

Dépollution des effluents gazeux par plasma

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 ces plasmas réalisés au moyen de différents types de décharges électriques sont présentés ici. Les différents procédés de dépollution sont comparés en terme de coût 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 des 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 ».

Les physiciens travaillent depuis longtemps sur les gaz ionisés qui sont appelés aussi des plasmas. Pour ioniser un gaz, on utilise une source électrique qui, grâce à un apport d'énergie adapté, permet d'engendrer dans un gaz des électrons et des ions. Lorsqu'un gaz ionisé apparaît entre deux électrodes reliées à une alimentation électrique, on obtient, en fonction de l'énergie injectée, une décharge électrique (plasmas non thermiques) ou un arc électrique (plasma thermique). Un plasma est un milieu dans lequel les électrons et les ions sont animés d'une vitesse de dérive proportionnelle au champ électrique engendré par la source électrique qui fournit l'énergie nécessaire. Dans le cas des plasmas

thermiques (arcs électriques), les températures associées aux électrons, aux ions et espèces neutres sont très voisines. Dans un plasma non thermique, la température électronique est beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes (neutres et ions).

Les plasmas non thermiques et les arcs électriques sont des milieux à haute densité d'énergie, puisqu'il est possible « de casser » toute molécule si on l'injecte dans un plasma adapté. L'idée qui consiste à utiliser des plasmas pour « détruire » des molécules polluantes est apparue pratiquement avec cette science, mais elle ne s'est développée que récemment par suite de l'augmentation des rejets industriels et de la réglementation.

LES PRINCIPAUX POLLUANTS

Les principaux polluants liés aux activités industrielles sont le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), l'ozone (O_3), les composés organiques volatils (COV), le monoxyde de carbone (CO), les poussières et les métaux toxiques.

Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 sont émis lors des phénomènes de combustion ; ils forment avec les autres oxydes d'azote les « NO_x ». Le NO_2 est issu de l'oxydation de NO. Les sources principales sont les véhicules (près de 60%) et les installations de combustion (centrales thermiques, dispositifs de chauffage...).

Les composés organiques volatils (COV) entrent dans la composition des carburants mais aussi dans de nombreux autres produits : peintures, encres, colles, détachants, cosmétiques, solvants. Ce sont des molécules qui contiennent du carbone et de l'hydrogène, mais aussi d'autres atomes comme O, Cl, F, P, S... Par définition, ces composés présentent une tension de vapeur à température ambiante supérieure à un certain seuil (0,13 pascal aux États-Unis). Le méthane n'est pas assimilé aux COV, car il n'est pas toxique et sa réactivité photochimique est pratiquement nulle.

Les COV sont émis au cours des combustions ou par évaporation lors de leur fabrication, de leur stockage ou de leur utilisation. Des COV sont émis également par le milieu naturel (végétation méditerranéenne par exemple) et certaines aires cultivées.

LES PLASMAS ET LES DIFFÉRENTS TYPES DE RÉACTEUR

Lorsque l'on amorce une décharge entre deux électrodes, la tension appliquée décroît et l'intensité du courant augmente. La création de charges libres conduit à une élévation de la conductivité électrique qui accroît la puissance transférée au plasma, favorisant ainsi la création de nouvelles charges. L'intensité du courant qui est limitée par l'alimentation électrique peut alors atteindre des valeurs très importantes (50-5 000 A) et l'on obtient

alors un régime d'arc électrique. Dans ce cas, les différentes espèces – électrons, ions et molécules – ont des températures associées sensiblement identiques ($T > 10\,000$ K). Cette situation, qui correspond à des plasmas dits thermiques, est très éloignée de celle recherchée pour les plasmas de traitement des effluents gazeux. En effet, bien que les plasmas thermiques puissent conduire à la dissociation des diverses molécules polluantes, leur usage implique une dépense en énergie importante, car celle-ci est transférée à l'ensemble des molécules du gaz dont la majorité n'est pas nocive.

L'objectif à atteindre pour réaliser un traitement « économique idéal » des effluents gazeux serait de travailler avec un plasma susceptible d'induire la dissociation des molécules de polluant sans transférer l'énergie à l'ensemble du gaz : c'est ce que l'on cherche à réaliser avec un plasma « non thermique » appelé aussi « plasma froid ».

