

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE SCIENCE – TECHNOLOGIE – SANTE

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire de CHIMIE des PLASMAS

Thèse N° 21-2007

Thèse de doctorat de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau

soutenue publiquement le 5 juillet 2007 par

Nicolas BOUDESOCQUE

Contribution à l'étude de

PLASMAS D'ARC IMMERGE

Applications à la

DECONTAMINATION et à la GAZEIFICATION

d'EFFLUENTS ORGANIQUES AQUEUX

Thèse dirigée par Jean-Marie BARONNET

Jury :

M. A. GLEIZES	Rapporteur	Directeur de recherche, CNRS, LAPLACE, Université Paul Sabatier de Toulouse
M. G. SOUCY	Rapporteur	Professeur, Université de Sherbrooke
M. P. FAUCHAIS	Examineur	Professeur, Université de Limoges
M. L. FULCHERI	Examineur	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Paris
Mlle C. VANDENSTEENDAM	Examineur	Maître de Conférence, Docteur ès Sciences, Université de Limoges
M. C. DAGOT	Examineur	Professeur, Université de Limoges
M. F. LEMORT	Examineur	Ingénieur de Recherche, HDR, CEA Valrhô
M. J-M. BARONNET	Examineur	Professeur, Université de Limoges
M. E. ERSHOV-PAVLOV	Invité	Directeur de Recherche IPAM de Minsk
M. C. LAFON	Invité	Ingénieur de Recherche, CEA Valrhô

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Pierre Fauchais pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Alain Gleizes et Gervais Soucy pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire et de juger mes travaux.

Je remercie Messieurs Christophe Dagot et Laurent Fulcheri pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur Eugène Ershov-Pavlov pour m'avoir initié à la spectroscopie d'émission optique et pour sa participation à mon jury de thèse.

Merci Florent, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour l'ensemble des discussions que nous avons eues.

Merci à vous, Colette sans qui mes travaux et ce mémoire ne seraient pas ce qu'ils sont.

Merci à vous, Monsieur Baronnet pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie des Plasmas. Vos encouragements, vos conseils et votre rigueur m'ont permis d'aller au bout de cette aventure. Soyez assuré de ma profonde gratitude.

Merci beaucoup, Christophe, pour tes encouragements, ton aide, ta bonne humeur et tout le temps que tu m'as consacré.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du Service de Conditionnement des Déchets et Vitrification au Centre de Marcoule au CEA Valrhô et en particulier à Monsieur Christophe Girold pour m'avoir intégré au sein du Laboratoire des Procédés Innovants de Conditionnement et à Monsieur Roger Boën pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son service. Je les remercie pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigués et les discussions constructives que nous avons eues au cours de cette thèse.

Je te remercie profondément, Jacques, pour avoir été là tous les jours et pour tout. Sans toi, rien n'aurait été possible.

Merci beaucoup, Aldo, pour ta bonne humeur, ton enthousiasme et ton aide.

Mes remerciements vont également à Madame Annie Rochette pour sa bonne humeur, pour ses suggestions culinaires et pour le repassage de mes chemises dans les moments cruciaux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Jérôme Fazilleau, qui s'est envolé vers une autre destinée même si ce choix, malgré ce qu'il en dit, est à la fois, une perte pour l'humour **et** pour la recherche.

Merci à Aziz et Sébastien pour m'avoir aidé dans la réalisation des essais avec des produits ~~parfois~~ souvent nauséabonds.

Merci à Mme Isabelle Rigondaud pour son soutien au cours de cette thèse et sa bonne humeur communicative.

Merci à Monsieur Gilles Rochette pour sa bonne humeur et son aide.

Je ne saurais oublier Monsieur Daniel Tetard pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de mes travaux, Monsieur Alain Grimaud pour tout ce que j'allais emprunter dans son laboratoire et à Monsieur Bernard Pateyron pour les calculs d'écoulements de jets de plasma.

Je tiens également à remercier Messieurs Didier Marcellin et Eric Quemeneur pour l'aide qu'ils m'ont apportée au sein de la Direction des Sciences de la Vie au CEA Valrhô.

Je remercie le Centre Technique des Applications de Soudage de l'Air Liquide pour le prêt de son précieux matériel et Monsieur Benoît Barthélemy pour ses encouragements, son aide et ses conseils.

Merci à toi, Nuno, pour m'avoir transmis ta connaissance du Laboratoire de Chimie des Plasmas.

Je n'oublie pas tous mes camarades du « pôle » et je les remercie pour m'avoir ouvert une fenêtre sur le SPCTS. Merci à : Aure, Béatrice, Coinch'man pour tout, Clara, Viking pour m'avoir fait atteindre le niveau ultime de la sagesse, Ramuntxo, Oyé, Hervé pour son énergie débordante, « Dark » Aurélien et « Dark » Nicolas.

Merci à Monsieur Goettmann pour ses encouragements et pour le bain de minuit.

Je tiens également à remercier mes élèves de l'ENSIL pour m'avoir supporté.

Merci à Juliette, Antoine, Julien dit « on lâche rien », Cédric, Cat', Chris, Sophie et mes parents, vous m'avez permis de m'évader quand j'en avais besoin.

Sommaire

I - LA SITUATION.....	23
I - 1 - Les différents procédés permettant la destruction des composés organiques présents dans les effluents aqueux	23
<i>I - 1 - 1 - L'incinération.....</i>	<i>23</i>
<i>I - 1 - 2 - Le procédé « air stripping » : extraction par l'air.....</i>	<i>23</i>
I - 2 - L'adsorption sur charbon actif	23
I - 3 - Les procédés d'oxydation en voie humide.....	24
<i>I - 3 - 1 - Les procédés sous-critiques.....</i>	<i>25</i>
<i>I - 3 - 2 - Les procédés en phase supercritique</i>	<i>27</i>
I - 4 - Le procédé d'oxydation électrochimique	28
I - 5 - Le procédé d'oxydation biologique.....	29
<i>I - 5 - 1 - Le traitement aérobie.....</i>	<i>30</i>
<i>I - 5 - 2 - Le traitement anaérobie</i>	<i>31</i>
I - 6 - Les procédés chimiques d'oxydation	31
<i>I - 6 - 1 - Le traitement chimique classique</i>	<i>31</i>
<i>I - 6 - 2 - Les procédés d'oxydation avancée.....</i>	<i>32</i>
<i>I - 6 - 3 - Les plasmas thermiques immergés</i>	<i>44</i>
I - 7 - La gazéification.....	47
<i>I - 7 - 1 - Procédés industriels.....</i>	<i>48</i>
<i>I - 7 - 2 - Le procédé de gazéification British Gas-Lurgi</i>	<i>48</i>
<i>I - 7 - 3 - Le procédé de gazéification Texaco</i>	<i>49</i>
<i>I - 7 - 4 - La gazéification de la biomasse : le procédé Choren.....</i>	<i>49</i>
<i>I - 7 - 5 - Procédés de gazéification par plasma thermique.....</i>	<i>50</i>
I - 8 - L'intérêt du plasma thermique immergé pour la décontamination et la gazéification de solutions aqueuses de déchets organiques	52
II - LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	53
II - 1 - Les torches à plasma d'arc non transféré	53
<i>II - 1 - 1 - La torche utilisée pour la décontamination.....</i>	<i>53</i>
<i>II - 1 - 2 - La torche utilisée pour la gazéification</i>	<i>53</i>
II - 2 - L'arc transféré immergé.....	55
<i>II - 2 - 1 - Réacteur à anode et cathode coaxiales</i>	<i>55</i>
<i>II - 2 - 2 - La configuration à anode tournante et à cathode en translation.....</i>	<i>56</i>

II - 2 - 3 -	<i>Le réacteur à électrodes coaxiales avec cathode creuse</i>	56
II - 3 -	Schéma de procédés	57
II - 3 - 1 -	<i>Le procédé de décontamination</i>	57
II - 3 - 2 -	<i>L'étude hydrodynamique et thermique du réacteur à recirculation</i>	58
II - 3 - 3 -	<i>Le procédé de gazéification à injection coaxiale</i>	59
II - 4 -	Les servitudes.....	59
II - 4 - 1 -	<i>Le générateur de courant continu</i>	59
II - 4 - 2 -	<i>Le générateur de courant haute fréquence haute tension (HF)</i>	60
II - 4 - 3 -	<i>L'alimentation en gaz</i>	60
II - 4 - 4 -	<i>Les circuits de refroidissement</i>	60
II - 4 - 5 -	<i>La supervision et l'acquisition des données</i>	61
II - 4 - 6 -	<i>Le dispositif de prélèvement et d'analyse des gaz</i>	61
II - 5 -	Le dispositif de diagnostic spectroscopique	62
II - 6 -	Le four à image	64
II - 7 -	Les techniques spécifiques	64
II - 7 - 1 -	<i>L'analyse des solutions aqueuses simulées</i>	64
II - 7 - 2 -	<i>L'analyse des effluents complexes</i>	65
II - 7 - 3 -	<i>L'analyse des solutions de sucres</i>	65
II - 7 - 4 -	<i>La séparation et l'identification des sous produits</i>	65
II - 7 - 5 -	<i>L'ultracentrifugation et la filtration</i>	66
II - 7 - 6 -	<i>La caméra rapide</i>	66
III -	CARACTERISATION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	68
III - 1 -	La caractérisation de l'arc électrique immergé.....	68
III - 1 - 1 -	<i>Enregistrement de la tension de l'arc électrique immergé</i>	68
III - 1 - 2 -	<i>Par spectroscopie d'émission optique</i>	69
III - 1 - 3 -	<i>Observations de l'arc électrique</i>	78
III - 1 - 4 -	<i>Suppression</i>	80
III - 2 -	Caractérisation du jet de plasma immergé	81
III - 2 - 1 -	<i>Observations d'un jet de plasma immergé</i>	81
III - 2 - 2 -	<i>Propriétés d'un plasma d'argon et d'hydrogène</i>	84
III - 3 -	Conclusion.....	86
IV -	ANALYSE ET SIMULATION DE L'HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR	87
IV - 1 -	Principe du gazosiphon.....	87

IV - 2 -	Analyse de l'hydrodynamique du réacteur.....	87
IV - 2 - 1 -	<i>Vitesse de recirculation</i>	87
IV - 2 - 2 -	<i>Taille des bulles</i>	89
IV - 3 -	La simulation numérique du gazosiphon à l'aide du code de calcul FLUENT® 91	
IV - 3 - 1 -	<i>La géométrie</i>	92
IV - 3 - 2 -	<i>Les équations et les hypothèses appliquées</i>	93
IV - 3 - 3 -	<i>Quelques résultats du calcul des écoulements</i>	97
IV - 4 -	Conclusions et perspectives	104
V -	LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	105
V - 1 -	La décontamination d'effluents aqueux.....	105
V - 1 - 1 -	<i>Principe.....</i>	106
V - 1 - 2 -	<i>Dégradation des molécules modèles</i>	109
V - 1 - 3 -	<i>Déchets complexes.....</i>	122
V - 1 - 4 -	<i>Conclusion des essais de décontamination et perspectives</i>	125
V - 2 -	La gazéification de déchets organiques aqueux.....	126
V - 2 - 1 -	<i>La solution organique aqueuse modèle.....</i>	126
V - 2 - 2 -	<i>La dégradation thermique des composés modèles en atmosphère oxydante</i>	127
V - 2 - 3 -	<i>Gazéification par arc électrique immergé</i>	129
V - 2 - 4 -	<i>Gazéification par torche à plasma d'arc non transféré</i>	134
V - 3 -	Discussion.....	156
VI -	CONCLUSION GENERALE	158
VII -	BIBLIOGRAPHIE	160
VIII -	ANNEXES.....	168
VIII - 1 -	Coupe longitudinale de la torche	168
VIII - 2 -	Plans des anodes utilisées.....	168
VIII - 3 -	Caractéristiques du dispositif de diagnostic spectroscopique.....	169
VIII - 4 -	Caractéristiques de la caméra rapide Photron 1024 PCI.....	169
VIII - 5 -	Méthodes d'analyses chimiques	169
VIII - 5 - 1 -	<i>Mesure de la DCO.....</i>	169
VIII - 5 - 2 -	<i>Dosage de l'azote total</i>	170

VIII - 5 - 3 -	<i>Dosage des nitrates (NO_3^-)</i>	170
VIII - 5 - 4 -	<i>Dosage des nitrites (NO_2^-)</i>	170
VIII - 5 - 5 -	<i>Dosage de l'ammonium (NH_4^+)</i>	170
VIII - 5 - 6 -	<i>Mesure des MES et des MVS</i>	170
VIII - 5 - 7 -	<i>Mesure des MS et des MV</i>	170
VIII - 5 - 8 -	<i>Dosage du phosphore et des phosphates</i>	170
VIII - 5 - 9 -	<i>Mesure de la DCO et de l'azote organique difficilement biodégradable</i>	171
VIII - 5 - 10 -	<i>Dosage de H_2O_2</i>	171
VIII - 5 - 11 -	<i>Dosage du 2-chlorophénol par spectrométrie UV</i>	172
VIII - 6 -	Tables des coefficients d'émission de C^I et C^{II}	173
VIII - 6 - 1 -	<i>Coefficients d'émission de C^I</i>	173
VIII - 6 - 2 -	<i>Coefficients d'émission de C^{II}</i>	174
VIII - 7 -	Profils des raies de l'hydrogène	175
VIII - 8 -	Profil de vitesse parabolique pour la simulation sous FLUENT®	177
VIII - 9 -	Propriétés thermodynamiques standards des réactifs et des produits...	177
VIII - 10 -	Solubilité des gaz dans l'eau	177
VIII - 11 -	Réactions de recombinaison lors de la trempe d'un plasma de vapeur d'eau	178

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de principe de l'adsorption sur charbon actif	24
Figure I-2 : Diagramme de phases de l'eau /CANSELL F. et al., 1998/	24
Figure I-3 : Schéma simplifié du procédé Zimpro /TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2007/25	
Figure I-4 : Procédé d'oxydation Vertech [®]	26
Figure I-5 : Schéma du procédé Athos [®] /VEOLIA, 2006/	27
Figure I-6 : Schéma du procédé Mineralis [®] /LENDORMI T. et al., 2001/	27
Figure I-7 : Schéma du procédé Modar [®] /TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2007/	28
Figure I-8 : Mécanisme simplifié de la photoactivation de TiO ₂ /LOW G. et al., 1996/	35
Figure I-9 : Phénomènes induits par les ultrasons et effets sur les particules solides /MASON T.J., 1997/	39
Figure I-10 : Principe de l'électroporation d'après /TOUYA G., 2003/	40
Figure I-11 : Pré-traitement de boues par arc électriques pulsé	41
Figure I-12 : Dispositif d'arcs électriques pulsés de /KARPEL VEL LEITNER N. et al., 2005/	42
Figure I-13 : Traitement d'une solution aqueuse par arc glissant	43
Figure I-14 : Procédé d'arc glissant entre une électrode et une solution aqueuse.....	43
Figure I-15 : Formule développée du bleu d'oxazine	44
Figure I-16 : Réacteur à plasma immergé de l'université de Sherbrooke	45
Figure I-17 : Destruction des cyanures par plasma thermique immergé.....	45
Figure I-18 : Evolution de la concentration en matière organique par traitement en plasma immergé.....	45
Figure I-19 : Réacteur à plasma thermique immergé /ALEXEEV N.V. et al., 2000/.....	46
Figure I-20 : Enrichissement de la phase aqueuse en H ₂ O ₂	46
Figure I-21 : Destruction du phénol par un plasma d'argon/oxygène immergé	46
Figure I-22 : Procédé de gazéification British Gas-Lurgi	48
Figure I-23 : Gazéifieur Texaco [®]	49
Figure I-24 : Procédé de gazéification Choren Carbo-V.....	49
Figure I-25 : Schéma du fonctionnement du procédé de PYROGENESIS	50
Figure I-26 : Procédé de gazéification du charbon /CAMACHO L.S., 1979/	51
Figure I-27 : Procédé de gazéification par plasma /HRABOVSKY M. et al., 2005/.....	51
Figure II-1 : Schéma de la torche «cartouche »	53
Figure II-2 : Torche cartouche avec son alimentation en gaz et son système de refroidissement	53

Figure II-3 : Dispositif d'injection de l'oxygène dans le jet de plasma	53
Figure II-4 : Schéma de la torche pour la gazéification	54
Figure II-5 : Torche à plasma d'arc pour la gazéification.....	54
Figure II-6 : Détail de l'anode avec les six canaux d'injection.....	55
Figure II-7 : Chemin du fluide jusqu'aux canaux	55
Figure II-8 : Détail de l'anode avec un canal d'injection.....	55
Figure II-9 : Schéma du réacteur à électrodes coaxiales	55
Figure II-10 : Réacteur à électrodes coaxiales	55
Figure II-11 : Schéma du réacteur à anode tournante et à cathode en translation.....	56
Figure II-12 : Réacteur à anode tournante et à cathode en translation	56
Figure II-13 : Schéma du réacteur à électrodes coaxiales avec cathode creuse	56
Figure II-14 : Réacteur à électrodes coaxiales avec cathode creuse	56
Figure II-15 : Schéma du réacteur de décontamination d'effluents avec recirculation par gazosiphon.....	57
Figure II-16 : Réacteur de décontamination d'effluents avec recirculation par gazosiphon...	57
Figure II-17 : Schéma du réacteur d'étude du thermo/gazosiphon par jet de plasma immergé	58
Figure II-18 : Schéma du dispositif pour la mesure de température dans la colonne d'eau centrale	58
Figure II-19 : Dispositif d'injection à contre courant de solution aqueuse dans le jet de plasma.....	59
Figure II-20 : Etalonnage de la réponse de H ₂ par rapport à He	62
Figure II-21 : Etalonnage de la réponse de H ₂ par rapport à Ar.....	62
Figure II-22 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie d'émission optique	63
Figure II-23 : Schéma de principe du four à image.....	64
Figure II-24 : Four à image en fonctionnement	64
Figure II-25 : Le dispositif expérimental d'observation pour le jet de plasma immergé.....	67
Figure III-1 : Schéma de l'évolution de l'arc électrique immergé.....	68
Figure III-2 : Variation de la tension enregistrée par table traçante (vitesse de réponse 0,2 s)	68
Figure III-3 : Variation de la tension moyennée au cours des essais avec l'arc électrique immergé.....	68
Figure III-4 : Dépôt électrochimique de carbone sur la cathode.....	69
Figure III-5 : Principe du dépôt de carbone sur la cathode	69
Figure III-6 : Estimation de la température à partir des raies d'émission de la série de Balmer de l'hydrogène.....	71

Figure III-7 : Rapport des intensités des raies de C ^I et C ^{II} en fonction de la température	74
Figure III-8 : Signal noir pour C ^I , monochromateur centré sur $\lambda = 909,4$ nm, temps d'intégration de 200 ms.....	74
Figure III-9 : Signal noir pour C ^{II} , monochromateur centré sur $\lambda = 723,0$ nm, temps d'intégration de 5 s.....	74
Figure III-10 : Spectres bruts de C ^I , $\lambda = 909,4$ nm, temps d'intégration 200 ms.....	75
Figure III-11 : Spectres bruts de C ^{II} , $\lambda = 723,6$ nm, temps d'intégration 5 s.....	75
Figure III-12 : Spectres après correction de C ^I , $\lambda = 909,4$ nm, temps d'intégration 200 ms	75
Figure III-13 : Spectres après correction de C ^{II} , $\lambda = 723,6$ nm, temps d'intégration 5 s.....	75
Figure III-14 : Détail du pic, spectre à intensité maximale de C ^I , $\lambda = 909,4$ nm, temps d'intégration 200 ms.....	76
Figure III-15 : Détail du pic, spectre à intensité maximale de C ^{II} , $\lambda = 723,6$ nm, temps d'intégration 5 s.....	76
Figure III-16 : Raie d'émission H γ + C ^I , $\lambda = 437,1$ nm.....	76
Figure III-17 : Détail de la raie C ^I , $\lambda = 437,1$ nm et de la ligne de base.....	76
Figure III-18 : Raie de C ^I , $\lambda = 437,1$ nm ajustée par une fonction gaussienne.....	77
Figure III-19 : Schéma des différentes des zones d'émission.....	78
Figure III-20 : Observations de l'arc électrique immergé avec une anode en rotation à 500 tours/min ($\varnothing_{\text{anode}} = 45$ mm, vitesse d'acquisition 25 images/s).....	79
Figure III-21 : Cycle de vie d'un arc électrique immergé produit entre deux électrodes de graphite.....	80
Figure III-22 : Position du capteur.....	80
Figure III-23 : Jet de plasma d'argon immergé.....	81
Figure III-24 : Jet de plasma d'argon immergé (prises de vue espacées de 1,3 ms), vitesse d'acquisition de 7500 images/s.....	82
Figure III-25 : Schéma du dispositif de mesure de températures.....	83
Figure III-26 : Evolution de la température au cours du temps dans la colonne d'eau centrale	83
Figure III-27 : Composition du plasma d'argon/hydrogène (20/80 en volume).....	84
Figure III-28 : Température enthalpique en fonction de la puissance efficace.....	85
Figure III-29 : Conductivité thermique du plasma Ar/H ₂ et Ar en fonction de la température	86
Figure IV-1 : Schéma de principe.....	87
Figure IV-2 : Mesure de la vitesse de recirculation de l'eau par phénomène de gzosiphon (20 NL/min d'argon, I = 200 A, U = 20 V, H = 2 cm).....	88
Figure IV-3 : Bulle d'argon recirculant dans le réacteur à gzosiphon.....	89

Figure IV-4 : Bulle de Ar/H ₂ (80 % en volume de H ₂) recirculant dans le réacteur à gazosiphon	89
Figure IV-5 : Relations entre le nombre d'Eötvös, le nombre de Reynolds et la vitesse terminale de bulles	89
Figure IV-6 : Vitesses des bulles mesurées en fonction de leur diamètre lors de la recirculation (Ar/H ₂ à 80 % vol. de H ₂ , 50 NL/min, P = 10 kW)	90
Figure IV-7 : Vitesses des bulles mesurées en fonction de leur diamètre lors de la recirculation (Ar : 20 NL/min, P = 2 kW).....	91
Figure IV-8 : Schéma de la géométrie réalisée sous GAMBIT®	92
Figure IV-9 : Simulation sous FLUENT® à l'instant t = 0.....	97
Figure IV-10 : Simulation du bouchon de bulles (Ar : 20 NL/min)	97
Figure IV-11 : Simulation du bouchon de bulles (20 % Ar/80 % H ₂ en volume = 50 NL/min).....	97
Figure IV-12 : Bouchon de bulles observé.....	98
Figure IV-13 : Recirculation H = 2 cm, 50 NL/min de Ar/H ₂ à 80 % vol. de H ₂ , P = 10 kW.....	98
Figure IV-14 : Vitesse de la phase liquide à la hauteur y = 0,3 m	99
Figure IV-15 : Vitesse de recirculation de l'eau dans l'espace annulaire à H = 5 cm et H = 2 cm.....	99
Figure IV-16 : Position des bulles pour la mesure du champ de vitesse(50 NL/min de 20 % Ar et de 80 % H ₂ en volume, P = 10 kW)	100
Figure IV-17 : Champ de vitesse (50 NL/min de 20 % Ar et de 80 % H ₂ en volume).....	100
Figure IV-18 : Simulation du cycle de vie de la bulle entourant le jet de plasma (en rouge la phase continue, en bleu la phase dispersée)	102
Figure IV-19 : Propagation de la phase dispersée au voisinage du jet de plasma (20 % d'argon et 80 % d'hydrogène en volume, ~ 55 NL/min)	103
Figure IV-20 : Température du gaz issu du jet de plasma immergé	104
Figure V-1 : Composition d'un plasma Ar/O ₂ /H ₂ O	106
Figure V-2 : Enthalpie massique pour un mélange argon/oxygène à 30 NL/min d'argon ...	107
Figure V-3 : Composition du plasma avec initialement un mélange équimolaire Ar/O ₂	107
Figure V-4 : Composition du plasma avec initialement pour un mélange argon/oxygène de 10/1 en volume	108
Figure V-5 : Mécanisme de transfert des radicaux du plasma à la phase aqueuse /ALEXEEV N.V. et al., 1999/	108
Figure V-6 : Proposition de mécanismes radicalaires de formation de H ₂ O ₂	109

Figure V-7 : Production de H ₂ O ₂ avec un plasma d'argon immergé et injection d'oxygène en périphérie.....	109
Figure V-8 : Formule développée du bleu de méthylène	110
Figure V-9 : Influence de la recirculation	110
Figure V-10 : Cinétique de la dégradation du bleu de méthylène.....	110
Figure V-11 : Influence de la puissance disponible dans le jet de plasma.....	111
Figure V-12 : Influence du mode d'injection de l'oxygène dans le jet de plasma.....	111
Figure V-13 : Dégradation par irradiation UV d'une solution de bleu de méthylène.....	112
Figure V-14 : Dégradation d'une solution de bleu de méthylène par plasma immergé (C ₀ = 25 mg/L, P = 2 kW, 30 NL/min de Ar)	112
Figure V-15 : Formule développée de l'aniline	113
Figure V-16 : Propriétés physico-chimiques de l'aniline.....	113
Figure V-17 : Mécanisme catalytique de décomposition du peroxyde d'hydrogène /ANOTAI J., 2006/	113
Figure V-18 : Evolution de la concentration en aniline avec et sans catalyseur Fe ^{II}	114
Figure V-19 : Abattement de l'aniline et du COT	114
Figure V-20 : Abattement de l'aniline et du COT pour l'essai à pH = 2 et [Fe ²⁺] = 0,002 mol/L	114
Figure V-21 : Cinétique de dégradation de l'aniline.....	115
Figure V-22 : Cinétique de dégradation du COT.....	115
Figure V-23 : Formule du phénol.....	116
Figure V-24 : Caractéristiques physico-chimiques du phénol	116
Figure V-25 : Dégradation du phénol par plasma thermique immergé.....	116
Figure V-26 : Dégradation du phénol par plasma thermique immergé.....	116
Figure V-27 : Cinétique de dégradation du phénol par plasma immergé	117
Figure V-28 : Chromatogrammes à t = 0, 60, 180 min	117
Figure V-29 : Schémas réactionnels de minéralisation du phénol /JOSHII A. A. et al., 1995/118	
Figure V-30 : Formules développées des chlorophénols	119
Figure V-31 : Evolution de la concentration en 2-chlorophénol.....	120
Figure V-32 : Comparaison de la concentration en 4-chlorophénol avec C ₀ = 2 g/L et en COT.....	120
Figure V-33 : Cinétique de dégradation avec du 2-chlorophénol (C ₀ = 0,5 g/L, P = 1,2 kW).....	121
Figure V-34 : Cinétique de dégradation avec du 4-chlorophénol (C ₀ = 2 g/L, P = 2,5 kW)	121
Figure V-35 : Comparaison de la vitesse de dégradation du 2-chlorophénol et du 4-chlorophénol (C ₀ = 2g/L)	121

Figure V-36 : DCO sur l'effluent brut	123
Figure V-37 : DCO sur l'effluent filtré	123
Figure V-38 : DCO sur les boues brutes	124
Figure V-39 : DCO filtrée sur les boues filtrées (0,22 μm)	124
Figure V-40 : Procédé de gazéification de déchets organiques liquides aqueux	126
Figure V-41 : D-glucose.....	127
Figure V-42 : D-fructose	127
Figure V-43 : Monomère de la cellulose.....	127
Figure V-44 : Thermogramme de la dégradation de glucose sous air	128
Figure V-45 : Thermogramme de la dégradation d'une solution de sucres sous air.....	128
Figure V-46 : Analyse du gaz de synthèse (eau du réseau)	129
Figure V-47 : Débit de gaz de synthèse en fonction de la puissance électrique fournie.....	130
Figure V-48 : Production de gaz de synthèse avec une solution de sucre inverti à 430 g/kg	130
Figure V-49 : Evolution du gaz de synthèse ($C_0 = 200 \text{ g/kg}$, $I = 200 \text{ A}$, $U \sim 30 \text{ V}$).....	131
Figure V-50 : Composition du gaz de synthèse ($I = 200 \text{ A}$, $U \sim 30 \text{ V}$)	131
Figure V-51 : Conditions opératoires des essais	131
Figure V-52 : Bilan de matière pour les essais à faible concentration en sucre inverti	132
Figure V-53 : Bilan de matière pour un essai avec une concentration de 300 g/kg.....	132
Figure V-54 : Bilan calorimétrique	133
Figure V-55 : Rendement de conversion avec injection coaxiale.....	135
Figure V-56 : Injection d'une solution de sucre inverti à contre courant d'un jet de plasma	136
Figure V-57 : Bilan de chaleur lors de l'injection coaxiale	136
Figure V-58 : Schéma réactionnel thermodynamique pour une solution de sucres à 350 g/kg.....	136
Figure V-59 : Température du mélange plasma /solution en fonction du débit de solution et de la puissance disponible dans le jet de plasma.....	138
Figure V-60 : Evolution de la concentration en sucre inverti lors des essais en mode semi fermé.....	139
Figure V-61 : Bilan de chaleur au cours de l'essai 1	140
Figure V-62 : Changement de variables.....	141
Figure V-63 : Essais à réaliser.....	142
Figure V-64 : Effets et interactions sur la réponse « monoxyde de carbone ».....	144
Figure V-65 : Effets et interactions sur la réponse « conversion »	145
Figure V-66 : Isoréponses (NL/min) pour $C = 250 \text{ g/kg}$	147

Figure V-67 : Isoréponses (NL/min) pour $C = 425$ g/kg.....	147
Figure V-68 : Isoréponses (NL/min) pour $C = 600$ g/kg.....	147
Figure V-69 : Isoréponses (NL/min) pour $P = 8,5$ kW	148
Figure V-70 : Isoréponses (NL/min) pour $P = 10$ kW	148
Figure V-71 : Isoréponses (NL/min) pour $P : 12,5$ kW	148
Figure V-72 : Isoréponses (%) pour le « rendement de conversion carbone »	148
Figure V-73 : Solution initiale (1), solution après traitement plasma (2) et solution après centrifugation (3).....	150
Figure V-74 : Solution de sucres traitée par plasma et centrifugée (400 000 g).....	150
Figure V-75 : Micrographie phase lourde	151
Figure V-76 : Micrographie phase lourde	151
Figure V-77 : Micrographie phase légère	151
Figure V-78 : Micrographie phase légère	151
Figure V-79 : Spectres d'absorption UV d'une solution initiale de sucres (dilué au 1/100) et d'une solution traitée par plasma (1/50).....	152
Figure V-80 : Chromatogramme de la solution traitée par plasma	152
Figure V-81 : Production de CO lors des essais avec la margine	153
Figure V-82 : Molécules majoritaires de l'huile de tournesol	154
Figure V-83 : Conditions opératoires pour le traitement de l'huile de friture	155
Figure VIII-1 : Détail de l'anode et du nez de la torche.....	168
Figure VIII-2 : Anode avec six canaux d'injection.....	168
Figure VIII-3 : Anode avec un canal unique d'injection.....	168
Figure VIII-4 : Dispersion linéaire du monochromateur en fonction de la longueur d'onde	169
Figure VIII-5 : Réponse du capteur CCD Hamamatsu en fonction de la longueur d'onde (courbe du haut)	169
Figure VIII-6 : Résolution maximale et temps d'acquisition.....	169
Figure VIII-7 : Suivi de la concentration en 2-chlorophenol par spectrométrie UV	172
Figure VIII-8 : Profils des raies d'émission de H_{α}	175
Figure VIII-9 : Profils des raies d'émission de H_{β}	175
Figure VIII-10 : Profils des raies d'émission de H_{γ}	175
Figure VIII-11 : H_{α} , $\lambda = 656,3$ nm.....	176
Figure VIII-12 : H_{β} , $\lambda = 486,1$ nm.....	176
Figure VIII-13 : H_{γ} , $\lambda = 434,0$ nm.....	176
Figure VIII-14 : Profil de raie d'émission H_{α} d'intensité maximale.....	176

Figure VIII-15 : Profil de raie d'émission de H_{β} d'intensité maximale	176
Figure VIII-16 : Profil de raie d'émission de H_{γ} d'intensité maximale	176
Figure VIII-17 : Profil de vitesse appliqué pour la simulation au voisinage du jet de plasma immergé.....	177
Figure VIII-18 : Propriétés des gaz issues de la décontamination	177
Figure VIII-19 : Réactions et constantes de vitesse /MEILLOT E., 1988/	178

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les principaux procédés industriels d'oxydation en voie humide.....	25
Tableau I-2 : Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide /MOKRINI A. et al., 1997/	33
Tableau I-3 : Composés oxydables par les radicaux hydroxyles /BIGDA R.J., 1995/	33
Tableau III-1 : Mesures et paramètres des raies d'émission de l'hydrogène	70
Tableau III-2 : Mesures et paramètres des raies d'émission de H γ et de C ^I , $\lambda = 434,7$ nm.....	77
Tableau IV-1 : Vitesse de recirculation de la phase liquide dans l'espace annulaire	88
Tableau IV-2 : Dimensions et définitions des conditions aux limites des différents éléments du réacteur modélisé.....	92
Tableau IV-3 : Vitesses de la phase continue mesurées et simulées.....	101
Tableau V-1: Molécules et domaines testés	106
Tableau V-2: Paramètres fixes des essais avec les solutions aqueuses d'aniline.....	113
Tableau V-3 : Constantes de vitesse de dégradation de l'aniline.....	115
Tableau V-4: Paramètres fixes des essais avec les solutions aqueuses d'aniline.....	116
Tableau V-5 : Propriétés physiques de quelques chlorophénols	119
Tableau V-6 : Paramètres opératoires utilisées pour le traitement plasma	120
Tableau V-7 : Constantes de vitesse mesurées sur les essais avec les chlorophénols.....	122
Tableau V-8 : Minéralisation de l'élément chlore.....	122
Tableau V-9 : Consommation des électrodes pour l'arc électrique immergé en fonction des paramètres opératoires.....	129
Tableau V-10 : Bilan de matière sur le carbone.....	131
Tableau V-11 : Conditions opératoires de l'essai	135
Tableau V-12 : Conditions opératoires en mode semi- fermé.....	138
Tableau V-13 : Bilan de matière sur l'essai 1	139
Tableau V-14 : Réponses pour la production de CO	143
Tableau V-15 : Réponses pour le rendement de conversion du carbone	143
Tableau V-16 : Représentation pour le calcul des effets et des interactions.....	144
Tableau V-17 : Essais complémentaires : conditions et comparaison entre les résultats et le modèle	149
Tableau V-18 : Composition moyenne massique d'une margine	153
Tableau V-19 : Conditions opératoires pour le traitement de la liqueur noire.....	154
Tableau V-20 : Composition initiale à 4 000 K du plasma Ar/H ₂ O.....	156
Tableau V-21 : Rendement molaire de production d'hydrogène	157

Tableau VIII-1 : Propriétés thermodynamiques standards du glucose et de ses composés de dégradation	177
---	-----

Glossaire

A_{ul}	Probabilité de transition du niveau u vers le niveau l (s^{-1})
$\alpha_{1/2}$	Paramètre défini par Griem
α_C, α_D	Taux de rétention de la phase continue, taux de rétention de la phase dispersée
c	Célérité de la lumière ($m.s^{-1}$)
e	Charge de l'électron ($A.s^{-1}$)
eV	Electron-Volt (eV)
E_u	Energie d'excitation de l'état supérieur (upper) de la transition (eV)
ΔE_i	Abaissement de l'énergie d'ionisation (eV)
ε	Coefficient d'émission volumique ($W.m^{-2}.steradian^{-1}$)
g	Accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)
g_u	Poids statistique du niveau supérieur (upper) de la transition
h	Constante de Planck
I	Intensité d'une raie atomique ou ionique
k	Constante de Boltzmann
λ	Longueur d'onde (nm)
λ_{ul}	Longueur d'onde d'émission (transition du niveau u au niveau l)
m_e	Masse de l'électron (kg)
N_a	Densité de population des atomes (m^{-3})
N_e	Densité de population des électrons (m^{-3})
Ω	Paramètre d'homogénéité du plasma
Q	Fonction de partition
T	Température (K)
T_B	Température de Boltzmann (K)
T_{SB}	Température de Saha-Boltzmann (K)
<i>Eö</i>	Nombre d'Eötvös (identique au nombre de Bond)
<i>P</i>	Nombre de capillarité-poussée
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds

DBO : Demande Biologique en Oxygène ($mg\ O_2/L$)

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours ($mg\ O_2/L$)

DCO : Demande Chimique en Oxygène ($mg\ O_2/L$)

EqH : Equivalent Habitant (pour la quantité d'eaux usées)

MS : Matières sèches

MV : Matières volatiles

MES : Matières En Suspension

MVS : Matières Volatiles en Suspension

INTRODUCTION

Les effluents organiques aqueux, provenant principalement du traitement des eaux usées, de l'industrie agroalimentaire et de l'industrie pharmaceutique, constituent un gisement de carbone conséquent (à titre d'exemple, en France, les boues résiduaires urbaines produites chaque année contiennent 1,1 Mt de matière sèche dont 70 % sont de la matière organique). La valorisation matière de ces effluents peut être effectuée, entre autres solutions, par épandage (de moins en moins en raison de la réglementation de plus en plus contraignante) et la valorisation énergie par digestion anaérobie pour produire du bio-gaz.

Cependant, certains de ces effluents peuvent contenir des Polluants Organiques Persistants (POP) qui ne peuvent être digérés par les procédés biologiques classiques : il convient alors d'utiliser des procédés d'oxydation chimique. Pour les effluents « plus communs » et plus concentrés en matière organique qui produiront fatalement du CO₂ lors de leur oxydation naturelle, il y a intérêt à gazéifier directement les composés organiques en monoxyde de carbone et en hydrogène (gaz de synthèse). La gazéification est l'ensemble des réactions mises en œuvre pour la production de gaz de synthèse à partir de matières carbonées. Une des solutions à la substitution des énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz) pourrait être l'obtention de ce gaz à partir de matières carbonées renouvelables (biomasse et biodéchets). Si l'énergie nécessaire à la gazéification de ces effluents est d'origine nucléaire, -l'énergie nucléaire n'émet pas de gaz à effet de serre-, l'impact de la gazéification de ces effluents sera positif pour l'environnement.

C'est ainsi que, le Commissariat à l'Energie Atomique, dans le cadre du programme de développement des Nouvelles Technologies de l'Energie, s'intéresse aux procédés mettant en œuvre un plasma thermique immergé pour la décontamination et la gazéification d'effluents organiques aqueux. L'utilisation d'un plasma thermique généré au sein même de l'effluent à traiter apparaît comme un moyen permettant d'éviter les étapes de concentration des effluents (par décantation ou par séchage). Les avantages attendus d'un tel procédé « universel » sont multiples : génération d'espèces très oxydantes sans ajout de réactif, souplesse d'utilisation (pas d'inertie) et relative compacité.

Ce type de procédé consiste, dans le cas d'effluents faiblement concentrés (matières organiques < 20 g/L), en une minéralisation complète, c'est-à-dire la transformation en CO₂ et H₂O des molécules hydrocarbonées ; pour les effluents plus fortement chargés (matières organiques > 100 g/L), la gazéification des composés organiques s'avérerait particulièrement intéressante.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous examinerons l'ensemble des procédés chimiques et physiques utilisés pour la décontamination des effluents organiques aqueux et présenterons quelques procédés de gazéification afin de positionner notre propre procédé dans le contexte actuel.

Nous présenterons ensuite, les différents dispositifs expérimentaux mis au point et les outils nécessaires à la conduite des essais de décontamination et de gazéification d'effluents organiques aqueux ainsi qu'à l'analyse des produits de réaction. Le premier dispositif mis en œuvre consiste en un arc électrique immergé. C'est un procédé original mais qui n'a pas permis d'atteindre entièrement les objectifs visés, c'est pourquoi nous nous sommes orientés vers un procédé plus endurant et plus flexible fondé sur un jet de plasma immergé produit par une torche plasma à arc non transféré. La description de ces dispositifs ainsi que les servitudes et les techniques spécifiques employées durant les essais sont rapportées dans le deuxième chapitre.

Les plasmas thermiques immergés ayant été peu étudiés, nous avons apporté un soin particulier à la caractérisation de ce milieu par cinématographie rapide et par spectroscopie d'émission optique. Les résultats constituent le troisième chapitre.

Pour approfondir la compréhension des phénomènes physiques - le comportement des bulles en particulier - et des conditions d'une recirculation efficace de la phase gazeuse, nous avons entrepris la simulation numérique de l'hydrodynamique du réacteur à l'aide d'un code de Computational Fluid Dynamics (CFD). Les hypothèses, la méthode et les résultats sont rassemblés dans le quatrième chapitre.

En ce qui concerne l'ensemble des résultats qui constitue le dernier chapitre, nous avons tout d'abord évalué le procédé de décontamination d'effluents organiques aqueux par des essais sur des molécules aromatiques modèles. Au regard des résultats, ce travail a été poursuivi avec des effluents réels complexes pour obtenir quelques points de repères par rapport aux procédés existants. La gazéification d'effluents organiques par plasma thermique immergé a été d'abord effectuée sur un mélange de molécules simples - glucose et fructose -, puis sur des effluents réels provenant de les industries oléicole et papetière.

I - LA SITUATION

I - 1 - Les différents procédés permettant la destruction des composés organiques présents dans les effluents aqueux

I - 1 - 1 - L'incinération

L'incinération est une méthode utilisée pour traiter de petites quantités d'effluents aqueux mais à forte concentration en polluant, le procédé d'incinération est approprié pour traiter des effluents dont la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est supérieure à 100 g/L. Ce procédé présente tout de même quelques désavantages importants car il nécessite des installations de taille importante, son coût énergétique est élevé, il est souvent accompagné de problèmes de corrosion et c'est un procédé qui a été accusé de rejeter des sous-produits toxiques dans l'atmosphère, tels que les dioxines et les furannes /MININNI G. et al., 2004/. Les incinérateurs employés pour ce procédé sont semblables à ceux utilisés pour traiter les déchets solides, ils peuvent être horizontal, vertical ou à lit fluidisé. /LANOUILLE K., 1977/ a étudié le traitement d'effluents phénoliques par cette méthode. Dans l'industrie textile, l'incinération a été utilisée pour le traitement des boues provenant des effluents et les cendres étaient ensuite dispersées par épandage /MASSELI J. et al., 1970/.

I - 1 - 2 - Le procédé « air stripping » : extraction par l'air

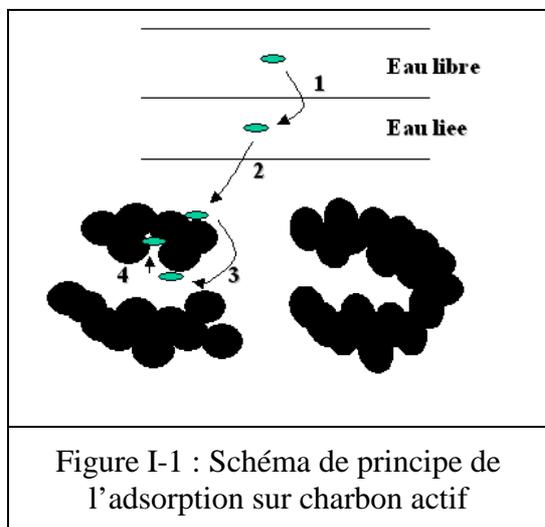
Ce procédé fait intervenir le transfert des composés organiques volatiles (COV) de la phase liquide vers la phase de l'air en augmentant au maximum le contact air/eau. Cette méthode a l'avantage par rapport aux procédés d'oxydation chimique d'être plus répandue. Le procédé « air stripping » est de loin le plus simple et le moins cher pour le traitement de composés volatiles dans l'eau. Le traitement d'effluents phénoliques n'a pas été étudié par cette méthode, en revanche /LI K. et al., 2000/ a étudié l'efficacité de ce procédé pour le traitement de trichloréthylène, de dichlorométhane, de 1,2-dichloroéthylène (DCE), de 1,2-dichloroéthane, de chlorobenzène, et les résultats montrent que ces composés sont facilement traitables avec cette méthode. L'air alors chargé en COV sert de comburant.

