

CHAPITRE 1 :

Études bibliographiques sur la dépollution par plasma froid

I.1 Introduction :

Le contrôle et le traitement des rejets gazeux par des plasmas à température ambiante, appelés non thermiques, suscite un intérêt grandissant pour la dépollution. Des résultats obtenus avec des plasmas réalisés au moyen de différents types de décharges électriques sont présentés ici. Les différents procédés de dépollution sont comparés en termes de cout énergétique et de taux de conversion du polluant. Ils illustrent les questions soulevées en recherche fondamentale et les problèmes liés aux transferts de technologie.

L'évolution de la consommation d'énergie pose des problèmes fondamentaux car les activités industrielles produisent les rejets qui contiennent des produits nocifs. Les émissions d'effluents sont maintenant réglementées et les normes sont de plus en plus contraignantes pour les industriels. Les techniques classiques de dépollution ont permis de réduire avec succès les émissions nocives. Cependant, une nouvelle voie est apparue il y a quelques années : l'utilisation des plasmas « non thermiques » ou « froids ».

I-2 Catégories de plasma.

On distingue trois grandes catégories de plasma.

➤ Les plasmas chauds

À des températures supérieures à 10^8 K, le gaz est totalement ionisé et se trouve en équilibre thermodynamique. En général, il peut être considéré comme un gaz parfait. On rencontre ce type de plasma dans les étoiles ou dans les réacteurs de plasma de fusion.

➤ Les plasmas thermiques

Il s'agit de plasmas relativement denses, en équilibre thermodynamique (au moins localement), et produits par des décharges de type arcs électriques ou par des torches à couplage inductif. Le gaz

est presque totalement ionisé, en équilibre thermique à des températures comprises entre 5 000 K et 50 000 K. Ces plasmas sont essentiellement utilisés dans les appareils de coupe électrique dans le traitement métallurgique, le traitement thermique, la soudure ou le traitement des déchets.

➤ Les plasmas froids

Ces plasmas sont hors équilibre thermodynamique, avec des électrons ayant une température de 10^4 à 10^5 K très supérieure à celle des ions et des neutres (de l'ambiante à 1 500 K). Le gaz est faiblement ionisé. Les plasmas froids sont habituellement créés par décharge électrique dans un gaz à basse pression ou à pression atmosphérique. Dans ces décharges électriques, l'ionisation résulte des collisions directes entre les électrons accélérés dans un champ électrique et les autres particules, ions ou neutres. La distance parcourue doit donc être suffisamment importante pour que les électrons acquièrent une énergie cinétique suffisante.

En ce qui concerne les applications des plasmas froids, une des plus courantes est l'éclairage (lampes à basse consommation et tubes fluorescents) et l'affichage (écrans à plasma, enseignes lumineuses). La création de charges électrostatiques dans les imprimantes laser et les photocopieurs se fait également par décharge électrique dans l'air (décharge couronne).

Les applications industrielles sont nombreuses. On peut citer pour exemple :

- ❖ le traitement de surface pour modifier la dureté, la résistance à la corrosion, la mouillabilité, l'adhérence ou les propriétés de biocompatibilité,
- ❖ le dépôt de couches minces (pulvérisation, polymérisation) et la gravure, en particulier en optique et en microélectronique,
- ❖ la production d'ozone et la dépollution d'effluents gazeux.

La diversité des applications des plasmas froids est liée aux paramètres physiques de la décharge (pression, température, fréquence et intensité du champ électrique appliqué), à la géométrie et de la nature des électrodes entre lesquelles est appliqué le champ électrique et à la nature du gaz (inerte ou réactif) dans lequel la décharge est créée.

I.3 Les décharges électriques

I.3.1. Les décharges luminescentes (décharges “glow”)

Les décharges luminescentes sont le plus souvent générées à basse pression (inférieure à 10 torrs) entre deux électrodes planes avec des tensions d'alimentation d'une centaine de volts tandis que l'intensité varie de 10^{-4} à 10^{-1} ampère. Ces décharges peuvent aussi être obtenues à pression atmosphérique avec d'autres géométries de réacteur [6]. Les tensions d'alimentation sont alors beaucoup plus importantes (plusieurs kV).

Le régime de décharge luminescente, notamment utilisé dans les tubes d'éclairage (tubes néon, tubes fluorescent), est aussi employé pour le traitement de polluants comme les COV (ChloroFluoroCarbones[07], méthane[08]), ou les NOx[09]. Ces décharges sont caractérisées par un plasma homogène. A basse pression, la technique permet l'utilisation de faibles champs électriques (de l'ordre de 10 V.cm^{-1}) mais ne doit pas occulter le problème de la limitation du débit massique de gaz à traiter.

I.3.2. Les décharges couronnes :

Les décharges couronnes sont des décharges électriques pré-disruptives qui se développent dans l'intervalle gazeux entre deux électrodes fortement asymétriques. Parmi les configurations très variées de systèmes d'électrodes utilisés, les plus courantes sont les systèmes pointe/plan, multipointe / plan, couteau / cylindre, fil-plan, fil / cylindre ou cylindre / cylindre. La distance interélectrodes est habituellement inférieure au centimètre.