Un plasma est qualifié de non thermique si l'énergie est préférentiellement communiquée aux électrons sans que le milieu gazeux, dans lequel apparaît la décharge, subisse une élévation de température notable. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé et on peut associer une température à chaque espèce. L'obtention de tels plasmas nécessite le contrôle de la puissance injectée dans le milieu. Cela peut se faire, soit en limitant l'amplitude du courant, soit en contrôlant la durée de l'injection d'énergie.

De nombreux dispositifs expérimentaux ont été utilisés en laboratoire et proposés pour des applications industrielles. Ces dispositifs sont caractérisés par le mode d'alimentation électrique utilisé. Les techniques les plus connues sont les suivantes :

- les décharges radio-fréquences et micro-ondes ;
- les réacteurs à faisceaux d'électrons ;

- les décharges à effet couronne (*corona discharge*) ;
- les décharges à barrière diélectrique (DBD) ;
- les décharges glissantes de type Glidarc.

Nous ne présentons dans cet article que des résultats obtenus avec des décharges à barrière diélectrique, des décharges de type couronne et des décharges glissantes de type « Glidarc ».

D'autres dispositifs peuvent être envisagés mais, dans tous les cas, la notion de plasma froid implique d'éviter le passage au régime d'arc. Il est d'autre part évident que tous ces plasmas doivent pouvoir fonctionner à la pression atmosphérique si l'on désire traiter des effluents gazeux industriels.

LES DÉCHARGES A BARRIÈRE DIELECTRIQUE

Ce premier type de réacteur consiste à utiliser une couche diélectrique (figure 1) couvrant une ou deux électrodes.

Le diélectrique permet d'éviter le passage à un régime d'arc et assure un fonctionnement transitoire de la décharge. Lorsque la tension appliquée aux électrodes est suffisamment importante, des phénomènes d'ionisation par effet d'avalanche apparaissent.

Les électrons « germes » naturellement présents dans le gaz vont être accélérés par le champ électrique et vont, par collision, créer de nouveaux électrons : c'est la phase d'avalanche. Les charges apparues modifient localement le champ électrique. Ces charges d'espace, en se propageant selon les lignes de champ, laissent une traînée ionisée (*streamer*) qui correspond au canal d'une micro-décharge dont le rayon est d'environ $100\ \mu\text{m}$. La durée de vie d'une micro-décharge est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

On observe ainsi simultanément plusieurs micro-décharges (figure 2). Lorsqu'un canal ionisé est établi entre l'électrode et le diélectrique, celui-ci se charge, ce qui diminue le champ électrique et provoque l'extinction de la micro-décharge. Les principales réactions chimiques caractéristiques de la DBD interviennent dans la phase *streamer* : ce sont des réactions produites par des collisions électroniques. Après l'extinction du *streamer* et la recombinaison des charges, les différentes espèces neutres créées (molécules et radicaux) réagissent dans un milieu dont la température est voisine de la température ambiante. Dans la phase *streamer*, dont la durée est très courte (10 ns), les électrons peuvent cependant acquérir des énergies très élevées.

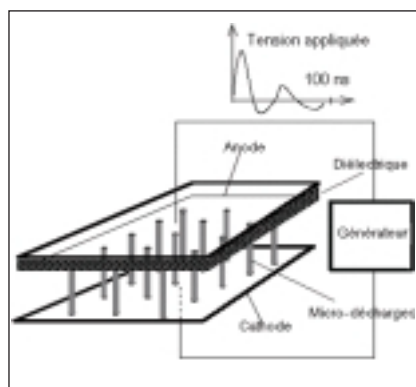


Figure 1 - Distribution des micro-décharges pour une DBD (plan-plan) avec alimentation impulsionnelle unidirectionnelle.

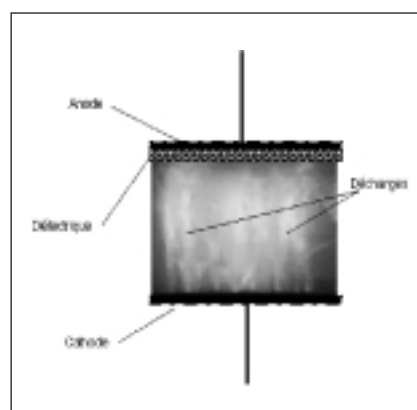


Figure 2 - Photographie des micro-décharges dans une DBD plan-plan.

LES DÉCHARGES A EFFET COURONNE

Une décharge à effet couronne est réalisée avec deux électrodes très dissymétriques afin d'obtenir un champ électrique beaucoup plus important au voisinage de l'une des deux électrodes (figure 3).