I - 2 - L'adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif correspond au transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposé en quatre étapes (cf. Figure I-1) :

- étape 1 : transfert de la particule de l'eau à la couche limite,

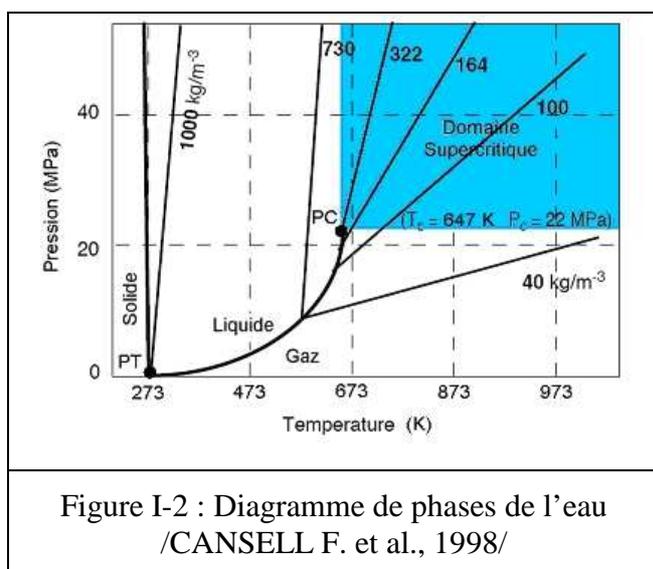
- étape 2 : déplacement de la particule dans la couche limite,
- étape 3 : diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration,
- étape 4 : adsorption sur un micropore.



L'adsorption est un phénomène exothermique, toute élévation de la température en dehors de la gamme 5-20°C diminue l'efficacité de l'adsorption. Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement. Les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées que les chaînes plus droites, de même que les grosses molécules sont adsorbées plus facilement que les petites. Les molécules apolaires sont plus facilement adsorbables que les molécules

polaires. L'adsorption est un traitement efficace pour fixer la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. Le charbon actif est utilisé pour traiter les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensioactifs ... Le charbon actif après saturation peut être incinéré.

I - 3 - Les procédés d'oxydation en voie humide



L'oxydation en voie humide peut être réalisée dans le domaine sous critique où les agents oxydants tels que l'oxygène ne sont pas dans la même phase que les molécules organiques à traiter ou dans le domaine supercritique de l'eau (cf. Figure I-2). Dans ce cas, l'oxygène se trouve dans la même phase que les molécules organiques ; il n'y a plus de limitations dues aux transferts de matière aux interfaces. La cinétique de dégradation

augmente alors considérablement.

I - 3 - 1 - Les procédés sous-critiques

Ce type de procédés a été à l'origine développé par F.J. Zimmermann et les premières applications industrielles sont apparues dans les années 1950 /ZIMMERMANN F.J. 1958/. Actuellement il existe plus de 200 installations de taille industrielle dans le monde dont la majorité est utilisée pour le traitement des boues urbaines flottées, égouttées ou filtrées ainsi que dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Ce procédé est également utilisé pour le traitement d'effluents industriels /KOLACZKOWSKI S.T. et al., 1999/. Dans le procédé d'oxydation en voie humide, les composés organiques et inorganiques sont oxydés dans la phase aqueuse, avec de l'oxygène pur ou de l'air, à haute pression et haute température. La température dépend du composé à traiter mais en général elle est comprise entre 150 et 350°C. La pression quand à elle est comprise entre 20 et 200 bars. Quelques applications industrielles sont présentées dans le Tableau I-1 /LUCK F. 1999/, /DEBELLEFONTAINE H. 2000/.

Procédé	Déchets	Nb d'installations	Réacteur	Température (°C)	Pression (MPa)
Zimpro®	Boues urbaines	200	Colonne	280-325	20
	Boues industrielles	50	Colonne	280-325	20
Vertech®	Boue urbaine	1	Tubulaire	<280	<11
Wetox®	n.c	n.c	Réservoir	200-250	4
Kenox®	n.c	n.c	Agité	<240	4.5
Oxyget®	n.c	n.c	Tubulaire	<300	n.c

Tableau I-1 : Les principaux procédés industriels d'oxydation en voie humide

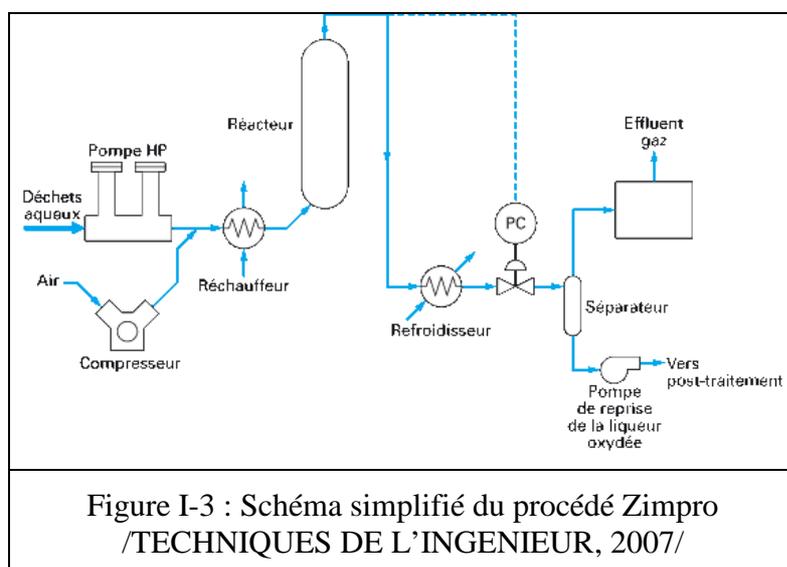
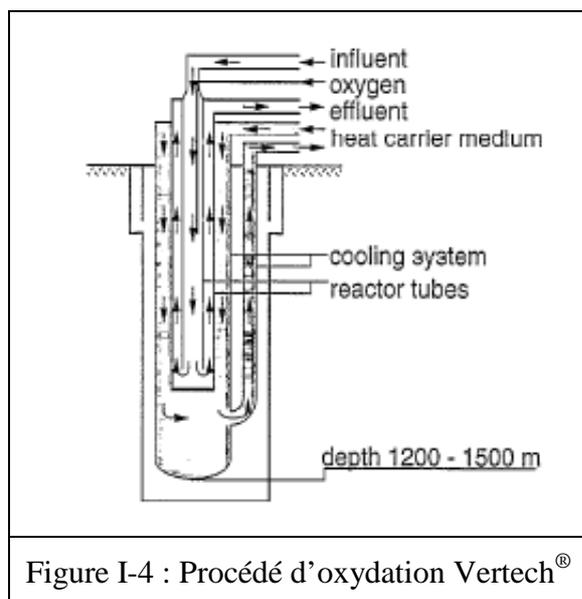


Figure I-3 : Schéma simplifié du procédé Zimpro /TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2007/

Le procédé le plus couramment employé pour l'oxydation en voie humide est le procédé Zimpro® qui fonctionne à des températures comprises entre 147°C et 325°C et des pressions comprises entre 2 et 21 MPa. Un schéma simplifié de ce procédé est présenté sur la

Figure I-3. Le procédé Wetox est une alternative, sa particularité est d'être constituée d'une série de réservoirs agités.



Le procédé Vertech® a la particularité d'utiliser la gravité pour obtenir des pressions importantes. Il met en œuvre un forage vertical de plusieurs centaines de mètres. Une réalisation en Hollande à Apeldoorn est en fonctionnement (profondeur = 1200 m, diamètre du forage = 95 cm). Il utilise de l'oxygène pur et conduit à des abattements de DCO de 65 à 90 % /GRAN-HEEDFELD J. et al., 1995/.

Il y a également le procédé Kenox® qui intègre les ultrasons et le procédé Oxyget® dans lequel le liquide est injecté sous forme de gouttelettes pour augmenter le transfert gaz-liquide. Les procédés d'oxydation en voie humide peuvent détruire entre 75 et 90 % des déchets /LI L. et al., 1991/, mais cela n'est pas suffisant : c'est donc pour cela qu'ils sont suivis dans la majorité des cas par un traitement biologique (renvoi en tête de procédé). Le procédé d'oxydation en voie humide peut également être catalysé comme dans le procédé Ciba-Geigy par ajout d'ions Cu^{2+} /EFTAXIAS A. 2002/, ou par ajout de peroxyde d'hydrogène (WPO) /DEBELLEFONTAINE H. et al., 1996/, ce qui permet diminuer les températures de fonctionnement et par conséquent les coûts.

Le procédé Athos® développé par OTV/VEOLIA permet un abattement de 80 % de la matière organique. Son schéma de procédé est présenté en Figure I-5. Il utilise de l'oxygène pur comme oxydant et est particulièrement adapté pour le traitement de boues épaissies (40 g/L de matière sèche). Il fonctionne à une température comprise entre 230 et 250°C sous une pression de 45-50 bars. Le temps de séjour est de 1 h. Dans ces conditions, le procédé est autotherme. La phase liquide est renvoyée en tête de procédé ; la phase solide est ensuite déshydratée. Plusieurs stations d'épurations de taille importante sont d'ores et déjà équipées de ce procédé : 1.10^6 Equivalent Habitant (EqH) à Bruxelles, $1,6 \cdot 10^5$ (EqH) à Milan.

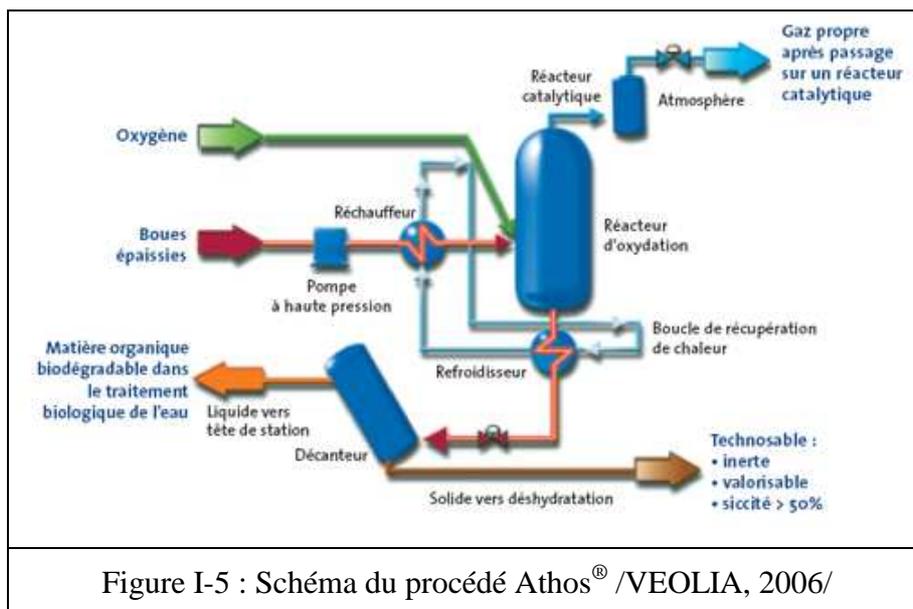


Figure I-5 : Schéma du procédé Athos[®] /VEOLIA, 2006/

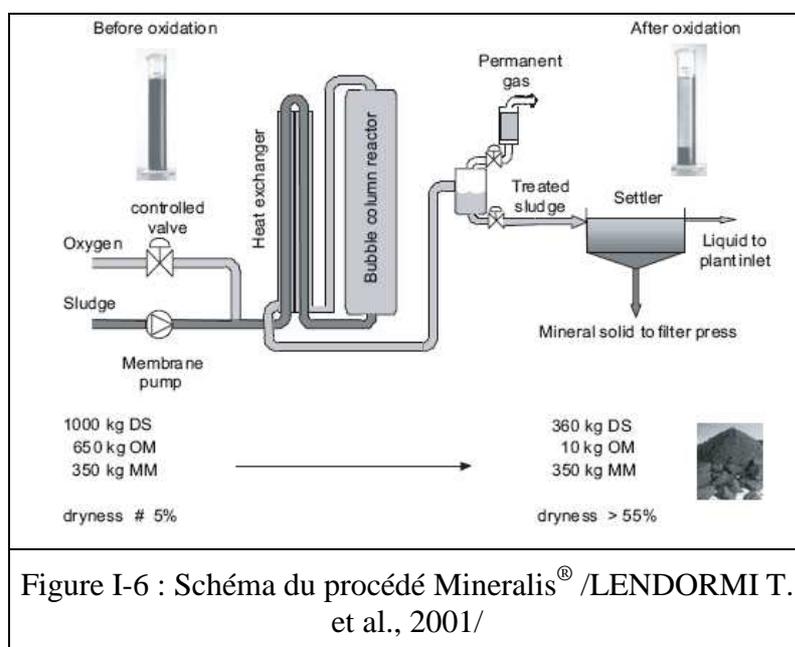


Figure I-6 : Schéma du procédé Mineralis[®] /LENDORMI T. et al., 2001/

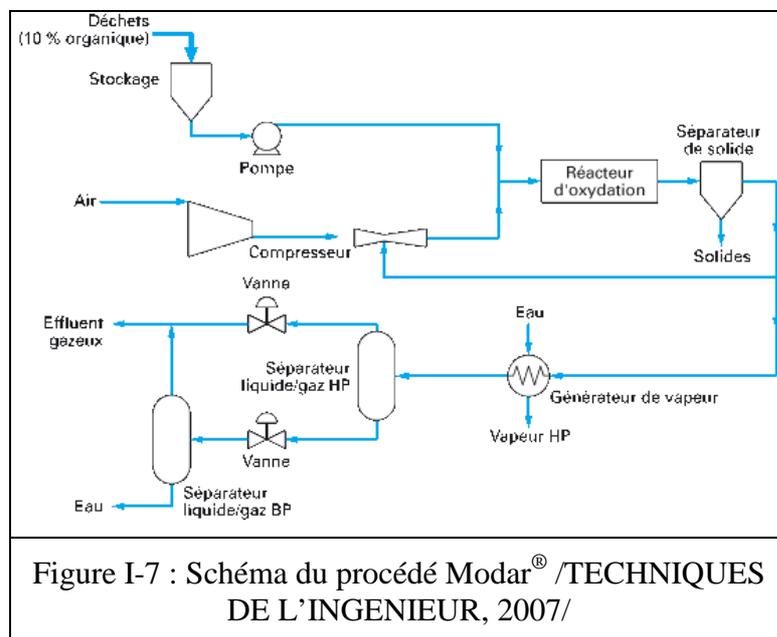
2001/.

I - 3 - 2 - Les procédés en phase supercritique

Les procédés d'oxydation en phase supercritique fonctionnent au delà du point critique de l'eau : $P = 221$ bars , $T = 374$ °C. Les conditions usuelles d'oxydation par eau supercritique sont généralement : $P = 250$ bars, 375 °C < T < 600 °C. Dans ces conditions, l'oxygène ou l'air utilisé comme oxydant forme un mélange homogène avec l'eau supercritique. L'inconvénient majeur de ce type de procédé est la précipitation des sels formés lors de la minéralisation des composés organiques et déjà présents dans la boue à traiter (NaCl , CaCl_2) : l'eau supercritique ne permet pas de solubiliser les sels. Par contre, les

Le procédé Mineralis[®] développé par DEGREMONT fonctionne selon le même principe que le procédé Athos[®]. La pression utilisée (70 – 100 bars) diminue le temps de séjour nécessaire pour obtenir un abattement de 80 à 90 % de la DCO. Il conduit à l'obtention d'effluents gazeux, liquide et solide /LENDORMI T. et al.,

composés organiques non solubles dans l'eau dans les conditions standards, le sont en phase supercritique. La corrosion des éléments en acier du réacteur est importante.



Le procédé Modar® développé dans les années 80 permet la destruction d'effluents avec une plage de concentration allant de 10-20 à 100 g/L en matières organiques (cf. Figure I-7). La charge maximale est de 150 g/L ; au delà il est impossible de réguler le procédé à une température inférieure à 650°C. Il est préférable en général de traiter

des effluents ayant une concentration en matières organiques de 20 g/L, le réacteur est alors autotherme. Les effluents plus chargés sont dilués avec de l'eau ou avec un effluent à plus basse concentration. Le temps de séjour dans un tel procédé est inférieur à 1 min avec un abattement en matière organique de 99,9 %.

Des installations industrielles ont été réalisées pour des déchets spéciaux (PCB, CFC, dioxines) avec de faibles débits ($< 3 \text{ m}^3/\text{j}$) ou pour des équipements embarqués /GENERAL ATOMICS, 2007/.

/CALZAVARA Y. et al., 2004/ ont conçu et testé, au CEA Pierrelatte, un procédé d'oxydation en phase supercritique adapté au traitement d'effluents organiques liquides provenant de l'industrie nucléaire de retraitement. Les essais menés avec du tributylphosphate dilué dans du dodécane ont montré une oxydation à plus de 99 % dans tous les cas du solvant en H_2O et CO_2 en moins d'une minute. Les phosphates précipitent sous forme d'acide phosphorique. Le débit de traitement pour cette installation pilote est de $\sim 2 \text{ kg/h}$.

I - 4 - Le procédé d'oxydation électrochimique

Un des principaux avantages du procédé électrochimique est qu'aucune molécule chimique nocive n'est ajoutée dans le procédé. Les électrons sont produits et consommés aux électrodes. Cette technique est basée en générale sur les réactions de Fenton pour dégrader

les composés organiques contaminant l'eau et les effluents aqueux. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles sont créés en appliquant un courant alternatif de faible intensité (< 10 A) à une solution aqueuse dont le pH est inférieur à 5, contenant du peroxyde d'hydrogène (Fe^{2+} n'est pas ajouté car il est produit au niveau de l'électrode). Ceci permet de produire des radicaux libres (OH° , O°) qui attaquent les composés à détruire.

Cependant cette méthode présente certains inconvénients :

- le traitement électrochimique est un procédé coûteux en énergie électrique et les mécanismes dans l'eau sont peu connus,
- il est nécessaire que la solution à traiter soit conductrice : si la solution ne présente pas une forte conductivité, il faut y ajouter un sel.

Le mécanisme du procédé électrochimique fait intervenir trois étapes : l'électrocoagulation, l'électro-flottation et l'électro-oxydation. Quelques études concernant l'oxydation électrochimique du phénol existent dans la littérature. Les composés phénoliques peuvent être oxydés par ce procédé /HUANG C.P. et al., 1992/. Les procédés Electro-Fenton et photoélectro-Fenton s'avèrent efficaces pour la minéralisation de polluants organiques comme l'aniline /BRILLAS et al., 1998a/, le 4-chlorophénol /BRILLAS et al., 1998b/ et le 2,4-dichlorophénol /BRILLAS et al., 2000/.

I - 5 - Le procédé d'oxydation biologique

Le traitement biologique est appliqué aux matières organiques biodégradables. On distingue deux types de traitement :

- le traitement aérobie,
- le traitement anaérobie.

Le processus de dégradation biologique conduit, selon que l'on se place en aérobie ou en anaérobie, à des produits de dégradation ultimes différents. Par exemple, l'utilisation du glucose donne :

- en aérobie :



- en anaérobie :



La chaleur libérée en anaérobie n'est que de 5,3 % de l'énergie libérée en aérobie. Les procédés aérobies, bien que plus efficaces, ne permettent pas de récupérer de l'énergie chimique sous forme de méthane. /DEGREMONT, 1978/.

L'objectif du traitement est de réduire la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Dans les systèmes aérobies, l'eau est aérée avec de l'air comprimé (dans certains cas avec de l'oxygène), on associe généralement à ces systèmes une aération, une décantation, une clarification et une nitrification. Les systèmes anaérobies fonctionnent en l'absence d'oxygène, on associe généralement ces systèmes à une digestion, une méthanisation, un stockage et une utilisation du méthane.

1 - 5 - 1 - Le traitement aérobie

Dans le cas d'un traitement aérobie, les effluent aqueux arrivent dans un bassin d'aération où sont développées des cultures de micro-organismes (généralement des bactéries). Sous l'action d'un brassage mécanique ou d'un apport d'air, les micro-organismes se reproduisent très rapidement ; ils se nourrissent de la pollution organique et de l'oxygène de l'air pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau. A la suite de cela, une étape de décantation permet de recueillir sous forme de boues les matières polluantes agglomérées par les micro-organismes.

Les eaux épurées font parfois l'objet d'un traitement complémentaire ou « affinage » (désinfection, traitement de l'azote et du phosphore) dans le but, soit d'une réutilisation à des fins industrielles ou agricoles, soit de la protection du milieu récepteur pour des usages spécifiques, soit de la protection des prises d'eau situées en aval. Généralement les eaux épurées retournent à la nature.

Une station d'épuration utilisant le traitement aérobie produit en moyenne 2 litres de boues résiduelles par habitant et par jour, soit 2 m³ quotidiens pour 1000 habitants. Les boues extraites du décanteur ont une teneur en eau voisine de 85 %. En fonction de leur destination, elles font l'objet d'un traitement et d'un conditionnement ayant pour principal objectif de réduire leur volume et de les stabiliser. Pour ces boues, à l'état semi-liquide ou préalablement séchées, quatre destinations sont possibles :

- l'épandage agricole qui représente une valorisation de ce sous-produit fertilisant (la teneur en métaux de la boue est une limite à cette solution)
- l'élaboration de compost par l'incorporation de paille ou de sciure,
- l'incinération,
- la mise en décharge (solution qui a été progressivement abandonnée depuis 2002).

I - 5 - 2 - Le traitement anaérobie

Dans le cas d'un système anaérobie, l'oxygène fait défaut, les bactéries ne peuvent intégralement dégrader les molécules organiques, elles les transforment donc en eau et en molécules organiques plus ou moins oxydées. Ces molécules ont souvent la fâcheuse propriété de présenter une odeur caractéristique assez désagréable, le processus engendre le plus souvent du méthane. Le traitement anaérobie a l'avantage de produire une faible quantité de boues. De plus, il permet une économie en réactifs (pas d'apport d'oxygène) et un gain énergétique (production d'un gaz combustible récupérable tel que le méthane). Toutefois, le traitement biologique est insuffisant car en dessous de 5°C l'activité bactérienne est arrêtée ; par ailleurs, les bactéries ne dégradent pas les polluants non biodégradables.

I - 6 - Les procédés chimiques d'oxydation

Ils sont généralement employés lorsque les processus biologiques ont peu d'efficacité. L'oxydation chimique est le procédé le plus efficace pour le traitement de polluants organiques présents à l'état de traces. L'oxydation chimique a pour objectif, la minéralisation des composés organiques, c'est-à-dire la transformation en dioxyde de carbone et en eau et la transformation en produits moins nocifs. L'oxydation chimique peut être divisée en deux classes :

- les traitements chimiques classiques,
- les procédés d'oxydation avancée.

I - 6 - 1 - Le traitement chimique classique

Le traitement chimique classique consiste à ajouter un réactif oxydant en solution afin d'obtenir l'oxydation des polluants organiques. Parmi les réactifs les plus utilisés on peut citer :

- le chlore : oxydant puissant et peu coûteux, il présente l'inconvénient d'être peu sélectif, il produit habituellement des sous produits organochlorés cancérigènes (chloramines)
- le permanganate de potassium : c'est un oxydant puissant mais cher, qui fonctionne correctement dans une grande gamme de pH. Il se manipule difficilement et il ajoute du manganèse à l'eau traitée.
- l'oxygène : c'est un oxydant doux qui nécessite de gros investissements dans les installations. Son faible coût d'exploitation fait de lui un réactif attrayant.

- le peroxyde d'hydrogène : c'est un oxydant qui est utilisé dans de nombreux procédés. Il peut être utilisé directement ou avec un catalyseur. Cependant sans catalyseur il ne permet pas la dégradation de certains composés organiques.
- l'ozone : c'est un oxydant puissant qui présente l'avantage, comme le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, de ne pas introduire d'éléments supplémentaires dans le milieu. En revanche il s'agit d'un gaz instable qui doit par conséquent être produit sur site. A pH basique, il peut produire des radicaux hydroxyles et donc être considéré comme un procédé d'oxydation avancée.

I - 6 - 2 - Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été définis par /GLAZE W.H. et al., 1987/ en tant que procédés ayant lieu à température et pression ambiante et produisant des radicaux très réactifs (en particulier les radicaux hydroxyles) permettant ainsi le traitement d'effluents aqueux.

Les nombreux procédés d'oxydation avancées ont en commun beaucoup de similitudes du fait de la participation des radicaux hydroxyles dans la plupart des mécanismes.

Les radicaux hydroxyles sont généralement considérés comme les espèces actives responsables de la destruction des polluants. Les cinétiques des réactions chimiques faisant intervenir de telles espèces semblent être du premier ordre par rapport à la concentration en radical hydroxyle et à celle du polluant. Les constantes cinétiques (k) de ces réactions chimiques sont comprises entre 10^8 et 10^{10} mol.L⁻¹.s⁻¹, alors que la concentration en radicaux hydroxyles pour ces procédés est de l'ordre de 10^{-10} – 10^{-12} mol/L. Par conséquent, la constante du pseudo premier ordre (k') est comprise entre 10^{-4} et 1 s⁻¹.



$$v = k[\text{HO}^\circ][\text{polluant}] = k' [\text{polluant}] \quad \text{Équation I-4}$$

Grâce à leur potentiel rédox standard élevé de 2,8 V (Tableau I-2), ces radicaux sont capables d'oxyder la majorité des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau, mais aussi sous forme d'espèces simples telles que les acides formique, acétique, maléique et oxalique, l'acétone ou de dérivés chlorés comme le chloroforme ; cependant ces espèces simples restent très intéressantes car elles prennent place dans les cycles énergétiques de la

plupart des organismes vivants : leur oxydation biologique est alors possible. Dans le Tableau I-3 sont présentés les composés qui sont oxydables par les radicaux hydroxyles.

Oxydant	E° (V)
Fluor (F ₂ /HF)	3,03
Radical hydroxyle (HO [•])	2,80
Oxygène atomique	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganate (MnO ₄ ⁻ /MnO ₂)	1,67
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,50
Dichlore (Cl ₂)	1,36
Dibrome (Br ₂)	1,09

Tableau I-2 : Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide /MOKRINI A. et al., 1997/

Acides
Alcools
Aldéhydes
Amides
Amines
Cétones
Colorants diazoïques
Composés aromatiques
Composés organohalogénés
Ethers

Tableau I-3 : Composés oxydables par les radicaux hydroxyles /BIGDA R.J., 1995/

Le nombre important de procédés d'oxydation avancée vient du fait qu'il existe beaucoup de méthodes pour créer des radicaux hydroxyles. Les réactifs utilisés dans ces procédés sont coûteux : H₂O₂, O₃. De même que les procédés physiques pour les produire : UV, ultrasons et plasmas.

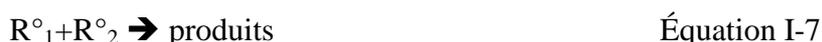
Dans les procédés d'oxydation avancée, on caractérise souvent la charge organique de l'effluent en mesurant la DCO (Demande Chimique en Oxygène). Habituellement les effluents aqueux dont la DCO est inférieure à 10 g/L peuvent être traités par des procédés d'oxydation avancée. Si la DCO de l'effluent à traiter est supérieure, il est généralement nécessaire d'augmenter la concentration en réactif, ce qui accroît considérablement le coût du procédé. Par conséquent, pour des DCO trop importantes (> 10 g/L) il est préférable d'utiliser le procédé d'oxydation en voie humide alors qu'au delà de 200 g/L, l'incinération est le procédé préféré /ANDREOZZI R. et al., 1999/.

I - 6 - 2 - 1 - Les procédés basés sur l'utilisation des UV

I - 6 - 2 - 1 - 1 - La photolyse UV

Un agent oxydant puissant et nettoyant est la radiation UV elle-même. Le rayonnement UV permet tout d'abord d'exciter la molécule organique à traiter (Équation I-5). Une fois excitée, cette molécule peut subir une rupture homolytique d'une liaison pour

former des radicaux (Équation I-6) qui réagissent par la suite avec l'oxygène (Équation I-7), ou initier un processus de transfert d'électrons sur la molécule d'oxygène (Équation I-8). Il peut y avoir ensuite hydrolyse du cation radicalaire résultant de l'Équation I-8 pour former des sous produits à poids moléculaires plus faibles. L'ion radicalaire $O_2^{\circ-}$ est connu pour être capable de dégrader les composés aromatiques.



Les vitesses de photo oxydation de composés organiques dépendent de l'absorption du milieu, du rendement du procédé, de la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en oxygène dissous.

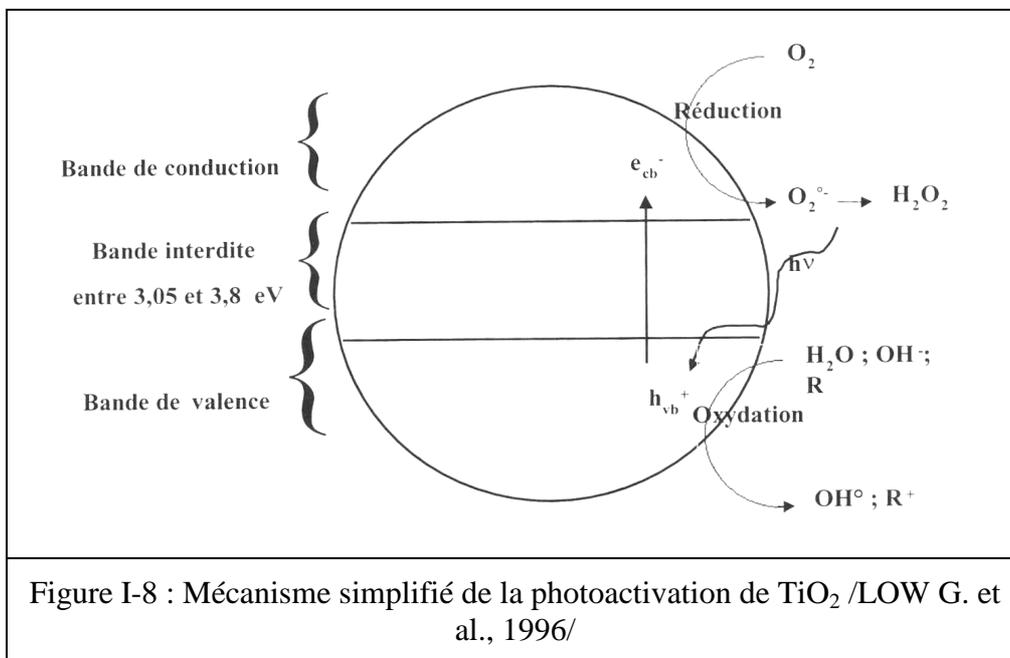
Les lampes les plus couramment utilisées pour la génération de radiations UV sont les lampes à vapeur de mercure à haute, moyenne (émission entre 254 et 400 nm) ou basse (émission à 253,7 nm) pression /ZISSIS G., 2006/, /BAUER R. et al., 1999/, /BENITEZ F.J. et al., 2001/, /BENITEZ F.J. et al., 2000/. La photolyse UV est utilisée pour dégrader des composés aromatiques chlorés, des phénols, des aliphatiques halogénés, des effluents issus des industries pétrolières, de la fabrication d'acier et d'autres déchets toxiques présents dans l'eau.

/ESPUGLAS S. et al., 2002/ ont mis en évidence l'effet du pH sur le rendement du procédé UV pour la dégradation du phénol. Lorsque le pH n'était pas fixé (3,9-4,3) ils ont observé les taux de dégradation les plus importants (25 %), en revanche lorsque le pH était augmenté le taux de dégradation diminuait (5 % pour un pH de 11,5). En fixant le pH à l'aide de solutions tampon, des espèces supplémentaires sont introduites dans le réacteur (phosphates, ammoniacque, etc) et sont susceptibles d'absorber une partie du rayonnement UV et par conséquent de réduire son efficacité vis à vis de ou des molécules à traiter, on dit de ces espèces qu'elles ont un effet filtre.

I - 6 - 2 - 1 - 2 - La photocatalyse hétérogène UV/TiO₂

Sous l'effet d'une excitation lumineuse suffisante (proche UV), les semi-conducteurs tels que l'oxyde de titane (TiO₂) sont capables de transférer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (e^-_{bc}), formant ainsi une lacune (h^+_{bv}) dans la bande de valence.

De nombreux catalyseurs ont été testés mais il semble que l'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase présente les meilleurs résultats du fait de sa stabilité et de son faible coût /ANDREOZZI R. et al., 1999/. Pour pouvoir exciter TiO_2 , les photons doivent avoir une énergie supérieure à l'énergie de sa bande interdite (E_g) (comprise entre 3,05 et 3,8 eV) /LOW G. et al., 1996/. Les lacunes (h^+_{bv}) ainsi formées oxydent les composés adsorbés à la surface du catalyseur tels que les molécules organiques, l'eau, les ions hydroxyles ou se recombinent avec un électron en se désexcitant par une émission de lumière /BRAUN M. et al., 1997/. Les électrons de la bande de valence peuvent réduire l'oxygène pour former $\text{O}_2^{\circ-}$. Ces ions, au contact de l'eau, produisent des molécules de peroxyde d'hydrogène (Figure I-8). Ce procédé est dit hétérogène car il comporte deux phases actives : solide et liquide. /GIMENEZ J. et al., 1999/, /CURCO D. et al., 1996/, /MINERO C. et al., 1993/ ont montré que les composés phénoliques pouvaient être traités par oxydation photocatalytique.



I - 6 - 2 - 2 - Les procédés basés sur le peroxyde d'hydrogène

I - 6 - 2 - 2 - 1 - Le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Ce procédé est basé sur la formation de radicaux $\text{HO}\cdot$ par photolyse directe de la molécule de H_2O_2 (Équation I-9) et des réactions de propagation (Équation I-10-15) qui sont engendrées par la suite. Cette photolyse est possible à condition que la longueur d'onde de la radiation soit inférieure à 400 nm /LEGRINI O. et al., 1993/.



Le coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène à 253,7 nm est faible, environ $20 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et les radicaux hydroxyles sont formés par les photons incidents absorbés. A cette longueur d'onde, la vitesse de la réaction de photolyse de la molécule de H_2O_2 est 50 fois plus faible que celle de la molécule d'ozone. Ce procédé (H_2O_2 couplé UV) nécessite donc une forte concentration en peroxyde d'hydrogène ou un temps d'exposition au rayonnement plus important que dans le cas, par exemple, d'un procédé O_3/UV .

D'après /GLAZE W.H. et al., 1987/ la vitesse de cette réaction augmente quand le pH est de plus en plus basique ; en effet dans ces conditions l'anion peroxyde HO_2^- doit se former et ce dernier présente un coefficient d'absorption molaire bien supérieur à celui de H_2O_2 (240 contre $18,6 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 253,7 nm), la réaction suivante se produit :



Les réactions du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mises en jeu sont les suivantes :

- initiation :



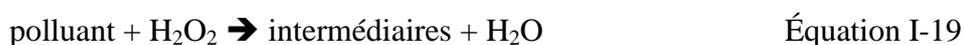
- propagation :



- terminaison :



- dégradation du polluant :



Le procédé H₂O₂/UV présente tout de même quelques inconvénients. En effet, la vitesse d'oxydation des composés organiques est limitée par la vitesse de formation des radicaux hydroxyles. De plus, le faible coefficient d'absorption de la molécule de H₂O₂ à 254 nm est un désavantage, en particulier lorsque les molécules organiques à traiter agissent comme des filtres. Les vitesses de formation de ces radicaux s'avèrent plus élevées lorsque la radiation est plus énergétique c'est-à-dire pour des longueurs d'onde plus faibles. C'est le cas lorsqu'on utilise des lampes à vapeur de mercure dopées au xénon où l'émission est comprise entre 210 et 240 nm.

Certains auteurs /DE A.K. et al., 1999/, /ALNAIZY R. et al., 2000/, ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène était un facteur important dans ce type de procédé. Certes, l'augmentation de cette concentration est favorable à une augmentation du taux ou de la vitesse de destruction du polluant mais au delà d'une certaine limite, le peroxyde d'hydrogène a un effet inhibitoire sur l'oxydation du polluant. Le ratio optimal phénol/H₂O₂ varie suivant les auteurs : il est compris entre 0,004 et 0,02.

I - 6 - 2 - 2 - 2 - Le procédé Fenton

La réaction de Fenton est basée sur le transfert d'électron entre la molécule de H₂O₂ et un métal agissant comme un catalyseur homogène /LUCKING F. et al., 1998/. Depuis très longtemps, le plus utilisé d'entre eux est le fer. L'efficacité de ce procédé a été observée pour la première fois en 1894 par son inventeur Fenton /FENTON H.J.H., 1894/, mais son utilité a seulement été reconnue à partir de 1930 lorsque le mécanisme avec les radicaux hydroxyles fut proposé. Le procédé Fenton peut être utilisé pour traiter une grande variété de déchets industriels, à savoir : phénol, formaldéhyde, pesticides, ... Ce procédé peut être adapté aux traitements des eaux, des boues, des sols contaminés en réduisant la toxicité, l'odeur et en augmentant la biodégradabilité.

Dans le procédé Fenton, les radicaux hydroxyles sont générés à partir de sels ferreux, comme le montre la réaction suivante :



D'autres mécanismes, communément admis peuvent avoir lieu lors d'une réaction de Fenton :



Pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 3, les Équation I-24 et Équation I-26 sont prédominantes pour un rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ égal à 1/2. Lorsque ce rapport augmente, l'Équation I-25 est favorisée /COQUE Y., 2002/.

Le principal désavantage du procédé Fenton est la nécessité de maintenir le pH à de faibles valeurs (normalement au dessous de 4) sinon les ions fer III précipitent sous forme hydroxyde.

I - 6 - 2 - 2 - 3 - Le procédé photo-Fenton

Les vitesses de réaction de Fenton sont fortement augmentées par l'irradiation de la lumière UV /RUPPERT G. et al., 1993/, /SUN Y. et al., 1993/. Au cours du mécanisme de Fenton (cf. I - 6 - 2 - 2 - 2 -), les ions Fe^{3+} s'accumulent et les ions Fe^{2+} se consomment, la réaction de Fenton est par conséquent pratiquement stoppée.

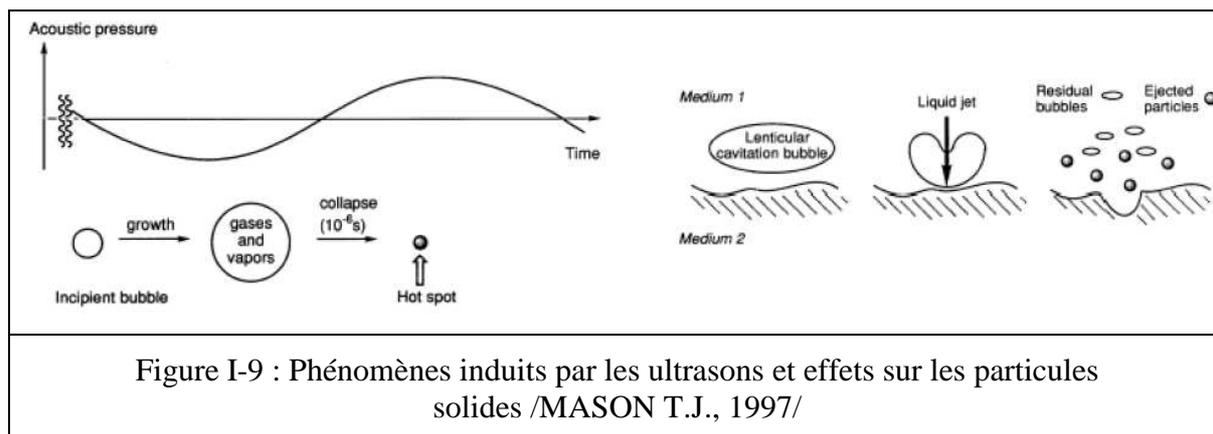
/FAUST B. et al., 1990/ ont montré que les ions Fe^{2+} pouvaient être régénérés photochimiquement par photoréduction des ions Fe^{3+} (Équation I-28). Les nouveaux ions Fe^{2+} générés réagissent avec H_2O_2 pour former à nouveau des radicaux HO° et des ions ferriques et ainsi de suite...



/CHAMARRO E. et al., 2001/ ont utilisé le procédé Fenton pour la dégradation du phénol, du 4-chlorophénol et du 2,4-dichlorophénol. Le coefficient stœchiométrique utilisé pour la réaction de Fenton était 0,5 mol de composé organique par mole de H_2O_2 . Ce procédé s'est avéré efficace pour éliminer les substances toxiques et pour augmenter la biodégradabilité de l'eau traitée.

I - 6 - 2 - 3 - La sonochimie : utilisation des ultrasons

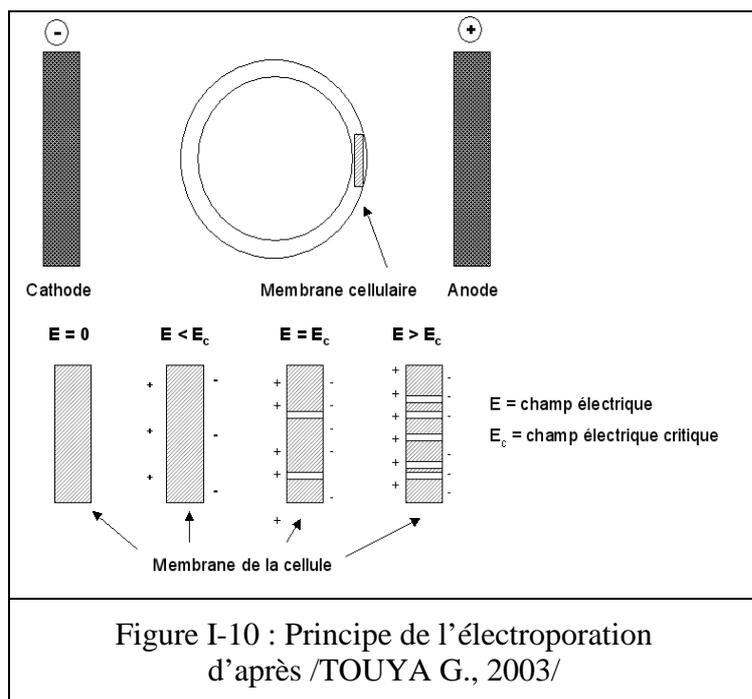
La propagation des ultrasons dans un solvant conduit, pour des fréquences comprises entre 20 kHz et 1 MHz, à l'apparition de bulles de gaz qui contiennent les gaz dissous dans le solvant ou la vapeur même du solvant. La pulsation induite par la fréquence sur la bulle conduit à sa croissance (pendant la phase de dépression) puis à son effondrement (pendant la phase de compression). Un point chaud (« hot spot ») se forme, les conditions de température et de pression ($T \sim 5000 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P > 1200 \text{ bars}$) sont propices à la formation de radicaux (cf. Figure I-9).



La sonochimie peut être utilisée pour effectuer des réactions de chimie radicalaire /MASON T.J., 1997/ dans des solvants organiques. Dans le cas de l'eau comme solvant, /JIANG Y. et al., 2002/ ont étudié l'oxydation de composés organohalogénés (chlorobenzène et chloronaphtalène). L'utilisation d'un transducteur de 500 kHz avec une puissance efficace de 25 W conduit à un abattement de plus de 90 % des molécules aromatiques ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} < C_0 < 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ pour un volume de 250 mL). Le chlore des molécules initiales est libéré sous forme d'ions chlorure. La concentration en H_2O_2 qui prouve la formation de radicaux OH° (cf. I - 6 - 2 - 2 - 1 -) atteint $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ en 4 h. L'utilisation des ultrasons avec des fréquences de 20-100 kHz permet également de préparer les boues de stations d'épuration en désagréant les floccs et en perçant les membranes cellulaires. Pour ces fréquences, aucune réaction chimique n'a lieu, seuls des phénomènes physiques sont mis en jeu. Les travaux de /GONZE E. et al., 2003/ ont montré que les agrégats de plus de 55 μm étaient rompus. La réduction du volume des boues d'un facteur 6 est effectuée en injectant une puissance de 60 kJ/L sous forme d'ultrasons. Cependant, les auteurs mettent en avant la difficulté de filtrer ces boues après traitement.

Des applications industrielles d'une puissance de plusieurs dizaines de kW pour le pré-traitement de boues existent en Allemagne /TWE, 2007/. Les boues prétraitées digérées de façon anaérobie produiraient plus de biogaz et la production de boues se limiterait à 40 % de la quantité produite sans pré-traitement pour un temps de séjour plus court.

I - 6 - 2 - 4 - Les champs électriques pulsés



La création d'un champ électrique autour d'une membrane cellulaire permet de la polariser. Si le champ électrique dépasse une valeur critique, il y a formation de pores dans la membrane : c'est

l'électroporation. La cellule vivante percée de pores n'est plus viable. Le pore apparaît pour une différence de potentiel de part et d'autre de la membrane de 1 volt.