Pointe/Plan Multipointe/Plan Couteau/Cylindre Fil/Cylindre Cylindre/Cylindre

Figure I.2 : Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges couronne

Du fait de cette dissymétrie, le champ entre les deux électrodes est hétérogène. Les décharges couronnes peuvent s'appliquer à des milieux gazeux variés à des pressions allant de quelques centaines de pascals à quelques atmosphères. En revanche, à ces mêmes pressions, les plasmas de gaz rares exempts d'impuretés évolueront pratiquement instantanément en arc. En outre, les décharges couronnes ont pour avantage d'être faciles à produire dans de bonnes conditions de stabilité et de reproductibilité. Suivant les applications envisagées, la haute tension, qui est généralement appliquée à l'électrode active, peut être pulsée, alternative ou continue de polarité positive ou négative. L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts (typiquement 500 A pendant 100 ns) et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement de certains polluants. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques kilovolts à une trentaine de kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques kilowatts.

De nombreuses applications des décharges couronnes ont vu le jour pour le traitement des effluents gazeux[10,11], notamment dans le cas des COV (méthane[12,13], acétaldéhyde[14,15],CFC[16]), du CO₂[17], des NO_x[18] ou du SO₂[19]. Les géométries de réacteur permettant d'obtenir simultanément plusieurs décharges (système multi-impulsionnel) semblent les plus adaptées puisqu'elles autorisent des débits de gaz à traiter plus importants.

I.3.3. Les décharges avec barrière diélectrique, ou décharges silencieuses

Ce type de décharges est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes[20]. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaine de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. Les deux électrodes peuvent être planes[21] (géométrie "plan-plan") ou présenter une configuration dissymétrique (décharge couronne).

Le système le plus simple pour obtenir des décharges couronne avec barrière diélectrique est le système pointe-plan, qui a largement été décrit dans la littérature [10,22,23,24]. Toutefois, le

traitement d'importants débits de gaz contenant des COV, des NOx, du SO2 ou des gaz à effet de serre, requiert le passage à des géométries plus adaptées comme les configurations multipointes-plan[25,26], multifils-plan, fil-cylindre[27] ou cylindre-cylindre[28].

I.4. Polluants atmosphériques [29].

I.4.1 L'atmosphère :

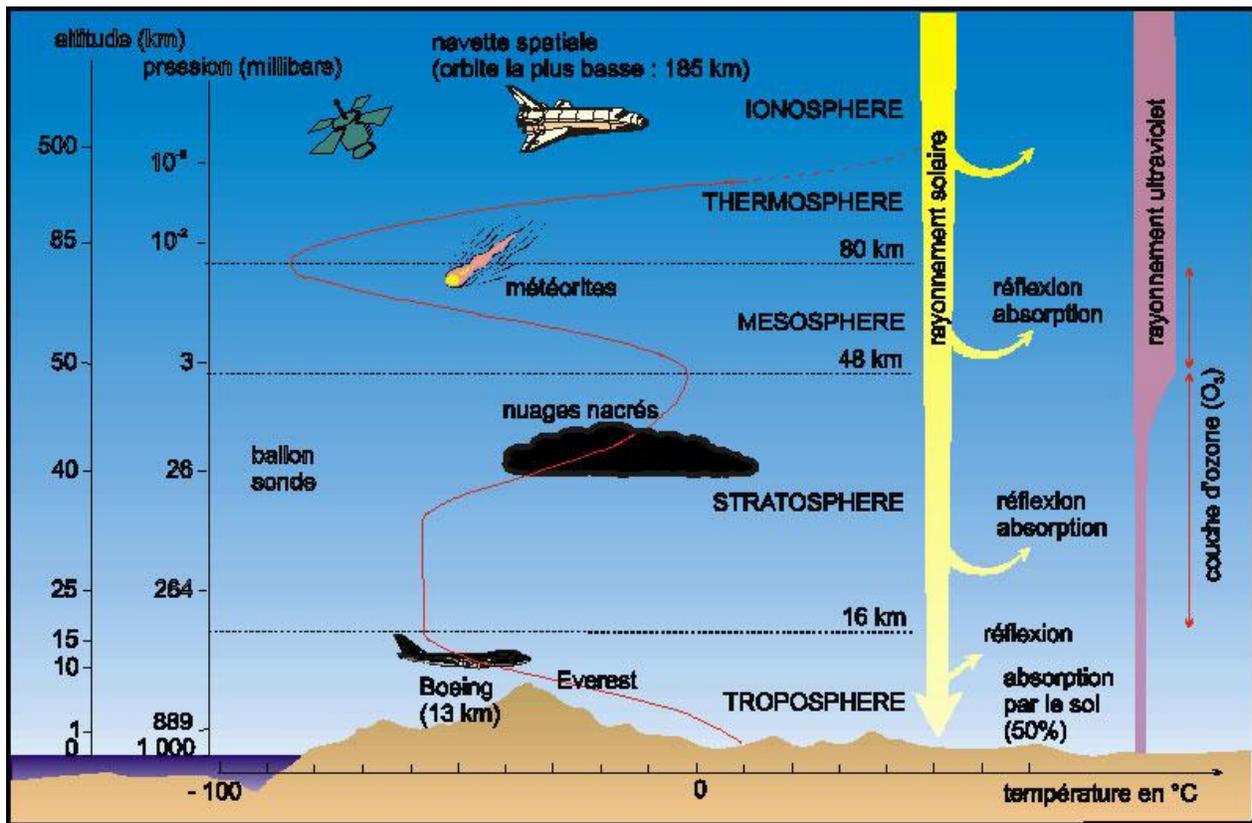


Figure 1 : Variation de la température et de la pression en fonction de l'altitude

