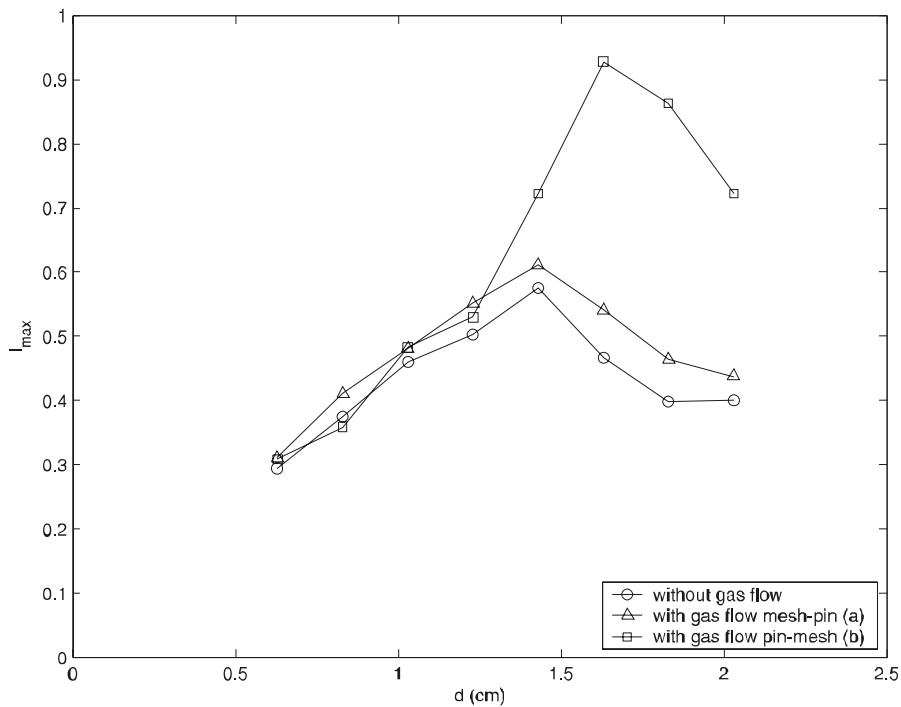


Fig. 4. Influence of gas flow and inter-electrode distance on I_{\max} for the mesh-pin (case a) and the pin-mesh (case b) configurations.

In the previous section the inter-electrode distance d turns out to be an important parameter determining I_t and I_{\max} . As seen from Figure 1, two flow directions are possible. When the air first reaches the mesh (case a), I_{\max} has a slightly higher value than in

the case without gas flow for all inter-electrode distances d (see Figure 4). There is an optimal inter-electrode distance of 1.43 cm. In the pin-mesh case (case b), it is possible to achieve higher currents (see Figure 4). For the optimal inter-electrode distance of 1.63 cm the effect of the gas flow is substantial. For case b, instabilities formed at the anode are blown out of the discharge, so the flow stabilizes the discharge and higher currents are possible. For case a, the effect of the flow is low, because the instabilities are blown into the discharge.

4 CONCLUSION

Pin-to-mesh discharges in flowing and stationary atmospheric air have been investigated. When the pin has negative polarity a glow discharge can be established. For both flow directions (from pin to mesh and vice versa), as well as in stationary air, the maximum current in the glow regime features a maximum when plotted as a function of inter-electrode distance. In the experimentally accessible range of flow velocities (up to 15 m/s), flow-enhancement of the glow discharge stability is clearly evidenced only in the case when the air flows from the pin cathode to the mesh anode.

References

- [1] N.Hewitt (ed.) Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere; London: Academic (1999).
- [2] R.M.Alberici and W.F.Jardim: Applied Catalysis B: Environmental (1997) 14, 55-68.
- [3] R.A.Larson and E.J.Weber: Reaction mechanisms in environmental organic chemistry; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, (1994).
- [4] K.Vercammen and A.J.Berezin: J. Adv. Oxid. Technol. 2 (1997) 312-329.
- [5] E.M.Van Veldhuizen (ed.): Electrical Discharges for Environmental Purposes; Nova Science Publishers, Inc., Huntington, NY/USA (2000).
- [6] R.Vertriest, R.Morent, J.Dewulf, C.Leys and H.Van Langenhove: Plasma Sources Sci. Technol. 12: (2003) 412.
- [7] Yu.Akishev, O.Goossens, T.Callebaut, C.Leys, A.Naportovich and N. Trushkin: J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (18) (2001) 2875.
- [8] J.S.Townsend: Phil. Mag. 28 (1914) 83
- [9] A. Goldman, M. Goldman and J.E. Jones: Proc. 10th International Conference on Gas Discharges and their Applications, Swansea, UK, 1992.