Le champ électrique

correspondant est de l'ordre de 10 kV/cm. Ce phénomène s'applique à partir d'un certain seuil de champ électrique, de fréquence de pulse, de durée de traitement etc.. L'application du champ électrique ne durant qu'un instant très court (30 ns à 200 μ s), l'énergie mise en jeu est très faible. Ce phénomène est utilisé pour la stérilisation à froid d'aliments (jus d'orange, lait, soupes, etc.) et l'amélioration de l'extraction de composés cellulaires comme les pigments /TOUYA G., 2003/.

/VERNHES M.C. et al., 1999/ utilisent les champs électriques pulsés pour l'éradication d'amibes dans l'eau. Ces organismes vivants, vecteurs de nombreuses bactéries pathogènes pour l'homme, ne peuvent être éliminés qu'avec l'utilisation de chlore à haute dose (> 0,5 mg/L) ce qui pose des problèmes de toxicité à long terme. L'utilisation des champs électriques permet de s'abstenir d'ajout de réactifs. /EVNARD N. et al., 1999/ poursuivent ces travaux et les appliquent pour le traitement des légionnelles qui sont présentes dans les systèmes d'eau chaude sanitaire et dans les tours aérorefrigérantes.

/SCHRIVE L., 2004/ a étudié et mis au point un procédé de traitement des boues par champs électriques pulsés (24 kV, fréquence d'impulsions ~ 10 kHz) permettant le traitement de plusieurs dizaines de mètre cube par heure. En utilisant comme modèle des levures *Saccharomyces Cerevisae*, l'auteur a montré que pour une énergie volumique de 12 kWh/m³, le taux de mortalité cellulaire était de l'ordre de 4 log (1 levure viable sur 10 000 initialement). La DCO n'est pas diminuée par ce type de procédé mais jusqu'à 15 % de la matière organique est solubilisée. Cela contribue à une meilleure digestion par des procédés

anaérobies classiques /KOPFLOW O. et al., 2004/. Les auteurs précisent que les bactéries filamenteuses sont faiblement détruites et que la formation de mousses n'est pas diminuée. La production de biogaz est augmentée de 45 % par rapport à une digestion sans pré-traitement.

I - 6 - 2 - 5 - Les arcs électriques pulsés

Les arcs électriques pulsés sont une méthode pour apporter au sein d'un effluent de l'énergie avec une grande puissance. Ils peuvent être réalisés avec les caractéristiques électriques suivantes :

- intensité de courant : $10^3 - 10^4$ A
- tension : $10^3 - 10^4$ V
- fréquence : $10^{-2} - 10^{-3}$ Hz

Le composant élémentaire des alimentations destinées à produire des arcs électriques pulsés est un condensateur. Une succession de charges et décharges permet de produire des arcs à une fréquence donnée. Le temps de décharge n'excède pas 100 μ s. Ainsi, la puissance est de l'ordre de quelques MW, bien que l'énergie mise en jeu par pulse demeure inférieure à 1 kJ/pulse. La société SCIENTIFIC UTILIZATION INC. a développé un procédé industriel de pré-traitement de boues mettant en œuvre des arcs électriques pulsés (cf. Figure I-11). L'alimentation et les commutateurs de ce procédé sont issus de technologies développées pour la commutation rapide des lasers de puissance /GREENE H.W., 1995/ et /GREENE H. W., 1996/.



Figure I-11 : Pré-traitement de boues par arc électrique pulsé

L'onde de pression, produite par la décharge d'un arc de 10-50 kV avec une intensité de courant de 10-100 A, atteint, selon les sources, 5 000 bars. La température atteinte lors du pulse est estimée à 30 000 K ce qui permet la production de OH° , O° et HO_2° .

Les pulses ont une fréquence maximale de 120 Hz. Les boues traitées à un débit de 60 m³/h sont ensuite digérées en voie

anaérobie et permettent une production de méthane supérieure de 100 % par rapport au boues non traitées.

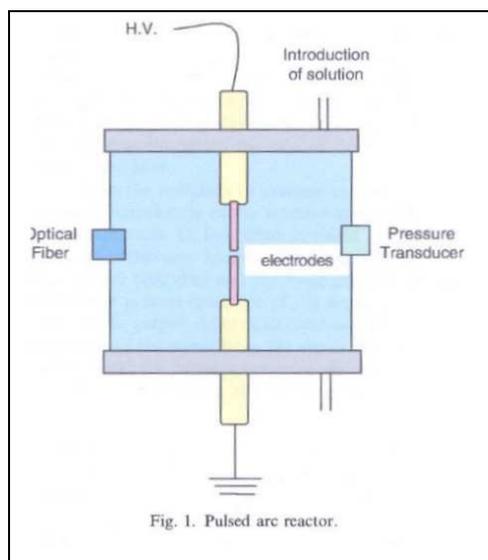


Figure I-12 : Dispositif d'arcs électriques pulsés de /KARPEL VEL LEITNER N. et al., 2005/

/KARPEL VEL LEITNER N. et al., 2005/ décrivent un procédé pour détruire des molécules aromatiques (quinone, hydroquinone, atrazine $C_8H_{14}ClN_5$ (un herbicide azoté)) en solution aqueuse en émettant des arcs pulsés d'énergie moyenne de 290 J/pulse. Le dispositif de génération de l'arc est très rustique : deux électrodes de tungstène coaxiales reliées à une alimentation électrique pulsée (0,5 kJ/pulse, 50 μ F de capacité) (cf. Figure I-12). Les auteurs étudient l'influence de la distance inter-électrodes. L'abattement d'atrazine atteint 75 % pour une énergie cumulée de 10 kJ/L ($C_0 = 0,5 \mu\text{mol/L}$, distance inter-électrode = 4 mm). Il apparaît que plus

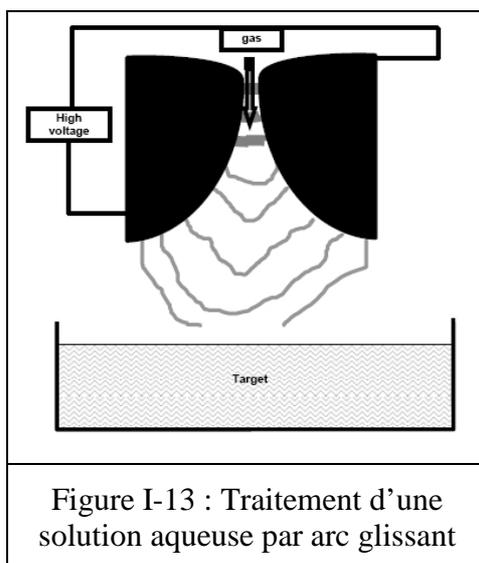
la distance est importante, plus l'oxydation est efficace à énergie égale. Une étude spectroscopique indique une émission importante d'UV de 380 à 425 nm.

/TOUYA G., 2003/ utilise des arcs électriques pulsés pour la limitation, l'arrêt de la croissance et le retrait de biofilms fixés sur des conduites d'inox. Pour anecdote, /TOUYA G., 2003/ a également testé pour EFFITECH un prototype de pré-conditionnement de déchets solides par arcs électriques pulsés dans l'eau. Des ondes de pression ($P_{\text{max}} \sim 40$ bars) permettent de morceler des déchets composites (cartes électroniques, appareils électriques, revêtements de four haute température, ...). L'auteur présente des photographies très spectaculaires des déchets après traitement.

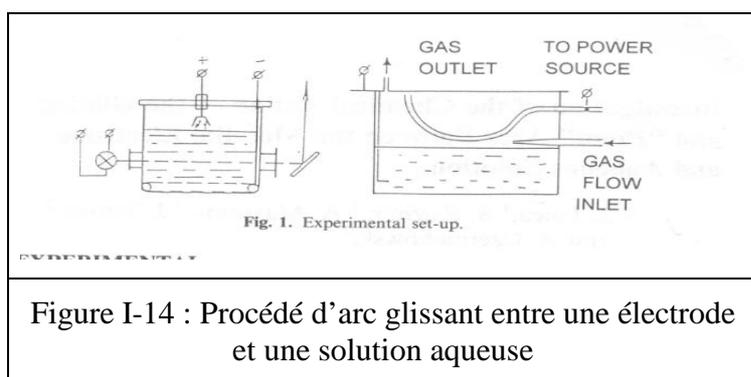
I - 6 - 2 - 6 - Le Glidarc / l'arc glissant

L'arc glissant est un plasma froid ou hors équilibre qui est produit par l'application d'une forte tension (5-10 kV) entre deux électrodes d'acier (cf. Figure I-13). L'intensité du courant demeure faible (quelques centaines de mA). /BRISSET J.L. et al., 1998/ et /MOUSSA D. et al., 2003/ ont mis au point un procédé permettant l'oxydation de tributylphosphate (TBP) surnageant au dessus d'eau. L'oxydation du TBP est réalisée grâce aux radicaux libres (OH° , NO° et O°) produits à partir de la vapeur d'eau saturante et de l'air injecté. Les espèces réactives migrent selon les auteurs dans le TBP. Les produits de

dégradation sont H_3PO_4 et CO_2 . La puissance électrique nécessaire au fonctionnement d'un arc glissant est seulement de quelques centaines de watt.

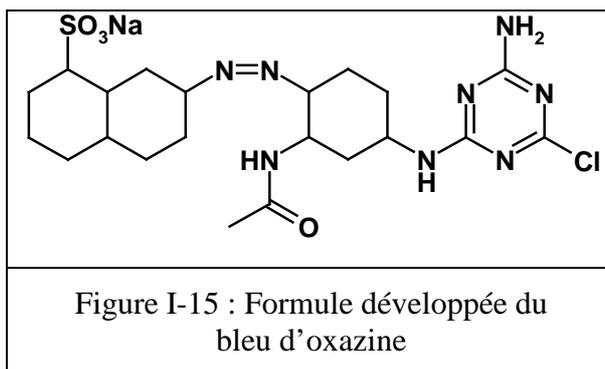


/JANCA J. et al., 1999/ proposent un arc glissant pour la décontamination d'effluents aqueux. La particularité du procédé est le mode de production de l'arc glissant : la cathode est la solution aqueuse et la contre-électrode est un câble d'acier, d'aluminium, de cuivre ou de molybdène (cf. Figure I-14). Le courant appliqué peut être alternatif ou continu. La puissance électrique consommée n'excède pas 120 watts. Elle dépend de la distance câble-solution aqueuse. Le régime de l'arc varie en fonction des paramètres tension-courant appliqués (10 kV/20 μA pour la décharge couronne, 1 kV/50 mA pour l'arc glissant). Le procédé peut produire des décharges couronnes, des arcs glissants.



Le gaz introduit est préférentiellement de l'air car il y a alors formation de radicaux NO° , OH° et O° alors que l'utilisation d'un gaz inerte comme l'argon ne permet que la production de OH° et O° . La

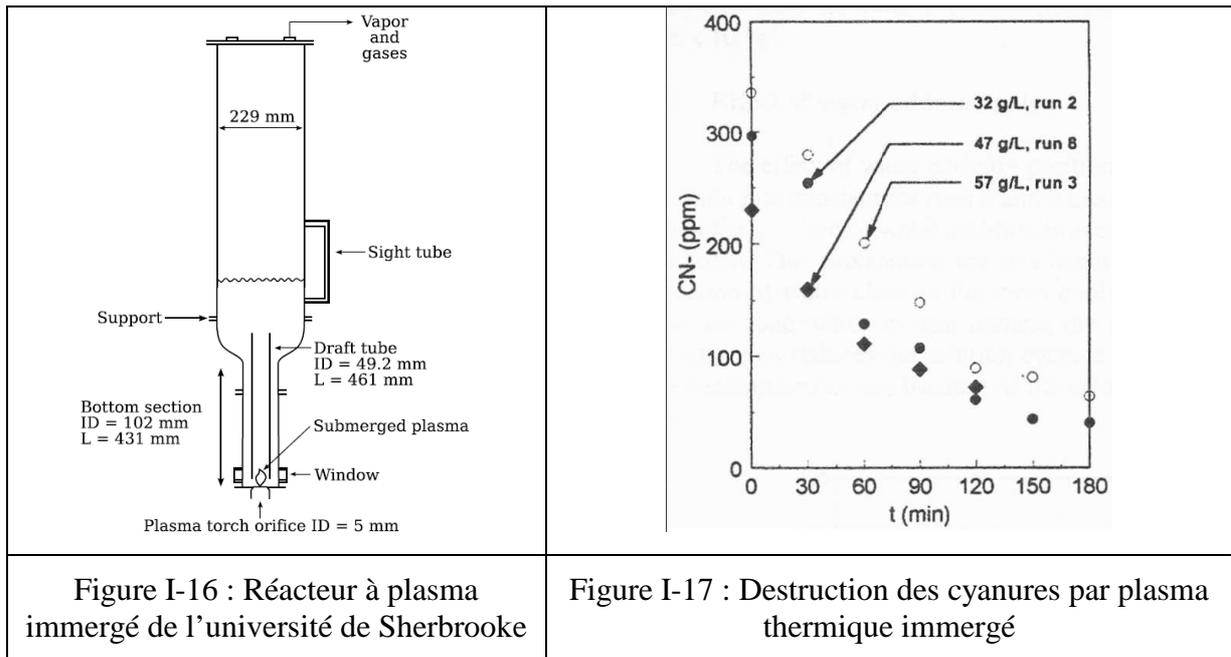
présence de NO_x induit un abaissement du pH de la solution de 6,5 à 3-4. L'oxydation du bleu d'oxazine (cf. Figure I-15) est mesurée pour un arc glissant (100 W en courant alternatif). L'abattement est de $\sim 25\%$ (volume traité pendant 3 h : 1,5 L et $C_0 = 25 \text{ mg/L}$).



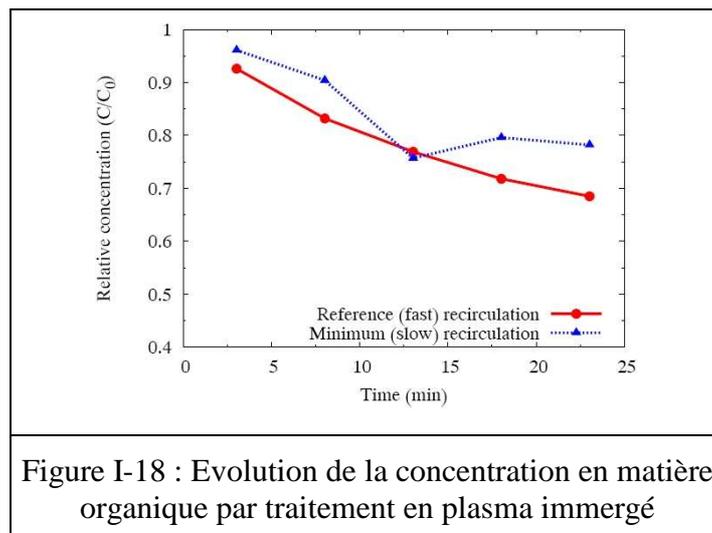
I - 6 - 3 - Les plasmas thermiques immergés

Les domaines d'application des plasmas thermiques immergés se limitaient jusqu'alors au coupage par plasma (Air Liquide) /TEULET Ph. et al., 2006/ et au rajout de matière pour le rechargement off-shore des pipelines et de pieds de plate-formes par projection plasma immergée /WALDIE N. et al., 1995/, /LUGSCHEIDER E. et al., 1993/. Néanmoins, les travaux pionniers de /SOUCY G. et al., 1999/ à l'Université de Sherbrooke ont été menés sur la décontamination de solutions aqueuses pour le traitement des cyanures contenus dans le lixiviat provenant du nettoyage des pots d'électrolyse pour la production d'aluminium /BERNIER J.L. et al., 1997/. Le réacteur mis en œuvre est présenté en Figure I-16. La torche à arc non transféré, fonctionnant avec un mélange argon/azote et d'une puissance de 10 et 20 kW, est immergée à la base d'un réacteur cylindrique vertical ; la solution recircule en permanence autour du tube interne.

Les essais ont montré un abattement de 80 % des cyanures en 180 min (cf. Figure I-17). La vitesse de décomposition des cyanures est 20 fois plus élevée qu'avec le procédé classique.



Des travaux concernant l'hydrodynamique du réacteur présenté ont été réalisés par /MUNHOLAND L., 2006/. Des sondes de mesures du taux de rétention local du gaz ont été développées. Une simulation numérique du réacteur à plasma immergé a été réalisée. Les travaux de simulation présentés dans la suite de ce mémoire s'inspirent des travaux de cet auteur. L'influence de la recirculation a été étudiée lors du traitement de la liqueur du procédé Bayer (extraction de l'aluminium de la bauxite) ; cette solution caustique se charge de composés organiques issus de la dégradation de végétaux dans le sol. La Figure I-18 présente les résultats obtenus avec et sans recirculation avec une torche à arc non transféré. Les conditions opératoires ne sont pas explicitées.



/YARGEAU V. et al., 2003/ ont réalisé une étude thermodynamique et cinétique concernant le recyclage de la liqueur noire (effluent pâteux ou liquide de l'industrie

papetière) par plasma thermique immergé. Les travaux ont montré un abattement de près de 40 % de l'acide formique contenu dans la liqueur noire et que l'élément soufre était oxydé sous forme de sulfates.

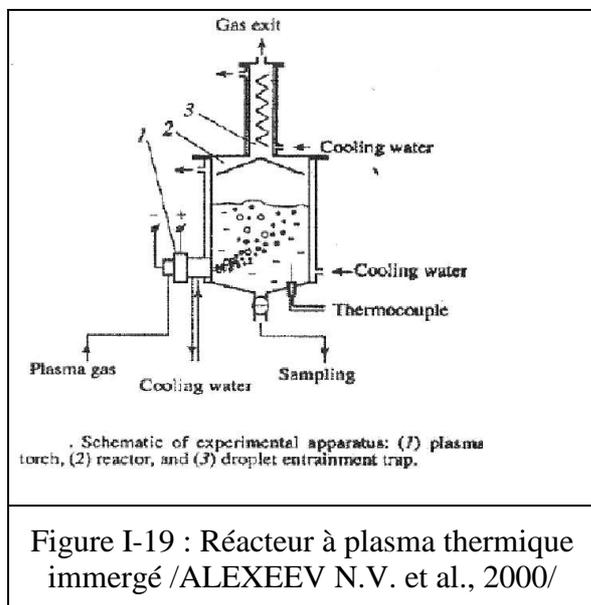


Figure I-19 : Réacteur à plasma thermique immergé /ALEXEEV N.V. et al., 2000/

/ALEXEEV N.V. et al., 2000/ ont également étudié la dégradation de phénol en solution aqueuse par l'action d'un plasma thermique immergé fonctionnant à l'argon et à l'oxygène, la puissance est de 5 kW (cf. Figure I-19). Les auteurs estiment la vitesse de trempe à plus de 2.10^7 K/s, ce qui permet la préservation d'espèces réactives présentes dans le plasma - OH° , O° et O^3 . La phase aqueuse s'enrichit au cours des essais en H_2O_2 et en ozone tandis que l'abattement du

phénol est presque total au delà de 30 min (cf. Figure I-21). Le pH semble avoir une influence sur la vitesse de dégradation.

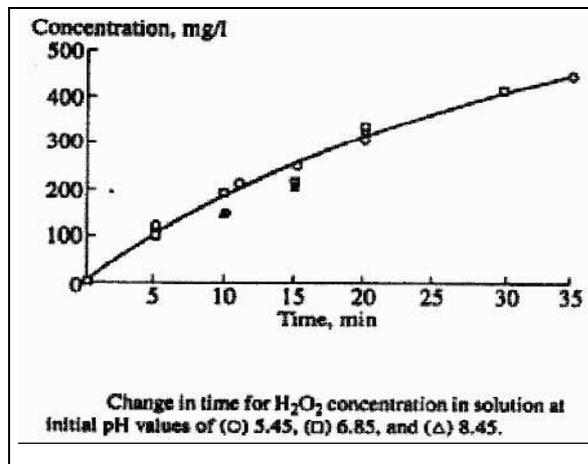


Figure I-20 : Enrichissement de la phase aqueuse en H_2O_2

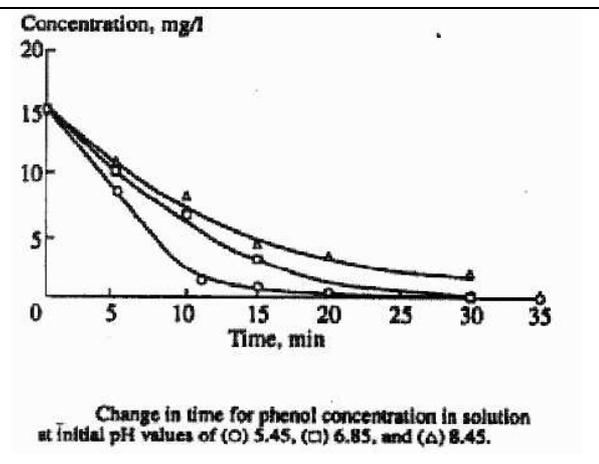


Figure I-21 : Destruction du phénol par un plasma d'argon/oxygène immergé

/ALEXEEV N.V. et al., 1983/ ont étudié la pénétration d'un jet de plasma d'azote et d'argon dans de l'eau et évalué le transfert de chaleur entre le plasma et la phase aqueuse. Ils relient le nombre de Froude modifié (cf. Équation I-29) à l'énergie transférée à la phase aqueuse.

$$Fr_0 = \frac{\rho_g v_0^2}{\rho_C d_0 g}$$

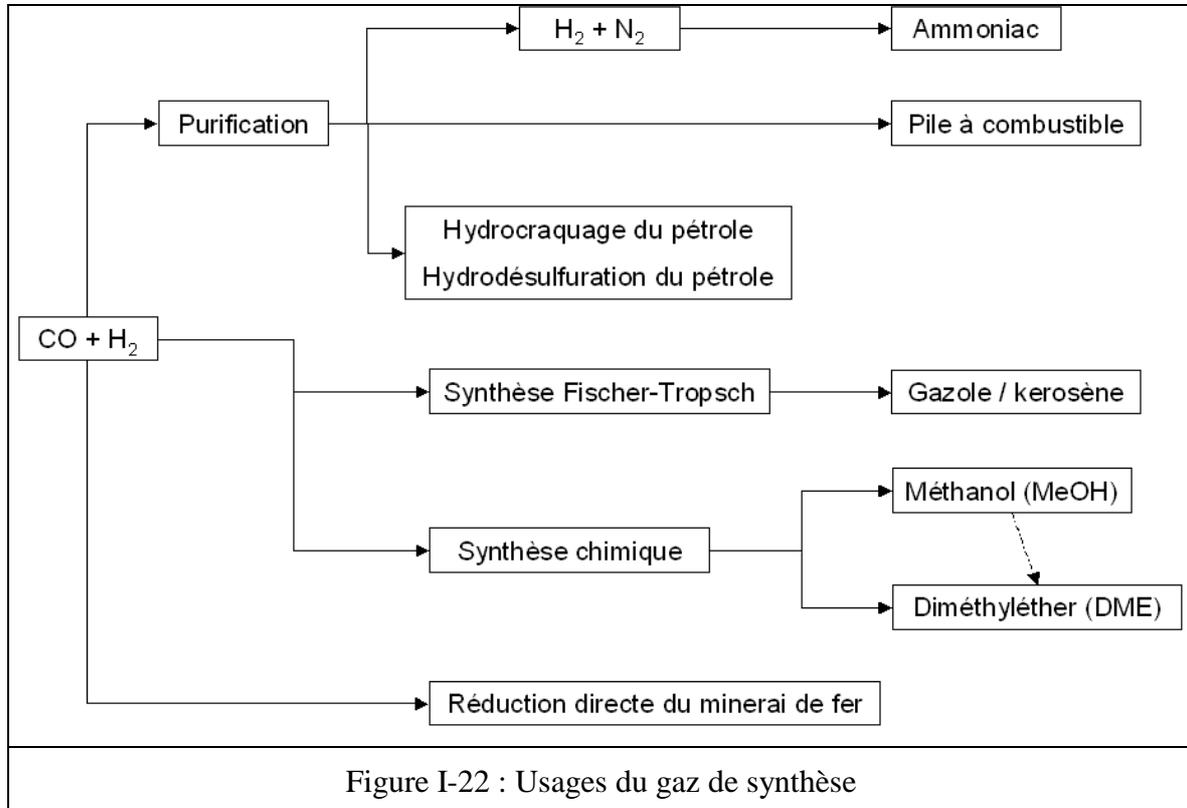
Équation I-29

où

- v_0 : vitesse moyenne du jet de plasma en sortie de tuyère (m/s)
- ρ_C : masse volumique de la phase continue (kg/m^3)
- ρ_g : masse volumique moyenne du gaz plasmagène (kg/m^3)
- d_0 : diamètre de la tuyère (m)
- g : accélération de la pesanteur : $9,81 \text{ m/s}^2$

I - 7 - La gazéification

La gazéification est l'ensemble des réactions chimiques qui sont menées pour transformer un combustible liquide, solide ou gazeux en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, appelé gaz de synthèse. Il peut être aisément désulfuré et dépoussiéré. La combustion de ce gaz est meilleure que celle qui aurait été obtenue avec le combustible carboné initial. Le gaz de synthèse peut être utilisé pour son pouvoir calorifique mais son principal intérêt est qu'il peut former, en utilisant la chimie adaptée, toutes les molécules organiques existantes (cf. Figure I-22).



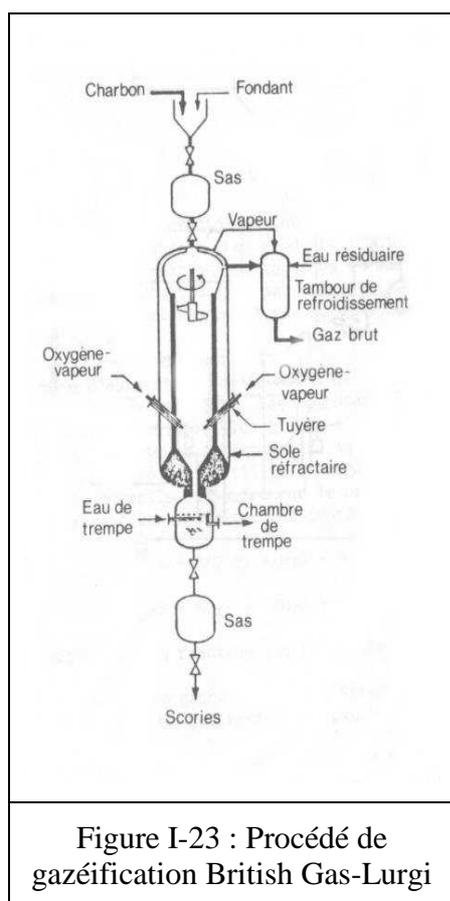
I - 7 - 1 - Procédés industriels

C'est la transformation du charbon en carburants liquides qui a permis le développement, dans les années 1920, de nombreux procédés permettant la production de gaz de synthèse. La synthèse dite « Fischer-Tropsch » permet la conversion de ce gaz en chaînes aliphatiques selon l'Équation I-30. Elle emploie des catalyseurs à base de Fe ou de Co.



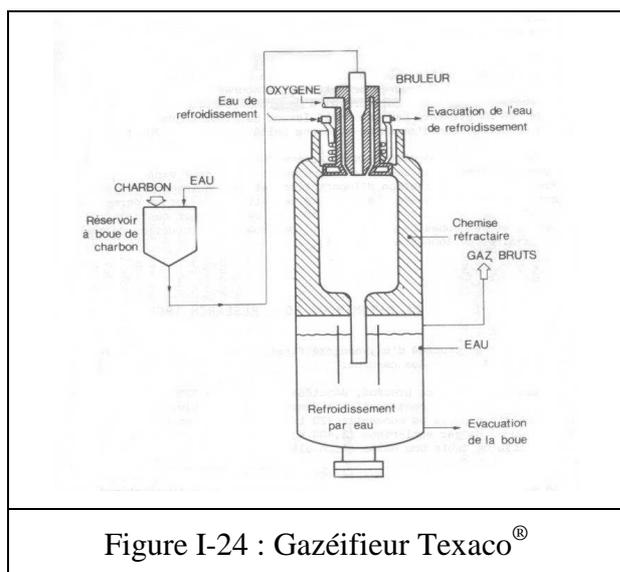
Les réacteurs de gazéification sont adaptés à chaque type de charbon ; par conséquent ils en existent de nombreux types. Nous citerons parmi les procédés existants, le gazéifieur British Gas-Lurgi® et le gazéifieur Texaco®.

I - 7 - 2 - Le procédé de gazéification British Gas-Lurgi



Les agents oxydants sont de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Le procédé est autotherme c'est-à-dire qu'il ne nécessite pas d'apport extérieur d'énergie. La gazéification est réalisée à contre courant dans un lit fixe : le charbon calibré à 2 mm chute dans un réacteur pressurisé (10-30 bars) où la vapeur d'eau et l'oxygène sont introduits. Un fondant, du calcaire, est ajouté pour abaisser le point de fusion des cendres. La température dans ce type de réacteur peut atteindre 2000 °C. Le gaz produit est riche en goudrons et en composés phénoliques. Une épuration est nécessaire en aval. Ce gazéifieur est particulièrement adapté au traitement de charbons bitumineux (avec une teneur en matières volatiles jusqu'à 35 % en masse), /TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2007/, /FERRETTI M., 1982/.

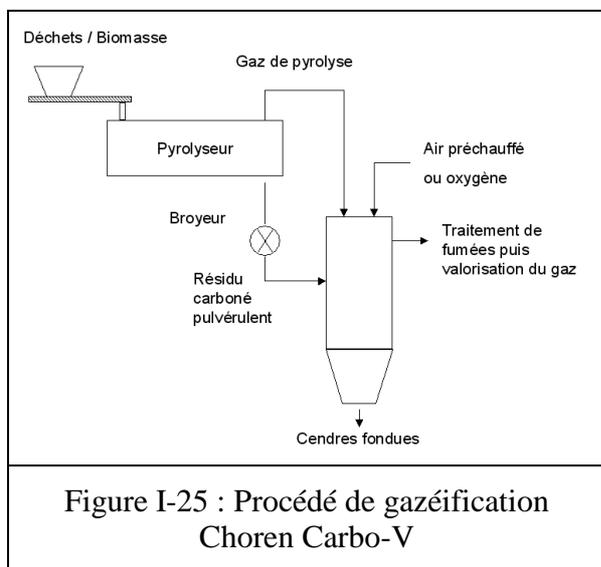
I - 7 - 3 - Le procédé de gazéification Texaco



Le gazéifieur Texaco est un procédé à lit entraîné qui utilise une boue de charbon et d'eau (55 % en masse de charbon) qui est brûlée soit avec de l'air, soit avec de l'oxygène pur. La charge du procédé peut être variée. Pour un procédé fonctionnant à l'oxygène, le gaz brut a la composition suivante : 38 % CO, 46 % CO₂, 13 % de H₂, 1 % de CH₄, 1,5 % N₂ et 0,5 % de H₂S. La pression de travail est selon les auteurs de 80 bars ou de 175 bars. Le temps de séjour

étant très court, il y a beaucoup d'imbrûlés, qui sont récupérés dans l'eau qui sert de trempes ; ils sont recyclés en tête de procédé. Ce procédé a pu être adapté pour traiter des effluents organiques très chargés tels que la liqueur noire issue de l'industrie papetière et des résidus liquides de raffinerie. Plus d'une centaine de ces unités fonctionnent dans le monde /TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2007/.

I - 7 - 4 - La gazéification de la biomasse : le procédé Choren



Le procédé Choren a été développé pour la gazéification de la biomasse. Il se compose de deux étages : le premier à basse température (500-600 °C) permet la pyrolyse lente de la biomasse et le second à haute température (1100-1200 °C) qui est un gazéifieur à lit entraîné tombant (cf. Figure I-25). Le premier étage produit un coke de biomasse et des gaz de pyrolyse. Ces gaz sont portés à haute température dans le second étage grâce à l'apport d'air ou d'oxygène pur.

Le coke est également envoyé dans cet étage pour y être gazéifié. La charge minérale vitrifiée tombe dans un bain d'eau de refroidissement. Le gaz produit en utilisant de l'oxygène a la composition moyenne suivante : 30 % de CO₂, 22,3 % de CO, 46,5 % de H₂, 0,9 % de CH₄ et

0,3 % de N₂ en volume. Un pilote de 1 MW est fonctionnant à Freiberg en Allemagne /CHOREN, 2007/.

I - 7 - 5 - Procédés de gazéification par plasma thermique

L'utilisation du plasma thermique dans les procédés de gazéification permet d'obtenir des températures très élevées et par conséquent de s'adapter à des charges très variées. La gazéification est dite allothermique car elle utilise une source extérieure d'énergie, ici une énergie noble : de l'électricité. Le plasma thermique pourrait être particulièrement adapté aux traitements d'ordures ménagères. Des installations industrielles sont d'ores et déjà opérationnelles.

/GAGNON J-R., 2006/ propose pour PYROGENESIS un procédé compact (CPWES) permettant la production de gaz de synthèse par élimination des déchets ménagers et de déchets organiques liquides. La technologie utilisée est un arc transféré dans le bain de matières minérales. Les électrodes utilisées sont en graphite afin de limiter les pertes par refroidissement. Ce procédé possède des variantes permettant de traiter des cendres (cf. Figure I-26), des déchets ménagers, des déchets industriels solides et liquides.

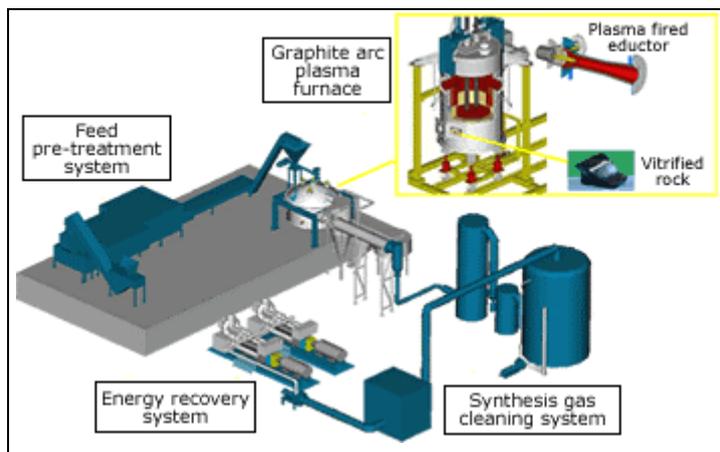


Figure I-26 : Schéma du fonctionnement du procédé de PYROGENESIS

Les électrodes initialement horizontales produisent un arc entre elles puis, lorsque la température est suffisante pour initier la fusion des cendres, elles sont positionnées à la verticale. L'arc des électrodes est ensuite transféré au bain en fusion (cf. Figure I-26). Un système embarqué permet d'ores et déjà de traiter les déchets d'un navire commercial avec une possibilité

d'élimination de 5 tonnes de déchets par jour pour une puissance comprise entre 250 et 375 kW. Les processus mis en jeu sont une gazéification de la matière organique (papier, plastiques, huiles, restes de repas), une fusion des résidus dans le réacteur et une combustion du gaz formé par un ajout d'excès d'air. Les avantages de ce procédé semblent nombreux : souple, régime transitoire court, gaz propres en sortie de procédé. Une version non compacte pour le traitement de déchets solides municipaux (PRRS) est à l'étude afin de valoriser le gaz produit par la gazéification. Un projet de traitement de 200 t/jour pour une

consommation électrique de 70 MWh_e/jour produirait 400 MWh_{th}/jour et par conséquent 140 MWh_e/jour (rendement de conversion de 35 %). L'étude technico-économique montre qu'à long terme le coût de traitement d'ordures ménagères serait de 12 \$.t⁻¹ pour un investissement initial de 33 M\$.

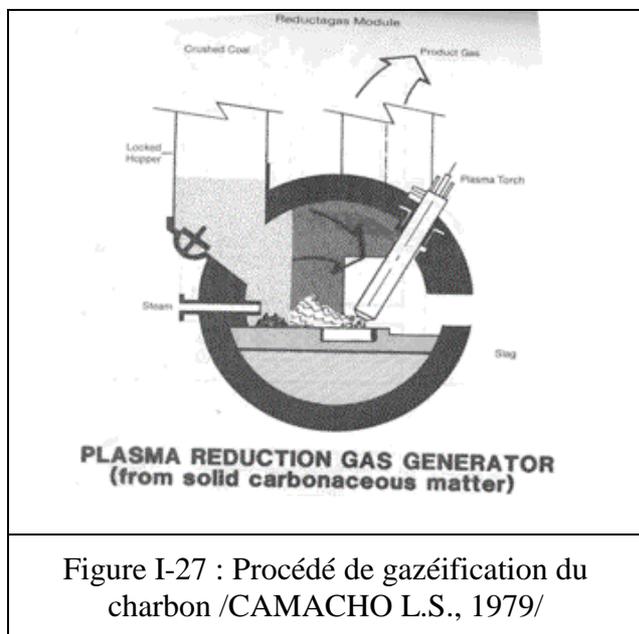


Figure I-27 : Procédé de gazéification du charbon /CAMACHO L.S., 1979/

/CAMACHO L.S., 1979/ a développé un procédé de gazéification du charbon par plasma thermique. Il met en œuvre une torche pouvant fonctionner en mode transféré ou non transféré. L'agent oxydant est de la vapeur d'eau. La gazéification a lieu principalement dans un bain métallique : le temps de séjour important de la charge carbonée dans ce bain permet une gazéification quasi-totale (92 % de conversion du carbone en CO). Celle-ci est introduite par le dessus et

tombe dans le bain métallique. La position excentrée de la torche engendre une rotation du bain métallique. En modulant l'apport de vapeur d'eau, le gaz produit peut contenir jusqu'à 75 % de H₂.

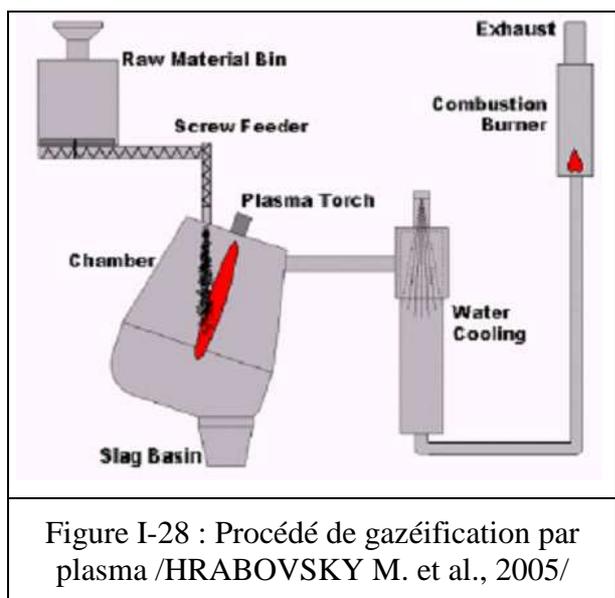


Figure I-28 : Procédé de gazéification par plasma /HRABOVSKY M. et al., 2005/

/HRABOVSKY M. et al., 2005/ mettent en œuvre une torche plasma dite torche "tchèque" (stabilisation du jet de plasma par un vortex d'eau, la cathode est en graphite et consommable ou en tungstène protégé par de l'argon et l'anode refroidie est en cuivre) qui permet la gazéification de biomasse (du bois par exemple) en un gaz contenant environ 43 % de H₂, 44 % de CO, 3 % de CO₂ et 2 % de O₂, le complément étant le gaz plasmagène, de l'argon (Figure I-28).

I - 8 - L'intérêt du plasma thermique immergé pour la décontamination et la gazéification de solutions aqueuses de déchets organiques

Il existe de nombreux procédés pour décontaminer les effluents aqueux qui ont été développés en raison d'une législation de plus en plus contraignante. Un des enjeux majeurs est de réaliser la valorisation énergétique et matière de ces effluents. Le rendement de la méthanisation peut être amélioré par des procédés physiques qui déstructurent les floccs des boues. Cependant, pour un certain type de déchets (composés organiques, halogénés), ce type de valorisation demeure impossible : leur toxicité intrinsèque empêche toute digestion biologique. L'utilisation d'espèces très oxydantes telles que OH° , O° permet la minéralisation complète des molécules organiques en CO_2 et en H_2O . Certains procédés nécessitent de l'énergie mais aussi parfois une source de rayonnement UV intense, des réactifs coûteux (H_2O_2 , O_3) ou des catalyseurs pas forcément compatibles avec le rejet dans l'environnement (Fe, Mn, ...).

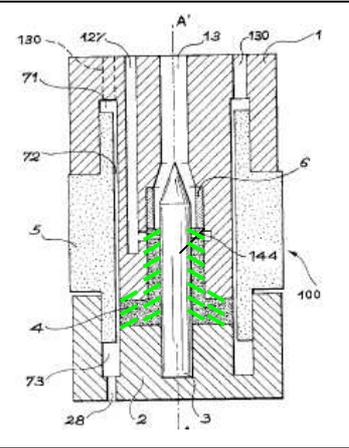
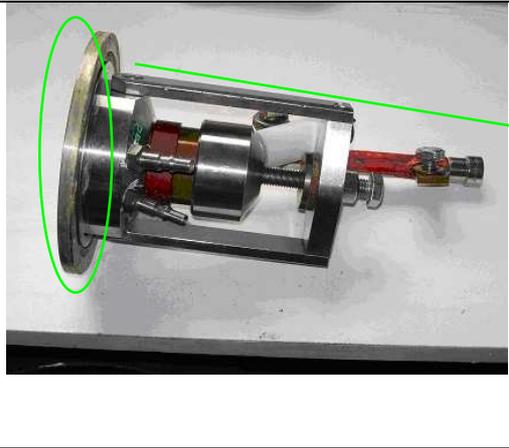
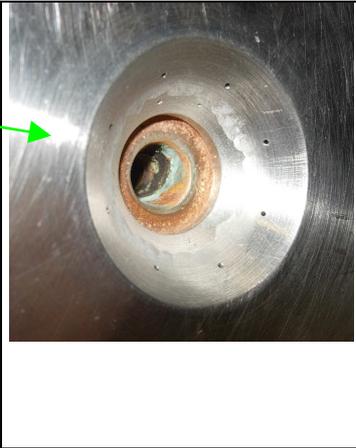
C'est pourquoi, nous avons décidé, suite aux travaux novateurs de /SOUCY G. et al., 2003/, /ALEXEEV N.V. et al., 1999/, d'étudier la décontamination d'effluents aqueux par plasma thermique. Le traitement par plasma thermique immergé a pour avantage de permettre d'obtenir de très hautes températures dans un réacteur globalement froid. La production d'espèces réactives (OH° et O°) est continue et les réactions de recombinaison sont minimisées par une trempe rapide. La turbulence induite par l'éjection du jet de plasma dans l'eau assure en théorie un bon transfert du gaz au liquide de ces espèces. Le plasma thermique en émettant un rayonnement UV intense et en produisant des radicaux est apte à détruire les organismes vivants des boues et oxyder les polluants organiques persistants. Pour les effluents aqueux fortement chargés (matière sèche > 100 g/L), il nous a semblé que la gazéification de ceux-ci était possible. Alors que les procédés classiques qui produisent du gaz de synthèse se heurtent à la production d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP ou goudrons) et ne sont pas adaptés au traitement de déchets aqueux liquides, le procédé par plasma thermique immergé aurait l'avantage d'être universel. Il permettrait d'éviter un séchage poussé préalable. L'immense gisement de carbone, que constituent les effluents de l'industrie agro-alimentaire et du traitement des eaux usées, pourrait alors trouver un exutoire respectueux de l'environnement.

II - LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II - 1 - Les torches à plasma d'arc non transféré

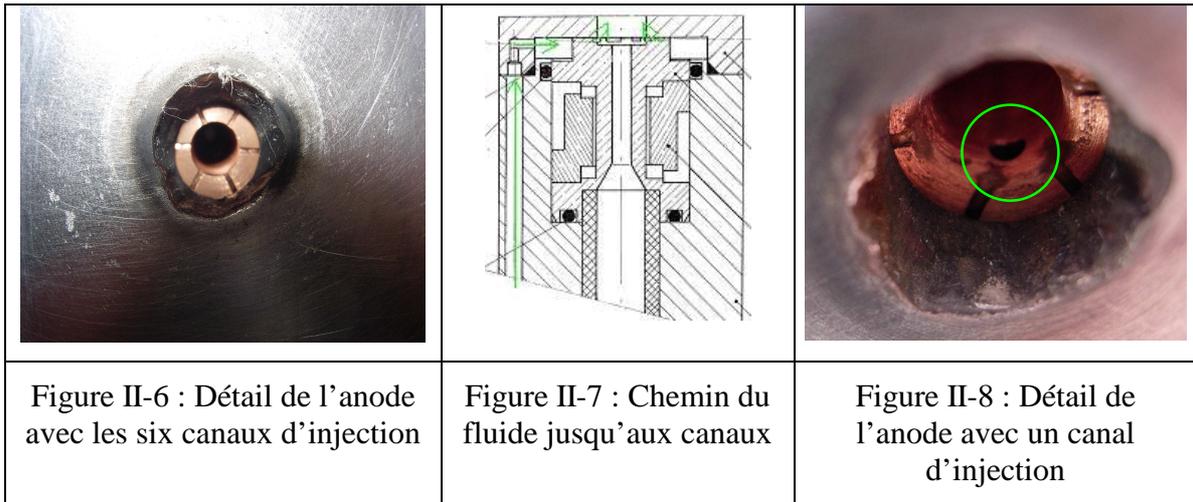
II - 1 - 1 - La torche utilisée pour la décontamination

La torche à plasma d'arc non transféré employée pour les essais de décontamination d'effluents aqueux est une torche de type « cartouche » /GIROLD C., 2003/ (cf. Figure II-1), très compacte et très rapidement démontable. Sur cette torche, la longueur du canal de l'anode et son diamètre sont respectivement de 45 mm et de 6 mm. Le refroidissement de l'anode et du support de la cathode est assuré par une circulation d'eau sous pression. La cathode en tungstène thorié est refroidie par contact avec son support en cuivre. L'élément central en polyetherethercetone (PEEK) (en rouge sur la Figure II-2) et la pièce en nitrure de bore à travers laquelle la cathode est disposée (hachures vertes sur la Figure II-1) assurent l'isolation électrique entre l'anode et la cathode. Le gaz plasmagène utilisé est de l'argon injecté de façon radiale à un débit compris entre 15 et 45 NL/min. L'injection d'oxygène en périphérie (0-45 NL/min) est effectuée via les orifices percés dans la pièce surmontant la torche « cartouche » (cf. Figure II-2 et Figure II-3). L'éclatement d'un « stédarc » produit par un générateur haute fréquence / haute tension permet d'amorcer l'arc initial entre l'anode et la cathode.

		
<p>Figure II-1 : Schéma de la torche «cartouche »</p>	<p>Figure II-2 : Torche cartouche avec son alimentation en gaz et son système de refroidissement</p>	<p>Figure II-3 : Dispositif d'injection de l'oxygène dans le jet de plasma</p>

II - 1 - 2 - La torche utilisée pour la gazéification

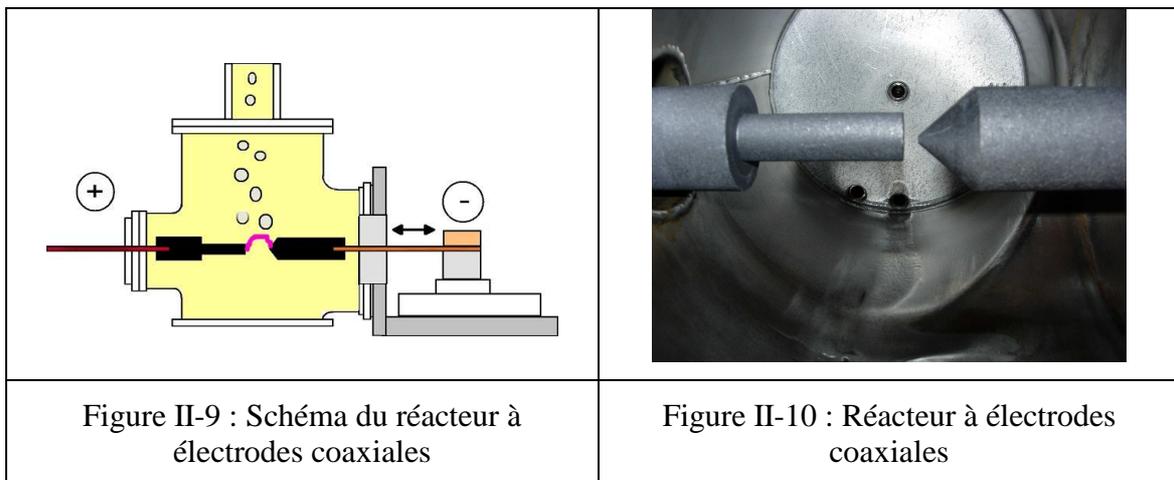
La torche utilisée pour la gazéification de déchets organiques aqueux est présentée en Figure II-4. Dans cette torche, la cathode est refroidie de façon plus efficace que dans la



II - 2 - L'arc transféré immergé

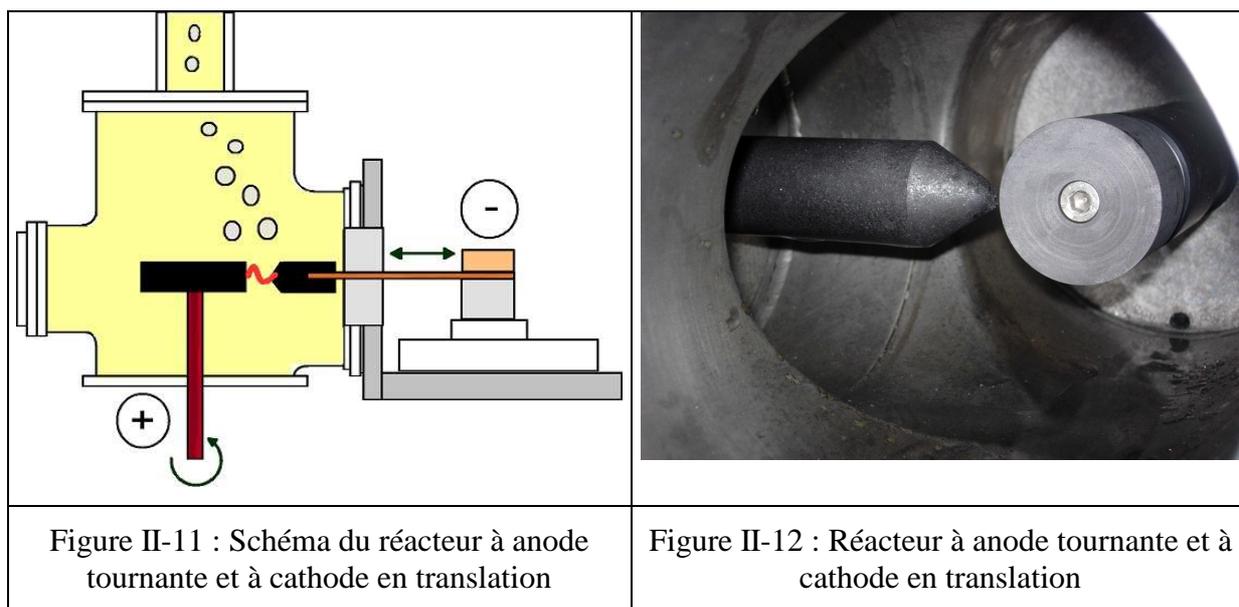
II - 2 - 1 - Réacteur à anode et cathode coaxiales

Un arc électrique est produit au sein d'une solution aqueuse de déchets simulés. Il est généré entre deux électrodes de graphite d'un diamètre initial de 35 mm. La cathode (borne négative sur la Figure II-9) dispose d'un mouvement de translation afin de contrôler la distance inter-électrodes. Dans cette configuration, l'anode est fixe. Le refroidissement est assuré par circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur ainsi que dans les supports de l'anode et de la cathode. La Figure II-10 présente une anode où le diamètre a été réduit pour « consommer » le graphite au fur et à mesure sans « enclaver » l'arc électrique. En effet, si les diamètres de l'anode et de la cathode sont égaux, l'arc creuse l'anode de telle sorte que la forme de l'anode épouse celle de la cathode. On démarre l'arc par contact entre l'anode et la cathode puis l'arc est allongé par translation de la cathode.



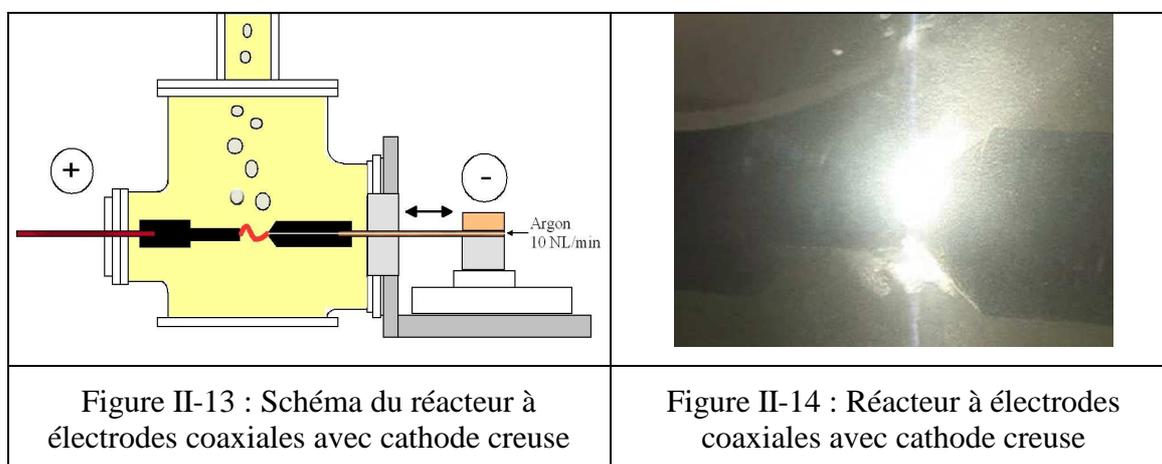
II - 2 - 2 - La configuration à anode tournante et à cathode en translation

Dans le but de répartir l'érosion chimique et mécanique, l'anode est animée d'un mouvement de rotation (500-1500 tours/min), ce qui permet au pied d'arc de parcourir une surface plus importante que celle offerte par la configuration présentée en II - 2 - 1 - . Dans la Figure II-12, l'anode a un diamètre de 55 mm pour une épaisseur de 25 mm, tandis que la cathode a un diamètre de 35 mm. L'espace inter-électrodes est contrôlé par le mouvement de translation de la cathode.



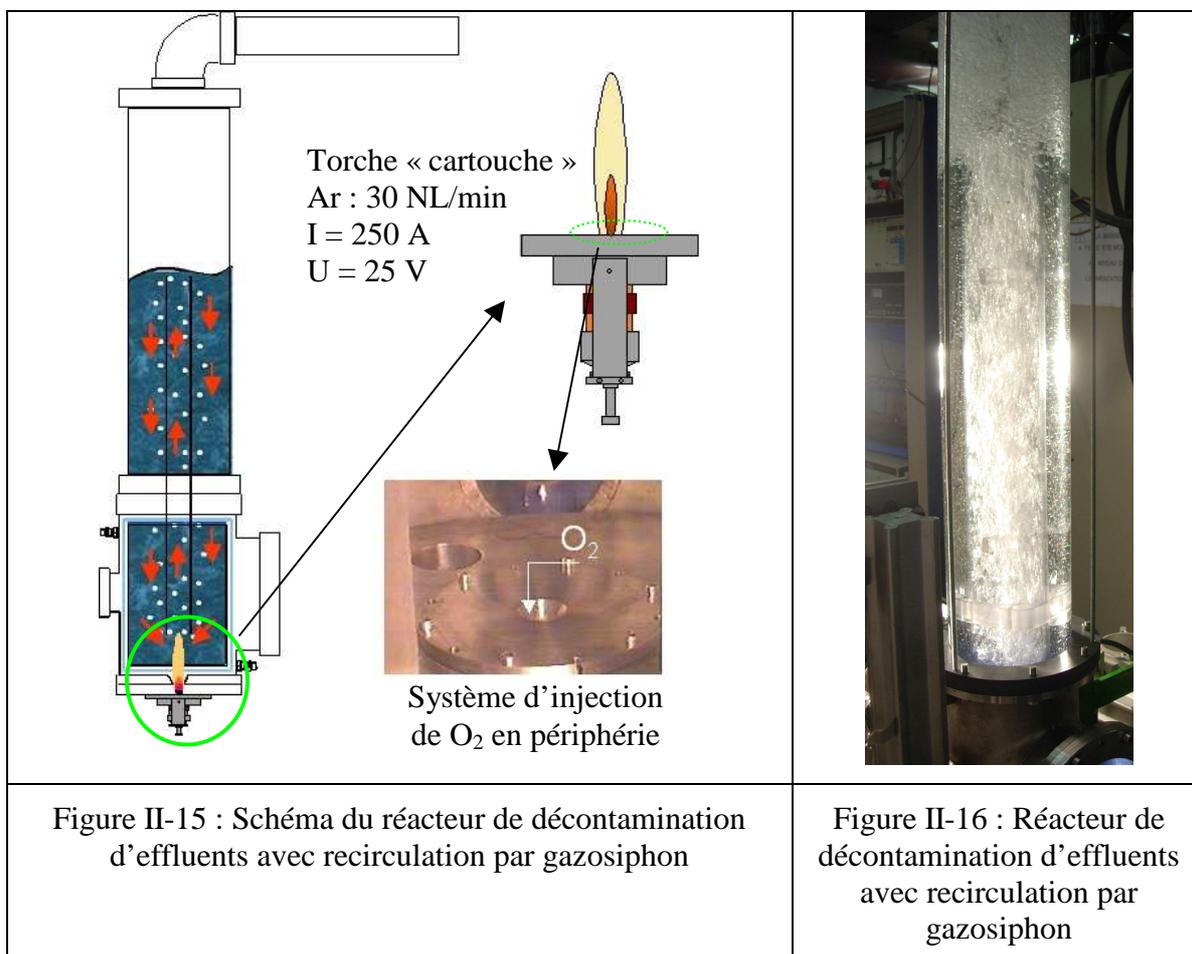
II - 2 - 3 - Le réacteur à électrodes coaxiales avec cathode creuse

Dans la configuration présentée en Figure II-13 et Figure II-14, la cathode est percée longitudinalement d'un passage de 2 mm de diamètre permettant l'arrivée d'argon en tant que gaz plasmagène. L'objectif recherché est de permettre un allongement significatif de celui-ci.



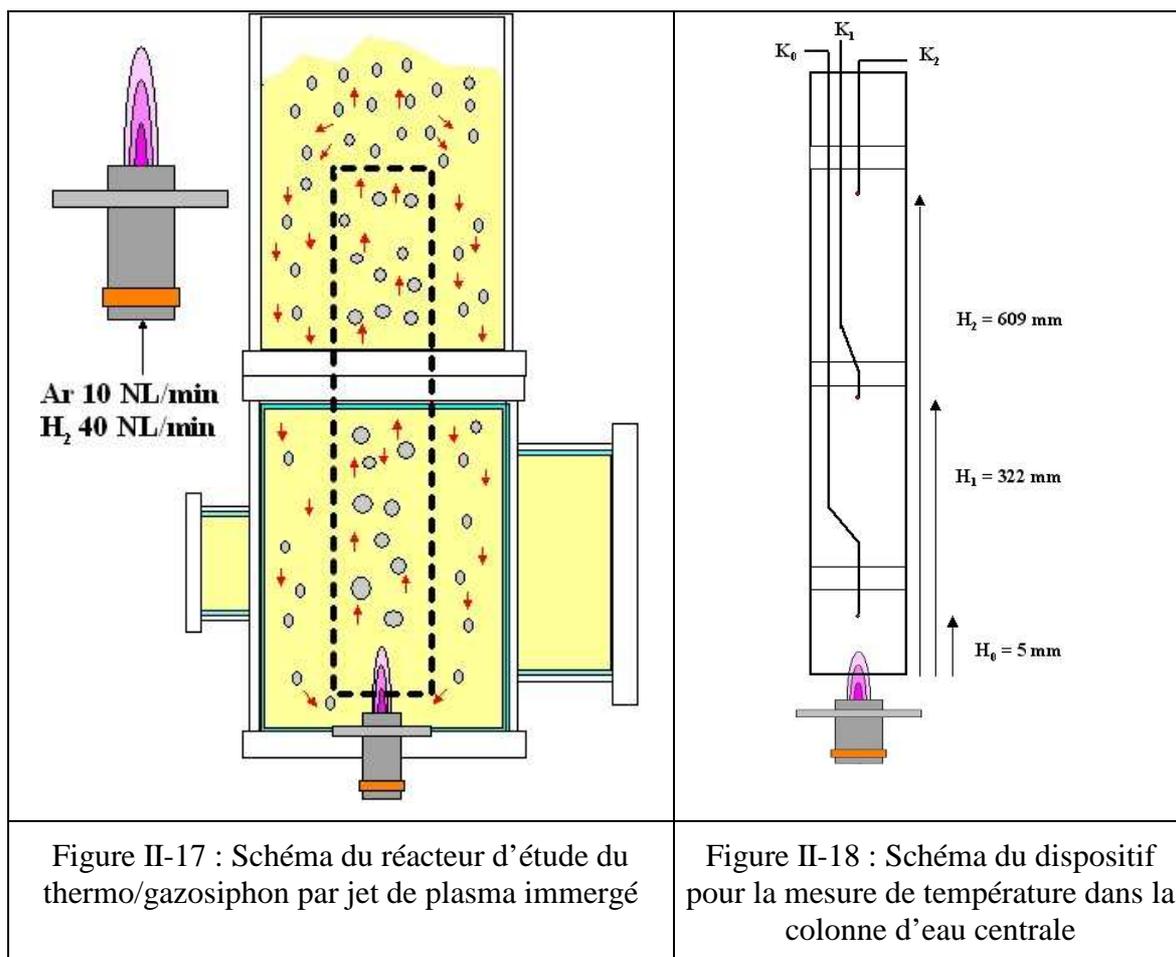
II - 3 - Schéma de procédés

II - 3 - 1 - Le procédé de décontamination



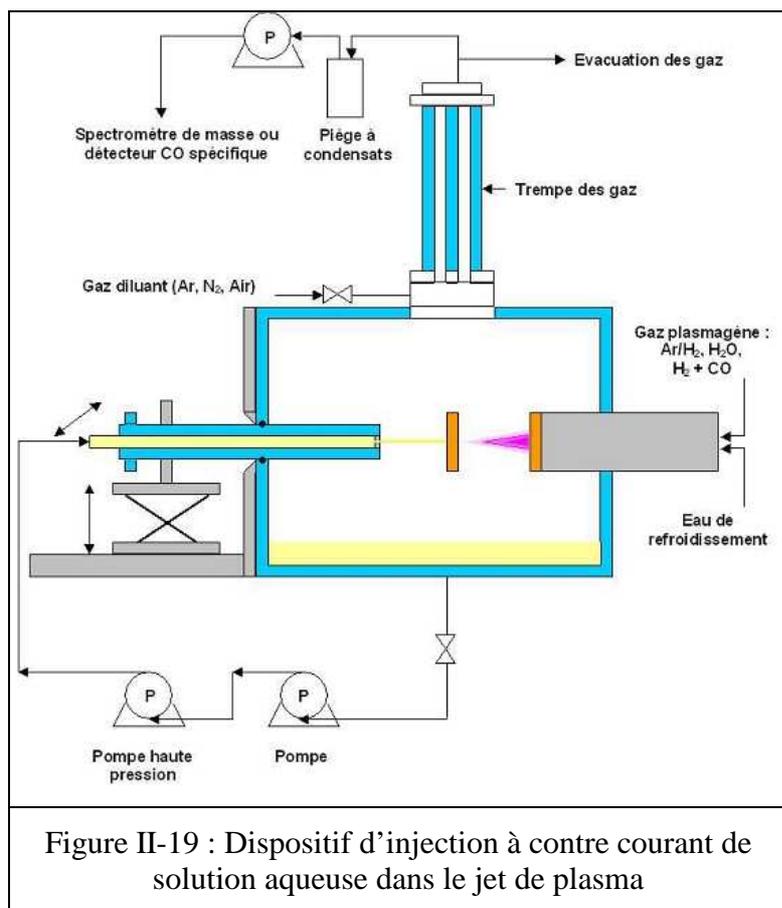
Les essais de décontamination d'effluents aqueux ont été réalisés avec un réacteur muni à sa base d'une torche à plasma dite « cartouche » (cf. II - 1 - 1 -). Le réacteur comporte un dispositif permettant la recirculation du liquide et du gaz. Il utilise le principe du gazosiphon. Deux tubes de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) concentriques, de diamètre respectif de 70 mm et 140 mm surmontent le réacteur à double enveloppe. La position du tube interne peut être ajustée à une distance connue du nez de la torche plasma. La colonne d'eau centrale contenue dans le cylindre interne est allégée par le gaz plasmagène. Pour certaines positions du tube interne et pour certains paramètres de fonctionnement de la torche, des bulles de gaz redescendent dans le volume annulaire défini par le tube externe et le tube interne. La solution de déchets à traiter est introduite après démarrage de la torche et le réacteur fonctionne en mode semi-ouvert. La solution traitée est évacuée du réacteur avant l'extinction du jet de plasma

II - 3 - 2 - L'étude hydrodynamique et thermique du réacteur à recirculation



Le réacteur décrit en II - 3 - 1 - muni de la torche ayant servi pour la gazéification a été utilisé pour l'étude hydrodynamique du réacteur à gazosiphon. La puissance disponible dans le jet de plasma peut atteindre 15 kW. Le gaz plasmagène utilisé est, soit de l'argon pur à un débit de 20 NL/min, soit un mélange de 20 % d'argon et 80 % d'hydrogène en volume pour un débit total de 50 NL/min (cf. Figure II-17). L'étude a été réalisée sur de l'eau pure. Des thermocouples de type K sont introduits dans l'axe du jet de plasma dans le tube interne à 3 hauteurs différentes par rapport au jet de plasma immergé (cf. Figure II-18).

II - 3 - 3 - Le procédé de gazéification à injection coaxiale



Dans le but d'obtenir un taux de conversion le plus important possible, des essais ont été réalisés avec un système d'injection à contre-courant du jet de plasma. Pour cela, une canne refroidie est positionnée dans l'axe du jet de plasma (cf. Figure II-19). A l'extrémité de la canne, une pastille d'acier inox percée d'un trou de 600 µm permet le passage de la solution à traiter. Préalablement, cette solution est pressurisée par deux pompes. Au démarrage de la torche à plasma, un bouclier amovible

en cuivre refroidi par eau est disposé entre la canne d'injection et le jet de plasma. Lors des phases d'injection de liquide, le bouclier est enlevé.

II - 4 - Les servitudes

II - 4 - 1 - Le générateur de courant continu

L'alimentation en courant électrique est assurée par un générateur de courant continu de marque MERLIN GERIN. Ce redresseur est alimenté par un transformateur à trois prises secondaires dont les caractéristiques sont les suivantes :

- fréquence : 50 kHz
- puissance : 220 kVA
- U primaire : 380 V
- U secondaire : 1000 V/125 A, 510 V/250 A et 260 V / 300 A

Le courant est redressé par un pont de Graëtz refroidi par convection forcée et constitué de six thyristors. Trois résistances ballast (450 Ω , 800 W) en série permettent la commande du pont à vide. L'intensité maximale disponible est de 400 A.

Une self, d'intensité nominale 400 A et d'inductance 25 mH, sert à la fois à réduire le facteur d'ondulation du courant d'arc (rapport de l'écart des valeurs minimale et maximale du signal sur sa valeur moyenne), et à le stabiliser lors des rapides variations de charge dues aux instabilités du plasma.

Deux galvanomètres, 0-10 V / 0-1500 V et 0-10 V / 0-500 A, permettent la surveillance des paramètres électriques durant le fonctionnement. Les signaux analogiques 0-10 V sont envoyés à un multiplexeur HP 3497 pour l'acquisition des données.

II - 4 - 2 - Le générateur de courant haute fréquence haute tension (HF)

Lors de l'utilisation de torche à plasma d'arc non transféré, un courant d'arc haute fréquence/haute tension est nécessaire pour initier un arc électrique entre l'anode et la cathode. Il s'agit en fait d'un simple éclateur, c'est-à-dire d'un circuit résonnant haute fréquence et haute tension (5000 V) de marque MESSER GRIESHEIM.

II - 4 - 3 - L'alimentation en gaz

Pour le fonctionnement de la torche à plasma d'arc non transféré, l'alimentation en gaz plasmagène est assuré via des débitmètres. Les gaz de qualité industrielle sont stockés dans des bouteilles de type BL50 (9 Nm³). La mesure et la régulation du débit de gaz sont assurées soit par des débitmètres massiques à conductibilité thermique de marque BROOKS (précision ± 1 % de la pleine échelle) avec une sortie analogique vers le multiplexeur HP 3497, soit par des débitmètres à flotteur de marque BROOKS (leur utilisation permet de stabiliser plus rapidement le débit de gaz plasmagène) pour le passage de l'argon pur au mélange argon/hydrogène.

Un clapet anti-retour est disposé entre l'alimentation en gaz et la torche à plasma pour éviter tout retour de flammes.

II - 4 - 4 - Les circuits de refroidissement

Les électrodes de la torche et la base du réacteur sont refroidies grâce à des circuits d'eau indépendants. Chaque circuit est muni d'un débitmètre de type rotamètre et d'une vanne de réglage et de deux thermocouples de type K, placés à quelques dizaines de centimètres du réacteur. Ils permettent de mesurer en différentiel l'élévation de température

de l'eau avec une précision de l'ordre de 0,5°C. Cela permet d'établir les pertes thermiques pour chaque élément de la torche et du réacteur et d'effectuer les bilans de chaleur.

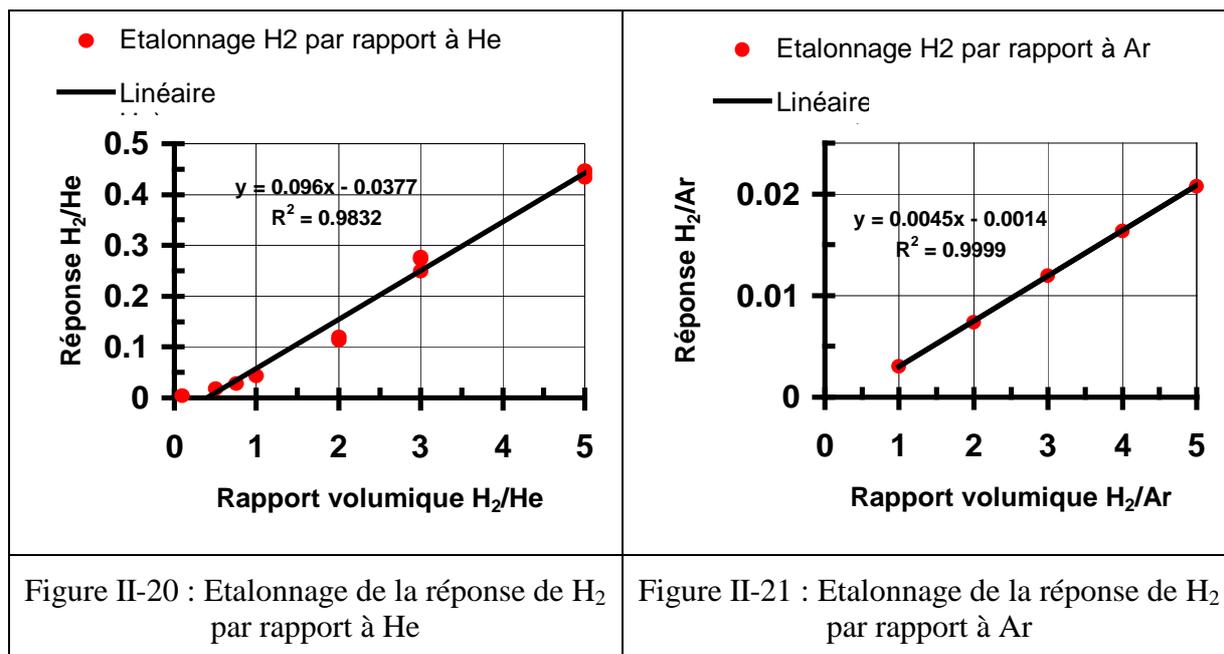
II - 4 - 5 - La supervision et l'acquisition des données

Les signaux analogiques issus des thermocouples, des galvanomètres de lecture de courant et de tension, des débitmètres pour les gaz plasmagènes et le gaz de synthèse, du capteur de pression et de l'analyse des gaz sont acquis via un multiplexeur HP 3497 A relié par un port GPIB à un micro-ordinateur. Celui-ci assure la supervision et l'acquisition des données en temps réel via le logiciel LABVIEW®.

II - 4 - 6 - Le dispositif de prélèvement et d'analyse des gaz

Plusieurs méthodes sont utilisées afin de déterminer quels sont les gaz présents et leurs proportions respectives. Dans chaque cas, le prélèvement des gaz est assuré par une pompe à membrane KNF (0-4 NL/min). Un dispositif de dépoussiérage, de piégeage des aérosols et de condensation de la vapeur d'eau est intercalé entre le piquage sur le procédé et l'appareil de mesure.

L'appareil disponible au laboratoire est un spectromètre de masse quadripôle de marque FISIONS de modèle Gaslab 300. Il permet de détecter tous les gaz dont le poids moléculaire molaire est compris entre 1 et 300 uma. Le système de pompage est constitué d'une pompe turbo-moléculaire (60 L/s) reliée à une pompe primaire rotative à double étage ; une jauge Penning analogique assure la mesure de pression. Après étalonnage de la réponse de l'hydrogène (MM = 2 g/mol) par rapport à l'argon (MM = 40 g/mol), on obtient un facteur de réponse fiable pour l'hydrogène (cf. Figure II-21). L'étalonnage de la réponse de l'hydrogène par rapport à l'hélium donne des résultats moins reproductibles (cf. Figure II-20) en raison de sa plus faible masse moléculaire. Il est nécessaire de mélanger un débit connu d'argon au gaz issu du procédé pour interpréter la réponse du spectromètre de masse dans le cas de l'hydrogène.



Le spectromètre de masse est utilisé en premier lieu pour identifier les espèces majoritaires à analyser. Par la suite, des analyseurs infrarouges spécifiques sont utilisés pour des raisons pratiques pour l'analyse du CO et du CO₂.

Un analyseur à cellule infrarouge Cristal 300 de COSMA est utilisé pour l'analyse du CO jusqu'à une teneur de 5 % en volume.

Un second analyseur à cellule infrarouge Xstream de EMERSON permet l'analyse du CO (0 - 50 % vol.) et du CO₂ (0 - 10 % vol.).

II - 5 - Le dispositif de diagnostic spectroscopique

Le schéma du dispositif est présenté sur la Figure II-22. La transmission de la lumière produite par le plasma est réalisée avec une fibre optique de marque Jobin-Yvon UV-visible. La fibre d'une longueur de 3 m pour un diamètre de 600 μm a une ouverture de 20°. Le raccordement de la fibre optique au monochromateur est assuré par une union adaptée munie d'une lentille de grandissement $\gamma = 4$ qui permet de former l'image sur la fente d'entrée du monochromateur.

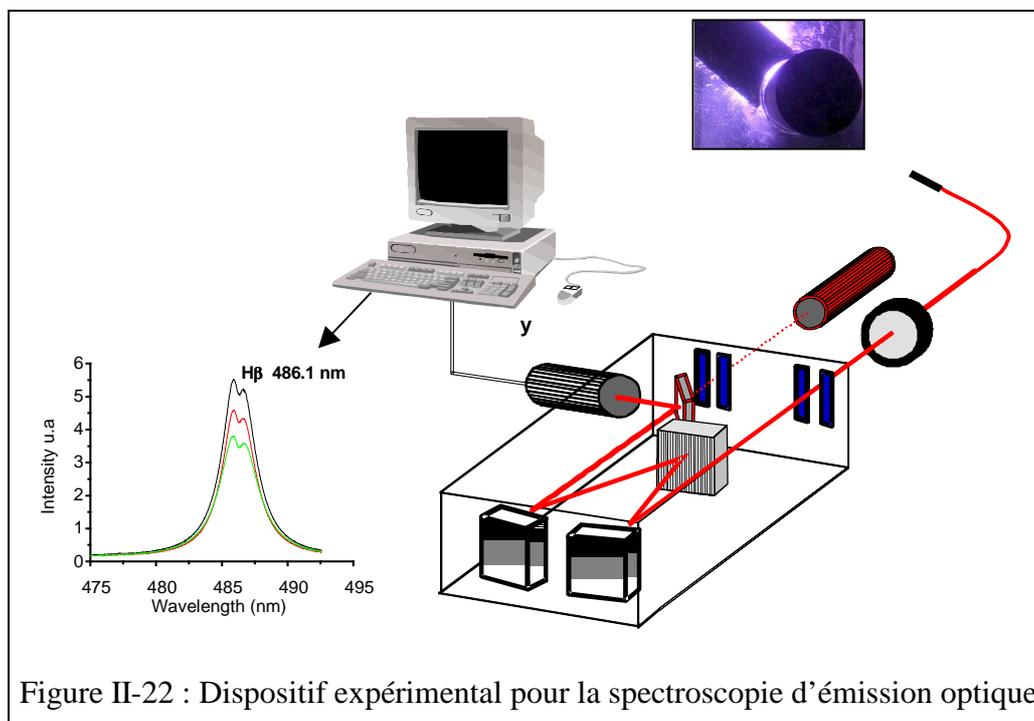
Le monochromateur est du type Czerny-Turner, d'une focale de 1 m, d'ouverture f 9. Il est équipé d'un réseau holographique à 1 200 traits.mm⁻¹ dont le domaine d'utilisation s'étend de 170 nm à 700 nm, sa largeur utile est de 134 mm ; le pouvoir de résolution du réseau calculé selon la formule de Rayleigh est de 160 000. La rotation du réseau permettant le défilement en longueur d'onde est assurée par un moteur pas à pas (1 pas = 0,002 nm). Il est piloté par une console de commande Spectralink. Les fentes d'entrée et de sortie d'axe

vertical sont courbes et de type fente de Fastié. Leur rayon de courbure est de 10 cm. Les hauteurs des fentes sont réglables indépendamment l'une de l'autre. Leurs largeurs sont réglables de 10 à 3000 μm par pas de 10 μm .

Un laser d'alignement (He/Ne, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ et 5 mW) placé sur l'axe optique de sortie du monochromateur permet, à l'aide d'un jeu de caches placés sur les miroirs et le réseau, de définir le trajet optique à l'intérieur du monochromateur et à l'extérieur du monochromateur lorsque la fibre optique n'est pas utilisée.

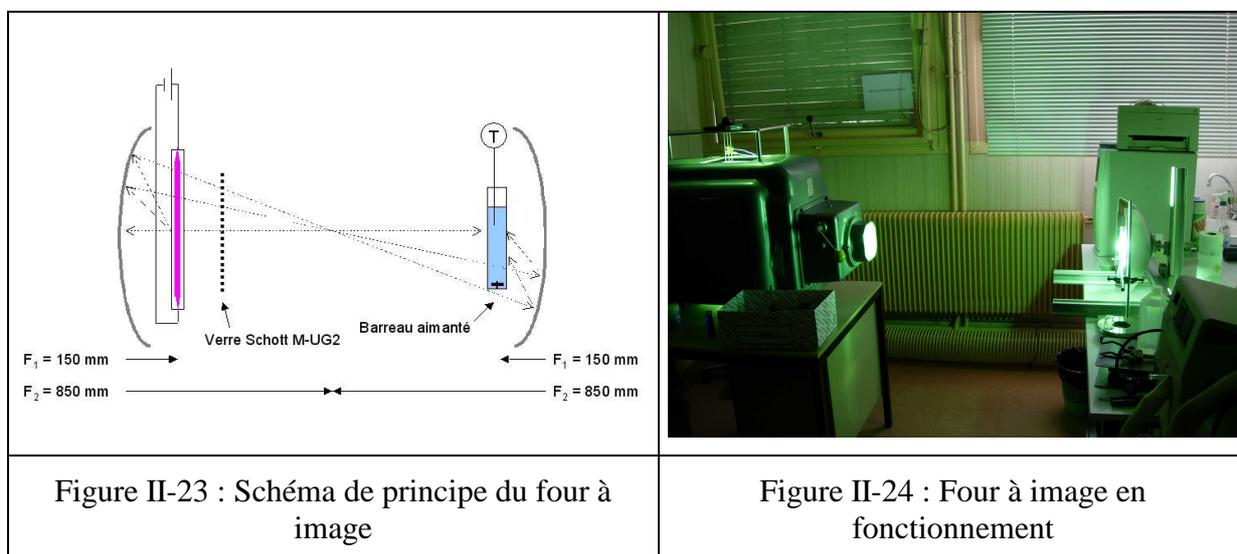
Le détecteur matriciel CCD utilisé, de marque HAMAMATSU, de type C7041/7031-1008, illuminé par l'arrière, refroidi par effet Peltier et de sensibilité amplifiée dans l'ultraviolet, se compose de 1044×256 pixels répartis sur une surface de $24,576 \times 6,048 \text{ mm}^2$. Il est connecté à une carte SA 1400 qui contrôle le mode de balayage de la cible du détecteur et qui assure le transfert des données vers le micro-ordinateur après une conversion analogique-numérique. Le détecteur est utilisé en mode dit « barrette », c'est-à-dire par intégration du signal de l'ensemble d'une colonne de pixels. Il n'y a pas de résolution spatiale.

L'observation est limitée à une fenêtre inférieure à 20 nm (qui dépend de la longueur d'onde cf. VIII - 3 -). L'étalonnage en longueur d'onde est effectué grâce à un jeu de 5 lampes spectrales de marque PHILIPS (Hg, Ar, Na, Cs et Hg/Cd/Zn).



II - 6 - Le four à image

Dans le but d'évaluer l'influence du rayonnement UV dans la décontamination par plasma et la destruction de sous-produits éventuels, des expérimentations ont été menées avec un four à image. C'est un dispositif optique composé : d'une lampe à vapeur de mercure de marque TROJAN d'une puissance nominale de 4 kW (700 W dans le spectre UV), de deux miroirs elliptiques identiques ($F_1 = 150$ mm et $F_2 = 850$ mm), d'un filtre M-UG2 de marque SCHOTT qui permet de couper la majorité du rayonnement visible et infrarouge. La lampe est placée au foyer F_1 du premier miroir (cf. Figure II-23). La solution à traiter est contenue dans un récipient en quartz qui est placé au premier foyer du second miroir. L'échantillon est éclairé par un rayonnement ultraviolet estimé à ~ 100 W. Lors des essais, la température de l'échantillon n'excède pas 40 °C.



II - 7 - Les techniques spécifiques

II - 7 - 1 - L'analyse des solutions aqueuses simulées

Pour chaque molécule testée, il a été défini un protocole d'analyse.

Pour doser le bleu de méthylène, on mesure l'absorption par spectrométrie dans le visible à $\lambda = 650$ nm.

L'aniline est également dosée par spectrométrie d'absorption. Elle forme avec le NQS (solution commerciale de 1,2 naphthoquinone-4-sulfonique en milieu acide) en présence du carbonate de sodium un complexe orange dont l'absorption maximale est à la longueur d'onde $\lambda = 450$ nm.

Pour le dosage du phénol, un complexe coloré rouge ($\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$) est formé en milieu basique entre les ions phénates et la 4-amino antipyrine en présence de ferricyanure de potassium oxydant. Ce complexe est dosé par spectrométrie d'absorption à $\lambda = 505 \text{ nm}$.

Le dosage des chlorophénols s'effectue par spectrométrie dans le domaine ultraviolet avec $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ (cf. VIII - 5 - 11 -).

II - 7 - 2 - L'analyse des effluents complexes

L'objectif à atteindre est la diminution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Le suivi des essais de décontamination de déchets complexes (boues de stations d'épurations et de l'industrie sidérurgique) est réalisé par la mesure de DCO (cf. VIII - 5 - 1 -).

Des analyses complémentaires sont réalisées pour connaître la quantité de :

- matière en suspension MES et des matières volatiles en suspension MVS (cf. VIII - 5 - 6 -),
- matières sèches MS et de matières volatiles contenues dans les matières sèches MV (cf. VIII - 5 - 7 -)
- des espèces ioniques critiques pour le traitement de l'eau (NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-) (cf. VIII - 5 - 3 - , VIII - 5 - 4 - , VIII - 5 - 5 - , VIII - 5 - 8 -),
- du phosphore et de l'azote total (VIII - 5 - 2 -).

Le pH est également suivi.

Le peroxyde d'hydrogène produit par le plasma thermique immergé est dosé par la méthode dite « au cobalt » qui permet de détecter la présence de H_2O_2 jusqu'à 1.10^{-5} mol/L (cf. VIII - 5 - 10 -).

II - 7 - 3 - L'analyse des solutions de sucres

L'appareil utilisé est un analyseur carbone/soufre de modèle CS 500 et de marque ELTRA qui assure la combustion d'un échantillon par de l'oxygène pur pour former du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre (l'appareil étant conçu pour caractériser des combustibles). Une cellule infrarouge quantifie ensuite les gaz produits. L'échantillon liquide est placé 48 h à l'étuve avant l'analyse pour évaporer l'eau et ainsi solidifier l'échantillon. L'appareil fournit le pourcentage massique en carbone de l'échantillon puis la valeur est corrigée au regard de la masse d'eau perdue par séchage dans l'étuve.

II - 7 - 4 - La séparation et l'identification des sous produits

La séparation des sous produits de la décontamination et de la gazéification est effectuée par Chromatographie en Phase Liquide Haute Performance (HPLC).

On utilise deux colonnes différentes :

- pour la séparation des sucres, le protocole utilisé est celui décrit par /RATSIMBA V., 2001/, c'est une colonne Supelcosil LC-NH₂, 4,6 mm × 250 mm couplé à un détecteur UV,
- pour la séparation des produits issus du phénol, c'est une colonne Nucléosil C18 3 µm, 2 mm×125 mm couplé à un détecteur UV et un spectromètre de masse.

II - 7 - 5 - L'ultracentrifugation et la filtration

L'ultracentrifugation a été réalisée sur un appareil de marque Coulter mis à notre disposition au CEA Marcoule à DSV/IBEB/SBTN. Il permet d'atteindre des accélérations de 500 000 g.

Des filtres Millipores avec différents diamètres de coupure (0,22-0,45-0,8-5 µm) sont utilisés pour la filtration.

II - 7 - 6 - La caméra rapide

Une caméra rapide a permis l'observation des phénomènes rapides mis en jeu. Cette caméra, de marque PHOTRON et de modèle 1024 PCI, est équipée d'un objectif macro Sigma de 105 mm à monture NIKON. Pour observer les objets non lumineux ou faiblement lumineux par rapport au plasma, on éclaire les objets avec une lumière monochromatique (diode laser avec $\lambda = 830$ nm) et grâce à un filtre interférentiel monté sur l'objectif de la caméra, seule la lumière monochromatique réfléchiée par les objets est perçue par la caméra. La résolution spatiale est adaptée pour augmenter la résolution temporelle des images (cf. VIII - 4 -). Par exemple, pour obtenir une vitesse d'acquisition de 109 500 images/s, le champ est réduit à 128×16 pixels.