L'atmosphère de la terre est composée à plus de 98% d'air sec, et de 2% de vapeur d'eau. L'air Sec est lui même composé de 78,09% d'azote (Symbole : N₂), de 20,94% d'oxygène (plus précisément de dioxygène : symbole O₂), et d'autres gaz en quantité bien plus faible (< 1%) : ce sont l'argon, le gaz carbonique, l'hydrogène, l'hélium....)

L'atmosphère devient de moins en moins dense lors qu'on s'élève : 99% de sa masse se trouve en dessous de 30 km. A partir de 100 km d'altitude, la pression devient tellement faible qu'on peu parler du "vide" spatial. Il reste quand même suffisamment de molécules à cette altitude pour freiner considérablement les satellites artificiels, qui ne peuvent "durer" que quelques jours à 100 km d'altitude. Le vrai vide spatial commence en fait à 500 km : là, les satellites peuvent rester plusieurs décennies avant de retomber.

La température de l'air au niveau du sol est d'environ 15°C en moyenne. Elle décroît quand on monte : plus précisément, elle diminue de 1°C quand l'altitude s'accroît de 160 m. à 1600 m. d'altitude, il fait donc (en moyenne) 10°C de moins qu'au niveau de la mer.

Toutefois, à partir d'une certaine altitude, la température recommence à augmenter. Cette altitude définit précisément le sommet de la *troposphère* et le début de la *stratosphère*. Elle se situe à 8000 m et - 50°C dans les régions polaires, et monte jusque 17 km et -80°C à l'équateur. la stratosphère commence à 11 km et -56°C en moyenne. Dans la stratosphère, la température remonte progressivement lorsqu'on s'élève, jusqu'à une altitude de 50 km et une température de 0°C Au delà commence la mésosphère, puis la thermosphère.

Il arrive parfois que la température remonte lorsqu'on s'élève, même à basse altitude, et parfois même au niveau du sol. On parle alors d'inversion de température. Cela arrive en particulier souvent en hiver lorsque il fait beau la nuit et que le sol se refroidit (par rayonnement) plus vite que l'air. Les polluants émis par les activités humaines sont alors piégés par cette inversion de température et se concentrent rapidement : paradoxalement, en hiver, c'est lorsqu'il fait beau que le risque de pollution est le plus important !

I.4.2 La pollution de l'air :

Comme l'air se déplace (à cause du vent), on distingue trois échelles de pollution :

- **L'échelle locale** : au voisinage des sources d'émission (quelques kilomètres)
- **L'échelle Régionale** : jusqu'à 1000 km des sources d'émissions : pluies acides (soufre et acide chlorhydrique), dégradation de la qualité des eaux.

- **L'échelle globale** : pollution de l'air au niveau planétaire : appauvrissement de la couche d'ozone, réchauffement climatique dû aux gaz à effets de serre (principalement CO₂)

La pollution de l'air a un impact sur la santé. Certaines populations y sont plus sensibles : les enfants, les personnes âgées, les insuffisants cardiaques et respiratoires, les asthmatiques et les personnes atteintes de bronchites chroniques.

A court terme, les polluants peuvent provoquer une inflammation des muqueuses respiratoires, et favoriser l'apparition d'autres pathologies. Les symptômes ressentis sont des rhinites, de la toux, parfois des crises d'asthme. A long terme, la pollution chronique favorise la poursuite de l'inflammation des bronches. Le risque de cancer est rarement évoqué par les autorités, mais il est réel pour certains types de pollution (comme la pollution à la dioxine)

La pollution a également des effets sur la faune et la flore : on peut observer des nécroses, une croissance amoindrie des végétaux ou une fragilité à certaines infections. Au niveau régional, les polluants (notamment le soufre) participent à la formation de pluies acides qui détruisent les forêts (cela a été le cas en France et Allemagne dans les années 80) : ces effets sont notamment dus à trois polluants : les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂) et l'ozone (O₃)

Enfin la pollution participe à la dégradation des bâtiments : corrosion due au dioxyde de Soufre (SO₂), noircissement, encroûtement par des poussières. C'est pour cela qu'il faut sans arrêt ravalier nos cathédrales et nos bâtiments historiques, c'est pour cela que toutes les villes sombrent peu à peu dans la grisaille...

Les principaux polluants de l'air sont :

- Le dioxyde de soufre
- Les oxydes d'azote
- Les composés organiques volatils
- Les particules de poussière
- L'ozone troposphérique

- le monoxyde de carbone
- Les métaux lourds

I.4.2.1 Le dioxyde de soufre (SO₂)

C'est le principal composant des pollutions "acides". Le SO₂ provient à plus de 85% de l'utilisation des combustibles contenant du soufre (fuel et charbon).