Les processus d'ionisation sont alors initiés dans la région où le champ électrique est le plus intense. La création du canal ionisé (*streamer*) est identique à celle observée dans une DBD (figure 4), mais l'extinction de la décharge se produit dans les zones où le champ électrique est trop faible pour maintenir l'ionisation.

L'utilisation d'un diélectrique n'est pas nécessaire pour arrêter la progression de la décharge et le passage au régime d'arc. Les processus chimiques impliqués relèvent d'une analyse identique à celle de la DBD.

LA DÉCHARGE GLISSANTE DE TYPE « GLIDARC »

La décharge glissante de type « Glidarc » (figure 5) apparaît entre deux électrodes divergentes lorsque le générateur électrique utilisé permet l'amorçage par claquage à l'endroit où l'espace inter-électrodes est le plus faible.

La décharge engendrée au niveau de l'espace d'amorçage est alors soufflée par le gaz à traiter, ce qui provoque le déplacement de la colonne ionisée et un échange convectif qui la refroidit. La colonne ionisée a alors l'aspect d'un fil de plasma qui glisse entre les électrodes. Lorsque la décharge devient trop longue, elle s'éteint et se réamorçage au niveau de l'espace d'amorçage. Le courant est limité par l'alimentation, avec une intensité en général inférieure à un ampère afin d'éviter le passage au régime d'arc. Les réactions chimiques caractéristiques du procédé s'effectuent dans le fil de plasma ionisé et à sa périphérie. La température élec-

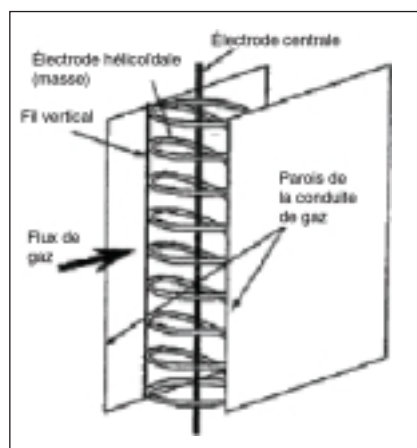


Figure 3 - Structure d'un réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre.

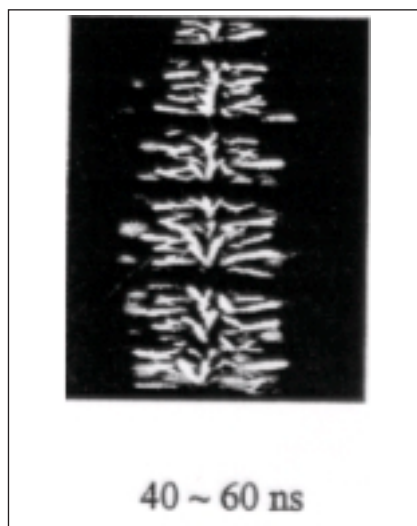


Figure 4 - Photographie des micro-décharges dans une décharge couronne de type fil-cylindre (durée moyenne de la décharge : 50 ns).

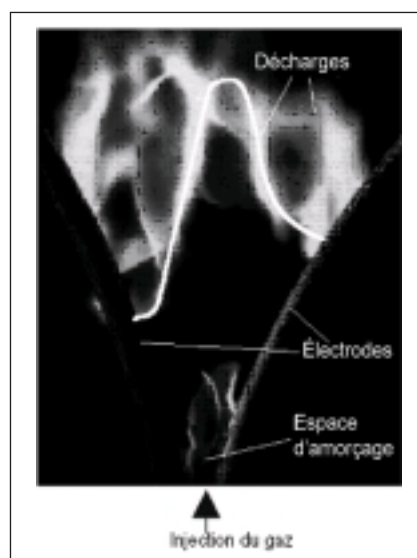


Figure 5 - Photographie des décharges dans un dispositif à décharges glissantes de type « GLIDARC ».

tronique est plus élevée que la température des particules lourdes du gaz, mais cette dernière peut atteindre des valeurs de 1 000 K à 5 000 K selon les procédés utilisés. Ces plasmas sont cependant considérés comme des plasmas « non thermiques ». Le champ électrique est beaucoup plus faible que celui intervenant dans les décharges à barrière diélectrique. L'augmentation sensible de la température du gaz rend la description des mécanismes physico-chimiques plus complexe, car les mécanismes collisionnels purement électroniques interviennent simultanément avec les mécanismes chimiques classiques.

APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE

Quel que soit le type de réacteur utilisé, d'un point de vue purement géométrique, une décharge élémentaire peut être décrite par sa longueur, son rayon et sa durée de vie. On peut alors considérer un volume actif qui correspond à un volume de plasma et qui peut être comparé au volume total du gaz à traiter contenu dans le réacteur pendant un intervalle de temps donné. Et on peut définir un facteur volumique qui correspond au quotient d'un volume de plasma par un volume de gaz dans le réacteur.

Ce facteur est toujours plus petit que l'unité, alors que l'on peut très aisément observer des conversions de polluant comprises entre 80 et 100 %. Cela signifie que le traitement du polluant peut s'effectuer hors de la zone ionisée. Sachant que la présence du plasma est nécessaire, cela montre que la chimie est initiée par des espèces produites dans le plasma, dont certaines sont actives hors de la zone ionisée.

Ces constatations illustrent l'intérêt des décharges électriques qui permettent de traiter un volume important alors que les apports d'énergie restent très localisés. Les processus d'excitation et de désexcitation par collisions électroniques très rapides

sont suivis de réactions initiées par des radicaux libres dont l'échelle temporelle varie entre 1 et 100 microsecondes à la pression atmosphérique. Certains radicaux vont diffuser ou se mélanger par convection avec les autres espèces du gaz à traiter avec une échelle de temps de l'ordre de la milliseconde.

La modélisation de l'action d'un plasma de dépollution peut donc être, en première approximation décomposée en deux phases :

a) modélisation de l'évolution du milieu ionisé avec détermination temporelle de la densité électronique, des différentes températures et des radicaux produits. Cette phase est principalement caractérisée par les collisions électron-atome ou électron-molécule. Les mécanismes sont bien connus pour des molécules simples, mais il n'en va pas de même pour les molécules complexes, en particulier pour certains polluants ;

b) modélisation d'une phase « post-décharge » où les radicaux produits précédemment vont réagir sur l'ensemble du volume du gaz, selon des mécanismes chimiques classiques.

L'approche la plus simple consiste à résoudre les équations de cinétique chimique en milieu homogène, en considérant que toutes les espèces produites par le plasma sont uniformément distribuées dans le volume du réacteur. De nouvelles descriptions sont maintenant proposées, couplant les équations de la mécanique des fluides aux équations de la cinétique chimique.

APPLICATIONS

Deux types d'applications des plasmas non thermiques ont été développés depuis plus d'une centaine d'années :

- les ozoneurs, qui sont des décharges à barrière diélectrique permettant de fournir l'ozone nécessaire au traitement de l'eau ;

- les précipitateurs électrostatiques, qui sont des décharges couronnes appliquées au traitement des effluents gazeux contenant des poussières.

Von Siemens a breveté l'ozoneur en 1857 et sa conception n'a pas fondamentalement évolué depuis. Le précipitateur électrostatique date de la dernière décennie du XIX^e siècle.

Au cours des années 1980, les décharges électriques deviennent un sujet de recherche en vue de nouvelles applications, notamment la dépollution. Les premiers travaux concernent l'élimination de SO₂ et des oxydes d'azote (NO_x) des effluents gazeux.

Le principal intérêt des décharges électriques semblait être alors l'élimination simultanée des substances nocives et des poussières, mais un autre enjeu important apparut : l'élimination des composés organiques volatils (COV). Les recherches dans ce domaine devinrent très actives à partir des années 1990.

Bien que les dispositifs utilisés soient centenaires, les applications des décharges pour l'environnement sont encore un domaine de recherche très ouvert et ce, pour trois grandes raisons :

- la complexité des phénomènes impliqués qui combine effets chimiques, physiques et électriques ;
- les aspects législatifs sur la pollution qui ne sont pas encore suffisamment coercitifs pour inciter les industriels à investir dans de nouvelles technologies ;
- le coût énergétique associé au procédé.

COÛT ÉNERGÉTIQUE ET CONVERSION

L'efficacité d'un traitement peut être exprimée par un taux de conversion (Conv) qui correspond au quotient du nombre de molécules polluantes détruites par le nombre initial de molécules de polluant. Le

coût énergétique est défini par l'énergie nécessaire pour traiter un litre de gaz pollué. Ce coût énergétique est fonction du type de réacteur utilisé et de son alimentation électrique. Les exemples suivants donnent des ordres de grandeur (les concentrations en polluant sont comprises entre 100 et 1 000 ppm (1 ppm : 1 molécule de polluant pour 1 million de molécules de gaz)).