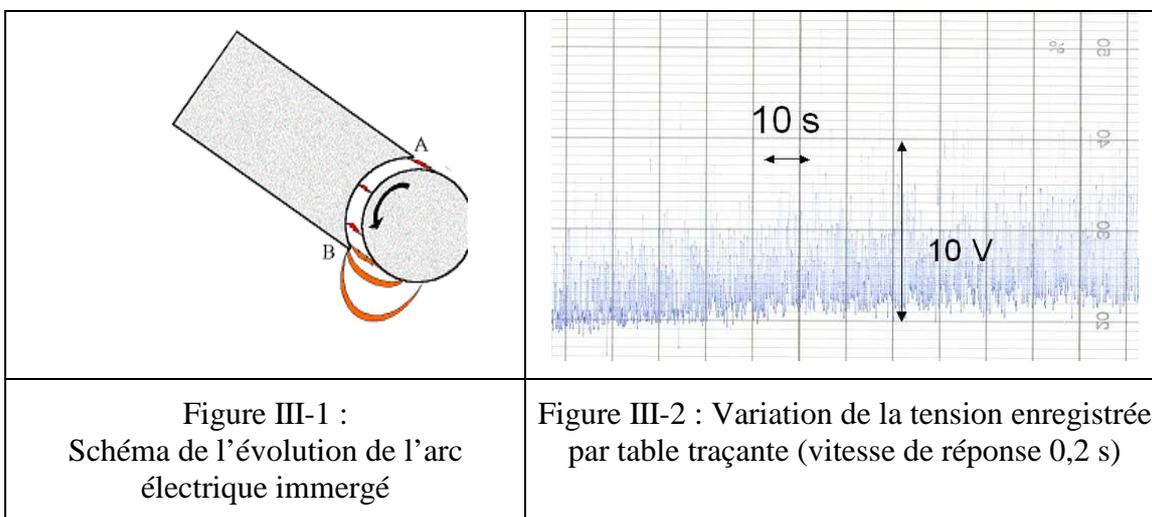
Figure II-25 : Le dispositif expérimental d'observation pour le jet de plasma immergé

III - CARACTERISATION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

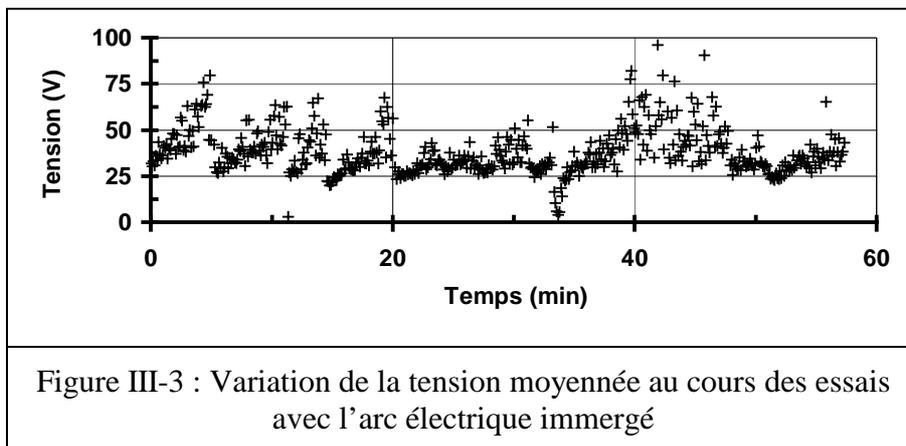
III - 1 - La caractérisation de l'arc électrique immergé

III - 1 - 1 - Enregistrement de la tension de l'arc électrique immergé

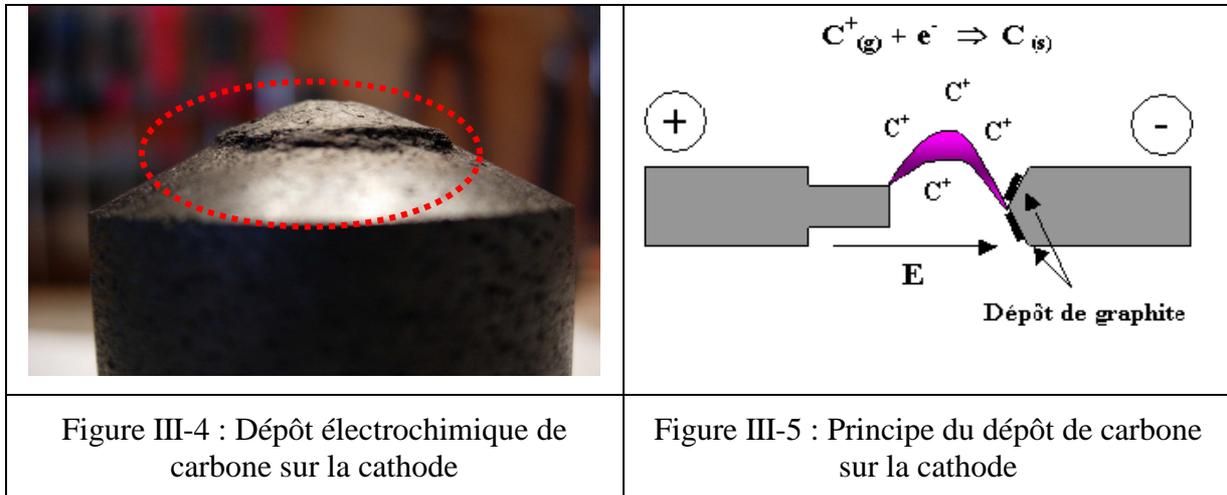
Lors de l'établissement de l'arc électrique dans l'eau, celui-ci éclate, s'allonge et se coupe avec une fréquence de l'ordre $\sim 0,1$ kHz (cf. Figure III-1). La tension de l'arc électrique est mesurée aux bornes du galvanomètre et enregistrée à l'aide d'une table traçante. Cette mesure montre que la tension de l'arc électrique subit de fortes variations instantanées (~ 10 V) (cf. Figure III-2).



La tension de l'arc électrique moyennée sur 10 s présentée dans la Figure III-3 montre qu'au cours du temps, l'espace inter-électrode augmente en raison de la consommation des électrodes (\sim quelques dizaines de grammes par heure ; la consommation de l'anode et de la cathode sont respectivement de 15 g/h et de 6 g/h à $I = 110$ A). Le rapprochement périodique de la cathode permet de maintenir la tension de l'arc électrique entre 25 et 75 V (cf. Figure III-3).



Un dépôt de carbone dense et adhérent se forme par l'action du champ électrique sur les atomes ionisés de carbone et du courant électrique (cf. Figure III-5). Il s'oppose à l'érosion de la cathode.



III - 1 - 2 - Par spectroscopie d'émission optique

III - 1 - 2 - 1 - Les objectifs

Les essais ont porté sur l'identification des espèces présentes - H, O, C - dans l'arc électrique et la mesure de leurs concentrations afin de fournir une estimation de la température au sein et aux abords de l'arc électrique.

III - 1 - 2 - 2 - Calcul de la température à partir des raies d'émission de la série de Balmer de l'hydrogène

III - 1 - 2 - 2 - 1 - La méthode de la droite de Boltzmann

Les observations sur les raies d'émission de l'hydrogène ont conduit à l'enregistrement des raies d'émission H_α , $\lambda = 656,3$ nm, H_β , $\lambda = 486,1$ nm et H_γ , $\lambda = 434,0$ nm. La méthode utilisée est celle dérivée de /KARABOURNIOTIS D., 1991/ décrite par l'équation suivante :

$$kT_m \approx (E_1 - E_2) \left[\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) - \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) - \Omega \ln\left(\frac{E_1}{E_2}\right) \right]^{-1} \quad \text{où } C_k = \frac{A_{ul} g_u}{\lambda_{ul}} \quad \text{Équation III-1}$$

- A_{ul} : Probabilité de la transition du niveau haut vers le niveau bas (i vers j)
- E_u : Energie du niveau haut
- g_u : Poids statistique du niveau haut

- I_k : Intensité de la raie atomique k
- k : constante de Boltzmann
- λ_{ul} : Longueur d'onde d'émission de la raie atomique k
- T_m : Température moyenne du milieu

Si $\Omega = 0$, ce qui correspond à un plasma homogène et permanent de température T_m , on a :

$$kT_m \approx (E_1 - E_2) \left[\ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right) - \ln \left(\frac{I_1}{I_2} \right) \right]^{-1} \quad \text{Équation III-2}$$

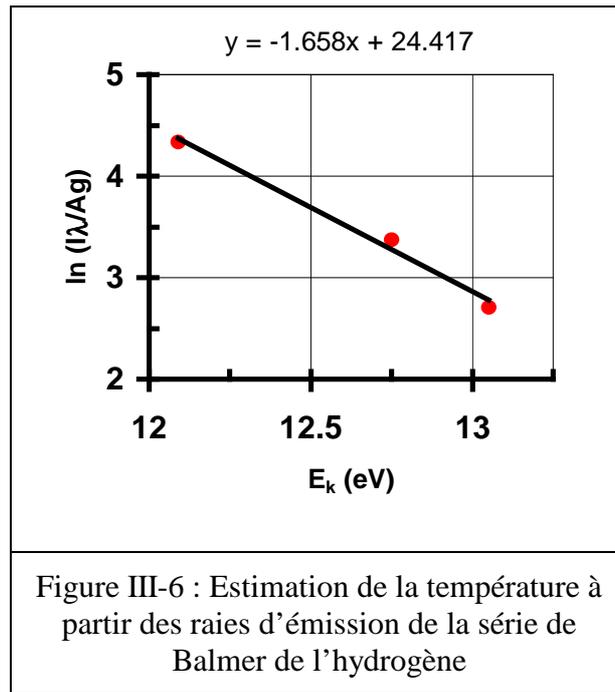
Les énergies tabulées en eV sont à convertir en J (1 eV : $1,6 \cdot 10^{-19}$ J).

III - 1 - 2 - 2 - 2 - Les résultats

Les profils des raies enregistrées de l'hydrogène sont présentés en VIII - 7 - . Les résultats et paramètres sont regroupés dans le Tableau III-1. Les mesures sont effectuées avec un arc électrique produit entre deux électrodes de carbone (intensité de courant = 120 A, tension ~ 40 V, espace inter-électrodes ~ 3 mm). L'arc électrique a un comportement stochastique, c'est pourquoi il a été choisi de réaliser des séries de mesures et de sélectionner pour chaque longueur d'onde d'émission de H atomique, l'intensité la plus élevée.

Raies	Paramètres des raies d'émission				Paramètres de mesure		Données mesurées	
	λ (nm)	E_k (eV)	g_k	A_{ki} , 10^6 s^{-1}	Intégration (ms)	Réponse détecteur	Intensité (u.a.)	$\ln(I\lambda/Ag)$ (u.a.)
H_α	656,2	12,09	18	44,1	13	0,92	9,26	4,34
H_β	486,1	12,75	32	8,42	200	0,80	1,63	3,38
H_γ	434,0	13,05	50	2,53	200	0,68	0,44	2,71

Tableau III-1 : Mesures et paramètres des raies d'émission de l'hydrogène



Le coefficient directeur a de la droite de la Figure III-6 est environ égal à l'inverse du second membre de l'Équation III-2.

$$kT_m = (E_1 - E_2) \times \left[\ln \left(\frac{I_2 \lambda_2}{A_2 g_2} \right) - \ln \left(\frac{I_1 \lambda_1}{A_1 g_1} \right) \right]^{-1} = \left| \frac{1}{a} \right| \quad \text{Équation III-3}$$

T_m est alors environ égale à 7 100 K.

La largeur à mi-hauteur permet de déterminer la concentration électronique du plasma à partir de l'élargissement Stark :

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2,5 \cdot 10^9 \alpha_{1/2} N_e^{2/3} \quad \text{Équation III-4}$$

où $\alpha_{1/2}$ est le paramètre défini par /GRIEM H. R., 1974/. La largeur à mi-hauteur sur la raie d'émission H_β est de 2,97 nm ce qui correspond à une concentration électronique égale à $5,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. La raie H_β a été choisie car elle ne présente pas d'auto-absorption comme la raie H_α . La raie H_γ est quant à elle trop large pour être exploitée.

III - 1 - 2 - 3 - La méthode de mesure de la température utilisant l'intensité relative des raies d'émission de l'atome C^{I*} et de l'ion C^{II*}

Pour nos mesures de spectroscopie d'émission, une des hypothèses fondamentales est celle de l'équilibre thermodynamique local (ETL) qui traduit le fait que la concentration des espèces sur différents états excités est reliée à la température par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{n_k}{g_k} = \frac{N_a}{Q_a} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad \text{Équation III-5}$$

où N_a : densité de population des atomes

n_k : population des espèces excitées sur le niveau k (cm^{-3})

g_k : poids statistique du niveau k

Q_a : fonction de partition de l'atome

Pour une même espèce, la relation liant la population de l'atome excité et la population de l'ion excité est donnée par l'équation de Saha /BARONNET J-M. et al., 1999/ :

$$\frac{N_e N_{ion}}{N_{atome}} = C \frac{Q_{ion}}{Q_{atome}} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{kT}\right) \quad \text{Équation III-6}$$

$$\text{où } \Delta E_i = 2,9 \times 10^{-8} \left(\frac{N_e}{T}\right)^{1/2} \quad \text{Équation III-7}$$

est l'abaissement de l'énergie d'ionisation en raison des interactions des particules chargées,

$$C = 2 \left(\frac{2\pi m k}{h^2}\right)^{3/2} = 4,83 \cdot 10^{15} [\text{cm}^{-3} \text{K}^{-3/2}] \quad \text{Équation III-8}$$

N_{ion} et Q_{ion} sont respectivement la population des ions (cm^{-3}) et la fonction de partition de ces ions. N_e est la densité électronique volumique (cm^{-3}).

La combinaison de l'Équation III-5 et de l'Équation III-6 que l'on nommera équation de Saha-Boltzmann (cf. Équation III-9) permet de lier la concentration de population des particules pour les ionisations consécutives, c'est à dire les atomes et les ions simplement chargés considérés dans notre étude :

$$\left(\frac{n_k}{g_k}\right)_{ion} \left(\frac{g_k}{n_k}\right)_{atome} = C \frac{T_{SB}^{3/2}}{N_e} \exp\left(-\frac{E_i - (E_k^{atome} - E_k^{ion}) - \Delta E_i}{kT_{SB}}\right) \quad \text{Équation III-9}$$

T_{SB} correspond à la température de Saha-Boltzmann. Pour un plasma à l'équilibre thermodynamique local, on considère la température homogène. La température de Saha-Boltzmann est la température du plasma. Ainsi, nous avons la possibilité d'estimer la température du plasma en observant les raies d'émission d'un atome et de son ion associé. L'étude a été réalisée à partir de l'élément carbone.

Les valeurs $\frac{n_k}{g_k}$ sont obtenues à partir des coefficients d'émission tabulés (cf. VIII - 6 - , VIII - 6 -). Le coefficient d'émission volumique d'une espèce (transition de k à i) dans le plasma, qui est la grandeur mesurée, est donné par l'Équation III-10.

$$\varepsilon_{ki} = \frac{1}{4\pi} A_{ki} n_k \frac{hc}{\lambda_{ki}} \quad \text{Équation III-10}$$

A partir de l'Équation III-11, on obtient le rapport n_k/g_k :

$$\frac{n_k}{g_k} = \frac{4\pi \varepsilon_{ki} \lambda_{ki}}{hc A_{ki} g_{ki}} \quad \text{Équation III-11}$$

L'Équation III-9 et l'Équation III-11 permettent d'obtenir la relation liant les intensités relatives à une estimation de la température du plasma :

$$\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki} g_{ki}} \right)_{ion} \left(\frac{A_{ki} g_{ki}}{I_{ki} \lambda_{ki}} \right)_{atome} = C \frac{T^{3/2}}{N_e} \exp \left(- \frac{E_i - (E_k^{atome} - E_k^{ion}) - \Delta E_i}{kT} \right) \quad \text{Équation III-12}$$

III - 1 - 2 - 4 - Les résultats

Les mesures sont effectuées avec le dispositif décrit en II - 2 - 2 - . L'intensité de courant est réglée à 120 A, la tension est comprise entre 20-80 V. La distance inter-électrodes est d'environ 2 mm. Les raies d'émission considérées sont C^I, $\lambda = 909,4$ nm et C^{II}, $\lambda = 723,6$ nm. La valeur de la concentration électronique obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission H β (cf. III - 1 - 2 - 2 -) est égale à $N_e = 5,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. L'énergie de première ionisation de l'atome carbone est $E_i = 11,26$ eV. La résolution de l'Équation III-13 permet d'obtenir une courbe théorique du rapport des intensités relatives atome/ion en fonction de la température (cf. Figure III-7).

$$F = 0,0878 \cdot T^{3/2} \exp \left(- \frac{20,46 - 6,801 T^{-1/2}}{0,862 \cdot 10^{-4} \cdot T} \right) \text{ avec T en Kelvin} \quad \text{Équation III-13}$$

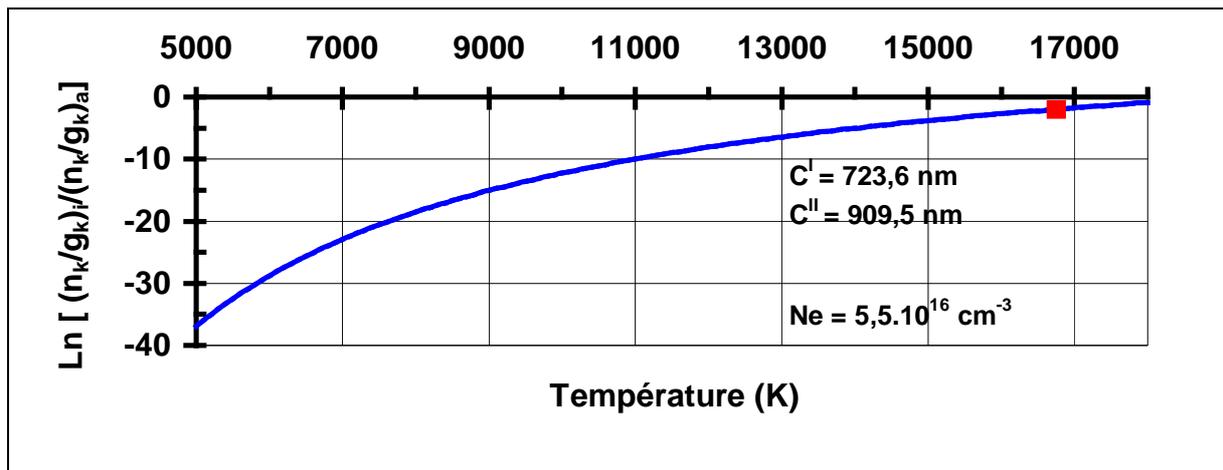
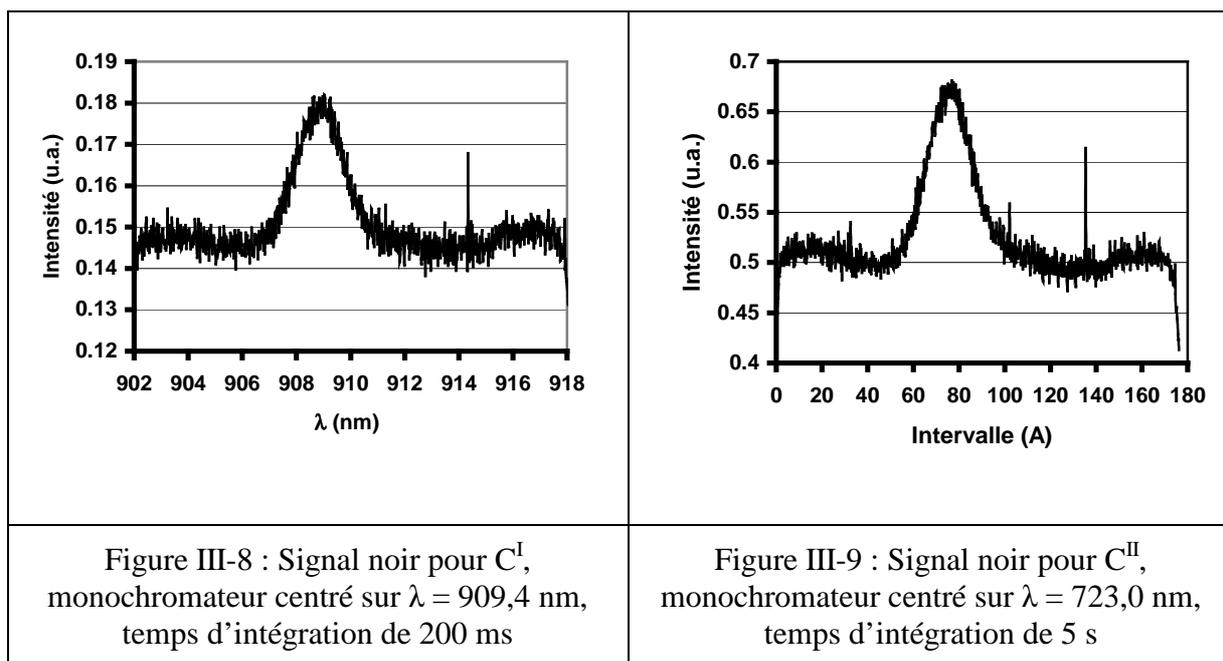


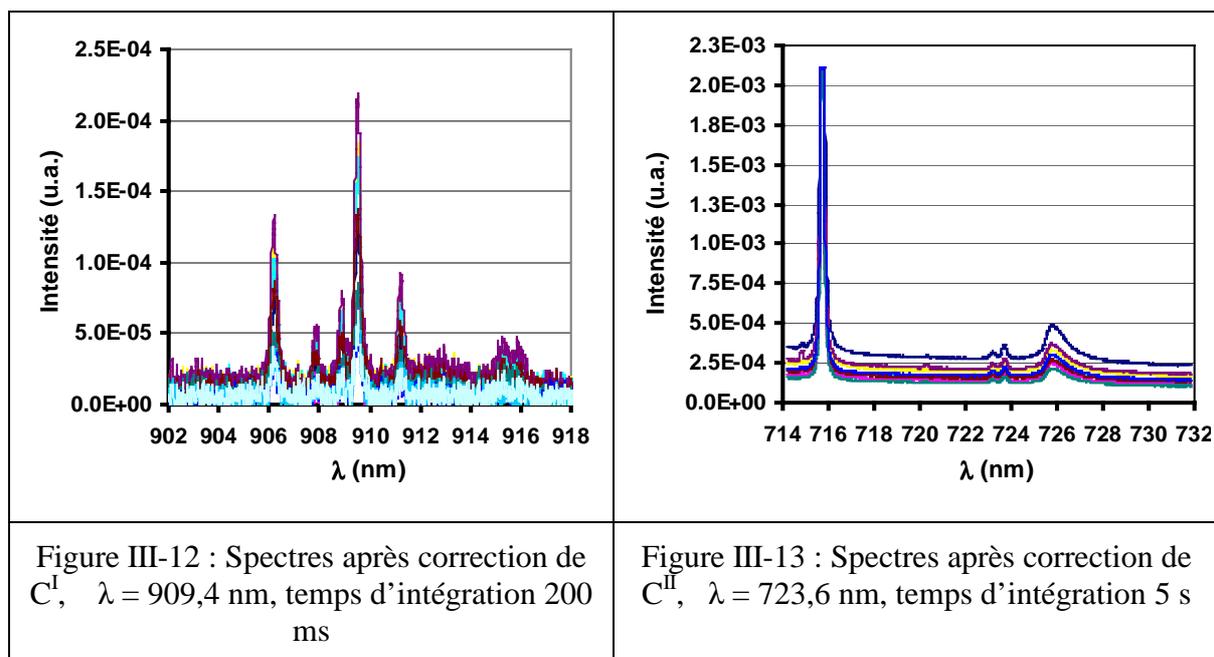
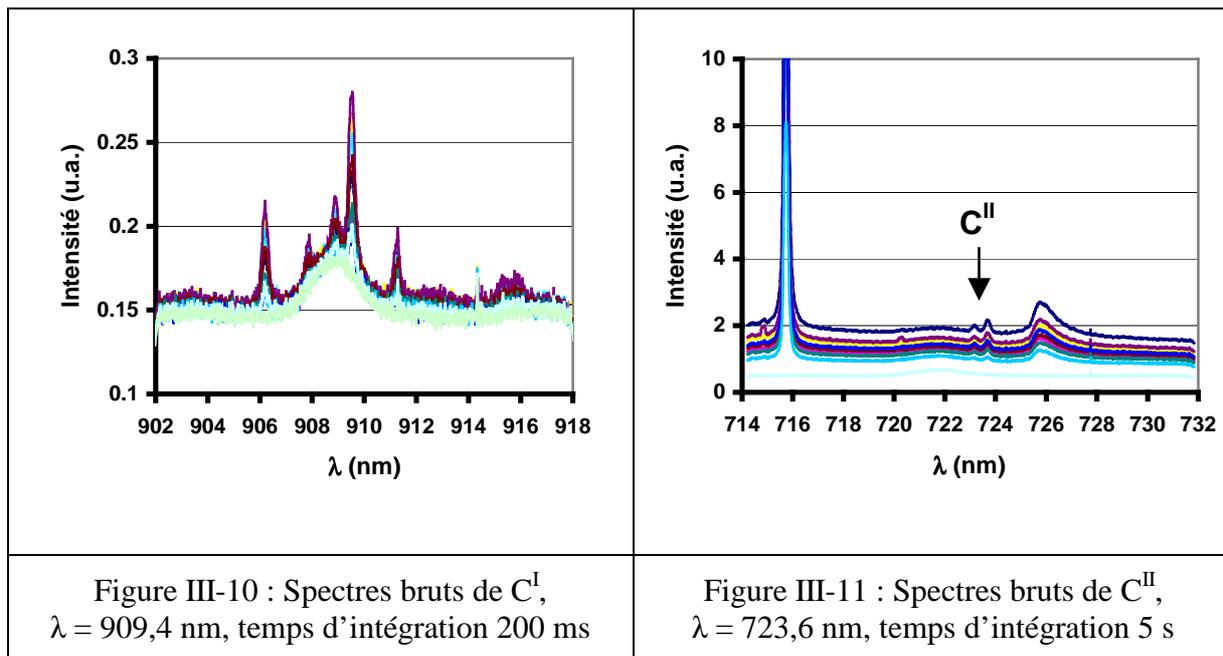
Figure III-7 : Rapport des intensités des raies de C^I et C^{II} en fonction de la température

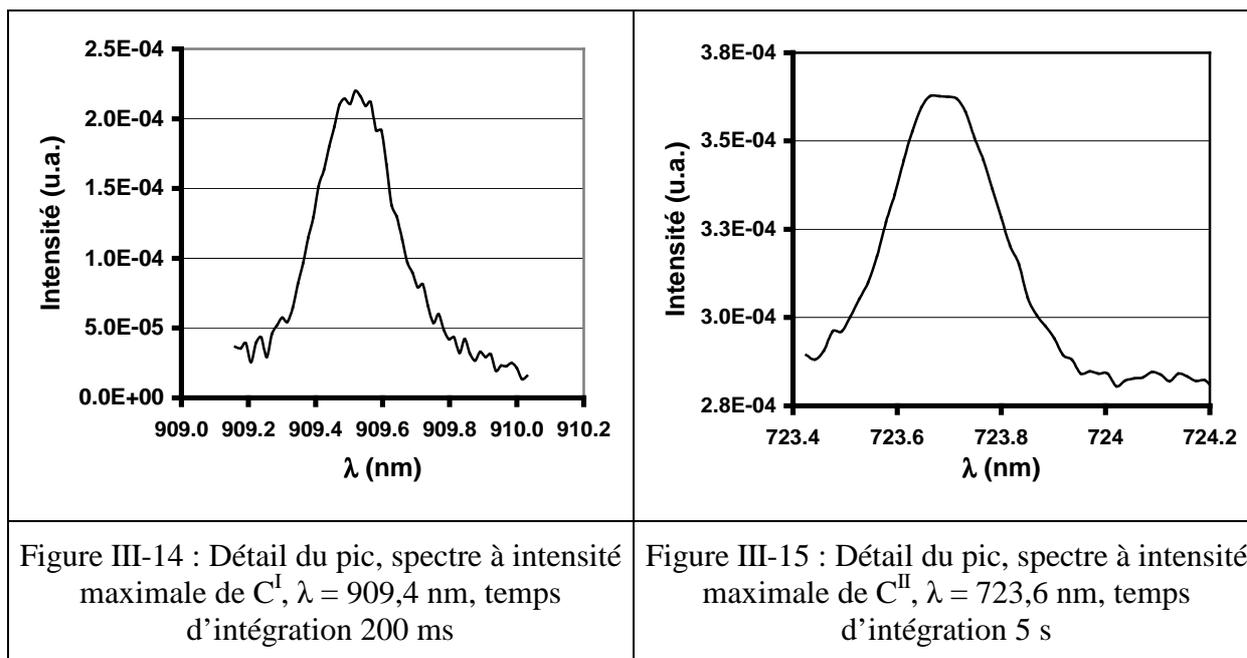
Les mesures effectuées sur les raies d'émission du carbone atomique et de l'ion carbone C^+ conduisent à une estimation de la température de 16 750 K.

La méthode complète de traitement des spectres se décompose en plusieurs étapes :

- détermination du courant d'obscurité du dispositif optique intégré sur un temps connu (cf. Figure III-8),
- enregistrement des spectres sur ce même temps connu (cf. Figure III-10),
- soustraction du courant d'obscurité aux spectres enregistrés,
- multiplication par le facteur d'efficacité de la réponse spectrale de la chaîne de mesure respectivement 0,5 et 0,9 pour C^I , $\lambda = 723,6$ nm et C^{II} , $\lambda = 909,5$ nm (cf. Figure III-12 et cf. Figure III-12) et par le rapport des temps d'intégration entre les enregistrements des profils des raies du carbone atomique et de l'ion carbone.

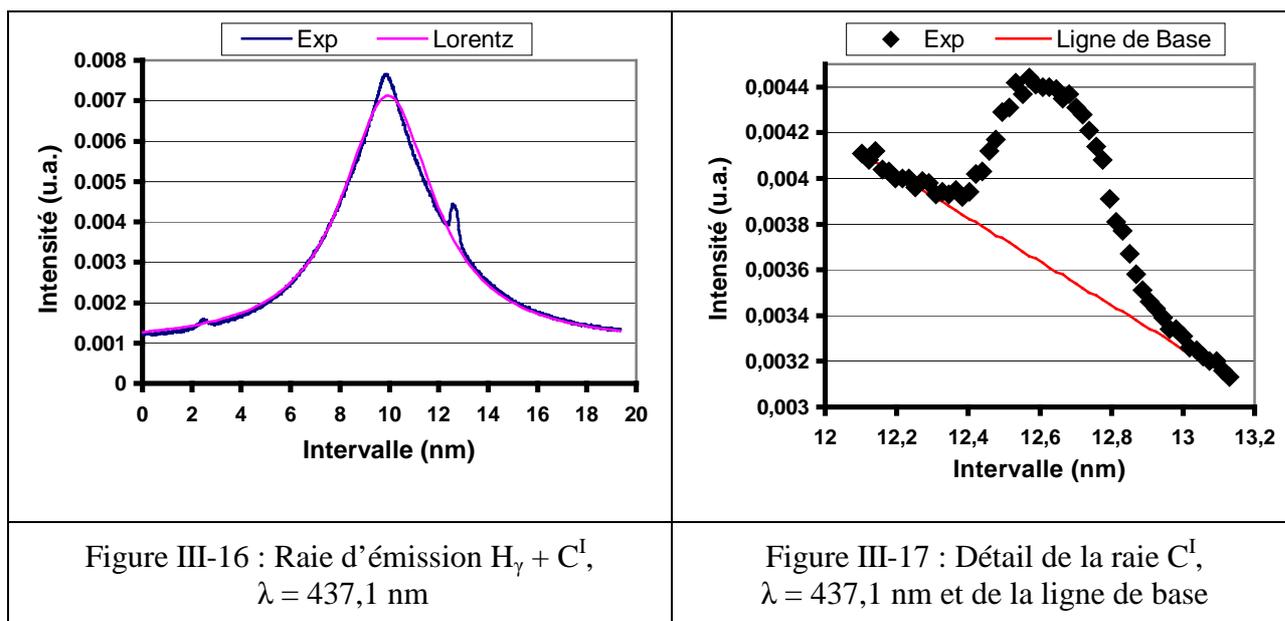


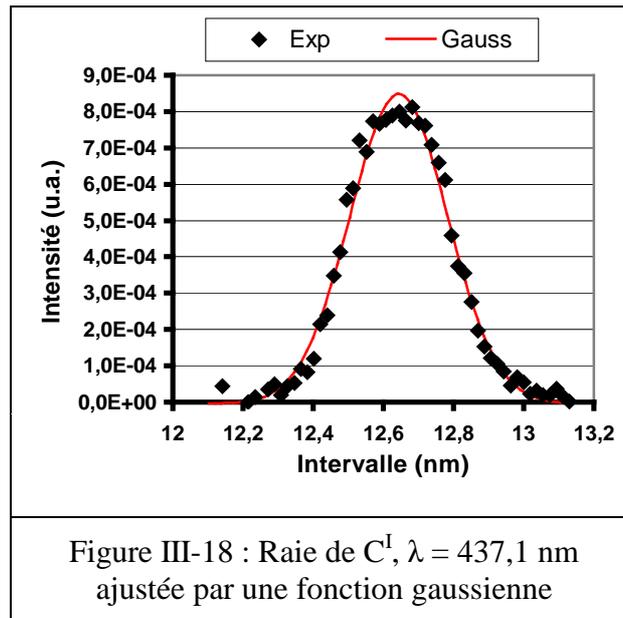




III - 1 - 2 - 5 - Calcul de la proportion relative de carbone et d'hydrogène dans le plasma

L'enregistrement de la raie d'émission de H γ inclut également une raie d'émission de C^I, $\lambda = 437,1$ nm (cf. Figure III-16), la déconvolution de cette raie permet de comparer l'intensité de la raie H γ et de la raie C^I, $\lambda = 437,1$ nm et d'obtenir le rapport des espèces dans le plasma.





Après traitement du signal, les calculs sont effectués à partir des coefficients d'émission et des intégrales de H_γ et C^I (cf. Tableau III-2).

Raie	Paramètres des raies d'émission					Paramètres de mesure		Données mesurées	
	λ (nm)	E _k (eV)	g _k	g _f	A _{ki} (10 ⁶ s ⁻¹)	Intégration (ms)	Efficacité de l'OMA	Intensité (u.a.)	(λg _f /Ag _k) (u.a.)
C ^I	434,737	10,52	3	9	1,27	200	0,68	0,00298	10269,38
H _γ	434,047	13,05	50	2	2,53	200	0,68	0,43845	68

Tableau III-2 : Mesures et paramètres des raies d'émission de H_γ et de C^I, λ = 434,7 nm

Les rapports des populations des atomes s'expriment à partir de l'équation de distribution de population de Boltzmann :

$$\frac{N_a^1}{N_a^2} = \frac{I_{ki}^1}{I_{ki}^2} \left(\frac{E_k^1}{E_k^2} \right)^\Omega \left(\frac{\lambda_{ki} g_f}{A_{ki} g_k} \right)_1 \left(\frac{\lambda_{ki} g_f}{A_{ki} g_k} \right)_2^{-1} \exp\left(\frac{E_k^1 - E_k^2}{kT} \right) \quad \text{Équation III-14}$$

si $\Omega = 0$

$$\frac{N_a^C}{N_a^H} = \frac{I_{ki}^C}{I_{ki}^H} \left(\frac{\lambda_{ki} g_f}{A_{ki} g_k} \right)_C \left(\frac{\lambda_{ki} g_f}{A_{ki} g_k} \right)_H^{-1} \exp\left(\frac{E_k^C - E_k^H}{kT} \right) \quad \text{Équation III-15}$$

avec une température estimée du plasma de 7 100 K (cf. III - 1 - 2 - 2 - 2 -), le rapport des

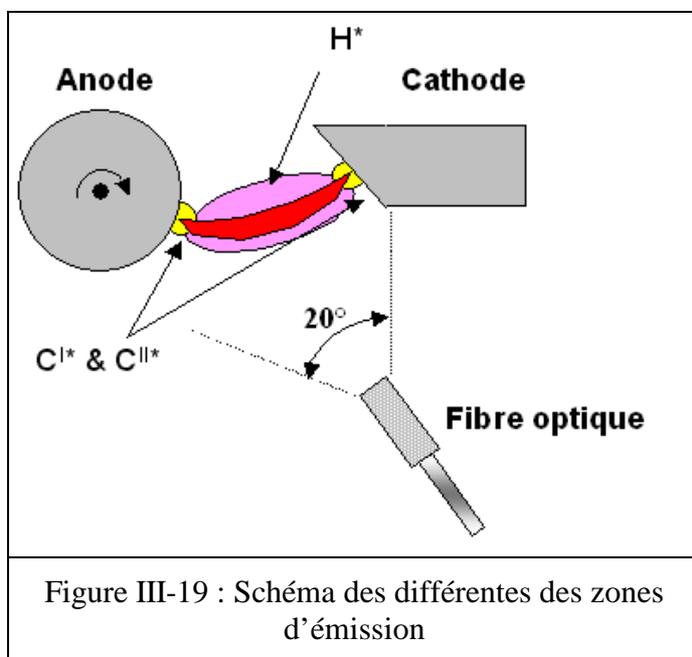
intensités est égal à $\frac{I_C}{I_H} = 0,007$

$$\left(\frac{\lambda_{ki}g_f}{A_{ki}g_k}\right)_C \left(\frac{\lambda_{ki}g_f}{A_{ki}g_k}\right)_H^{-1} \approx 150$$

$$\exp\left(\frac{E_k^C - E_k^H}{kT}\right) = 0,016$$

Le rapport des espèces atomiques est égal à $\frac{N_a^C}{N_a^H} = 0,016$. La proportion de carbone atomique dans la colonne de l'arc électrique est 50 fois moindre que celle de l'hydrogène.

III - 1 - 2 - 6 - Interprétation des expérimentations de spectroscopie d'émission



L'ouverture de 20° de la fibre optique ne permet pas de séparer les zones d'émission. Le traitement des différents enregistrements des spectres d'émission du carbone et de l'hydrogène a conduit à obtenir deux estimations très différentes de la température, respectivement 16 750 K et 7 100 K. Nous formulons l'hypothèse qu'il existe des zones plus chaudes au niveau des spots anodiques et cathodiques (zone jaune sur Figure III-19) où sont produits C^I et C^{II} . Tandis que le corps de l'arc électrique produit est plus riche en atomes d'hydrogène excité (zone rose sur Figure III-19).

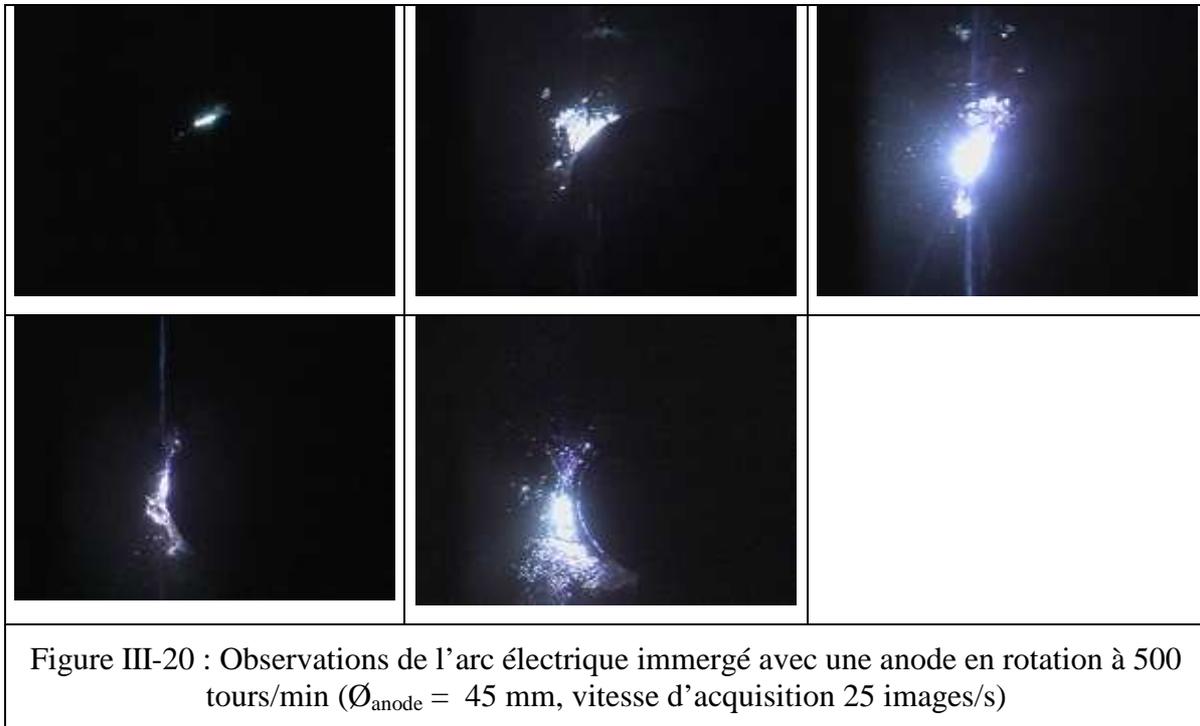
III-19) où sont produits C^I et C^{II} . Tandis que le corps de l'arc électrique produit est plus riche en atomes d'hydrogène excité (zone rose sur Figure III-19).

III - 1 - 3 - Observations de l'arc électrique

III - 1 - 3 - 1 - Avec une caméra classique (25 images/s)

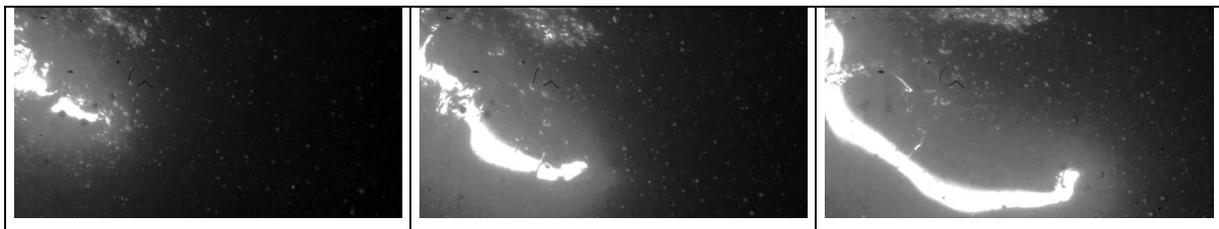
L'arc électrique immergé possède un comportement stochastique. L'anode d'un diamètre de 45 mm figurée par le cercle vert sur la Figure III-20 tourne à une vitesse de 500 tours/min dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Les photographies de la Figure III-20 présentent un arc produit entre deux électrodes de graphite, elles permettent de reconstituer

l'évolution de l'arc électrique immergé. L'observation visuelle laisse à penser que l'arc éclate, s'allonge et se coupe dans un laps de temps inférieur à 300 ms.



III - 1 - 3 - 2 - Avec une caméra rapide (1000 à 4000 images/s)

L'observation de l'arc électrique immergé produit entre deux électrodes de graphite a été réalisée à l'aide du dispositif présenté en /II - 7 - 6 - /. Le diamètre de l'anode tournante est ici de 55 mm et sa vitesse de rotation est de 500 tours/min. L'intensité de courant est de 200 A. Lors de cette prise de vues, la tension varie de 50 à 150 V. L'acquisition est effectuée à 3750 images/s avec un temps d'exposition de 1/30 000 s. Les photographies présentées en Figure III-21 détaillent l'allongement de l'arc jusqu'à un demi-périmètre de l'anode, soit 75 mm. Chaque image est espacée dans le temps de 6,7 ms. La durée de vie de cet arc est d'environ 40 ms.



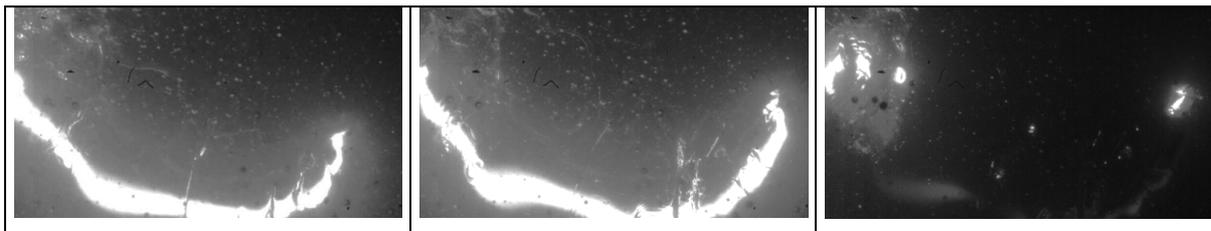


Figure III-21 : Cycle de vie d'un arc électrique immergé produit entre deux électrodes de graphite

La vitesse linéaire de l'anode est 1,7 m/s. Pendant le temps d'acquisition de 40 ms, la vitesse d'allongement de l'arc est de 2,3 m/s. Par conséquent, après amorçage de l'arc, la position du pied d'arc est fixe et c'est le mouvement de l'anode qui provoque son allongement.