Le dioxyde de soufre irrite les muqueuses, la peau, et les voies respiratoires supérieures. Il agit en combinaison avec d'autres substances, notamment avec les fines particules. Comme tous les polluants, ses effets sont amplifiés par le tabagisme.

Au contact de l'humidité de l'air, le SO₂ se transforme en acide sulfurique et participe au phénomène des pluies acides. Il contribue également à la dégradation de la pierre et des matériaux de nombreux monuments.

I.4.2.2 Les oxydes d'azote (NO_x)

Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) résultent de la combinaison de l'Azote et de l'Oxygène à haute température. Environ 95% de ces émissions sont dus à la combustion des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel). Le trafic routier en est la source principale (59%).

Le dioxyde d'azote est un gaz irritant pour les bronches. Chez les asthmatiques, il augmente la fréquence et la gravité des crises. Chez l'enfant, il participe aux infections pulmonaires. Bref, c'est une belle saloperie. Sans oublier qu'il contribue lui aussi aux pluies acides, et à la formation de l'ozone troposphérique dont il est un précurseur. (A basse altitude, l'ozone est un polluant, même si à très haute altitude il nous protège des rayons ultra-violettes solaires : ces deux ozones, bien que de même formule chimique, ont des origines qui n'ont rien à voir). Enfin, comme si cela ne suffisait pas le dioxyde d'azote est un gaz à effet de serre.

I.4.2.3 Les composés organiques volatils (COV)

On englobe sous ce terme des composés chimiques que l'on rencontre dans l'atmosphère, les principaux sont des hydrocarbures. Les trois sources principales sont le trafic routier (39 %), l'utilisation domestique ou industrielle de peintures, vernis, colle, etc... dont les solvants s'évaporent au cours du séchage, et les raffineries pétrolières. Même les peintures "sans odeur" en contiennent, c'est pourquoi il faut toujours aérer pendant plusieurs jours les pièces que l'on vient de repeindre.

Conjointement avec les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone, les COV contribuent à la formation de l'ozone troposphérique : d'où les trop fréquentes alertes à la pollution par l'ozone de nos cités, en particulier en été.

Les effets des COV sur la santé sont très variables. Cela va d'un simple gêne olfactive (ça pue) à des effets mutagènes et cancérigènes pour le benzène et certains "hydrocarbures aromatiques polycycliques", en passant par des irritations diverses et une diminution de la capacité respiratoire. Les COV interviennent également dans la formation de l'ozone troposphérique dans la basse atmosphère, et, de manière surprenante, dans la destruction de la couche d'ozone à haute altitude (la couche d'ozone stratosphérique).

I.4.2.4 Les particules et les poussières.

Les particules de poussières ont pour origine les différentes combustions (celle du gazole en particulier), et les industries. On peut citer les poussières issues de carrières et des cimenteries, ainsi que celles issues de l'usure des revêtements des routes et des pneus, et enfin, de l'érosion.

Elles sont de nature très diverse et peuvent véhiculer d'autres polluants comme les métaux lourds et les hydrocarbures, qui s'accrochent à ces particules. Elles sont très petites, ce qui les rend invisibles. Si leur diamètre moyen est inférieur à 10 micromètres, elles restent en suspension dans l'air. Lorsqu'elles sont plus grosses, elles se déposent plus ou moins vite et plus ou moins loin de la source d'émission. Les effets de salissure des bâtiments sont les atteintes plus voyantes de ces poussières. Mais elles sont également dangereuses pour la santé.

Selon leur taille, les particules pénètrent plus ou moins vite dans les poumons. Les plus fines peuvent, même à basse concentration, irriter les poumons et altérer la fonction respiratoire dans

son ensemble. Certaines particules sont très dangereuses, avec des effets mutagènes et cancérigènes.

I.4.2.5 L'ozone (O₃) :

L'ozone troposphérique (au niveau du sol) n'est pas produit directement par les industries humaines, mais par l'action des rayons ultraviolets du soleil sur les polluants primaires que sont les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone. C'est pourquoi on dit qu'il est un "polluant secondaire". C'est néanmoins l'un des polluants les plus dangereux.

L'ozone est un gaz incolore et agressif qui pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Il provoque toux, altération pulmonaire, et irritations oculaires. Ses effets sont très variables sur les individus. Il également un effet néfaste sur la végétation (on a prouvé que l'ozone diminuait le rendement des cultures !) et sur certains matériaux comme le caoutchouc, qu'il décompose. Enfin comme si cela ne suffisait pas, il contribue à l'effet de serre et aux pluies acides.

Signalons en passant que ceux qui vivent dans une rue bordée d'arbres se croient à l'abris de la pollution, et croient avoir droit à plus d'oxygène, alors qu'en fait les arbres émettent très peu d'oxygène, et que les branches et les feuilles empêchent les polluants de se disperser au dessus des toits et concentrent en fait les polluants... Attention, ne me faites pas dire ce que je n'ai pas dit, il ne faut pas couper les arbres en ville ! Mais il faut savoir la vérité... La meilleure solution, c'est de faire des rues bordées d'arbres des rues piétonnes.

I.4.2.6 Le monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone provient des combustions incomplètes. Comme aucune combustion n'est complète à 100% en pratique, cela fait un paquet de sources. Il est émis en grande partie (59%) par le trafic routier, et par le chauffage des habitations (21%), mais aussi par les industries et l'agriculture.