ARTIKEL IV

CATALYST ASSISTED ABATEMENT OF TRICHLOROETHYLENE IN AIR BY A POSITIVE DC CORONA DISCHARGE

R. Morent, J. Dewulf, N. Steenhaut, C. Leys, H. Van Langenhove

*Dit artikel is aanvaard voor publicatie in
de proceedings van
“XV International Conference on Gas Discharges and their
Applications GD2004”, Toulouse, September 5-10, 2004*

.

**CATALYST ASSISTED ABATEMENT OF
TRICHLOROETHYLENE IN AIR BY A POSITIVE DC
CORONA DISCHARGE**

R. Morent¹, J. Dewulf², N. Steenhaut², C. Leys¹ and H. Van Langenhove²

¹ Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Ghent University, Rozier 44, B-9000 Ghent, Belgium (e-mail: Rino.Morent@UGent.be)

² Research Group Environmental Organic Chemistry and Technolgy ENVOC, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Ghent, Belgium (e-mail: Jo.Dewulf@UGent.be)

ABSTRACT

In this paper, a plasma-catalytic hybrid system for the removal of trichloroethylene (TCE) is discussed. A one-pin-to-mesh and a four-pin-to-mesh electrode concept are used to obtain a positive DC corona discharge. A packed bed of TiO₂ photocatalyst partially fills the gap between the pin(s) and the mesh. TCE destruction performances of the system with and without the photocatalyst are compared.

INTRODUCTION

Several industrial processes generate large volumes of waste gases containing low concentrations of volatile organic compounds (VOC). These pollutants are major causes for the formation of photochemical smog [1]. Worldwide national legislation demands a drastic and urgent reduction of VOC emissions. The conventional methods for the removal of VOCs in flue gases such as catalytic oxidation and thermal incineration [2,3] are associated with high energy costs, especially for large volume flows with low levels of VOCs.

Using an atmospheric non-thermal plasma is an energy-efficient alternative, since in a non-thermal plasma most of the input electrical energy goes into the production of energetic electrons rather than into gas heating. So the energy cost for treatment of diluted VOC laden air streams is drastically lower than in thermal incineration. The decomposition mechanism in non-thermal plasmas is based on radical production through electron-molecule collisions and it is therefore non-selective, allowing treatment of mixed waste streams.

In spite of the apparent advantages, non-thermal plasma technology has not yet been deployed on a large industrial scale. The generation and stable operation of non-thermal plasmas at atmospheric pressure indeed remains a challenging problem for modern plasma science and technology. With the present status of technology, another roadblock towards industrial implementation is the difficulty to avoid the formation of by-products. The

combination of a cold plasma with a catalyst is considered to be a promising approach to achieve complete oxidation at reduced energy cost [4].

In this paper, a plasma-catalytic hybrid system for the removal of trichloroethylene (TCE) is discussed. TCE is a colourless liquid with a characteristic odour that is used as an industrial solvent e.g. in the semiconductor industry. Two types of electrode concepts are discussed. A one-pin-to-mesh and a four-pin-to-mesh concept are used to obtain a positive DC corona discharge. The use of a packed bed of TiO_2 photocatalyst partially fills the gap between the pin(s) and the mesh. The TCE-destruction performances of the system with and without the photocatalyst are compared.

EXPERIMENTAL METHODS AND MATERIALS

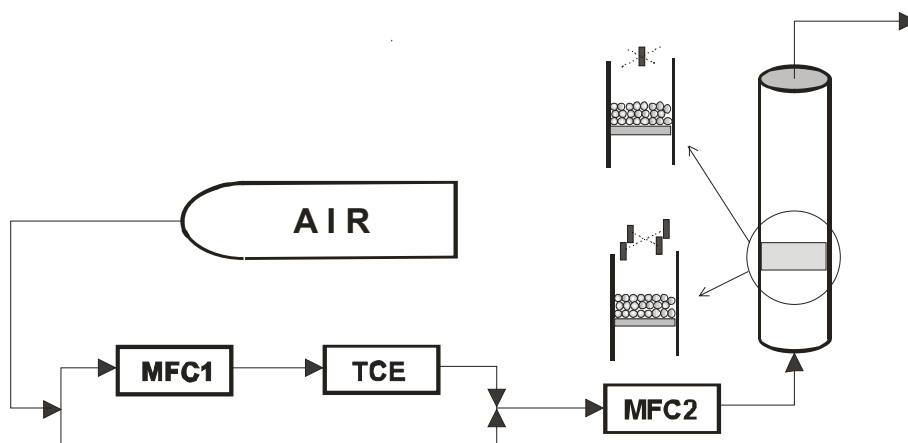


Figure 1. Experimental set-up and detail of the plasma source.