III - 1 - 4 - Surpression

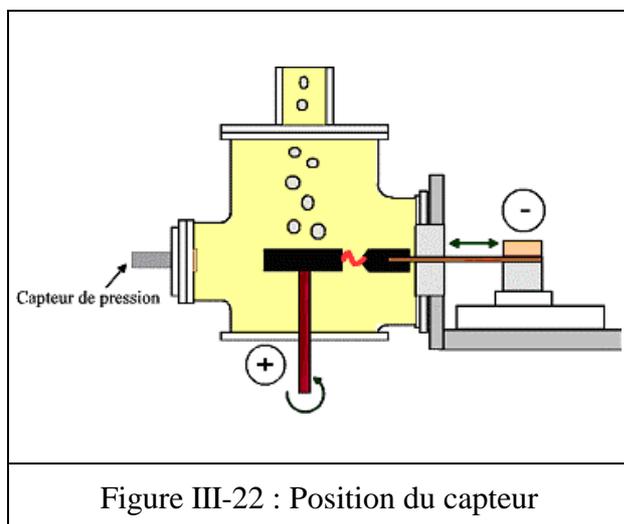


Figure III-22 : Position du capteur

Des études sur les arcs pulsés et les champs électriques pulsés ont démontré leur capacité à détruire les barrières membranaires des bactéries et des levures /SCHRIVE L., 2005/. Ce fait résulte à la fois de la polarisation des dites bactéries ainsi que des ondes de choc produites par les arcs et les champs. Lors des essais avec l'arc électrique immergé, il a été constaté que des ondes acoustiques et mécaniques

sont produites et qu'elles se propagent à l'ensemble du bâtiment. Des mesures succinctes de pression effectuées à l'aide d'un capteur de pression positionnée à 15 cm de l'arc électrique (fréquence de mesure égale à 5 kHz) ont montré que des surpressions de l'ordre de 5 bars se produisaient (cf. Figure III-22). La différence entre cette pression mesurée et celle relevée dans la littérature nous suggère que notre méthode de mesure n'est pas adaptée /SCHRIVE L., 2005/ et /GREENE H.W., 1996/.

III - 2 - Caractérisation du jet de plasma immergé

III - 2 - 1 - Observations d'un jet de plasma immergé

III - 2 - 1 - 1 - Avec une caméra classique (25 images/s)

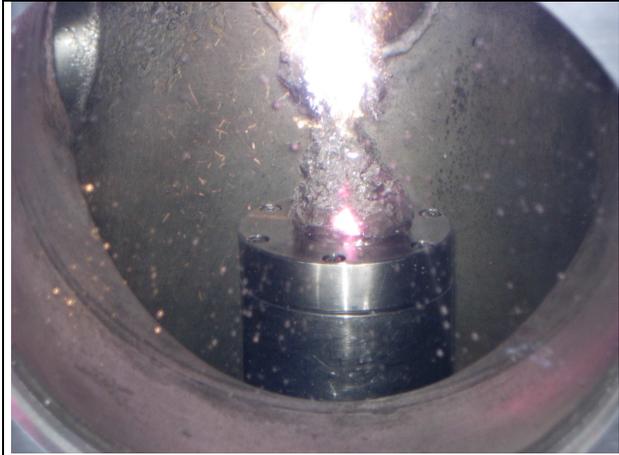


Figure III-23 : Jet de plasma d'argon immergé

La Figure III-23 présente un jet de plasma d'argon immergé dans de l'eau ($I = 200$ A, débit d'argon de 20 NL/min). Ce jet de plasma conduit à la formation d'une bulle de forme conique dont la base a un diamètre de 30 mm et dont la hauteur est ~ 30 mm. Cette bulle qui se détache périodiquement au delà d'une taille critique atteint un volume maximal de 7 ± 1 cm³.

III - 2 - 1 - 2 - Avec une caméra rapide (1800 images/s)

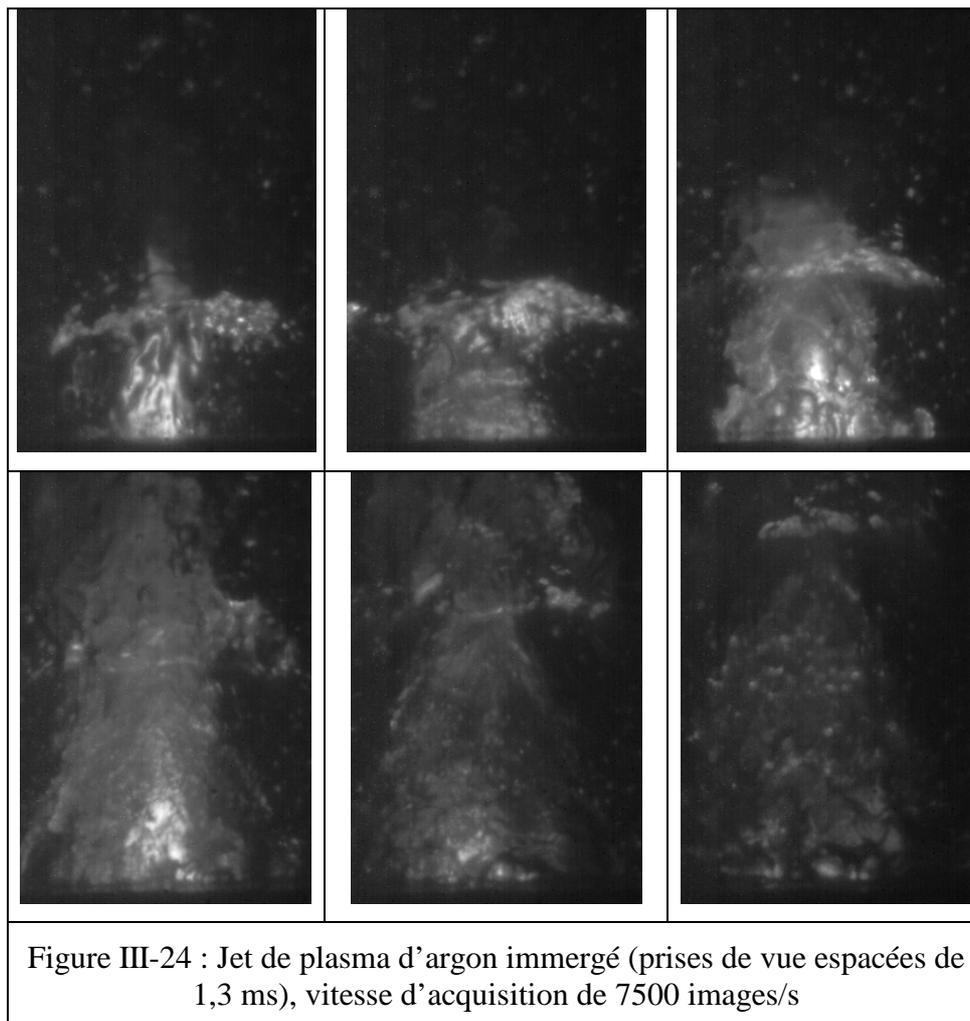
L'utilisation de la caméra rapide a permis d'acquérir des images montrant la naissance, la croissance, le détachement puis « l'explosion » de la bulle conique décrite en III - 2 - 1 - 2 - . La fréquence de ce cycle est déterminée par l'observation image par image de l'évolution de la bulle ; elle est d'environ 35 Hz (mesures sur 30 pulsations consécutives). Il est alors évident que le déplacement du pied d'arc dans la tuyère n'est pas la cause de la pulsation de la bulle. On peut obtenir à partir de la relation empirique définie par /GRACE J.R. et al., 1978/ le diamètre de rupture des bulles de gaz dans un liquide (cf. Équation III-17)

$$E\ddot{o} = 730 \left(1 + P^{-1/4}\right)^{0,42} \quad \text{Équation III-16}$$

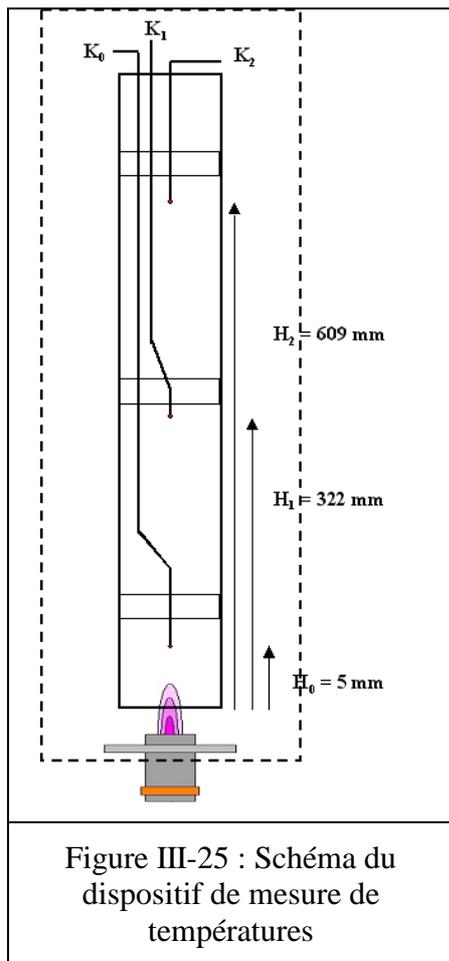
avec $E\ddot{o} = \frac{gd_p^2 |\rho_C - \rho_D|}{\sigma}$ (poussée d'Archimède / tension de surface)

et $P = \frac{\rho_C^2 \sigma^3}{g\mu_c^4 |\rho_C - \rho_D|}$ (capillarité / poussée d'Archimède)

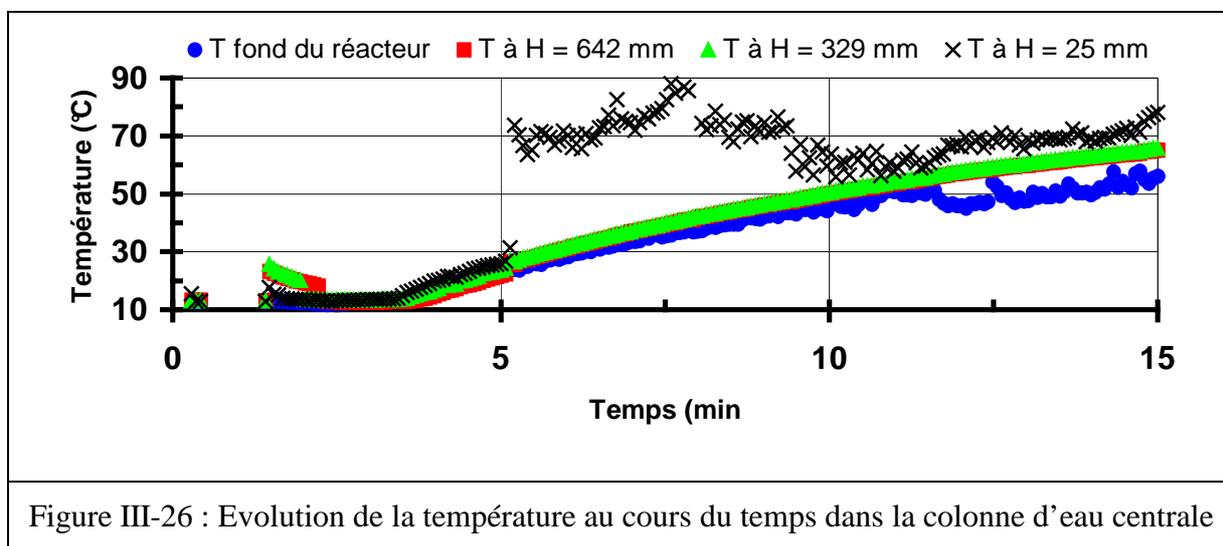
Ainsi, le diamètre d'une bulle d'argon ne peut être supérieur à 7 cm dans un fluide calme. Le diamètre équivalent de la bulle d'argon présentée en Figure III-23 est de 4 cm.



Le débit de gaz plasmagène est de 20 NL/min d'argon soit $300 \text{ cm}^3/\text{s}$. La mesure de la fréquence de pulsation s'établissant à $35 \pm 10 \text{ Hz}$, la croissance de la bulle dure $28 \pm 6 \text{ ms}$, soit un volume du gaz de $9 \pm 2 \text{ cm}^3$. Malgré la puissance disponible dans le jet de plasma qui est de 2 kW dans le cas de la Figure III-23, la bulle de gaz demeure à une température inférieure à 430 K (si on applique la loi des gaz parfaits et si on néglige la surpression de la colonne d'eau immergeant le jet de plasma) alors que la température enthalpique du plasma est égale à 6800 K. Notre hypothèse est que la totalité de l'énergie est transférée à l'eau par évaporation de celle-ci. Comme la température de l'eau surnageant le jet de plasma demeure dans le cas d'un plasma d'argon inférieur à $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la vapeur d'eau produite se recondense instantanément. Une température maximale est atteinte lorsque les pertes thermiques par convection sur la paroi du tube externe et par refroidissement via la double enveloppe du réacteur sont égales à la puissance du jet de plasma.



Trois thermocouples K_0 , K_1 , K_2 ont été disposés à trois hauteurs différentes respectivement, $H = 25$ mm, 329 mm et 642 mm dans le tube interne de PPMA (utilisé pour assurer la recirculation) placé à une hauteur de 2 cm par rapport au nez de la torche. La puissance efficace disponible dans le jet de plasma est $8,8 \pm 0,5$ kW.



Les mesures de température sont reproduites sur la Figure III-26, on constate que la température au dessus de la bulle présentée en Figure III-24 n'excède pas 90 °C. Excepté au voisinage du jet de plasma, la température de l'eau est homogène dans la colonne d'eau centrale (cf. Figure III-26). Les mesures de températures au sein de la colonne centrale confirment l'hypothèse du transfert d'énergie total au voisinage du jet de plasma

III - 2 - 2 - Propriétés d'un plasma d'argon et d'hydrogène

III - 2 - 2 - 1 - Composition en fonction de la température

Le gaz plasmagène utilisé pour la gazéification par plasma thermique immergé étant un mélange à 20 % d'argon et à 80 % d'hydrogène en volume, nous avons effectué le calcul de la composition du plasma d'argon et d'hydrogène à l'aide du code de calcul ALEX[®] /SANON A., 1991/. On suppose l'équilibre thermodynamique local complet dans le plasma et composé de gaz parfaits. La pression P satisfait l'équation suivante :

$$P = \sum_i n_i k T$$

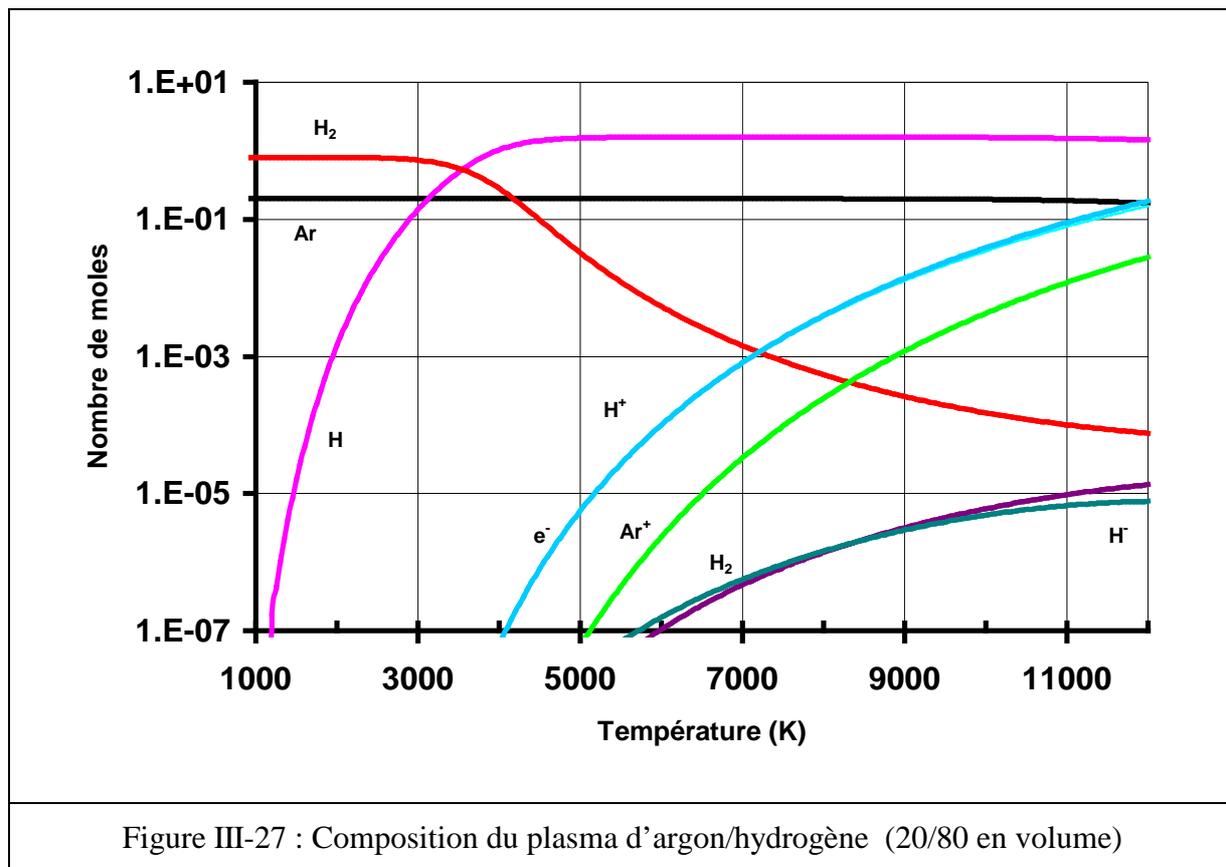
Équation III-17

n_i : Nombre de particules de l'espèce i par unité de volume

k : Constante de Boltzmann

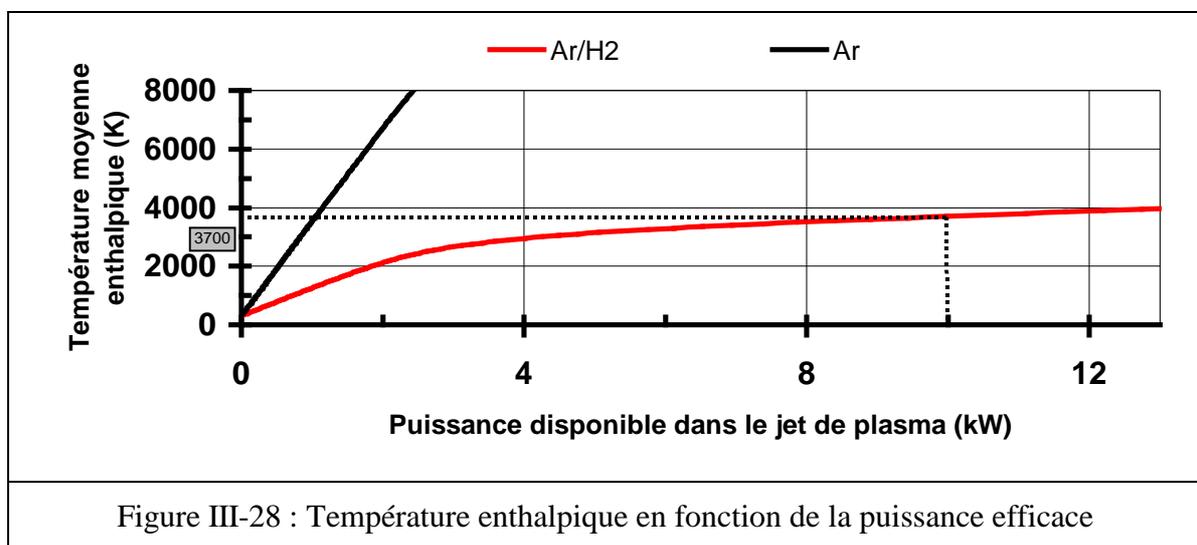
T : Température locale du plasma

La méthode utilisée est la minimisation de l'enthalpie libre du système avec comme conditions la conservation de la matière et de la neutralité électrique.



III - 2 - 2 - 2 - Température enthalpique moyenne

La température enthalpique moyenne est le rapport entre le produit (enthalpie massique du gaz plasmagène × débit massique de gaz plasmagène) et la puissance disponible dans le jet de plasma. Cette température ne permet pas de rendre compte des gradients de température au sein du jet de plasma. Lors des essais avec un débit de 50 NL/min avec 20 % d'argon et 80 % d'hydrogène en volume, la puissance disponible dans le jet de plasma est comprise entre 5 et 15 kW. La température moyenne enthalpique du jet de plasma est alors comprise entre 3200 et 4200 K (cf. Figure III-28). Pour un plasma d'argon pur à 20 NL/min, la température enthalpique est bien plus élevée même pour une puissance faible (2 kW de puissance dans le jet de plasma fournit une température de 6500 K).



III - 2 - 2 - 3 - Conductivité thermique

On constate dans la Figure III-29 que la conductivité thermique du plasma 20 % d'argon et 80 % d'hydrogène en volume est plus élevée de deux ordres de grandeur aux environs de 3700 K que celle d'un plasma d'argon pur. C'est pourquoi, un plasma d'argon/hydrogène a été choisi. En effet, la conductivité thermique du plasma est apparue comme importante pour le procédé de gazéification : un plasma d'argon est, à puissance égale, beaucoup plus chaud (20 NL/min, $P_{\text{efficace}} = 2 \text{ kW}$, $T \sim 6500 \text{ K}$) que le plasma argon/hydrogène mais il transfère peu son énergie en raison de sa faible conductivité thermique.

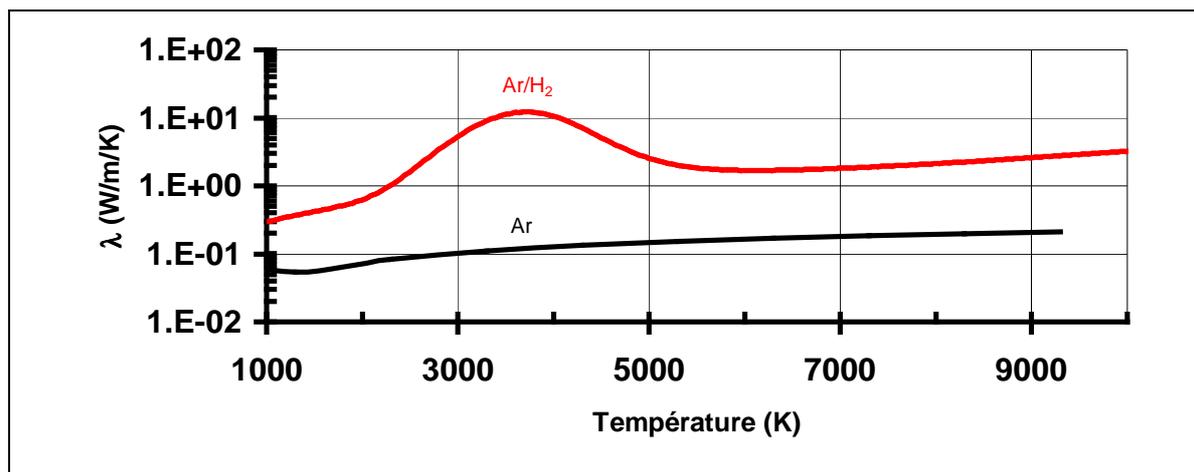


Figure III-29 : Conductivité thermique du plasma Ar/H₂ et Ar en fonction de la température

III - 3 - Conclusion

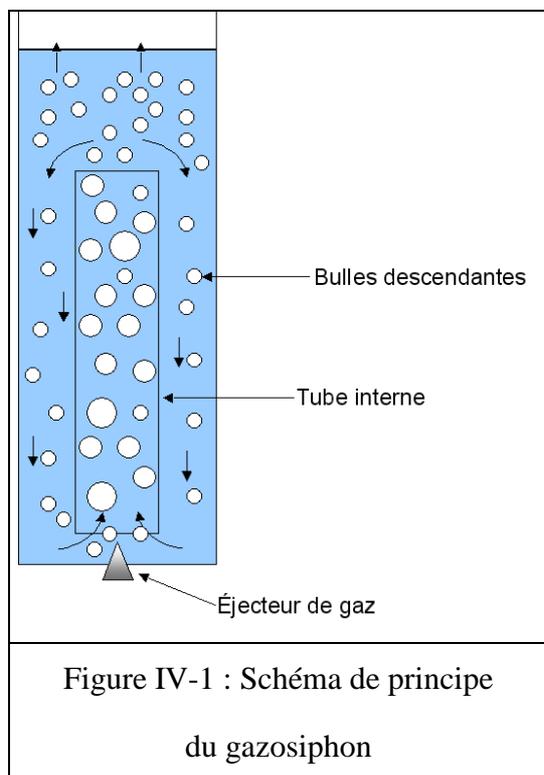
L'arc électrique immergé est un phénomène stochastique : la fréquence et l'amplitude des variations de tension au cours du temps ne peuvent être prédites. L'allongement de l'arc quand il a lieu, s'effectue dans un canal gazeux. Les prises de vue rapides l'ont confirmé. Le transfert de matière entre la solution aqueuse et le plasma apparaît alors comme « délicat ».

Les mesures par spectroscopie d'émission optique sur l'arc électrique immergé conduisent à l'élaboration d'un modèle à deux zones : l'approche en considérant C^I et C^{II} fournit une température égale à 16 700 K, alors que l'approche avec les raies d'émission de l'hydrogène conduit à une température de 7100 K. Le modèle que nous proposons permet de concilier ces deux mesures de températures et est cohérent avec le mode de production de l'arc électrique. Habituellement, les plasmas thermiques sont utilisés en phase gazeuse (procédés de projection, chauffage de bain de verre ou métallique) /FAUCHAIS P. et al., 1997/. Très peu d'expérimentations et encore moins de caractérisations d'un jet de plasma en phase aqueuse ont été effectuées. Notre but était d'observer et de comprendre ce qu'il se passait lorsqu'un jet de plasma est en contact avec une phase aqueuse. L'observation avec une caméra rapide et les mesures de température a finalement conduit à considérer notre réacteur et la torche à plasma d'arc non transféré comme un éjecteur de gaz dans une colonne à bulles. Le gaz plasmagène est refroidi à grande vitesse ($> 10^8$ K/s). Les réactions nécessitant des hautes températures (telle la gazéification) ne peuvent avoir lieu que dans la bulle « initiale » qui sert d'interface entre la phase aqueuse et le jet de plasma. Cependant, comme nous le verrons dans la suite, la trempe rapide permet de préserver une fraction des espèces oxydantes (O°, OH°, etc..) qui sont capables de dégrader des molécules habituellement très stables en phase aqueuse (Polluants Organiques Persistants (POP) et molécules aromatiques).

IV - ANALYSE ET SIMULATION DE L'HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR

Dans cette partie, les indices C et D correspondent respectivement à la phase continue (le liquide) et à la phase dispersée (le gaz).

IV - 1 - Principe du gazosiphon



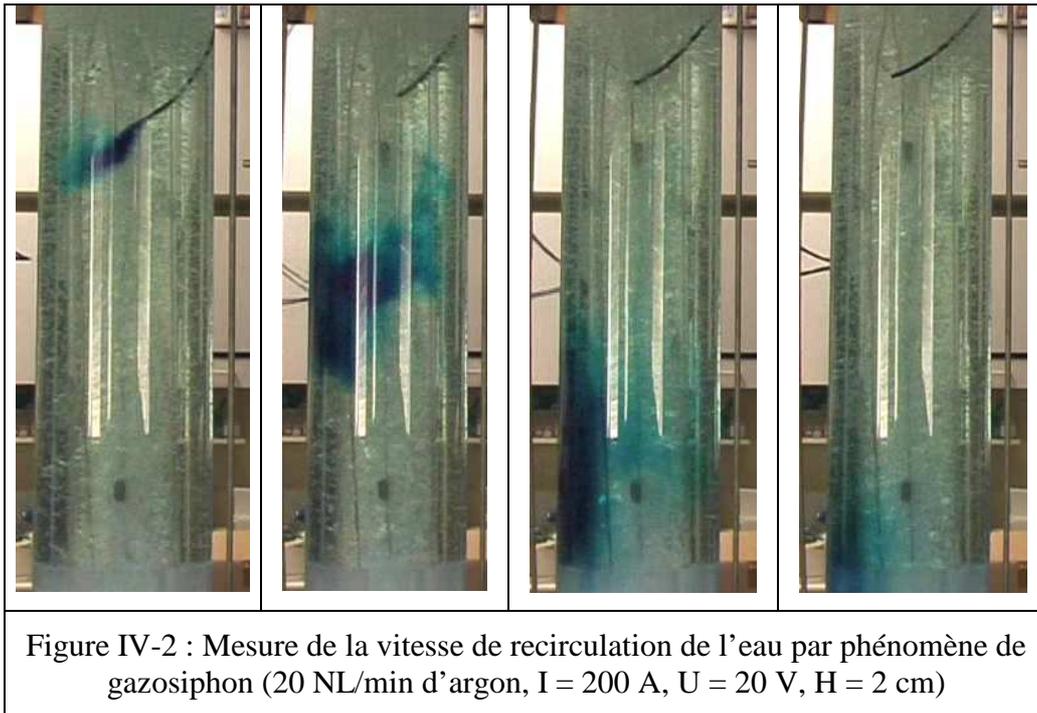
Le phénomène de recirculation d'une phase liquide et d'une phase gazeuse à co-courant vers le bas est appelé gazosiphon. L'établissement de ce phénomène nécessite un éjecteur de gaz, et deux cylindres concentriques. Le taux de rétention global α du gaz (c'est à dire le rapport entre le volume occupé par la phase gazeuse et le volume total), est utilisé pour caractériser le gazosiphon. La force motrice de la recirculation est la différence de poids entre le fluide diphasique de la colonne centrale et celui de l'espace annulaire. La colonne centrale étant plus légère que l'espace annulaire, le liquide « plonge » dans ce dernier en entraînant du gaz, à partir d'une certaine valeur du taux de rétention et de hauteur d'eau. Le réacteur

utilisé pour les essais de décontamination fonctionne selon ce principe ; l'éjecteur de gaz est la torche à plasma d'arc non transféré.

IV - 2 - Analyse de l'hydrodynamique du réacteur

IV - 2 - 1 - Vitesse de recirculation

La mesure de vitesse de la recirculation de la phase liquide u_C est effectuée par injection de bleu de méthylène dans l'espace annulaire. On constate que le colorant se mélange peu (cf. Figure IV-2).



Deux mesures sont effectuées. Les paramètres expérimentaux et les résultats sont indiqués dans le Tableau IV-1. La recirculation (kg/s) est calculée avec l'équation suivante :

$$Recirculation(kg / s) = \rho_C \times u_C \times A \quad \text{Équation IV-1}$$

avec :

- ρ_C : masse volumique de la phase continue ($\rho_C = 1000 \text{ kg/m}^3$)
- u_C : vitesse de recirculation de la phase continue (m/s)
- A : section de passage de l'espace annulaire (m^2)

Gaz	Débit de gaz plasmagène (NL/min)	Distance du tube interne (cm) H	u_C (cm/s)	Recirculation (kg/s)
Ar	20	2	35 ± 10	$4,0 \pm 0,6$
20 % Ar et 80 % H ₂ en volume	50	1	60 ± 10	$6,9 \pm 0,6$

Tableau IV-1 : Vitesse de recirculation de la phase liquide dans l'espace annulaire

Le nombre de Reynolds est égal à 12 000 pour la mesure avec l'argon et de 24 000 pour le mélange argon/hydrogène. Le régime d'écoulement est turbulent.

IV - 2 - 2 - Taille des bulles

A l'aide de la caméra rapide (500 images/s), on mesure la taille des bulles qui redescendent dans l'espace annulaire existant entre le tube interne et le tube externe. L'observation des bulles avec la caméra rapide nous permet d'étudier leur morphologie (cf. Figure IV-3 et Figure IV-4). La Figure IV-3 présente une bulle composée d'argon. Sa dimension caractéristique est de 5 mm ; on l'assimile à une sphère. La Figure IV-4 présente une bulle d'argon et d'hydrogène, sa dimension caractéristique est de 12 mm.



Figure IV-3 : Bulle d'argon recirculant dans le réacteur à gazosiphon



Figure IV-4 : Bulle de Ar/H₂ (80 % en volume de H₂) recirculant dans le réacteur à gazosiphon

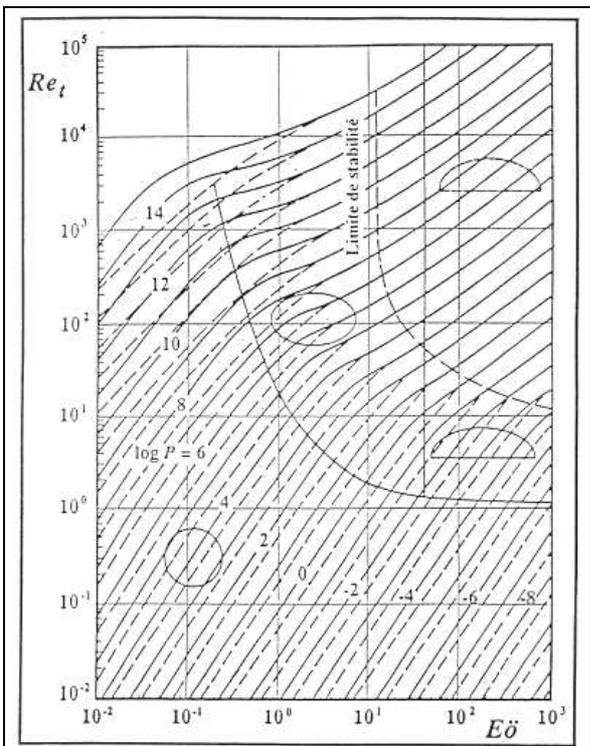


Figure IV-5 : Relations entre le nombre d'Eötvos, le nombre de Reynolds et la vitesse terminale de bulles

Les bulles contenant uniquement de l'argon sont « rigides » alors que les bulles de Ar/H₂ se déforment. Plus la vitesse du liquide augmente dans l'espace annulaire, plus les bulles qui y sont présentes ont de grandes dimensions et plus elles sont déformables. L'abaque en Figure IV-5 /MERSMANN, 1983/ permet d'estimer la vitesse des bulles si on connaît la morphologie de celles-ci et les caractéristiques des fluides étudiés. Les nombres adimensionnels sont explicités dans les Équation IV-2, Équation IV-3 et Équation IV-4.

$$Eö = \frac{g d_D^2 \Delta \rho}{\sigma} \quad \text{Équation IV-2}$$

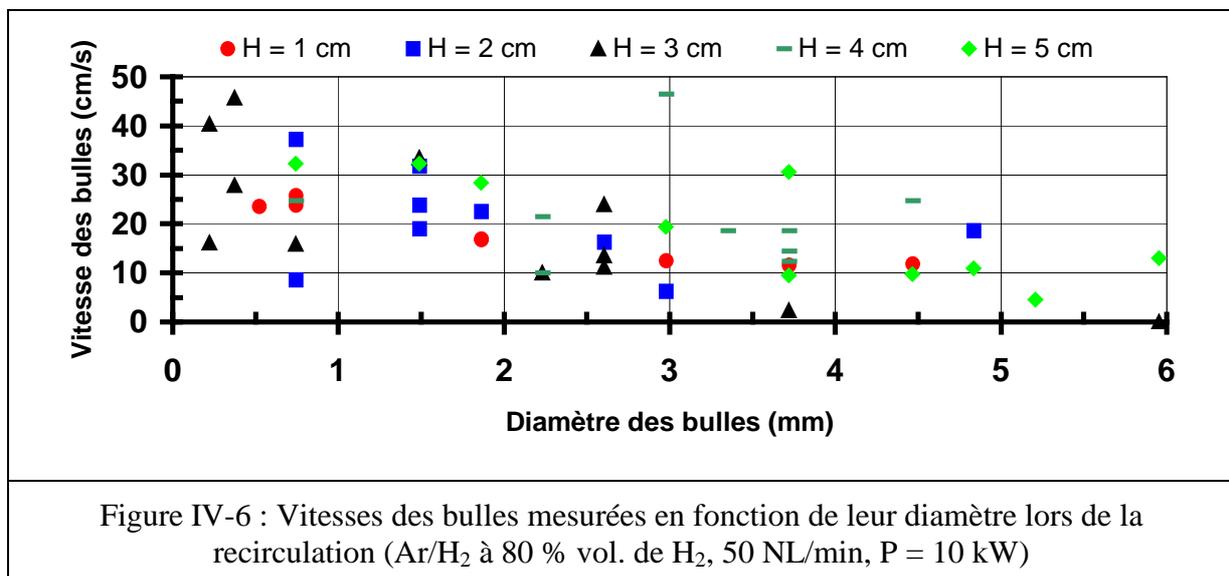
$$P = \frac{\rho_C^2 \sigma^3}{g \mu_C^4 \Delta \rho} \quad \text{Équation IV-3}$$

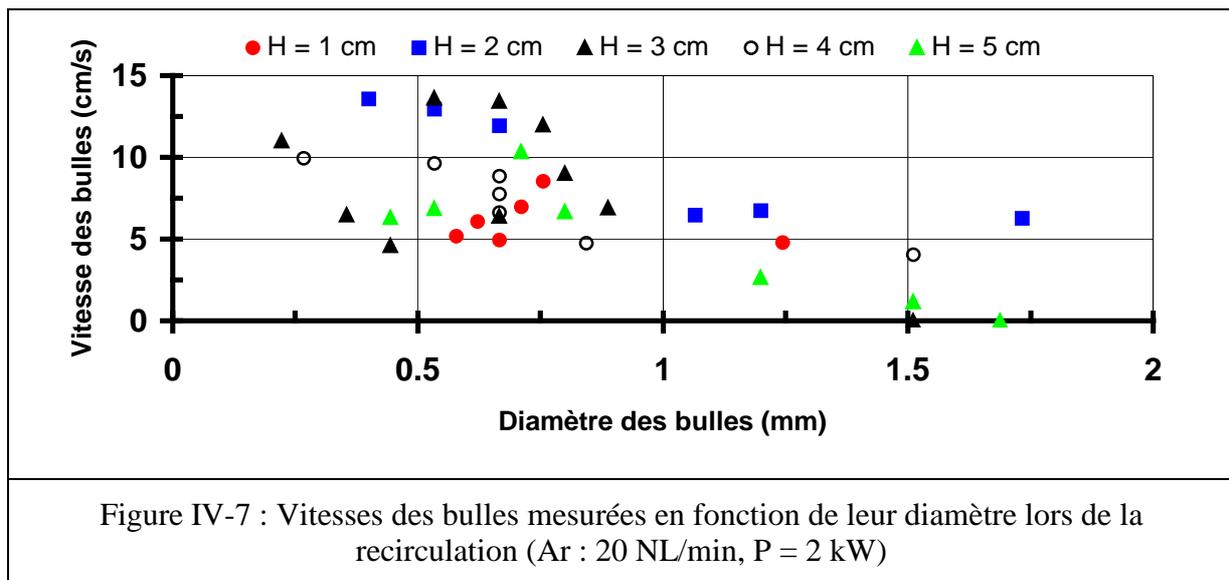
$$Re_t = \frac{\rho_C u_t d_D}{\mu_C} \quad \text{Équation IV-4}$$

où

- d_D : diamètre moyen des bulles (m)
- g : accélération de la pesanteur = $9,81 \text{ m/s}^2$
- μ_C : viscosité de la phase continue $\sim 10^{-3} \text{ Pa.s}$
- ρ_C : masse volumique de la phase continue $\sim 1000 \text{ kg/m}^3$
- $\Delta \rho$: différence de masse volumique entre la phase continue et la phase dispersée $\sim 999 \text{ kg/m}^3$
- σ : tension de surface de la phase continue $\sim 7.10^{-2} \text{ N/m}$
- u_t : vitesse terminale des bulles (m/s)

Des prises de vues ont été effectuées à mi-hauteur du tube interne ($\sim 70 \text{ cm}$ au dessus de la torche plasma) avec une vitesse d'acquisition de 500 images/s afin de mesurer la vitesse des bulles qui recirculent. Les bulles sont classées par diamètre et on relève leur position en fonction du temps. Les résultats en Figure IV-6 et Figure IV-7 ont été obtenus avec plusieurs distances H du tube interne par rapport au nez de la torche à plasma.





Au regard des nuages de points observés sur les Figure IV-6 et Figure IV-7, on peut considérer que la position du tube interne a peu d'influence sur le débit de recirculation de la phase liquide tant que le gaz plasmagène est canalisé dans le tube interne.

Dans le cas du réacteur à gazosiphon, on considère que les bulles de diamètre d_p qui sont immobiles dans l'espace annulaire sont similaires à des bulles ayant atteint leur vitesse terminale dans une solution aqueuse immobile. La formule de Allen (cf. Équation IV-2) permet de calculer la vitesse de la phase continue u_C si on connaît le diamètre des bulles qui sont immobiles.

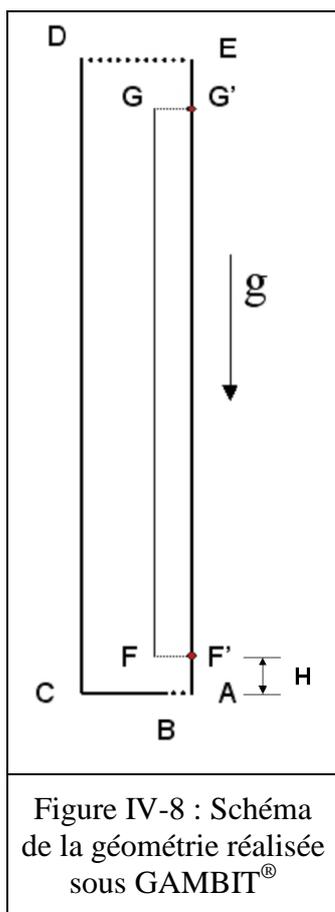
$$u_C = \frac{1}{4} \left[\frac{(\rho_C - \rho_D)^2 g^2}{\rho_C \mu_C} \right]^{1/3} d_p \quad \text{Équation IV-5}$$

Les Figure IV-6 et Figure IV-7 indiquent que dans le cas d'un mélange Ar/H₂ (50 NL/min), le diamètre des bulles est ~ 6 mm alors qu'il est de ~ 2,5 mm pour Ar seul. La vitesse de recirculation de la phase continue est respectivement 70 cm/s et 30 cm/s. Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues avec le traceur coloré (cf. IV - 2 - 1 -).

IV - 3 - La simulation numérique du gazosiphon à l'aide du code de calcul FLUENT®

FLUENT® est un code de calcul commercial de CFD (Computational Fluid Dynamics). Il permet de simuler les écoulements et les transferts de chaleur pour des problèmes en géométries 2 D et 3 D. La version utilisée est FLUENT® 6.2.16. Les géométries sont définies et maillées grâce au logiciel GAMBIT® 2.2.30 fournit avec FLUENT®. Les calculs ont été effectués sur une station de travail INTEL Xeon (Bi-processeur 1 Ghz et 2 Go de Ram).

IV - 3 - 1 - La géométrie



La géométrie est tout d'abord dessinée à l'aide du pré-processeur GAMBIT® en utilisant les dimensions réelles du réacteur. Pour limiter les temps de calcul, le réacteur est modélisé en deux dimensions et un axe de symétrie de révolution est pris en compte (segment EA sur la Figure IV-8). Le maillage est effectué en deux étapes : un maillage des segments FF'(20 points), AB (3 points) et BC (50 points) puis le maillage des zones définies par les points GG'F'F et EDCAF'FGG' (Quad Submap (cellule quadrilatère)), avec une dimension entre chaque cellule de 2 mm (Interval size). Le maillage final comporte pour chaque géométrie 34 450 cellules. La plus petite cellule a une aire de 27,6 mm² et la plus grande une aire de 1,4 cm². Le maillage est affiné en sortie de tuyère (AB). La difficulté est de mailler de façon cohérente, d'une part les surfaces de faible dimension (sortie de tuyère 2,5 mm) et d'autre part de dimension plus importante (hauteur du tube externe 1400 mm). Deux géométries sont simulées

avec pour seule différence, la distance F'A entre le bas du tube interne et le fond du réacteur. Dans la suite, cette distance sera appelée H. Les dimensions et les conditions aux limites utilisées pour la simulation numérique sont présentées dans le Tableau IV-2.