On le rencontre essentiellement au voisinage des sources d'émission. Dans l'atmosphère, il se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone (CO₂, principale cause de l'effet

de serre) et de l'ozone.

Le CO se fixe à la place de l'oxygène sur les globules rouges du sang, conduisant à un manque d'oxygénation qui peut porter atteinte au système nerveux, au cœur, aux vaisseaux sanguins. Les premiers symptômes sont des maux de tête et des vertiges. Ensuite viennent des nausées et parfois des vomissements, puis le coma et la mort.

I.4.3 Les pluies acides : [30]

Une pluie acide est une pluie rendue trop acide (c'est-à-dire un pH inférieure à 5.6; voir plus loin) par son contact avec la pollution atmosphérique causée par les voitures, les usines et les centrales. En atteignant le sol, elle provoque de nombreux dommages à la faune et à la flore.

Des pluies acides tombent dans des régions de presque chaque continent et abîment peu à peu notre environnement. Les pluies acides ne sont pas un problème nouveau mais elles augmentent et s'aggravent. Elles constituent depuis la révolution industrielle un des problèmes les plus sérieux pour notre environnement.

- Qu'est ce que le pH?

L'abréviation pH signifie "potentiel hydrogène". Le pH indique si la solution est une base ou un acide. Quand le pH est compris entre 0 et 7, la solution est acide. Un pH égal à 7 montre la neutralité de la solution. Quand le pH est compris entre 7 et 14, la solution est basique.

- Acidité de la pluie :

Dans le monde entier, la pluie acide est normalement acide avec un pH de 5 à 5.6. Cette faible quantité d'acide provient principalement de l'absorption du CO₂ gazeux naturel dans l'air. Par contre, les pluies aujourd'hui sont dix fois plus acides (pH de 4.6 à 4.0) que la normale, principalement à cause de l'addition de dioxyde de soufre SO₂ et d'oxydes d'azote NO_x dans l'atmosphère.

- Formation des pluies acides : Les pluies acides peuvent être causées par deux produits:

- le monoxyde d'azote (NO)
- le dioxyde de soufre (SO₂)

Deux réactions se produisent alors sur le plan chimique:

- pour NO: $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$ et $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$
- pour SO₂: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$ et $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

Les deux molécules réagissent au contact du dioxygène de l'air et le produit formé se dissout dans l'eau de l'air.

Les deux molécules d'origine proviennent des rejets des machines modernes. Le monoxyde d'azote provient des gaz d'échappement. Le dioxyde de soufre provient de la combustion des carburants fossiles, qui contiennent du soufre.

En outre, le dioxyde de carbone contenu dans l'air à cause de la pollution acidifie un peu l'eau des nuages. Les gaz volcaniques et les aérosols sont aussi acides et donc peuvent causer des pluies acides.

Les principaux composés responsables de l'acidification sont les acides nitrique (HNO₃) et sulfurique (H₂SO₄), résultant de la transformation des composés soufrés (surtout SO₂, SO₃ et H₂S) et azotés (surtout NO, NO₂, N₂O₅) dans l'air.

Cette acidification du milieu s'opère par deux voies : d'une part, les retombées humides, sous forme de pluie, de neige et de brouillard, et d'autre part, les retombées sèches, sous forme de gaz et de poussières. Par conséquent, il est préférable de parler en terme de " dépôts acides ", et non de pluies acides, comme c'est généralement le cas. Actuellement, en Région wallonne, seule la contribution des pluies est estimée. Les différents effets de la pollution atmosphérique sur les végétaux sont synthétisés à la Figure2.

Pour une zone géographique et une période donnée, le caractère acide de chacune des voies décrites ci-dessus résulte de l'action de l'ensemble des composés présentant un caractère acido-basique, les composés à caractère acide tendant à faire diminuer le pH, les composés basiques tendant à le faire augmenter. C'est la raison pour laquelle, on ne se contente pas de mesurer le pH de l'eau de pluie, mais on procède également au dosage des espèces chimiques présentant un caractère acido-basique.

chauffage domestique. En Europe, le pH moyen des pluies se situe entre 4 et 4.5. Mais, on signale des cas où l'influence des composés acido-basiques présents dans l'eau conduit à des pluies basiques.

A l'échelle de la Wallonie, les variations de pH moyen (pris sur une année) sont faibles. Mais par contre, les pH des échantillons pris isolément varient fortement. Ils sont influencés par plusieurs facteurs dont voici les principaux :

- Au départ, la charge de pollution de l'eau contenue dans les gouttelettes dépend de celle de l'air dans laquelle le nuage s'est formé (phénomène de washout).
- Au sein d'un nuage, la charge de pollution des gouttelettes n'est pas uniforme, celles situées en tête et au pourtour sont beaucoup plus polluées, du fait qu'elles lavent l'atmosphère avant le passage des gouttelettes centrales.

Au sol, la charge de pollution de l'eau contenue dans les gouttelettes dépend de celle de l'air dans laquelle elles ont transité (phénomène de rainout). Ainsi, les premières gouttes sont plus chargées que celles venant après une longue pluie, car l'atmosphère a déjà été lavée. De même, les pluies venant après une longue période de sécheresse seront probablement plus chargées.