Comme l'indique le tableau, des conversions satisfaisantes peuvent être obtenues par les techniques plasma. Cependant, cela ne signifie pas que celles-ci soient immédiatement transposables en milieu industriel. En effet, deux points importants doivent être satisfaits pour effectuer un transfert technologique :

- les coûts énergétiques de traitement doivent correspondre à des coûts d'exploitation acceptables ;
- les sous-produits de la conversion doivent être parfaitement quantifiés, non toxiques ou traités par des procédés complémentaires.

Réacteur et polluant	Conv (%)	Coût (J/l)
Couronne toluène	80	99
Couronne styrène	>80	11
Couronne TCA	>80	135
Couronne pentane	>80	185
Décharge glissante, H ₂ S	>95	60
DBD TCE	>95	80

TCA (C₂H₃Cl₃) : 1,1,1-trichloroéthane
TCE (C₂HCl₃) : trichloréthylène.

En ce qui concerne les coûts énergétiques, l'évaluation est relativement aisée : un coût de 10 J/l correspond, pour un débit de 1 000 m³/h, à une puissance consommée de 2,8 kW. L'examen du tableau permet d'apprécier les domaines d'application pouvant être concernés dans le cadre des performances actuelles. Les industries dont les rejets sont faibles peuvent être immédiatement

TRAITEMENT DES NO_x

On considère qu'un procédé est purement « DéNO_x » s'il transforme les oxydes d'azote en azote et oxygène. Dans le domaine automobile, le respect des nouvelles normes européennes et internationales sur les taux admissibles de polluants dans les gaz d'échappement des véhicules a conduit les constructeurs à développer de nouveaux moteurs dont les rejets contiennent une quantité importante d'oxygène (moteurs à mélanges pauvres) et ne peuvent plus être traités par les méthodes catalytiques conventionnelles. Le respect des normes futures sur les taux admissibles de polluants conduit donc à la recherche de nouveaux moyens de réduction de la teneur en NO_x de ces effluents gazeux. Les technologies mettant en œuvre des plasmas froids peuvent être utilisées : les décharges couronnées et les DBD sont les plus adaptées. Bien souvent, le plasma seul ne peut pas transformer les oxydes d'azote en oxygène et azote. Dans les mélanges riches en oxygène, son rôle principal est l'oxydation de NO en NO₂ et l'oxydation partielle des hydrocarbures non brûlés.

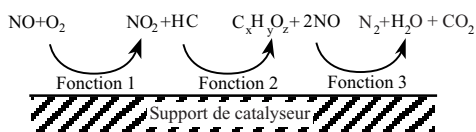


Figure 1 - Les trois fonctions d'un catalyseur déNO_x standard. HC : hydrocarbures.

La figure 1 illustre le fonctionnement d'un catalyseur standard utilisé dans l'industrie automobile avec ses trois fonctions principales. Les expériences ont montré que le plasma permettait de modifier favorablement les propriétés du mélange gazeux (figure 2) sur une plage étendue de température. Les deux premières fonctions du catalyseur standard peuvent être remplacées par le plasma. Il est ainsi possible d'atteindre une réduction de NO en N₂ (déNO_x) pouvant dépasser 60 %. La perspective d'accroître l'activité catalytique par un plasma à température ambiante est donc particulièrement intéressante, car cela permet au catalyseur de fonctionner dès le démarrage du moteur.

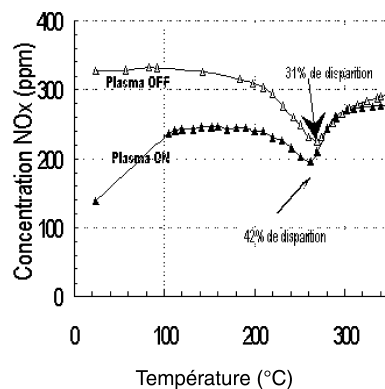


Figure 2 - Réaction en température programmée (1 °C/min.) sur un catalyseur en absence et en présence de plasma (36 J/l) 340 ppm NO, 1 900 ppm C₃H₆, 8 % O₂, N₂.

intéressées par les techniques plasma ; en revanche, lorsque que les débits deviennent plus important (de l'ordre de 100 000 m³/h), le coût de l'énergie peut être rédhibitoire si l'on considère uniquement un traitement « plasma ».