a. Physical Methods

Figure 1 shows schematically the experimental set-up. The plasma source consists of a cylindrical tube with radius of 20 mm. The cathode is a mesh with a grid size of 1 mm, the anode consists of one or four pins. The pins and mesh are mounted in the tube in such way that the inter-electrode gap between pins and mesh can be changed. The discharge is powered with a 40 kV/5mA DC power supply. The pins are ballasted with a 1.5 M Ω resistor R. The fraction of the total electrical power that is dissipated in these resistors amounts to 10% at most.

b. Chemical Methods and Materials

Dry air is supplied by an air cylinder (Air Liquide, Alphagaz 1). Part of the flow is tapped from the main stream and doped with TCE by means of a purge method. The tapped air flow, controlled by a mass flow controller (MKS Instruments, 2179A51CS1BV) bubbles through a 0.5 l bottle at a rate of 0.0024 l/min. The bottle is kept at a temperature of 308.0 ± 0.1 K. The TCE-enriched flow is redirected in the main stream which is directed through the plasma source by a mass flow controller (MKS Instruments, 1559AX-200L-SV). The flow rate Q varies from 1 slm to 5 slm.

The experimental set-up was checked to be gastight. Multiple samples are taken upstream and downstream of the reactor by means of a 500 μ l Hamilton MicrolinerTM syringe (Type 1750 Plunger RN/LT). The samples are analysed in a Varian Model 3700 gas chromatograph, equipped with a J & W, DB 1-fase

capillary column (length 30m, internal diameter 0.53 mm, film width 5 μm), a flame ionization detector (FID: air feeding rate: 300 ml/min, hydrogen feeding rate: 30 ml/min and a Enica 31 integration system (Delsi Mermag). The GC column oven temperature was kept at 333 K. The whole analytical procedure, including sampling and analysis, showed standard deviations between 0.5% and 8.8% (n=4). TCE concentrations as a function of time were recorded by a total VOC-analyzer (MiniRae™ 2000).

The photo-catalyst used in the experiments is TiO₂ (Aerolyst™ 7706, based on P25, circa 70% anatase, 30% rutile, Degussa AG). The particles are spherical with a diameter of 3 μm and with a specific surface area of 49 m²/g.

RESULTS AND DISCUSSION

At first the influence of inter-electrode distance on the maximum current and maximum energy density is determined at constant flow rate (see Figure 2). The maximum current and maximum energy density are the threshold values for the transition of the corona discharge to a spark discharge. Higher energy densities favour VOC abatement, so energy density as a function of inter-electrode distance is investigated in figure 2 for a flow rate of 5 slm. Current and energy density increase by enlarging the inter-electrode distance up to 14 mm. Higher inter-electrode distances require higher voltages and the maximum corona current depends on the current distribution at the anode surface [5]. By enlarging

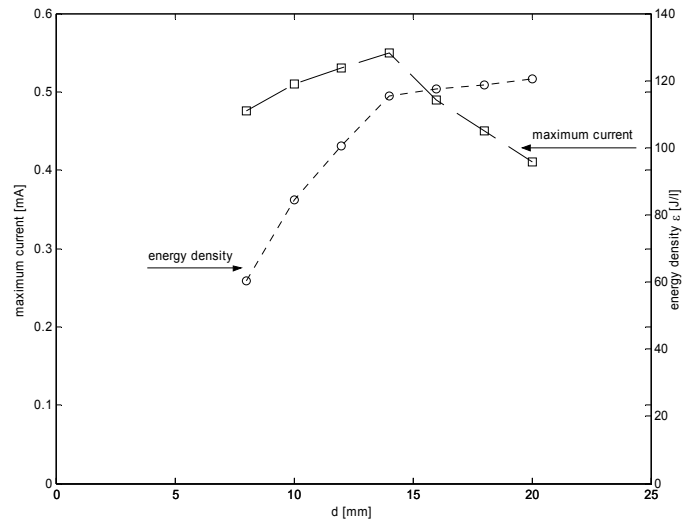


Figure 2. Influence of inter-electrode distance on maximum current and maximum energy density for a typical flow rate (empty bed, 1 pin, $Q = 5$ slm).