II.5. Techniques pour la dépollution des gaz :

Les principales techniques dites classiques de dépollution des rejets gazeux sont :

- **La filtration**: Dans ce cas, l'interposition d'une membrane semi-perméable permet la séparation des particules solides ou liquides contenues dans le gaz. Elle est la base de toute séparation dans le prétraitement des effluents gazeux.

- **L'adsorption**: Cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer d'être transférés à la surface d'un adsorbant. Elle peut être réversible ce qui permet la régénération de l'adsorbant.

- **L'absorption**: Cette méthode utilise un substrat qui retient les substances à éliminer. On parle de « lavage du gaz » les polluants gazeux pénètrent dans une phase liquide et y restent piégés.

- **Le piégeage cryogénique**: Dans ce cas, la condensation partielle à basse température (inférieure à 200°K) permet de séparer certains constituants.

- **La combustion:** Elle est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Ces derniers sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud entre 700 et 900° C.

II.5.1. Techniques de dépollution par plasmas :

Les techniques de dépollution par plasmas [31] sont divisées en deux groupes. Le premier groupe utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) pour faire monter la température du gaz (500 à 1200K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Le second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour ensemercer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants.

Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont :

- **La Réduction Catalytique Sélective (SCR)** qui se base sur l'injection d'ammoniac (NH_3) et sur la réduction de NO en azote (N_2) en présence d'un catalyseur.
- **La Réduction Non Catalytique Sélective SNCR** ou « Thermal DeNO_x ») qui n'utilise pas de catalyseur mais requiert une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des agents à base d'urée.
- **La Réduction Catalytique Non Sélective (NSCR)** disponible depuis 1945 et qui demande l'utilisation d'additifs d'hydrocarbures afin d'accomplir la réduction de NO, ceci en présence d'un catalyseur.
- **Le procédé RAPRENO_x** qui fonctionne de la même manière que le procédé « Thermal DeNO_x » mais qui implique l'injection de l'acide isocyanique comme additif.

Ces méthodes ne sont pas adaptées à l'élimination des effluents toxiques présents en quantité minoritaire dans des milieux gazeux occupant de grands volumes (ce qui est le cas des gaz d'échappement). En effet, ces techniques demandent le chauffage des molécules de manière non sélective : cela est coûteux énergétiquement et par conséquent financièrement.

Plus récemment des projets basés sur la formation de plasmas froids non thermiques ont fait l'objet de recherche dans plusieurs pays. Ces techniques sont basées sur :

- **Le bombardement (ou irradiation) du gaz d'échappement par faisceau électronique.**

Cette technique a été initiée dans les années 1970 par la société japonaise EBARA puis elle s'est développée dans les années 1980 en Allemagne et aux Etats-Unis. Le procédé permet d'oxyder les NO_x et SO_2 en HNO_3 et HSO_4 ces derniers étant ensuite neutralisé par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides récupérés par des filtres mécaniques ou des précipitateurs électrostatiques et sont ensuite valorisés en tant que sels fertilisants.

- **Les décharges électriques hors équilibre.** Différents types de décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être utilisées comme les décharges couronne, les décharges à barrières diélectriques, les décharges de surface et les décharges glidarc.

Les décharges couronnes s'établissent dans un intervalle gazeux séparé par deux électrodes dissymétriques entre lesquelles s'établit un champ géométrique non uniforme. Des performances élevées de décomposition pour les oxydes d'azote et de soufre sont atteintes avec ce type de réacteur couplé ou non avec un catalyseur.

Les décharges à barrières diélectriques sont réalisées dans un espace inter – électrodes de faible distance, isolé par la présence d'au moins un diélectrique sur l'une des électrodes métalliques (limitant ainsi le risque de passage à l'arc). Elles sont utilisées depuis 1857 par Siemens pour la formation d'ozone. Elles restent le principe de base pour la production industrielle de cette molécule utilisée pour le traitement des eaux de consommation. Les recherches en laboratoire montrent que ce type de réacteur est adapté à l'élimination de polluants oxydables [32 ; 33 ; 34].

Les décharges de surface sont de configuration plane ou cylindrique. Un diélectrique (céramique) sur lequel une décharge rampante se propage est incorporé entre les électrodes. L'électrode active est une grille placée en surface de la céramique et l'électrode de masse est un film métallique incorporée dans cette dernière. Ce type de réacteur a des propriétés similaires à celles rencontrées dans les décharges couronne [35].

Les décharges glidarc apparaissent dans des réacteurs constitués de deux électrodes divergentes. La décharge s'amorce au niveau du col des électrodes puis se propage le long de celle-ci du fait du flux de gaz à traiter. Les décharges obtenues sont intermédiaires entre les plasmas hors équilibre et les arcs électriques, la température du gaz étant de l'ordre de 4000°C [36 ; 37].