Le traitement des flux importants de rejets industriels gazeux reste cependant un domaine très ouvert et « prometteur » pour les plasmas. Les travaux récents (encadré) ont montré que les techniques de plasmas froids, associées à la catalyse, pouvaient être performantes et conduire à la réduction des coûts énergétiques.

Les connaissances scientifiques, malgré le nombre croissant de publications sur le sujet, ne sont pas suffi-

santes pour aborder l'ensemble des problèmes technologiques liés au transfert industriel. De nombreux progrès sont effectués à l'heure actuelle et laissent espérer une diminution des coûts énergétiques.

Le traitement des effluents industriels gazeux par plasma est d'autant plus efficace que les polluants sont concentrés. Dans beaucoup d'industries, on applique des techniques de dilution afin de réduire les effets nocifs au niveau des postes de travail. Une réduction importante des coûts énergétiques serait obtenue par un traitement au niveau des sites avant dilution. Les réacteurs plasma sont peu volumineux et faciles à installer ; ils sont donc très intéressants de ce point de vue.

Il faut, d'autre part, considérer les investissements initiaux à réaliser ainsi que des problèmes liés à la maintenance. La simplicité technologique des dispositifs plasma les rend compétitifs.

A propos des sous-produits, il faut signaler que des électrons hautement énergétiques peuvent induire des réactions chimiques inattendues et conduire à des composés nocifs. Ceux-ci sont cependant émis en très faible quantité et leur présence peut être, en général, annihilée par ajouts de réactifs complémentaires ou par modification des conditions de fonctionnement de la décharge. Dans tous les cas, un contrôle très fin des produits en sortie est nécessaire.

CONCLUSION

Bien que les différents types de réacteurs soient connus depuis très longtemps, la dépollution par des techniques « plasmas froids, non thermiques » constitue un domaine de recherche et d'application très ouvert. Les résultats présentés montrent qu'il est nécessaire de poursuivre et de renforcer les recherches, afin d'aboutir à des descriptions physico-chimiques suffisamment complètes pour effectuer une prédétermination des réacteurs. Les connaissances actuelles permettent néanmoins de proposer des dispositifs de traitement des gaz, dont certains sont déjà exploités par des industriels.

POUR EN SAVOIR PLUS

Décharges à barrière diélectrique et couronnes

Penetrante (B.), Schultheis (S.) (eds), *Non-Thermal Plasma Tech-*

niques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol. G34, parts A and B, Berlin : Springer-Verlag, 1993.

Van Veldhuizen (E.-M.) (ed.), *Electrical discharges for environmental purposes. Fundamentals and applications*, New York : NOVA Science Publishers, 2000.

Marode (E.), *Le traitement des effluents gazeux par plasmas froids*, REE n° 4, p. 99, avril 1998.

Goldman (A. & M.), *Les plasmas froids à pression atmosphérique*, in *Plasmas dans l'industrie*, coll. DOPEE, Paris : Electra, Ch. 1.2.2, 1991.

Marode (E.), in *Electrical Break-down and Discharges in gases*, E. Kunhardt, L.H. Luessen (eds), NATO Series ASI, Série B, Vol. 89b, p. 119, 1981.

Kogelschatz (U.), Eliasson (B.), Egli (W.), *J. Phys. IV Colloque C4 7*, 47, 1997.

Arcs glissants

Chapelle (J.), Czernichowski (A.), *Cahiers français de l'électricité* **4**, 20, 1992.

Dalaine (V.), Hakone 6, Cork, Ireland, p. 37, 1998.

Richard (F.), Cormier (J.-M.), Pellerin (S.), Chapelle (J.), *J. Appl. Phys.* **79**, 2245, 1996.

Chimie plasma et catalyse

Gaurand (I.), Hakone 6, Cork, Ireland, p. 260, 1998.

Fresnet (F.), PhD Thesis, université d'Orsay, 2001.

Gorce (O.), Jurado (H.), Thomas (C.), Djega-Mariadassou (G.), Khacef (A.), Cormier (J.-M.), Pouvesle (J.-M.), Blanchard (G.), Calvo (S.), Lendresse (Y.), SAE Paper 2001-01-3508, 2001.

Khacef (A.), Cormier (J.-M.), Pouvesle (J.-M.), *J. Phys. D : Apl. PHYS.* **35**, p. 1491-1498, 2002.

Article proposé par :

Jean-Marie Cormier, tél. : 02 38 49 46 09, jean-marie.cormier@univ-orleans.fr

Ont également participé à ces travaux Ahmed Khacef et Olivier Motret