	Élément du réacteur	Dimensions (mm)	Spécifications sous Gambit®	Conditions aux limites
AB	tuyère	2,5	velocity inlet	$5 < v_y < 168$ m/s
BC	fond	67,5	wall	$v = 0$
CD	tube externe	1400	wall	$v = 0$
DE	sortie	70	pressure outlet	phase dispersée seule
EA	axe de symétrie	1400	axis	symétrie de révolution
FG	tube interne	900	wall	$v = 0$
FF'	entrée tube interne	30	interior	sans objet

Tableau IV-2 : Dimensions et définitions des conditions aux limites des différents éléments du réacteur modélisé

IV - 3 - 2 - Les équations et les hypothèses appliquées

Chaque cellule est caractérisée par son taux de rétention α_d de la phase dispersée (rapport entre le volume de la phase dispersée et le volume total). L'écoulement présent dans le réacteur à gazosiphon est diphasique. Il existe deux approches pour traiter de ce type de problème :

- l'approche lagrangienne qui consiste à considérer les particules (ou les bulles) comme les points de références. Dans le cas d'un grand nombre de particules, on ne peut négliger l'interaction phase continue-phase dispersée : cette approche n'est alors plus valide.
- l'approche eulérienne qui consiste à considérer la phase continue comme référence ; elle est plus adaptée dans notre cas. Le taux de rétention α est évalué en première approximation à $\alpha > 0,1$ /FLUENT, 2005/. L'utilisation du modèle Euler/Euler est préconisée.

Les équations caractérisant l'écoulement avec l'approche eulérienne sont l'équation de la conservation de la matière (cf. Équation IV-3) et l'équation de la conservation de la quantité de mouvement (cf. Équation IV-4) (exprimées ici pour la phase continue C) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \alpha_C \rho_C + \nabla \cdot (\alpha_C \rho_C \vec{u}_C) = \sum_{p=1}^n \dot{m}_{CD} \text{ avec } \alpha_C = (1 - \alpha_D) \quad \text{Équation IV-6}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_C \rho_C \vec{u}_C) + \nabla \cdot (\alpha_C \rho_C \vec{u}_C \vec{u}_C) = -\alpha_C \nabla p + \alpha_C \rho_C \vec{g} + \nabla \cdot \vec{\tau}_C + \sum_{p=1}^n \vec{R}_{CD} \quad \text{Équation IV-7}$$

$$\text{avec } \sum_{c=1}^n \vec{R}_{CD} = \sum_{c=1}^n K_{CD} (\vec{u}_D - \vec{u}_C), \quad K_{CD} = \frac{\alpha_C \alpha_D \rho_D \left[\frac{C_D \text{Re}}{24} \right]}{\rho_D d^2} \quad \text{Équation IV-8}$$

où :

- α_D : taux de rétention de la phase dispersée
- C_D : coefficient de traînée
- d : diamètre des bulles (m)
- μ_C : viscosité de la phase continue (Pa.s)
- p : pression (Pa)
- u_C : vitesse de la phase continue (m/s)
- u_D : vitesse de la phase dispersée (m/s)

La discrétisation et la résolution numérique directe (DNS) des équations de Navier-Stokes nécessitent un maillage fin et l'utilisation d'un pas de temps très petit pour éviter la divergence des calculs. Cela nécessite un temps de calcul conséquent. Pour cette raison, diverses méthodes qui consistent à « moyenner » les équations de Navier Stokes sont utilisées. Dans l'approche Reynolds Averaged Navier Stokes (RANS), les vitesses instantanées sont décomposées en une vitesse moyenne temporelle et un terme de fluctuation :

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \quad \text{Équation IV-9}$$

Toutes les valeurs scalaires ont alors la forme suivante :

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi' \quad \text{Équation IV-10}$$

L'expression en coordonnées cartésiennes de l'équation de Navier Stokes devient alors :

$$\bar{\rho} \frac{d\bar{u}_i}{dt} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{\rho u_i u_j}) = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\tau}_{ij} - \overline{\rho u'_i u'_j}) \quad \text{Équation IV-11}$$

Le terme supplémentaire inconnu $-\overline{\rho u'_i u'_j}$ appelé tenseur de contraintes de Reynolds qui est introduit dans l'équations de Navier-Stokes doit être résolu en utilisant des modèles de turbulence. Les principaux modèles utilisent l'hypothèse de Boussinesq qui relie le tenseur de contraintes de Reynolds aux gradients des vitesses moyennes

$$-\overline{\rho u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad \text{Équation IV-12}$$

k correspond à l'énergie cinétique turbulente défini par $k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i}$

μ_t est le terme de viscosité turbulente calculé à partir de k et ε

δ_{ij} est égal à 1 si $i = j$ et 0 dans le cas contraire

L'hypothèse de Boussinesq est utilisée dans les modèles de Spalart-Allmaras, de $k-\varepsilon$ et $k-\omega$. L'approximation sur la valeur de μ_t est le principal inconvénient de l'hypothèse de Boussinesq. Le modèle le plus utilisé en raison de sa simplicité est le modèle $k-\varepsilon$. Dans le modèle $k-\varepsilon$ standard utilisé sous FLUENT[®], la viscosité turbulente s'exprime selon l'Équation IV-13 :

$$\mu_t = \frac{C_\mu \rho \bar{k}^2}{\bar{\varepsilon}} \quad \text{Équation IV-13}$$

ε , la dissipation irréversible de l'énergie cinétique turbulente par frottements visqueux, est définie par l'Équation IV-14.

$$\bar{\varepsilon} \approx -\nu \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}} \approx C_d \frac{(\bar{k})^{2/3}}{l} \quad \text{Équation IV-14}$$

C_d est le coefficient de traînée que l'on définira ultérieurement.

L'équation de transport de l'énergie turbulente s'écrit alors :

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial t} + \bar{u}_i \frac{\partial \bar{k}}{\partial x_i} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha_k \mu_t \frac{\partial \bar{k}}{\partial x_i} \right) \quad \text{Équation IV-15}$$

L'équation de dissipation de l'énergie turbulente s'exprime quant à elle de la façon suivante :

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial t} + \bar{u}_i \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_i} = C_1 \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{k}} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} - C_2 \frac{\bar{\varepsilon}^2}{\bar{k}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha_\varepsilon \mu_t \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_i} \right) \quad \text{Équation IV-16}$$

Les constantes C_i , α_i et α_k sont définies par défaut dans FLUENT®. Le modèle k-ε Realizable utilisé dans notre cas est une variante du modèle k-ε standard. C_μ n'est plus une constante mais une fonction du champ de turbulence défini par k et ε. Ce modèle est plus adapté pour les jets axisymétriques /FLUENT, 2005/.

Le coefficient de traînée C_D dépend du type d'écoulement /ISHII M. et al., 1979/. En effet, lorsque que α_d augmente, il faut considérer l'ensemble des bulles de gaz comme un essaim et non plus individuellement. C_D est une fonction du nombre de Reynolds pour les écoulements à faibles nombres de Reynolds et une fonction de la viscosité du mélange μ_m et du taux de rétention du gaz α_D si le nombre de Reynolds est plus grand. Dans le code de calcul, nous utilisons pour C_D les expressions suivantes :

$$\frac{24}{\text{Re}} \quad \text{Régime de Stokes} \quad \text{Équation IV-17}$$

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} (1 + 0,1 \text{Re}^{0,75}) \quad \text{Régime de transition} \quad \text{Équation IV-18}$$

$$\frac{4}{3} r_d \sqrt{\frac{g \Delta \rho}{\sigma}} \left(\frac{1 + 17,67 (f(\alpha_D))^{6/7}}{18,67} \right)^2 \quad \text{Régime turbulent} \quad \text{Équation IV-19}$$

$$\frac{8}{3} (1 - \alpha_D)^2 \quad \text{Régime bouchons } \alpha_D > 0,3 \quad \text{Équation IV-20}$$

$$\text{avec } f(\alpha_D) = (1 - \alpha_D)^{0,5} (\mu_D / \mu_m) \quad \text{Équation IV-21}$$

$$\text{Re} = \frac{2r_D \rho_C u_{rel}}{\mu_m} \quad \text{et} \quad \mu_m = \mu_C \left(1 - \frac{\alpha_D}{\alpha_{Dm}} \right)^{-2,5 \alpha_{Dm} (\mu_D + 0,4 \mu_C) / (\mu_D + \mu_C)} \quad \text{Équation IV-22}$$

où :

- α_{Dm} = valeur maximale du taux de rétention = 1,
- ρ_c : masse volumique de la phase continue, 1000 kg/m^3 ,
- $\Delta\rho$: valeur absolue de la différence de masse volumique de la phase continue et dispersée, $999,57 \text{ kg/m}^3$ pour Ar/H₂ à 80 % en vol. de H₂ et $998,21 \text{ kg/m}^3$ pour l'argon pur,
- σ : tension superficielle de la phase continue, $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$ (T = 310 K),
- μ_x : viscosité : 10^{-3} Pa.s pour la phase continue, $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$ pour l'argon, $0,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$ pour l'hydrogène (à T = 300 K et P = 1 bar),
- r_D : le diamètre des bulles (m).

A l'usage, on constate que seules, les expressions de C_D en régime turbulent et en régime « bouchons » sont utilisées dans l'espace défini par le tube interne.

Rappelons que pour une bulle seule dans un milieu liquide immobile, l'expression de C_D est :

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{(d_D g)(\rho_C - \rho_D)}{\rho_C} \frac{1 - \alpha_D}{(u_D - u_C)^2} \quad \text{Équation IV-23}$$

Afin de s'approcher de la réalité, le calcul des coefficients de transport et des propriétés thermodynamiques du mélange Ar/H₂ à 80 % en H₂ est réalisé avec le logiciel ALEX[®] /SANON A., 1988/.

La résolution est effectuée en régime non-stationnaire. Le pas de temps τ est défini à partir du rapport entre la dimension caractéristique et la vitesse caractéristique soit :

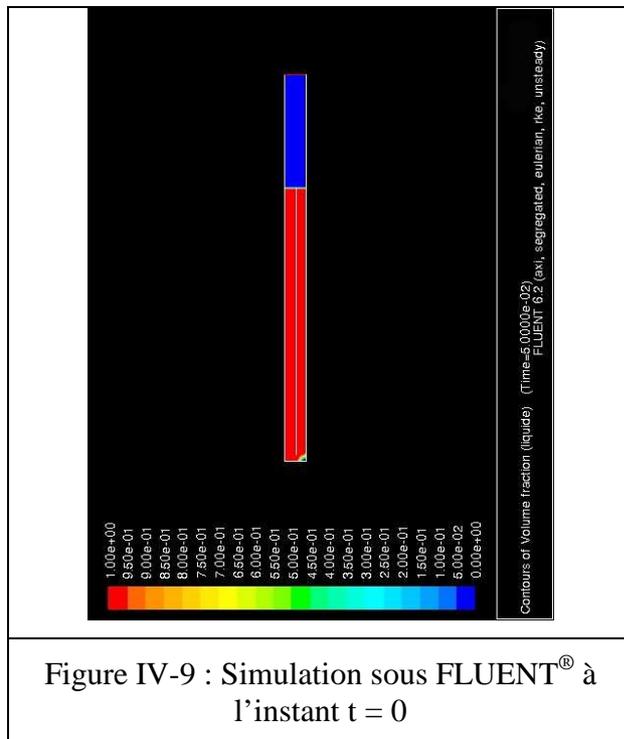
$$\tau = \frac{\text{rayon de la tuyère}}{\text{vitesse initiale d'éjection du gaz}} \quad \text{Équation IV-24}$$

$$\tau \sim 10^{-4} \text{ s pour quelques dizaines de m/s}$$

$$\tau \sim 10^{-5} \text{ s pour quelques centaines de m/s}$$

IV - 3 - 3 - Quelques résultats du calcul des écoulements

IV - 3 - 3 - 1 - Simulation de la recirculation



Les calculs ont été effectués en considérant le fluide et le gaz à température constante de 300 K. La différence de température entre la colonne centrale et l'espace annulaire est trop faible pour que l'effet de thermosiphon ne soit pas négligeable par rapport au phénomène du gazosiphon. Contrairement aux essais expérimentaux, à l'instant $t = 0$, le réacteur contient de l'eau, le niveau de la phase continue est ajusté à une hauteur égale ou supérieure au tube interne. Le taux de rétention α_C à l'instant initial est représenté sur la Figure IV-9, (en rouge $\alpha_C = 1$, en bleu $\alpha_C = 0$). Les Figure IV-10 et Figure IV-11 présentent le taux de rétention α_C dans le réacteur avec deux débits et deux gaz plasmagènes différents (20 NL/min d'argon et 50 NL/min de Ar/H₂ à 80 % vol. de H₂).

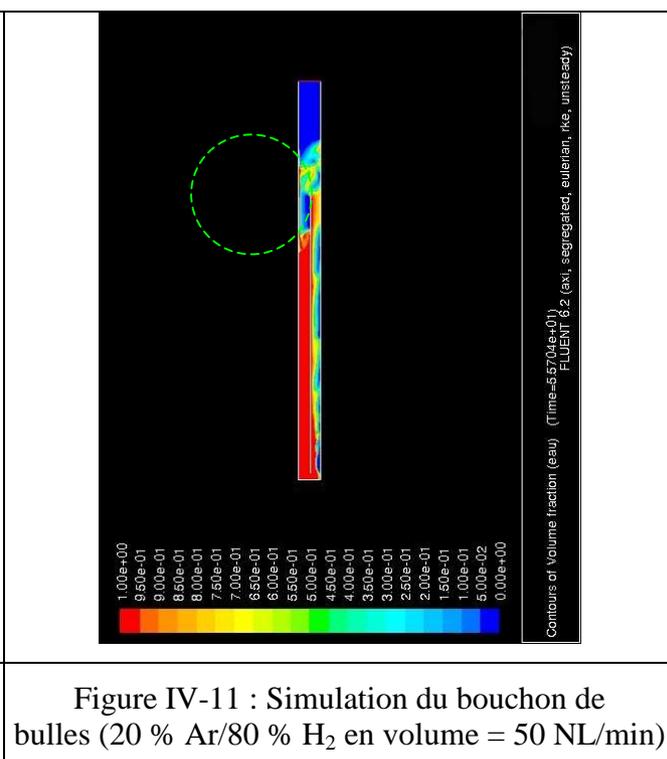
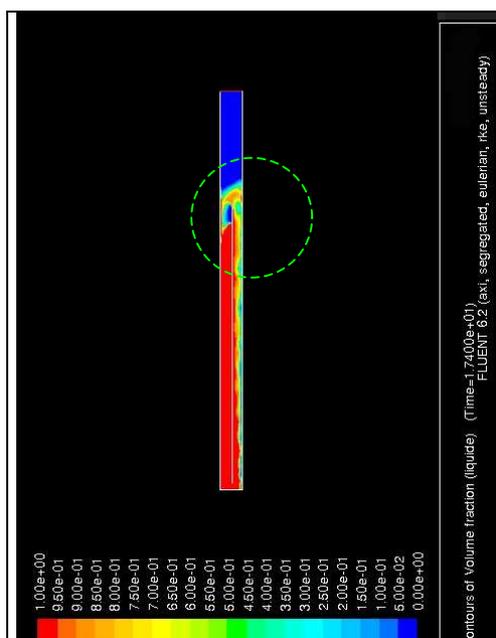




Figure IV-12 : Bouchon de bulles observé

Les résultats des simulations ont été comparés avec ce qui est observé avec une torche à plasma (Ar à 20 NL/min, $P = 2\text{kW}$, $H = 3\text{ cm}$). Dans ce cas, la simulation (cf. Figure IV-10) est en accord avec la réalité (cf. Figure IV-12). Il existe un « bouchon » de bulles qui demeure en équilibre. Expérimentalement, le volume des bulles qui recirculent vers le bas est très faible, il n'a pu être simulé.

Dans le cas (20 % Ar / 80 % H_2 en volume : 50 NL/min, $P = 10\text{ kW}$), on a cherché à simuler l'écoulement diphasique. Expérimentalement, on observe une recirculation de gaz significative (cf. Figure IV-13). La simulation numérique n'a pas permis de simuler cette recirculation à partir de cette géométrie et des conditions aux limites décrites en IV - 3 - 2 - .

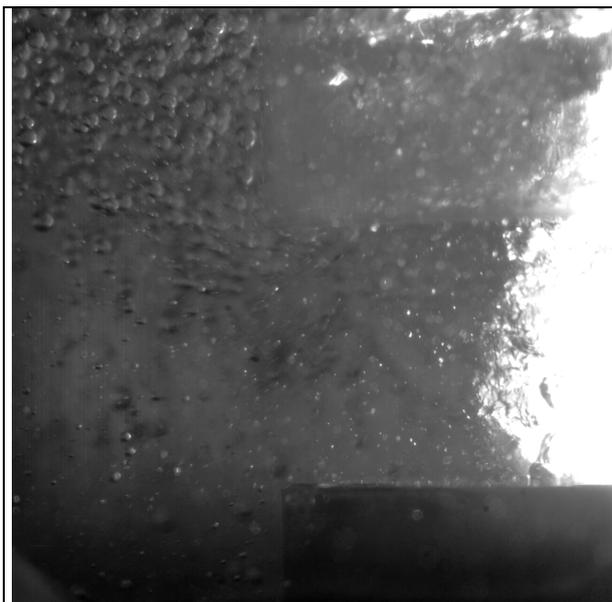
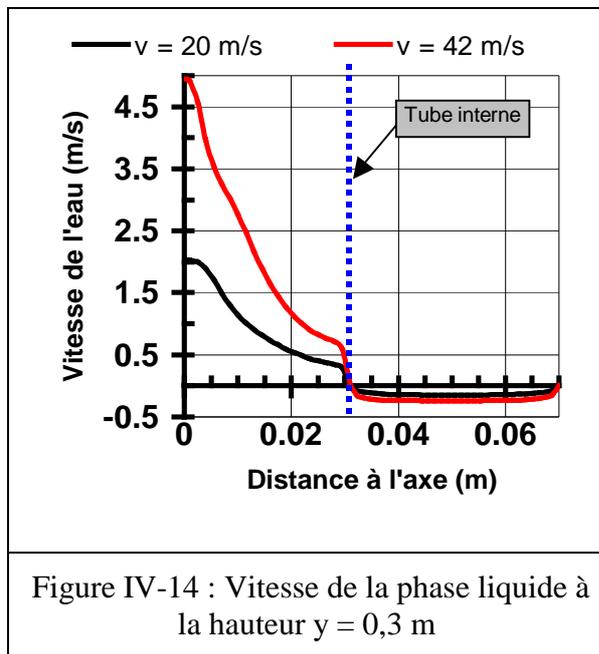


Figure IV-13 : Recirculation $H = 2\text{ cm}$,
50 NL/min de Ar/ H_2 à 80 % vol. de H_2 ,
 $P = 10\text{ kW}$.

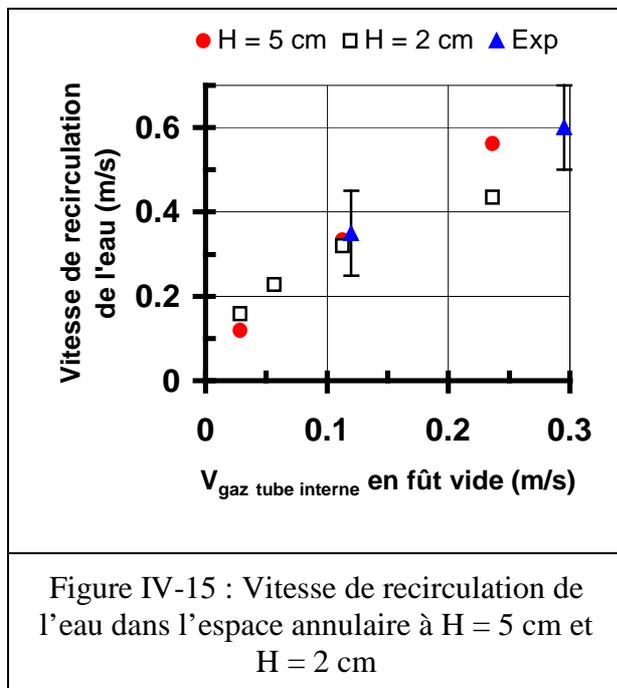
IV - 3 - 3 - 2 - Simulation des profils de vitesse calculées

Il est apparu durant les essais que le niveau de la phase liquide doit être supérieur d'au moins 10 cm pour permettre une recirculation de la phase gazeuse. Dans les résultats

présentés ci-après, à l'instant $t = 0$, le niveau de la phase liquide est ajusté à la hauteur nécessaire pour la simulation avec FLUENT®.



dans l'espace annulaire ($0,03 < x < 0,07$ m), on observe des vitesses négatives quasi constantes (sauf aux parois). L'inversion de la direction de l'eau est la conséquence du phénomène de gazosiphon.



Pour étudier les vitesses d'ascension et de recirculation de la phase liquide, on trace le profil des vitesses à l'altitude $y = 0,3$ m. Les profils tracés dans la Figure IV-14 présentent les vitesses pour des débits simulés de ~ 20 NL/min (soit 20 m/s en sortie de tuyère) et ~ 50 NL/min (soit 42 m/s en sortie de tuyère).

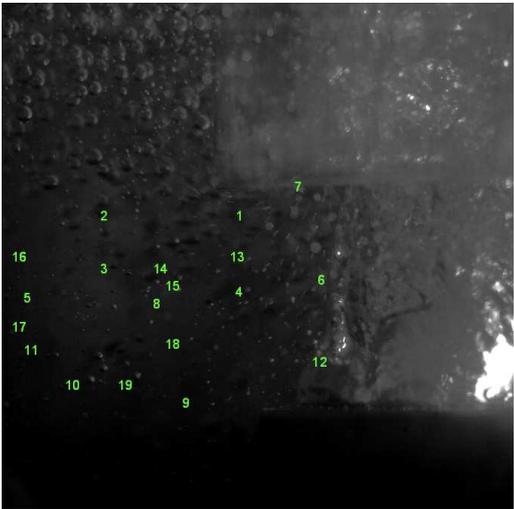
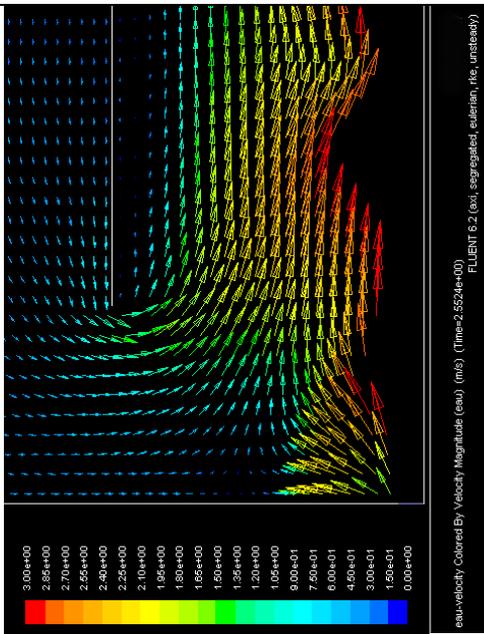
Sur la Figure IV-14, on observe dans le tube interne ($0 < x < 0,03$ m) des vitesses positives ($0,5 < v_y < 4,5$ m/s) avec un profil proche de celui d'une parabole. Alors que

Sur la Figure IV-15 où sont représentées les valeurs absolues des vitesses de la phase liquide dans l'espace annulaire en fonction de la vitesse en fût vide du gaz dans le tube interne (la vitesse en fût vide correspond à la vitesse du gaz remplissant seul le tube interne). A faible vitesse du gaz en fût vide, il ne semble pas y avoir d'influence de H , la position du tube interne. Par contre, à vitesse plus importante, ce qui correspond à un tube interne avec un taux de rétention α_D élevé, l'augmentation de la section de passage du liquide semble

permettre une meilleure recirculation. La simulation permet d'obtenir un bon accord avec l'expérience (triangles bleus) malgré les incertitudes élevées sur la mesure des vitesses de recirculation.

*IV - 3 - 3 - 3 - Le champ de vitesse au voisinage du jet de plasma immergé
(caméra rapide /champ de vitesse ex-FLUENT®)*

La simulation effectuée sous FLUENT® a permis d'obtenir le champ de vitesse de la phase continue pour les paramètres expérimentaux utilisés (50 NL/min de 20 % Ar et 80 % H₂ en volume, diamètre de tuyère de 4,5 mm, H = 3 cm). Nous avons choisi de comparer les résultats obtenus en CFD avec la vitesse mesurée des bulles au voisinage du jet de plasma immergé. Les bulles sont supposées être des marqueurs fiables de l'écoulement de la phase continue (pas d'inertie et pas de déphasage par rapport à la fréquence de la bulle issue du jet de plasma immergé). Des bulles sont choisies de façon arbitraire dans l'ensemble de la zone étudiée (cf. Figure IV-16) et leur vitesse est obtenue en mesurant la distance entre plusieurs images. Leur diamètre est uniforme et environ égal à 2 mm. Les mesures ont été effectuées autant que possible au moment où la bulle formée par le jet de plasma se détache : en effet, lors de son expansion, cette bulle « repousse » la colonne de liquide de l'espace annulaire et la vitesse de la phase continue diminue.

	
<p>Figure IV-16 : Position des bulles pour la mesure du champ de vitesse(50 NL/min de 20 % Ar et de 80 % H₂ en volume, P = 10 kW)</p>	<p>Figure IV-17 : Champ de vitesse (50 NL/min de 20 % Ar et de 80 % H₂ en volume)</p>

FLUENT[®] fournit une représentation graphique des vecteurs vitesses dont les valeurs données dans la Figure IV-17 sont comprises dans un intervalle de 0,15 m/s. La précision des vitesses mesurées est de l'ordre de cet intervalle. Les valeurs des vitesses de bulles mesurées et des vitesses de la phase liquide calculées sont regroupées dans le Tableau IV-3.

Points	Vitesse mesurée (m/s)	Vitesse par simulation (m/s)
1	0,6	0,45 - 0,6
2	0,5	0,30 - 0,45
3	0,5	0,45 - 0,60
4	0,4	0,30 - 0,45
5	0,27	0,15 - 0,30
6	0,75	1,05 - 1,20
7	1,2	1,35 - 1,50
8	0,6	0,9 - 1,05
9	0,32	0,15 - 0,30
10	0,20	0,15 - 0,30
11	0,28	0 - 0,15
12	0,38	0,3 - 0,45
13	0,60	1,05 - 1,20
14	0,45	0,45 - 0,60
15	0,68	0,6 - 0,75
16	0,24	0 - 0,15
17	0,27	0 - 0,15
18	0,33	0,30 - 0,45
19	0,27	0,15 - 0,30

Tableau IV-3 : Vitesses de la phase continue mesurées et simulées

Les valeurs obtenues par simulation sont comparables aux valeurs mesurées compte tenu des incertitudes qui peuvent avoir différentes origines :

- population non uniforme des bulles de gaz ($\varnothing = 4$ mm dans notre cas),
- pas de coalescence des bulles et pas de rupture de bulles dans la simulation,
- non prise en compte de la puissance fournie par le jet de plasma dans la simulation,
- pulsation d'environ 30 Hz de la bulle entourant le plasma,
- choix du cas 2D axisymétrique.

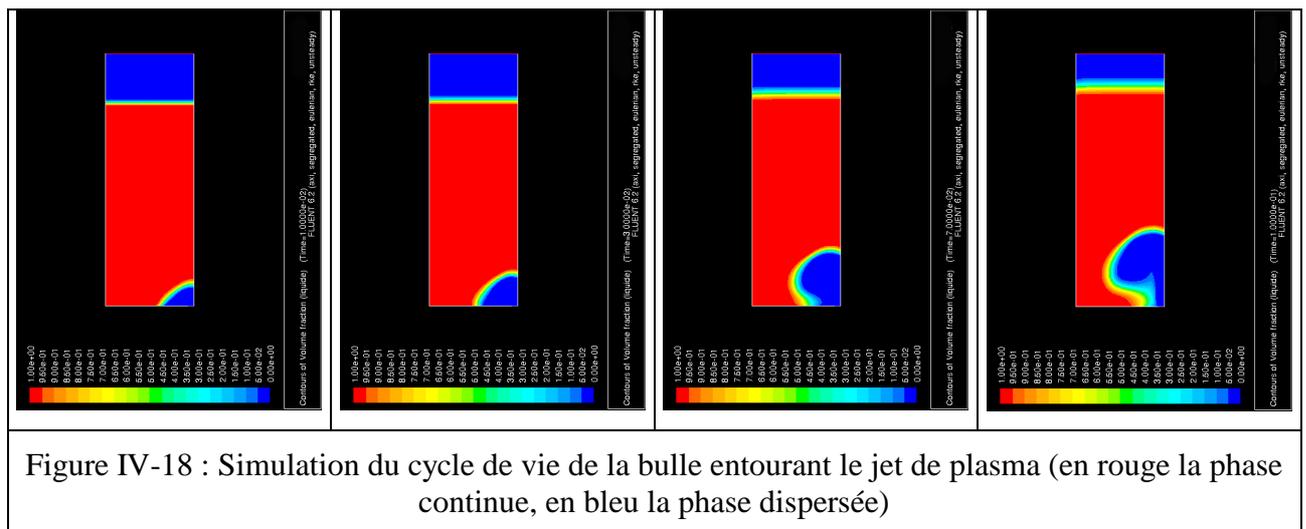
IV - 3 - 3 - 3 - 1 - Au voisinage du jet de plasma immergé

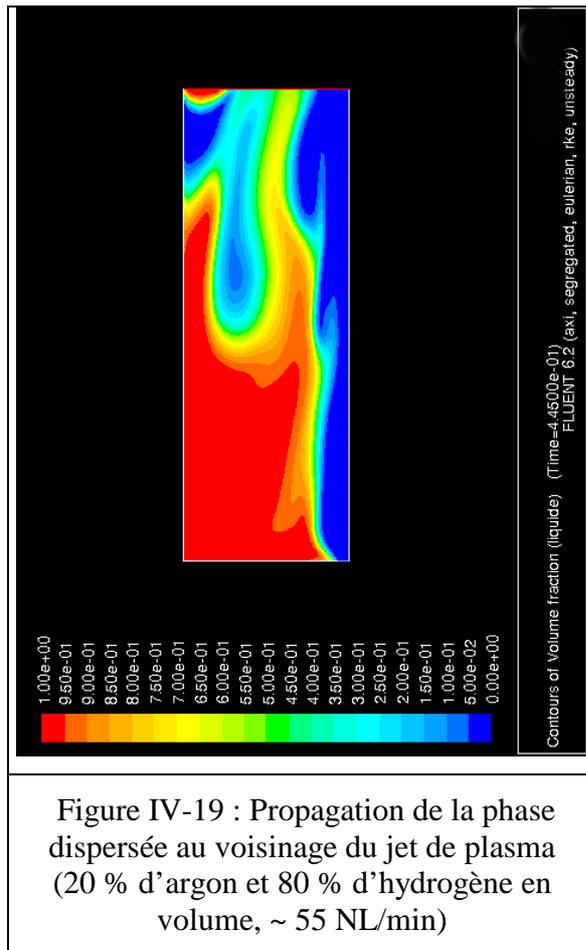
On souhaite simuler la bulle qui entoure le jet de plasma immergé dans une solution. On utilise ici la même approche eulérienne en considérant des bulles d'une taille de 1.10^{-5} m. Le coefficient de traînée C_D est estimée à 0,44 (corrélation de Schiller-Naumann pour un $Re > 1000$, /FLUENT, 2005/). La fréquence du cycle de la bulle (naissance, croissance et

détachement) est durant les essais \sim égale à 35 ± 10 Hz. On utilise cette donnée et la dimension maximale de la bulle pour comparer la simulation à la réalité.

IV - 3 - 3 - 3 - 1 - 1. A froid

Dans un premier temps, nous n'avons pas fait intervenir les équations de transfert de chaleur et nous avons considéré le problème comme isotherme. La géométrie utilisée est un carré de 100×350 mm² soit 14 000 cellules maillées par des quadrilatères. La tuyère est décrite par 5 cellules. On peut alors appliquer un profil de vitesse parabolique sommaire dont la moyenne intégrale est 50 m/s. Le diamètre des bulles est ici de 1.10^{-5} m de telle sorte qu'aucune bulle n'est une dimension supérieure à la plus petite des cellules. La Figure IV-18 montre l'évolution de la bulle de gaz au cours du temps. Sa fréquence initiale est de seulement 10 Hz se stabilise autour de 20 Hz après 200 ms. Le rayon maximal, après avoir atteint un régime « stationnaire » de la bulle au contact de la tuyère est de 18 mm.





La Figure IV-19 présente le calcul au voisinage de la tuyère. On constate l'apparition de « ventres » qui correspondent aux détachements successifs des bulles de gaz. La fréquence de détachement des bulles simulées est de 20 Hz. Le diamètre de la bulle demeure inférieure à celui mesuré dans lors des essais. Le fait de ne pas prendre en compte la vaporisation de l'eau est la cause de cet écart. La puissance disponible dans le jet de plasma ~ 10 kW peut conduire à la vaporisation de 3,7 g/s d'eau soit ~ 6 L/s (vapeur d'eau).

IV - 3 - 3 - 3 - 2 - A chaud

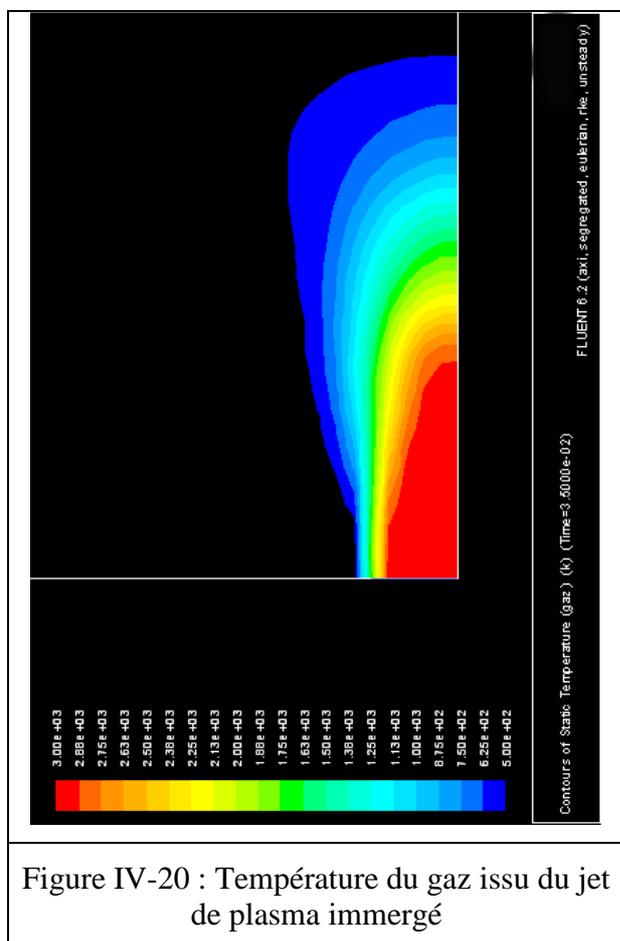
Dans ce cas, l'énergie fournie par le jet de plasma est prise en compte. On fait l'hypothèse que le gaz plasmagène est un gaz parfait qui demeure sous forme moléculaire. La température initiale du gaz plasmagène est de 3000 K (dans la réalité, la température moyenne enthalpique est de 3700 K, cf. Figure III-28). Le transfert de chaleur est estimé en utilisant la relation de Ranz-Marshall qui lie le nombre de Nusselt (Nu) aux nombres de Reynolds (Re) et de Prandtl (Pr) /MIDOUX N., 1998/.

$$\text{Nu} = 2,0 + 0,6 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad \text{Équation IV-25}$$

Le nombre de Nusselt est égal à $\frac{hD}{\lambda}$ où h est le coefficient de transfert de chaleur ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$), D le diamètre des bulles (m) et λ la conductivité thermique de la phase continue.

Le nombre de Prandtl est égal à $\frac{C_p \mu}{\lambda}$ où C_p est la capacité calorifique et μ la viscosité de la phase continue. Le nombre de Reynolds est celui relatif aux bulles de gaz.

Les premiers résultats obtenus se sont limités à $t = 60$ ms. Comme décrit dans /MUNHOLAND L., 2006/, le temps de calcul est extrêmement long (le calcul pour 1 ms requiert 24 h).



La Figure IV-20 présente une cartographie de la température du gaz (500 K-3000 K) au voisinage de la tuyère. Dans cette simulation, la vitesse intégrale moyenne du gaz en sortie de tuyère est de 300 m/s. Cette vitesse est limitée à cette valeur faible pour des problèmes de convergence. Le débit massique du gaz plasmagène est de 0,22 g/s au lieu de 0,357 g/s. On constate que le panache gazeux est refroidi à 500 K (bleu foncé) après un parcours sur une distance d'environ 17 mm. La comparaison de ce résultat aux mesures de températures près du jet de plasma (cf. Figure III-26) serait prématurée car la simulation à froid a montré que l'établissement d'un régime pseudo-permanent se déroulait au delà de 200 ms.

IV - 4 - Conclusions et perspectives

La simulation hydrodynamique du phénomène de gazosiphon, induit par la canalisation du gaz plasmagène dans un tube interne, fournit une estimation cohérente du débit de recirculation de la phase continue (aqueuse). D'un point de vue global, la simulation numérique est en accord avec la réalité. Bien que la fréquence de détachement des bulles au contact de la tuyère soit du même ordre de grandeur que celle mesurée, on n'observe pas, dans la simulation, la pulsation qui se transmet à toute la phase continue lors des essais. La confrontation expériences / simulation nous permet d'identifier les paramètres à améliorer pour des simulations futures : bilan de population des bulles, coalescence et rupture de bulles, bulles déformables).

V - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les essais ont porté sur deux études distinctes :

- la **décontamination** de solutions organiques aqueuses simulées ou réelles avec des concentrations inférieures à 20 g/L,
- la **gazéification** de solutions organiques aqueuses avec une concentration supérieure à 100 g/L de solution.

L'objectif de la première étude est d'évaluer la possibilité de minéraliser les molécules aromatiques qui sont généralement réfractaires aux traitements biologiques et la plupart du temps toxiques. C'est la raison de l'utilisation en premier lieu de solutions aqueuses simulées. Les essais sur des effluents industriels contenant des matières en suspension permettent de rendre compte de la possibilité de solubiliser et de minéraliser les espèces contaminantes.

Pour des solutions organiques plus concentrées, il s'agit de savoir s'il est possible de valoriser le carbone contenu dans ces solutions sans séchage préalable. La gazéification, habituellement réservée aux déchets à faible taux d'humidité, permettrait de valoriser ce carbone. La production du gaz de synthèse par fonctionnement d'une torche plasma sous l'eau permet d'alléger le traitement du gaz de synthèse car il est alors exempt de poussières et de goudrons.

V - 1 - La décontamination d'effluents aqueux

Les essais de décontamination d'effluents aqueux ont été réalisés avec la torche dite « cartouche » présentée en II - 1 - 1 - avec un débit d'oxygène variable selon les essais. La recirculation est améliorée par l'utilisation du tube interne.

Lors des différents essais réalisés, les objectifs à atteindre étaient :

- de mettre en évidence la minéralisation des molécules organiques,
- de mesurer l'efficacité du procédé pour la décontamination,
- de déterminer les cinétiques de dégradation,
- d'identifier et d'étudier les paramètres influençant ces cinétiques dans le but d'optimiser le procédé.

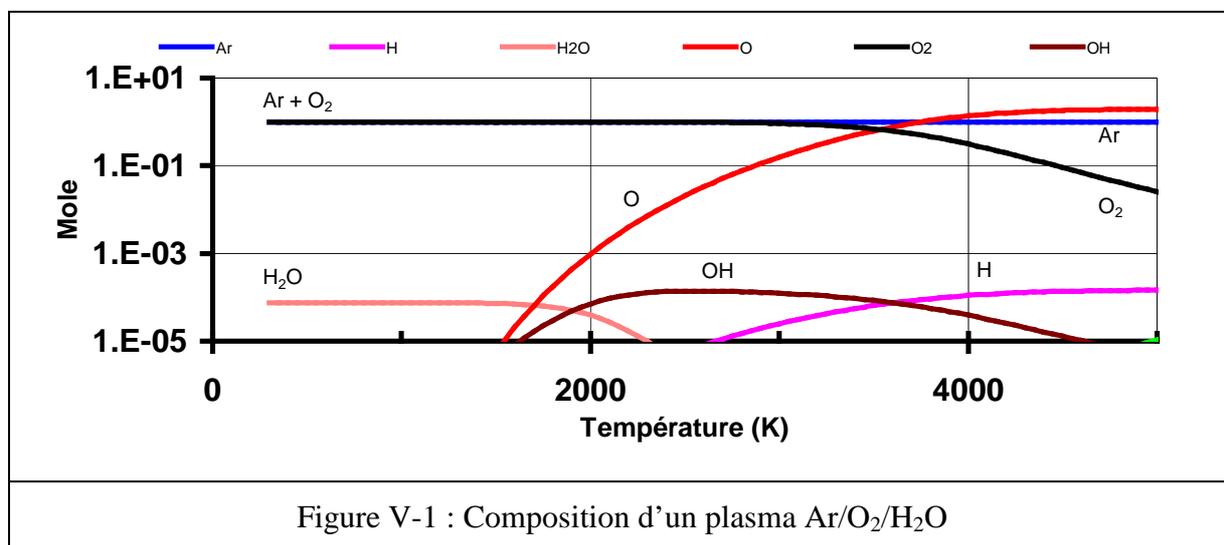
Les essais sont d'abord réalisés sur différentes solutions aqueuses simples, puis sur des effluents complexes réels (cf. Tableau V-1).

Molécules traitées	Concentration (g/L)
Bleu de méthylène	0 - 3.10^{-2}
Aniline	0 - 0,1
Phénol	0 - 0,1
Chlorophénols	0,5 - 2
Boues de stations d'épuration	10 (en MS)
Effluents d'industrie sidérurgique	~ 12 (en DCO)

Tableau V-1: Molécules et domaines testés

V - 1 - 1 - Principe

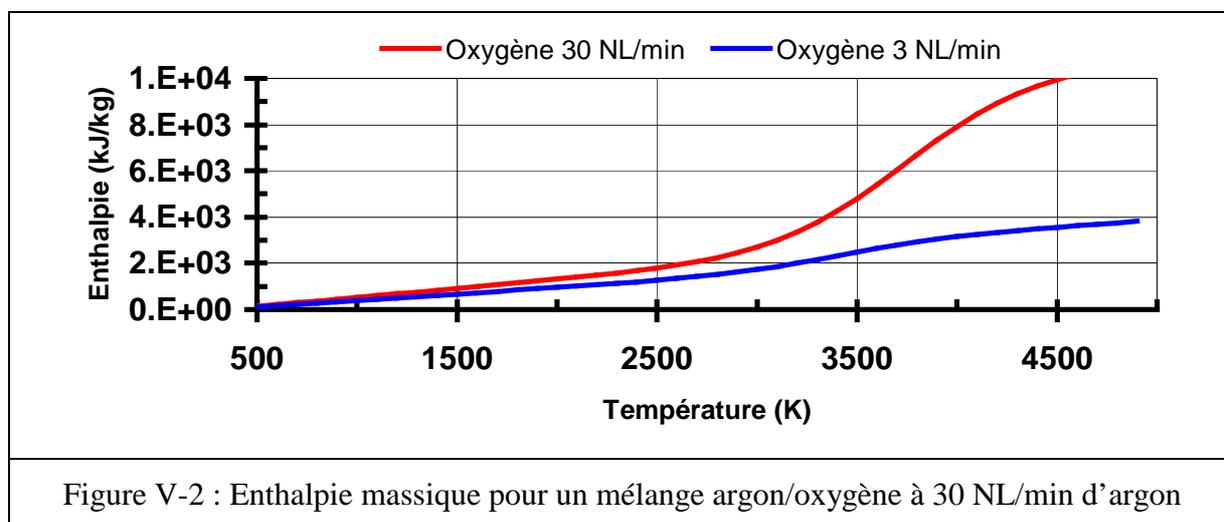
En utilisant une torche à plasma d'arc non transféré dans la solution aqueuse à traiter, il est possible de produire et de préserver des radicaux OH° et O° par une trempe rapide de ces espèces. Pour exemple, nous avons calculé la composition d'un mélange $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec initialement 1 mole d'argon, 1 mole d'oxygène (ce qui correspond à un des points de fonctionnement du procédé) et $0,8.10^{-4}$ mole d'eau soit la simulation d'un entraînement de 0,1 L d'eau par heure dans le jet de plasma (cette valeur est prise de façon arbitraire, il n'a pas été possible d'évaluer cet entraînement). Les calculs de compositions sont effectués à l'aide du logiciel ALEX[®] en supposant que l'équilibre thermodynamique est réalisé. Le résultat est présenté sur la Figure V-1.