Ces techniques utilisant les plasmas non thermiques peuvent initier le même type de réduction chimique que les techniques dites « thermiques » sans toutefois élever la température du gaz et ont également le potentiel d'éliminer de façon simultanée différents types de polluants. De plus, elles sont adaptées au traitement de gaz d'échappement où les molécules toxiques sont en très faible concentration. La différence essentielle est que le processus de traitement est gouverné par les énergies électroniques (de plusieurs milliers de degrés Kelvin) et non par la température du gaz (qui reste quasi inchangée d'où le nom de milieu hors équilibre thermique). D'un point de vue économique, l'avantage réside dans le fait que l'énergie apportée par l'alimentation électrique sert essentiellement à créer des électrons énergétiques. Cette énergie accumulée par les électrons dans le champ électrique est ensuite consommée lors des collisions électron – neutre sans chauffage inutile des neutres tout en créant des radicaux et des espèces excitées chimiquement actifs.

II.5.2. Dépollution par décharge couronne :

La dépollution des effluents gazeux par plasmas froids ou non thermiques s'effectue par l'intermédiaire de décharges électriques. L'une des décharges la plus adaptée est la décharge couronne. Elle permet de traiter les gaz à pression atmosphérique, au sein même de leur conduit d'évacuation. Le traitement s'effectue soit en détruisant les espèces toxiques soit en les transformant en espèces moins nocives et/ou plus facilement traitables par d'autres techniques de dépollution. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type NO_x et SO_x ou des Composés Organiques Volatiles (COV). Des recherches sont également en cours pour estimer le potentiel de traitement des suies par des dispositifs hybrides couplant les décharges couronne avec des catalyseurs. Dans certains cas, le réacteur corona peut également servir de précipitateur électrostatique et piéger les poussières ou les particules lourdes.

Dans son principe, et comme nous l'avons déjà indiqué, la décharge couronne permet de créer des radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont réagir avec les espèces toxiques. A titre d'exemple, les COV sont fractionnés en espèces plus petites et moins nocives. Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sels solides.

- Pour les COV : $C_X H_Y O_Z + \text{radicaux} \rightarrow n CO_2 + m H_2O$
- Pour oxydes : oxyde + radicaux \rightarrow acide
acide + base \rightarrow sel

I-6 Les propriétés des gaz : [38].

I.6.1 Les atomes :

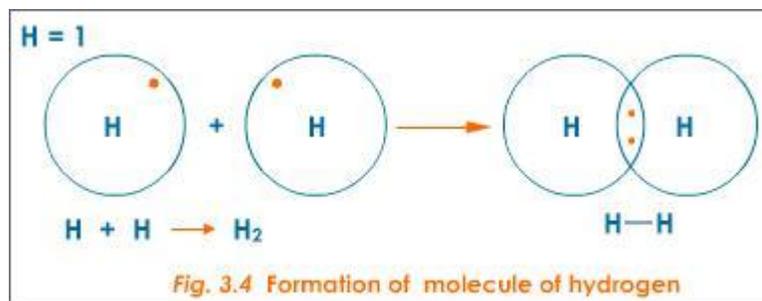
✓ L'atome d'azote N :

Sa masse atomique est de 14.008 g, son point de fusion de 63K, sa température d'ébullition standard de 77K. Il se présente dans les conditions normales du laboratoire sous la forme d'un gaz incolore. Son numéro atomique est : $Z=7$

✓ L'atome d'oxygène O : Son numéro atomique est : $Z=8$

✓ L'atome de carbone C : Le numéro atomique de l'hydrogène est : $Z=6$

✓ L'atome de l'hydrogène H : le numéro atomique est : $Z= 1$

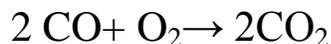
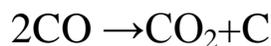


I.6.2. Les molécules

La détermination de la structure moléculaire et de la géométrie d'une molécule sont basées sur la théorie de Lewis (1916). Son principe est la "règle de l'octet" : les atomes évoluent, par échange d'électrons, vers l'état énergétique plus faible du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

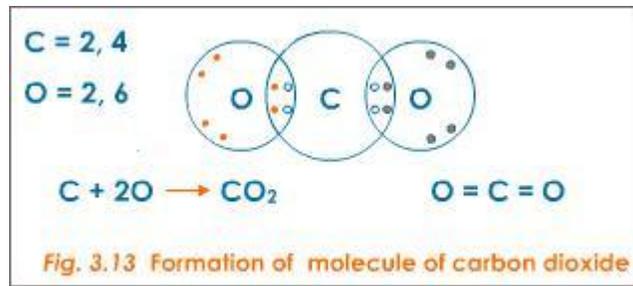
✓ **La molécule monoxyde de Carbone CO :**

Le monoxyde de carbone est un des oxydes du carbone. La formule chimique s'écrit CO, la molécule est composée d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène. Ce corps composé est à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température. Ses points d'ébullition et de fusion, et surtout sa densité gazeuse sont proches de ceux de l'azote moléculaire. Mais l'asymétrie d'électronégativité explique qu'il est beaucoup plus réactif que l'azote et joue un rôle de ligand dans des complexes métalliques. Sa toxicité, présentée dans une partie spécialisée ci-dessous, ou sa métastabilité en dessous de 950 °C en sont une preuve.