the electrode distance the current density critical for the corona-spark transition is only reached for higher voltages. From 14 mm to 20 mm the transition from corona to spark is achieved at lower current values. For inter-electrode distances higher than 16 mm the discharge becomes more and more unstable at higher currents and sparking is observed regularly. A visual examination of the plasma region explains this behaviour. For higher inter-electrode distances the discharge burns mainly at the edges of the tube. These local enhancements of the current density favour sparking. Further increase of the inter-electrode distance doesn't result in considerable increase of the energy density. For the optimal distance the discharge better fills the entire discharge volume and

prevents local enhancement of current density. An inter-electrode distance d of 16 mm is used in the experiments.

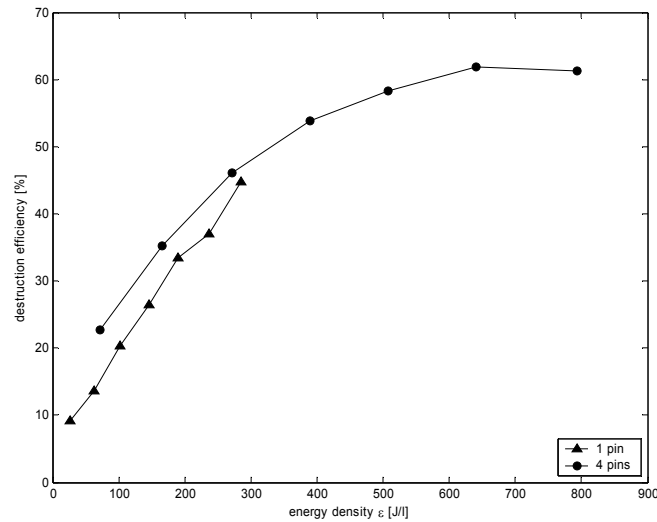


Figure 3. Influence of multiple pins on TCE-destruction efficiency as a function of energy density (empty bed, $Q = 1.5$ slm, $d = 16$ mm, TCE inlet concentration: 100 ppm).

To achieve a better filling of the discharge volume, four parallel pins are used in stead of one. Using four pins allows to put more energy into the discharge because four similar discharges are burning at the same time. An individual discharge has the form of a cone. When four discharges are burning next to each other, the shape of the discharges is affected. Due to this mutual influence, it is not possible to achieve the expected four times higher maximum energy density. The maximum energy density is 2.8 times higher for the four pin situation. Figure 3 compares the TCE destruction efficiencies for both systems. For a one-pin-to-

mesh electrode concept the maximum destruction efficiency is 45% for a maximum energy density of 285 J/l. A maximum destruction efficiency of 60% for a maximum energy density of 800 J/l is achieved.

The combination of non-thermal plasma with catalyst is considered to be a promising tool to achieve more complete oxidation [4]. Therefore 20 g of TiO₂ photocatalyst particles are inserted between the four pins and the mesh. Due to the high contact surface of the particles, adsorption of the TCE molecules to the particles can take place. To investigate concentration reduction at the outlet due to adsorption, the outlet TCE concentration for a fresh sample of photocatalyst is analysed as a function of time and compared with the system without catalyst (see Figure 4). With catalyst the measured TCE concentration is during the first 10 min lower than the concentration for the system without catalyst. This behaviour suggests that TCE molecules are adsorbed on the catalyst particles. Sorption on TiO₂ has been studied extensively by *Demeestere et al.* [6].

Figure 5 compares the destruction efficiencies for a plasma-only system with plasma-catalyst hybrid system. At every energy density the destruction efficiency of the plasma-catalyst hybrid system is substantially higher than the system with plasma only. A maximum removal fraction of 85% is obtained at an energy density of 600 J/l.