✓ **La molécule dioxyde de carbone CO₂ :**

Le dioxyde de carbone est le résultat de la combinaison de deux éléments : le carbone et l'oxygène. Il est produit par différents processus : la combustion du charbon et des hydrocarbures, la fermentation des liquides et la respiration des humains et des animaux. On le trouve en faible proportion dans l'atmosphère ; il est assimilé par les plantes qui, à leur tour, produisent de l'oxygène. Le CO₂ gazeux a une odeur légèrement irritante, il est incolore et plus lourd que l'air. Il gèle à 194,5K pour former de la neige carbonique. En solution aqueuse, il forme de l'acide carbonique, qui est trop instable pour pouvoir être isolé facilement.



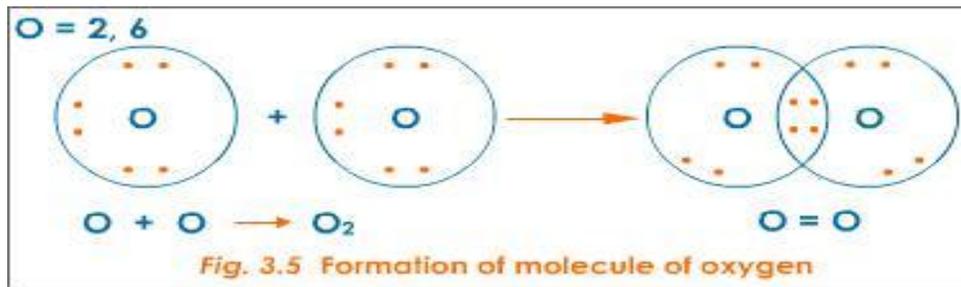
✓ **La molécule O₂ :**

Cette molécule se compose par deux atomes d'oxygènes. L'oxygène est de loin l'élément que l'on trouve le plus abondamment dans la nature.

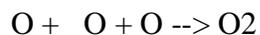
L'oxygène représente en poids :

- 46 % de l'écorce terrestre (sous forme d'oxydes, de silicates, etc...),
- 89 % de l'eau présente sur Terre (sous forme moléculaire),
- 21 % de l'air que nous respirons,
- 62 % du corps humain (sous forme moléculaire).

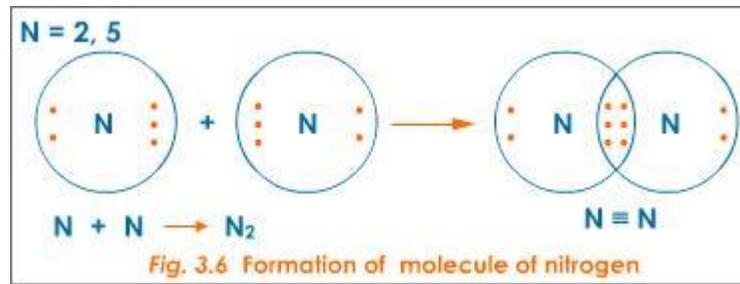
Sous sa forme la plus connue (il constitue 21 % de l'atmosphère), c'est un gaz incolore, inodore et sans saveur ; il est essentiel à la vie et réagit fortement en présence de nombreuses autres substances chimiques.



✓ **La molécule d'ozone O₃ :** elle se compose par trois atomes de l'oxygène.

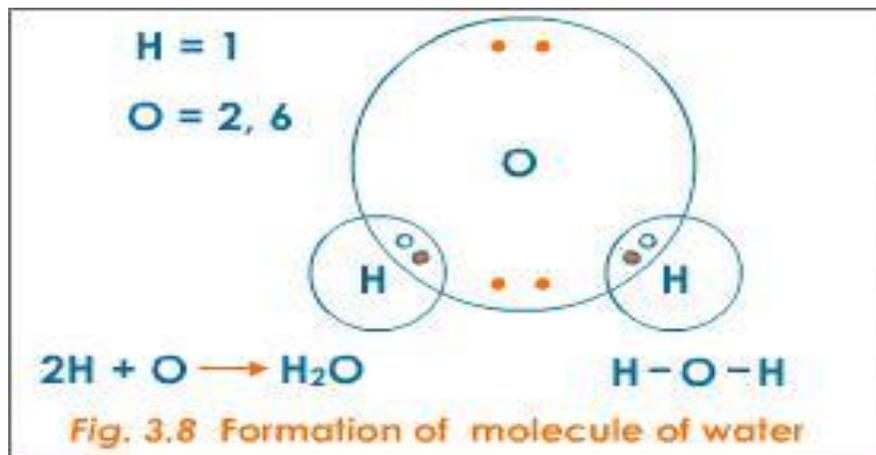


✓ **La molécule de N₂ :** elle se compose par deux atomes d'azote.



✓ **La molécule d'eau H₂O :**

Une molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène (O) relié à deux atomes d'hydrogène (H). Sa formule chimique est H₂O. Chaque molécule d'eau est polarisée : elle possède deux pôles chargés électriquement. L'atome d'oxygène est chargé négativement tandis que les deux atomes d'hydrogène sont chargés positivement. Les forces électrostatiques qui en résultent sont responsables des propriétés physico-chimiques de l'eau, par exemple la capillarité ou le pouvoir solvant.



I.7.Conclusion :

Dans ce chapitre une synthèse bibliographique a été effectuée sur les différents types de plasma et les décharges électriques dans les gaz et les différentes techniques de dépollution. Dans le chapitre suivant, nous présentons le modèle mathématique sur lequel sera basée notre étude.