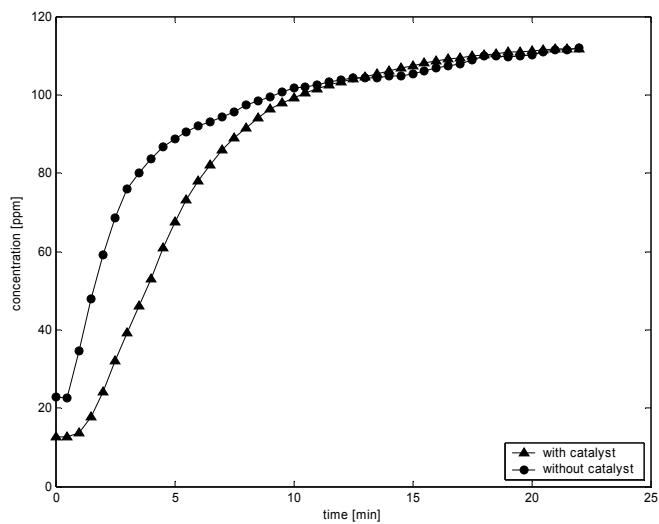


Figure 4. Influence of adsorption effect in time on concentration.

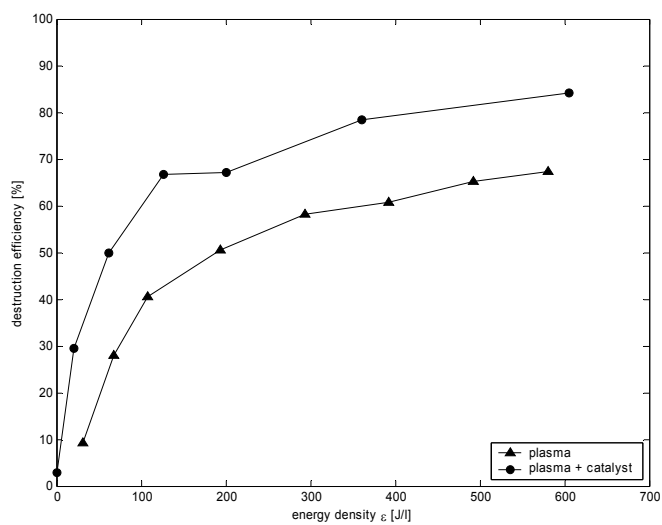


Figure 5. Influence of energy density on destruction efficiency for the plasma-only system and the plasma-catalytic hybrid system. (4 pins, $Q = 1.5$ slm, TCE inlet concentration: 100 ppm).

The increased destruction efficiency for the plasma-catalytic system can be explained through adsorption on and/or photo-activation of the TiO₂-molecules. The adsorption mentioned above suggests that TCE molecules are available for degradation at the catalyst surface under plasma conditions resulting in a longer residence time of the TCE molecules in the discharge. With an increase of 25% for the destruction efficiency, it is unlikely that the gain is only due to an increase of the residence time. Only part of the TCE molecules are absorbed on the TiO₂ molecules. Another effect is the activation of the catalyst by the UV-light produced in the streamers that run through the packed bed of TiO₂ pellets. In this case the heterogeneous photocatalytic degradation of TCE molecules adds up with the homogeneous reaction kinetics in the plasma bulk to increase the over-all destruction efficiency of the plasma source

CONCLUSION

The destruction efficiency for TCE removal with a plasma-catalyst hybrid system based on a positive DC corona discharge has been evaluated and compared with the same system without catalyst for an input concentration of 100 ppm. Optimization of the electrode design by changing from a one pin to a four pin system led to an increase of the destruction efficiency from 45% to 60%, at an energy density of 285 J/l and 800 J/l respectively. Combining the four pin system with TiO₂ photocatalyst, a maximum removal

fraction of 85% is obtained at an energy density of 600 J/l and a total air flow rate of 1.5 slm.

REFERENCES

- [1] N. Hewitt (ed), "Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere", London: Academic, 1999.
- [2] K.L.L. Vercammen, A.A. Berezin, F. Lox, J.S. Chang, "Non-Thermal Plasma Techniques for the Reduction of Volatile Organic Compounds in Air Streams", *J. of Advanced Oxidation Technologies*, 2 (2), pp. 312-329, 1997
- [3] E.M. Veldhuizen (ed), "Electrical Discharges for Environmental Purposes", Huntington: Nova Science Publishers, 2000.
- [4] T. Oda, T. Takahashi, S. Kohzuma, "Decomposition of dilute trichloroethylene by using nonthermal plasma processing-frequency and catalyst effects", *IEEE Transactions on Industry Applications*, 37 (4), pp. 965-970, 2001.
- [5] Yu. Akishev, O. Goossens, T. Callebaut, C. Leys, A. Napartovich, N. Trushkin, "The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, pp. 2875-2882, 2001.
- [6] K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove, B. Sercu, "Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25", *Chemical Engineering Science*, 58, pp. 2255-2267, 2003.