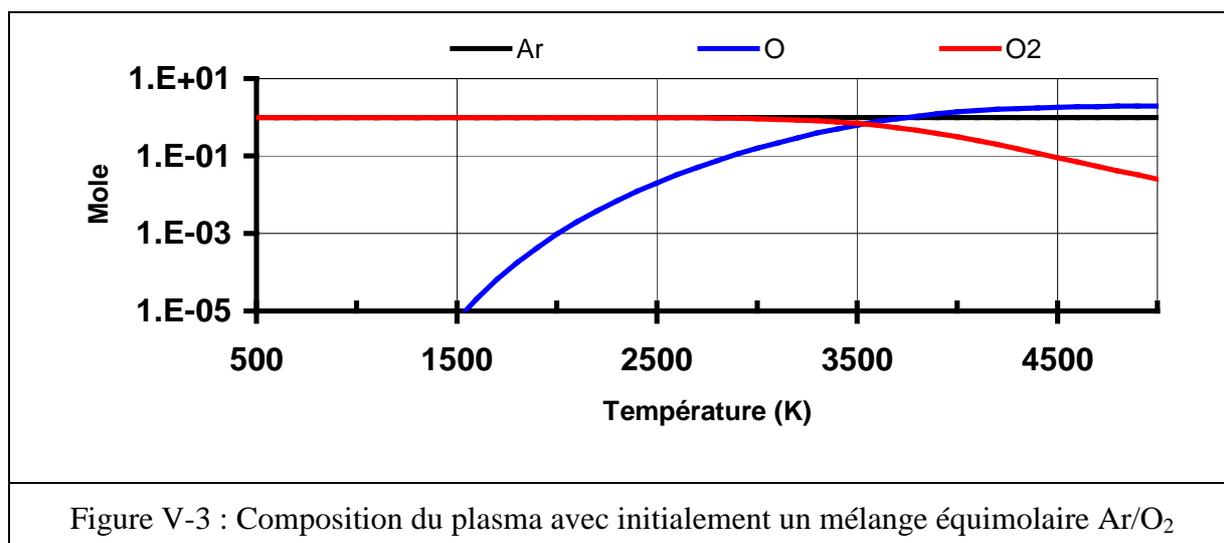
Même si la quantité de H_2O_2 produite augmente avec la quantité d'oxygène injectée, d'autres phénomènes doivent être pris en compte. En effet, l'augmentation du débit d'injection d'oxygène en périphérie du jet de plasma d'argon refroidit considérablement le plasma car la réaction de dissociation de l'oxygène est endothermique. Ainsi, avec les paramètres suivants :

- 30 NL/min d'argon + 30 NL/min d'oxygène = 1,61 g/s,
- une puissance disponible dans le jet de plasma de 2,7 kW,

on obtient une température enthalpique moyenne de 2 400 K (cf. Figure V-2).



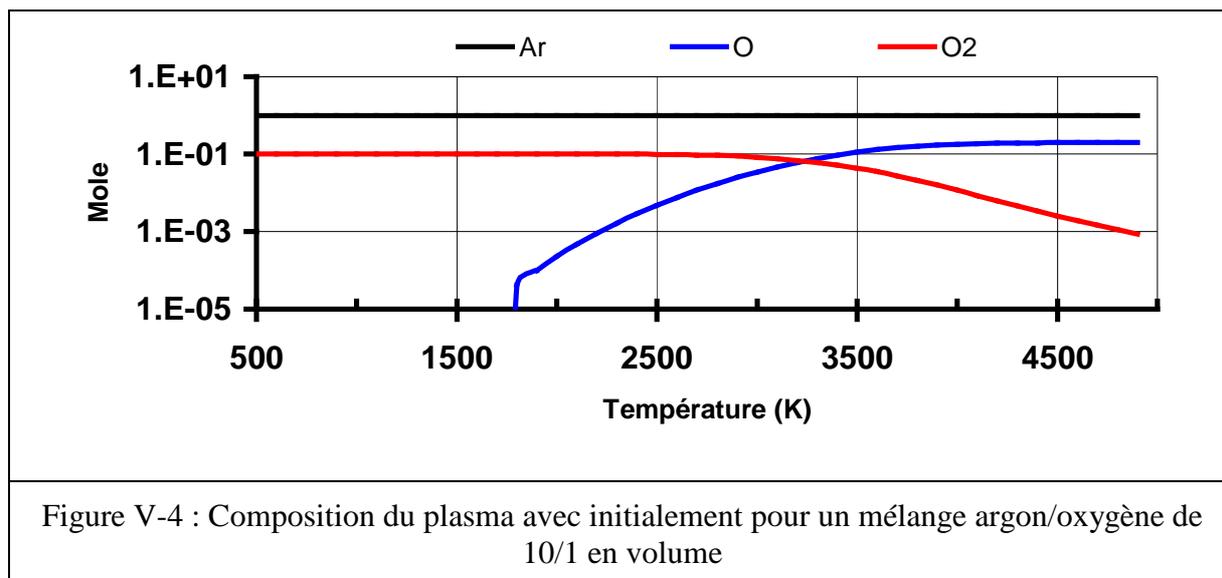
Le calcul de la composition montre que la quantité d'oxygène atomique est de $1,2 \cdot 10^{-2}$ mole (cf. Figure V-1).



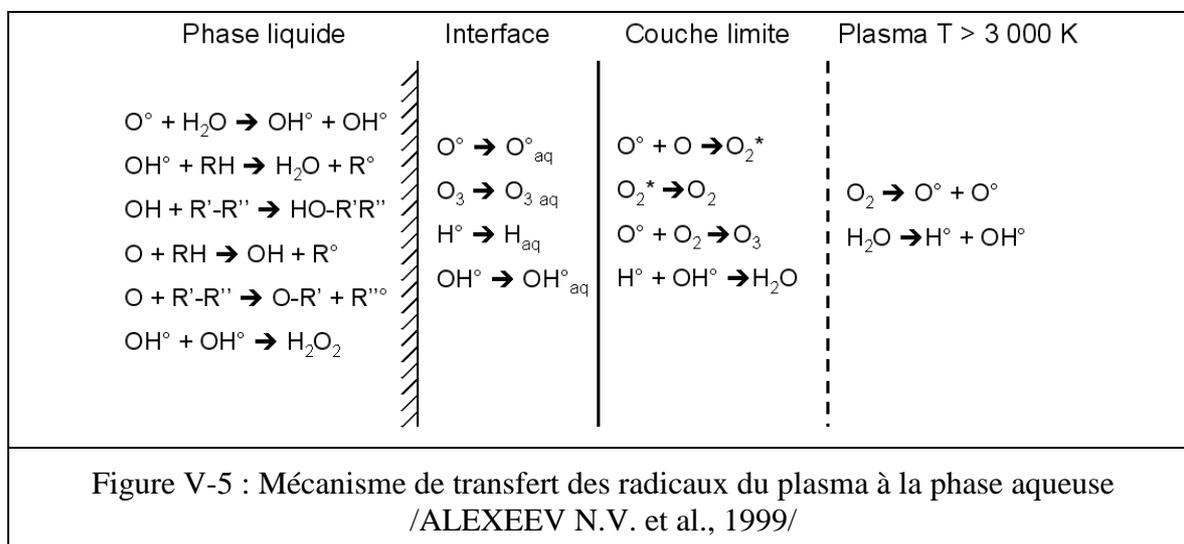
Selon le même principe, avec :

- 30 NL/min d'argon + 3 NL/min d'oxygène = 0,96 g/s,
- une puissance disponible dans le jet de plasma de 2,7 kW,

la température enthalpique moyenne s'accroît et est égale à 3 700 K (cf. Figure V-2). La quantité d'oxygène atomique est de $1,4 \cdot 10^{-1}$ mole (cf. Figure V-4).



Ainsi, en injectant dix fois moins d'oxygène, on produit dix fois plus d'oxygène atomique, un des promoteurs de la production de radicaux OH° . Le passage des espèces réactives dans la phase aqueuse s'accompagne d'un brutal refroidissement et par conséquent de la recombinaison des espèces réactives : /ALEXEEV N.V., 1999/ propose le mécanisme de transfert des espèces suivant (cf. Figure V-5) :

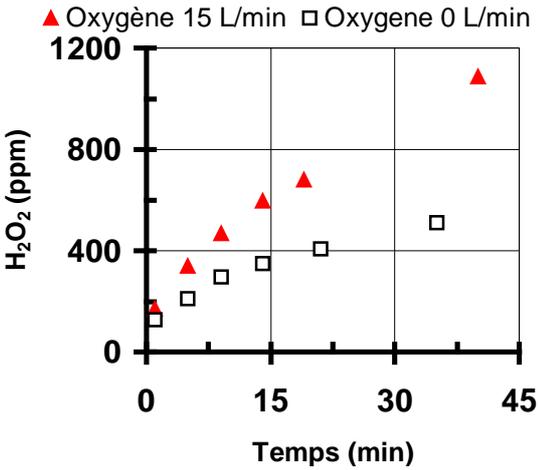


Le temps de demi-vie des radicaux OH° serait de seulement 70 ns en phase aqueuse /LAND E.J. et al., 1967/. On considère que la dégradation des composés organiques aromatiques par l'action des radicaux OH° suit une loi de vitesse d'ordre 2 :

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k[\text{RH}][\text{OH}^\circ] \quad \text{Équation V-1}$$

Avec le dispositif expérimental utilisé, il convient de considérer que les radicaux OH° sont produits en continu par le jet de plasma Ar/O_2 en présence d'eau. Les constantes de réaction k sont de l'ordre de $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les molécules aromatiques. Pour les composés dérivés du méthane (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_3Cl) qui ont une très faible affinité pour l'eau, les constantes de réactions k sont de l'ordre de $10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ /ZAWLOTZKI GUIVARCH E., 2004/.

La production de radicaux OH° est mise en évidence par la présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (cf. Figure V-6). L'injection d'oxygène favorise la production de H_2O_2 , un oxydant puissant, ($E^\circ = 1,7 \text{ V}$). Lors des essais, le dosage de H_2O_2 (cf. VIII - 5 - 10 -) est réalisé sur des échantillons prélevés au cours du temps lors du fonctionnement de la torche plasma à l'argon avec une puissance disponible de 2 kW. L'ajout d'oxygène permet de doubler la proportion de H_2O_2 en phase aqueuse (cf. Figure V-7).

<p>Sans injection d'oxygène :</p> $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^\circ + \text{H}^\circ$ $\text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}^\circ + \text{H}^\circ \rightleftharpoons \text{H}_2$ <p>Avec injection d'oxygène :</p> $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}^\circ$ $\text{O}^\circ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^\circ + \text{HO}^\circ$ $2 \text{HO}^\circ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	 <table border="1"> <caption>Données estimées du graphique Figure V-7</caption> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>H₂O₂ (ppm) - Oxygène 15 L/min (▲)</th> <th>H₂O₂ (ppm) - Oxygène 0 L/min (□)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>100</td><td>50</td></tr> <tr><td>5</td><td>350</td><td>200</td></tr> <tr><td>10</td><td>500</td><td>300</td></tr> <tr><td>15</td><td>650</td><td>350</td></tr> <tr><td>20</td><td>700</td><td>400</td></tr> <tr><td>35</td><td>1100</td><td>500</td></tr> </tbody> </table>	Temps (min)	H ₂ O ₂ (ppm) - Oxygène 15 L/min (▲)	H ₂ O ₂ (ppm) - Oxygène 0 L/min (□)	0	0	0	2	100	50	5	350	200	10	500	300	15	650	350	20	700	400	35	1100	500
Temps (min)	H ₂ O ₂ (ppm) - Oxygène 15 L/min (▲)	H ₂ O ₂ (ppm) - Oxygène 0 L/min (□)																							
0	0	0																							
2	100	50																							
5	350	200																							
10	500	300																							
15	650	350																							
20	700	400																							
35	1100	500																							
<p>Figure V-6 : Proposition de mécanismes radicalaires de formation de H_2O_2</p>	<p>Figure V-7 : Production de H_2O_2 avec un plasma d'argon immergé et injection d'oxygène en périphérie</p>																								

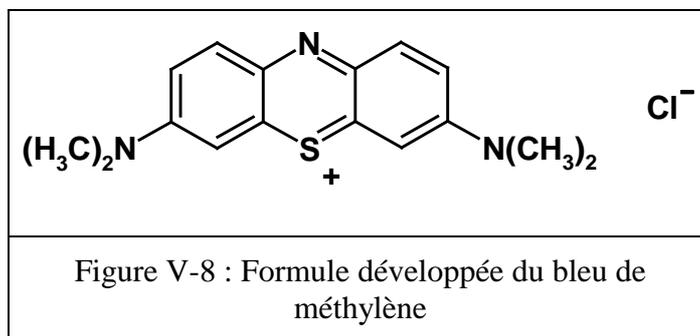
V - 1 - 2 - Dégradation des molécules modèles

V - 1 - 2 - 1 - Le bleu de méthylène

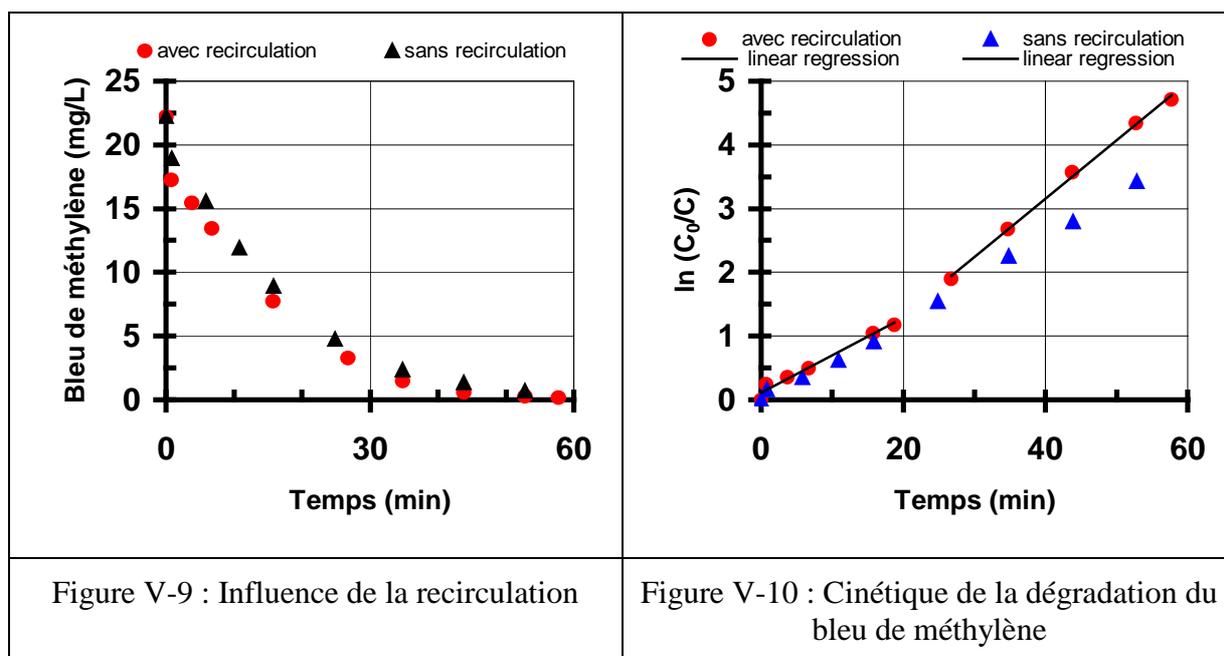
V - 1 - 2 - 1 - 1 - Procédé par plasma immergé

Le bleu de méthylène (cf. Figure V-8, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, $\text{MM} = 319,9 \text{ g/mol}$) utilisé habituellement pour ses propriétés antiseptique et fongicide, est très fortement coloré. C'est une des raisons de son utilisation en tant que molécule test : son dosage est aisé par spectrométrie visible et on peut constater visuellement sa disparition au cours de l'essai. De

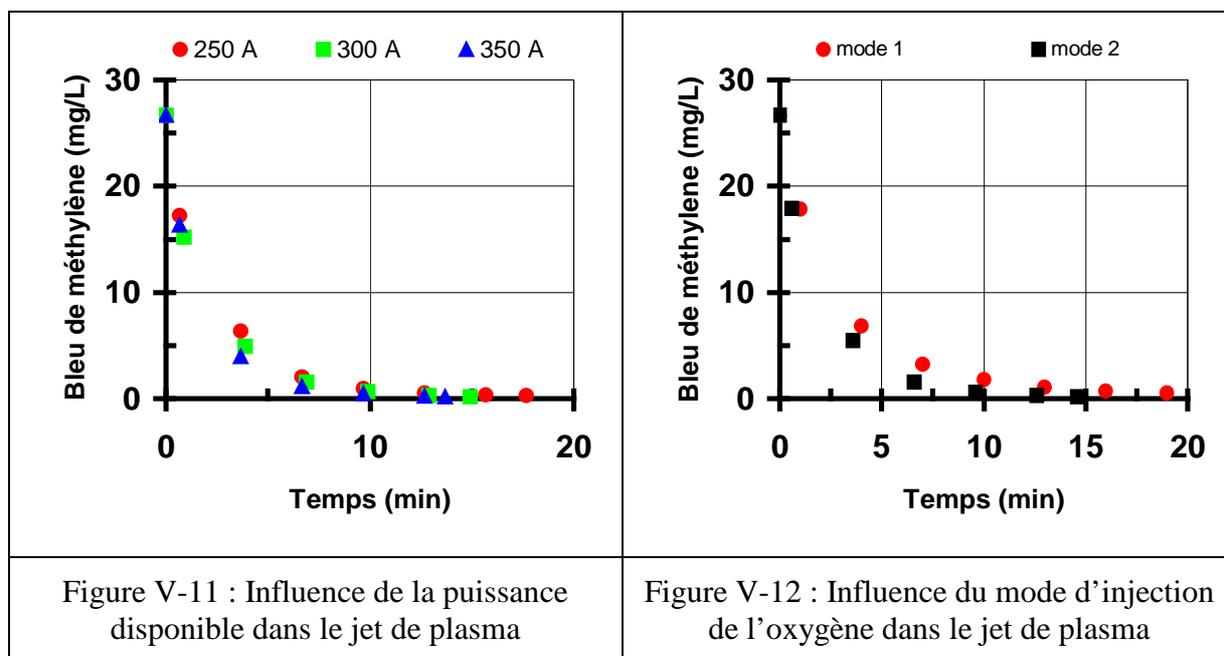
plus, la molécule comporte trois noyaux aromatiques, des chaînes aliphatiques, de l'azote et du soufre, des éléments contenus dans de nombreux effluents liquides.



L'évolution de la concentration du bleu de méthylène est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance à $\lambda = 650 \text{ nm}$ (après tracé d'une droite étalon $A = f(C)$). Les premiers essais ont eu pour but de mesurer l'influence de la recirculation par gazosiphon (cf. Figure V-9 et Figure V-10). Ils ont été réalisés avec un débit d'argon de 30 NL/min et de 30 NL/min d'oxygène en périphérie. Sur les Figure V-9 et Figure V-10 où sont représentées les variations de concentration au cours du temps, on constate que la recirculation permet d'obtenir une dégradation légèrement plus rapide (les barres d'incertitudes se chevauchent). Il est difficile de conclure sur son action. Quoiqu'il en soit, le tube interne permet une bonne homogénéisation de la solution aqueuse.



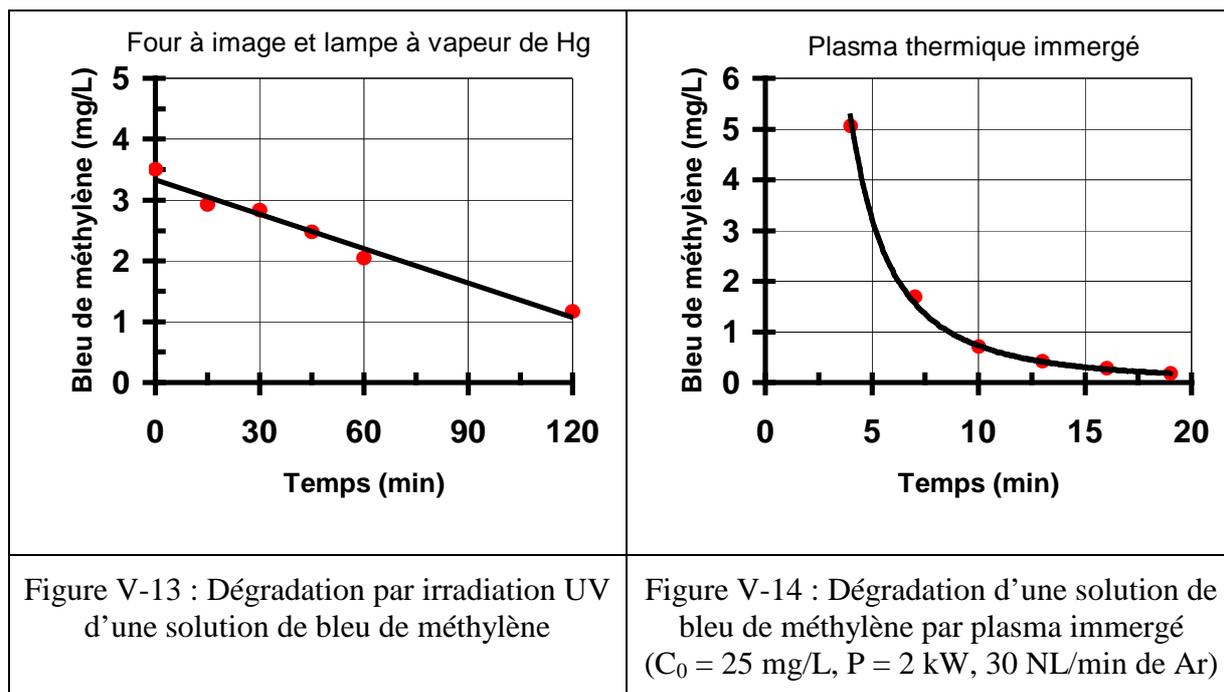
Même si les réactions mises en jeu sont complexes, la loi cinétique de dégradation peut être décrite par une réaction de pseudo-ordre 1 par rapport à la concentration de bleu de méthylène avec un modèle à 2 étapes (représenté par une rupture de pente sur la Figure V-10). L'augmentation de la puissance disponible dans le jet de plasma n'améliore pas l'efficacité de procédé (cf. Figure V-11).



La modification du système d'injection de l'oxygène du jet de plasma permet d'accélérer la vitesse de dégradation du bleu de méthylène (cf. Figure II-4 avec injection d'oxygène). L'utilisation d'une torche destinée au coupage par plasma qui correspond à un réel plasma d'oxygène serait la solution idéale.

V - 1 - 2 - 1 - 2 - Traitement du bleu de méthylène par four à image

Dans le but d'évaluer quel impact peut induire le rayonnement UV sur la dégradation de molécules aromatiques et le comparer à l'action d'un plasma immergé sans injection d'oxygène, des essais ont été menés à l'aide du four à image (cf. Figure II-24). Sur la Figure V-13 est présentée un essai de dégradation d'une solution de bleu de méthylène en utilisant seulement le rayonnement UV (~ 100 W). On constate qu'un abattement de 70 % est atteint en 2 h alors qu'avec le plasma thermique immergé, il est atteint en seulement ~ 2 min (cf. Figure V-14).



On constate que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé plasma est bien plus rapide et qu'elle ne suit pas la même loi cinétique que celle obtenue par rayonnement UV seul dans le cas du four à image.

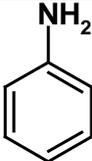
Les raisons de cette différence peuvent être multiples :

- puissance mise en jeu,
- existence d'un cracking thermique,
- production d'espèces réactives (radicaux OH° et O°).

Le rayonnement ultraviolet du plasma contribue à la destruction des molécules organiques possédant des doubles liaisons mais son effet apparaît mineur si l'on compare les essais torche à plasma / four à image.

V - 1 - 2 - 2 - L'aniline en solution aqueuse

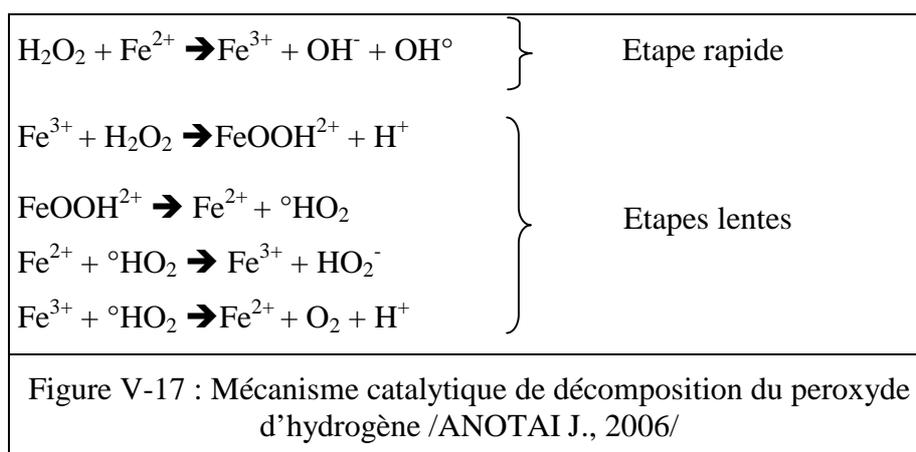
L'aniline est utilisée en synthèse organique pour la fabrication industrielle de nombreux produits tels les matières colorantes et les pesticides. Elle joue également un rôle important dans la fabrication de matières plastiques, de fibres synthétiques et de produits pharmaceutiques. L'aniline est donc présente dans de nombreux rejets industriels.

	Masse molaire : 93,1 g/mol
	Point de fusion : -6,2 °C
	Point d'ébullition : 184,2 °C
	Solubilité dans l'eau (25°C) : 36 g/L
Figure V-15 : Formule développée de l'aniline	Figure V-16 : Propriétés physico-chimiques de l'aniline

Des essais de dégradation d'aniline ont été réalisés dans les conditions suivantes :

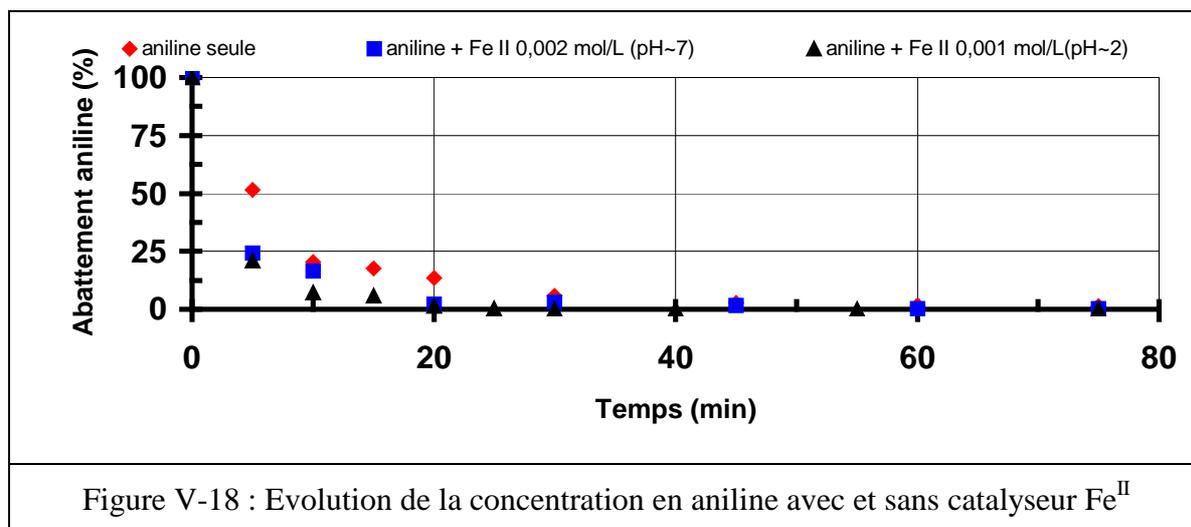
Tension (V)	20
Intensité (A)	240
Rendement (%)	60
Puissance efficace (kW)	2,7
Débit d'oxygène (NL/min)	3
Débit d'argon (NL/min)	15
Aniline (mg/L)	100
Tableau V-2: Paramètres fixes des essais avec les solutions aqueuses d'aniline	

Parmi les procédés d'oxydation utilisant H_2O_2 , les réactions peuvent être catalysées par l'ajout de cations métalliques tels Fe^{2+} (réaction de Fenton). Cette réaction est un transfert d'électron entre la molécule de H_2O_2 et un cation métallique (le plus souvent Fe^{2+}) agissant comme un catalyseur homogène /LUCKING F. et al., 1998/ (cf. Figure V-17). Elle permet de reformer des radicaux OH° dans la solution aqueuse après la trempe du gaz plasmagène.

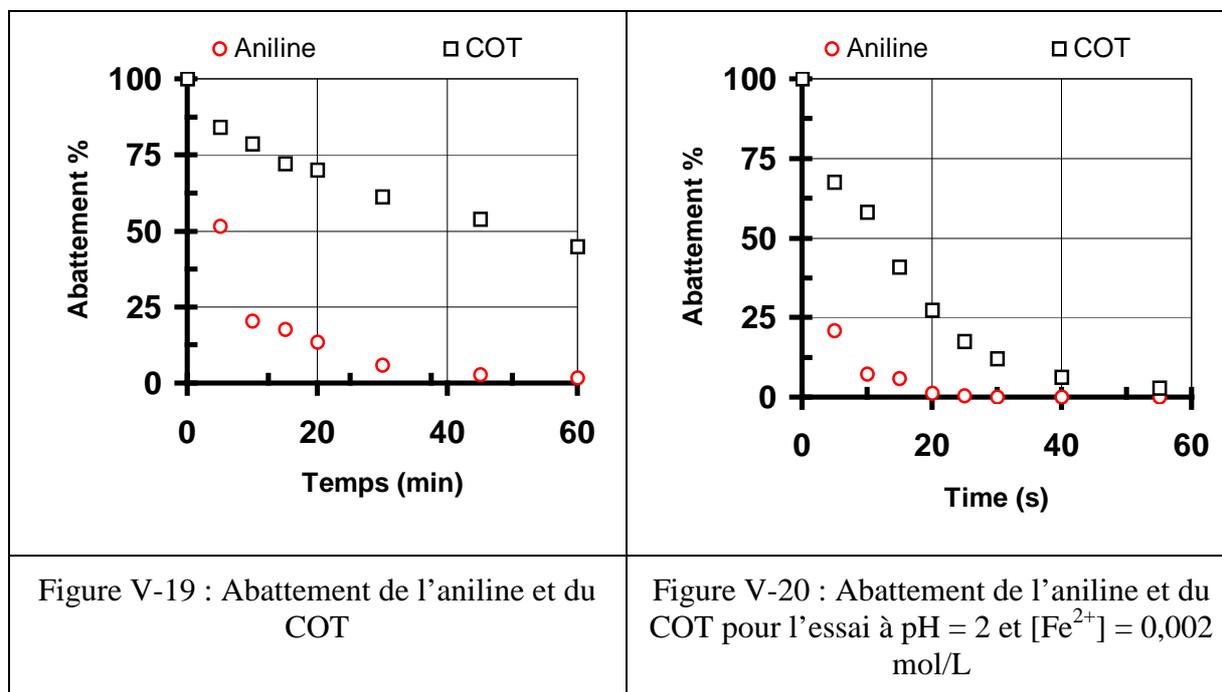


C'est pourquoi ces essais relatifs à l'aniline ont été conduits avec ou sans ajout d'ions Fe^{2+} et à différents pH. Dans tous les cas, la concentration de l'aniline au cours du temps a

été déterminée par la méthode décrite en II - 7 - 1 - . Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V-18.



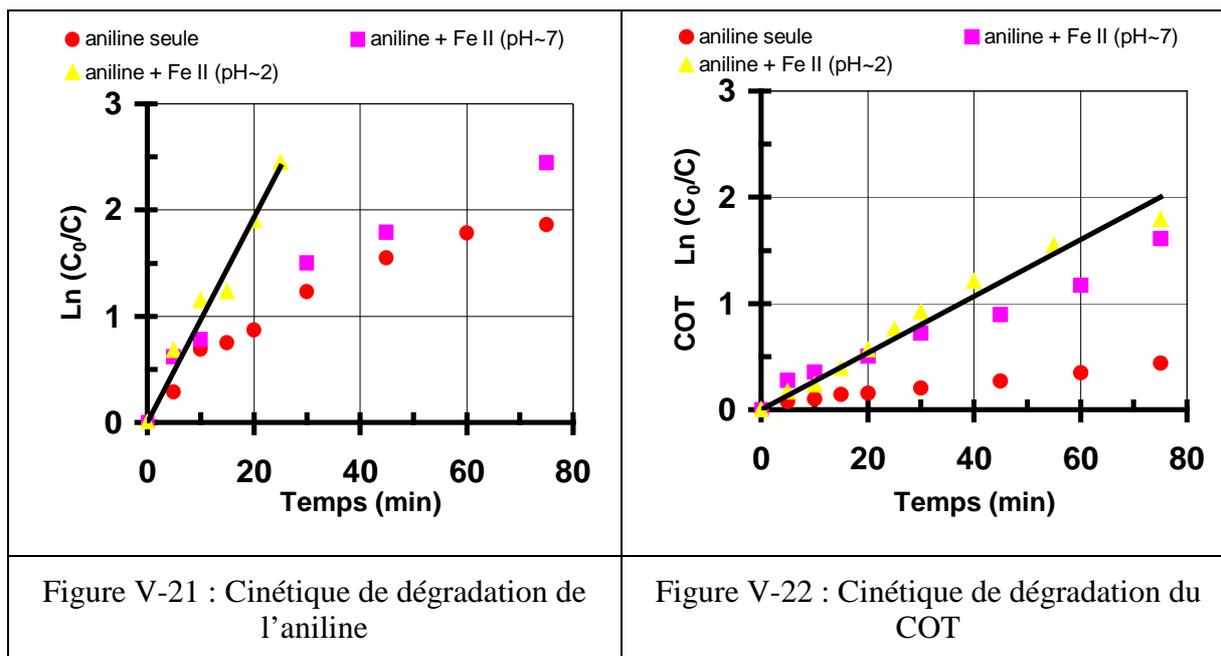
Sur les Figure V-18 et Figure V-19, l'abattement de l'aniline est comparée à celui du carbone organique total (COT). On observe ainsi que la minéralisation totale est très largement accélérée par l'ajout de Fe^{II}. Les espèces intermédiaires issues de « l'attaque » de l'aniline sont dégradées beaucoup plus rapidement.



Les courbes présentées dans les Figure V-21 et Figure V-22 montrent que pour les essais « aniline seule » et « aniline avec Fe^{II} à pH neutre », la décomposition de l'aniline ne suit pas de loi cinétique simple. L'étude effectuée par /LU M.C. et al., 1999/ a montré que

l'étape de formation des radicaux OH° par action du Fe^{II} est rapide alors que l'étape de régénération du Fe^{II} en Fe^{III} qui produit des radicaux $^\circ\text{HO}_2$ est lente.

En revanche, lorsque la réaction de Fenton est favorisée ou lorsque la quantité d'ions H^+ est suffisante, la dégradation de l'aniline suit une loi cinétique de pseudo d'ordre 1. En ce qui concerne la mesure du carbone organique, la vitesse de dégradation est d'ordre 1 en fonction de la concentration en COT : 1.10^{-3} mole/L de Fe^{II} suffisent à catalyser la réaction.



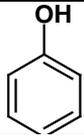
Les constantes de réactions apparentes k_{app} permettent de rendre compte de la vitesse de dégradation lors des différents essais (cf. Tableau V-3). Pour l'essai avec du Fe^{II} à $\text{pH} = 2$, on constate que k_{app} est plus grand pour le composé initial que pour les produits de dégradation conformément à /ZAWLOTZKI GUIVARCH E., 2004/.

Conditions opératoires	k_{app} (min^{-1})
$\text{pH} = 2$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1.10^{-3}$ mol/L	$9,6.10^{-2}$ pour l'aniline
$\text{pH} = 2$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.10^{-3}$ mol/L	$2,7.10^{-2}$ pour le COT
$\text{pH} = 7$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.10^{-3}$ mol/L	$1,9.10^{-2}$ pour le COT
Aniline seule	$5,3.10^{-3}$ pour le COT

Tableau V-3 : Constantes de vitesse de dégradation de l'aniline

V - 1 - 2 - 3 - Le phénol en solution aqueuse

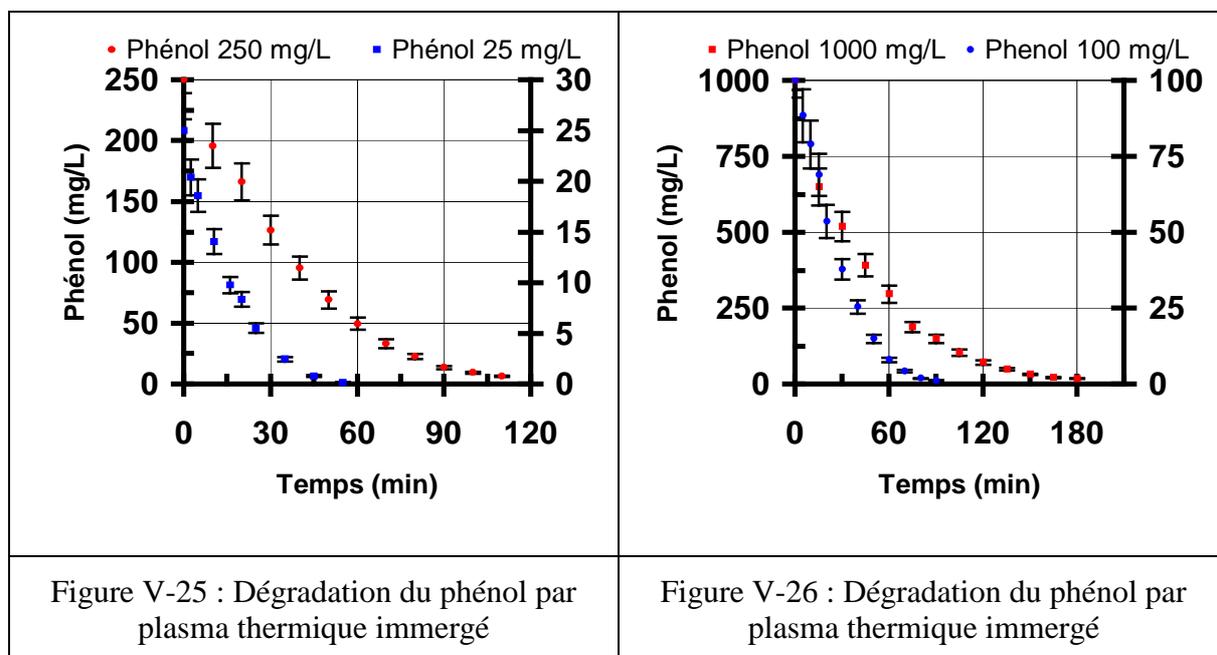
Le phénol est une molécule de base de la chimie organique (production de polycarbonates, de résines phénoliques, préparation du nylon 6 et de molécules aromatiques comme l'aniline). La présence de phénols dans les eaux de boisson altère ses propriétés organo-leptiques.

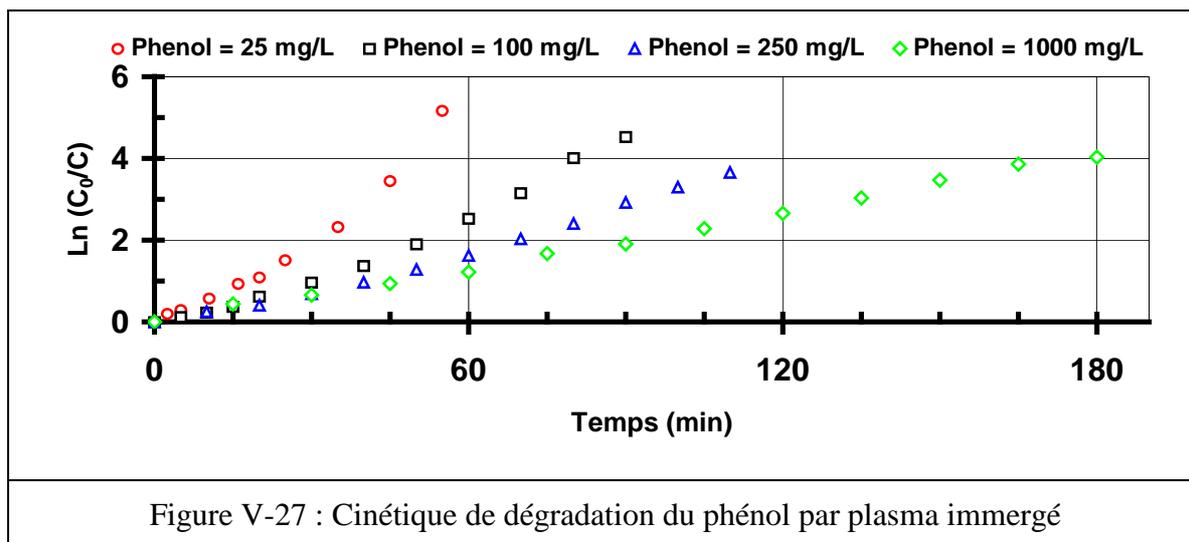
	Formule brute : C ₆ H ₆ O
	MM = 94,1 g/mol
	pKa = 9,0
Figure V-23 : Formule du phénol	Figure V-24 : Caractéristiques physico-chimiques du phénol

V - 1 - 2 - 3 - 1 - Résultats des essais avec le phénol

Tension (V)	25
Intensité (A)	250
Rendement (%)	60
Puissance efficace (kW)	3,8
Débit d'oxygène (NL/min)	30
Débit d'argon (NL/min)	30
Tableau V-4: Paramètres fixes des essais avec les solutions aqueuses d'aniline	

Des solutions aqueuses de phénol contenant de 25 mg/L à 1000 mg/L ont été traitées dans les conditions décrits dans le Tableau V-2. Sur les Figure V-25, Figure V-26 et Figure V-27 sont présentées la dégradation du phénol à différentes concentrations initiales ainsi que la cinétique de cette dégradation.



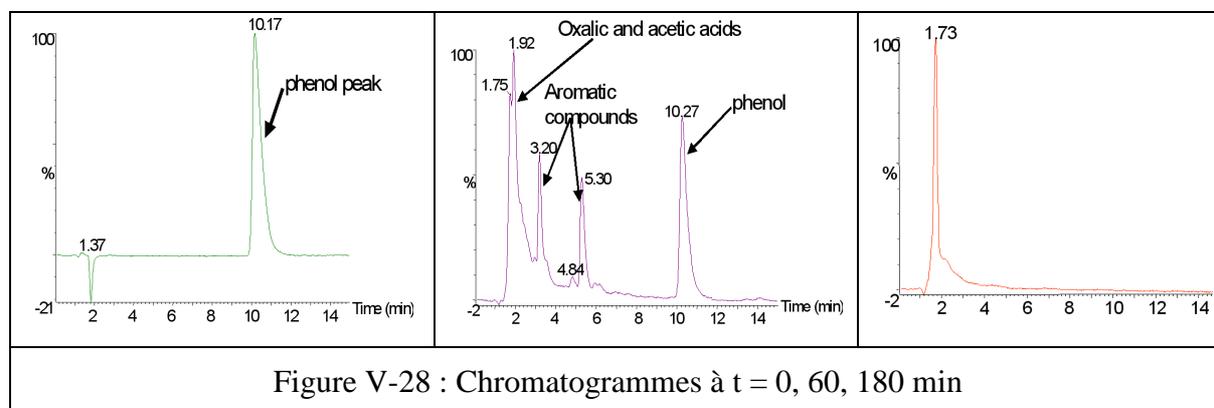


La Figure V-27 indique que la dégradation du phénol suit une cinétique de pseudo ordre 1 par rapport à la concentration en phénol pour les concentrations les plus importantes avec des constantes apparentes qui diminuent lorsque C_0 augmente. Par contre, pour $C_0 = 25$ mg/L, $\text{Ln } C_0/C$ ne peut être assimilé à une droite, mais aucune approche cinétique ne permet de l'expliquer.

$$-\frac{d[\text{Phénol}]}{dt} = k[\text{Phénol}] \quad \text{Équation V-2}$$

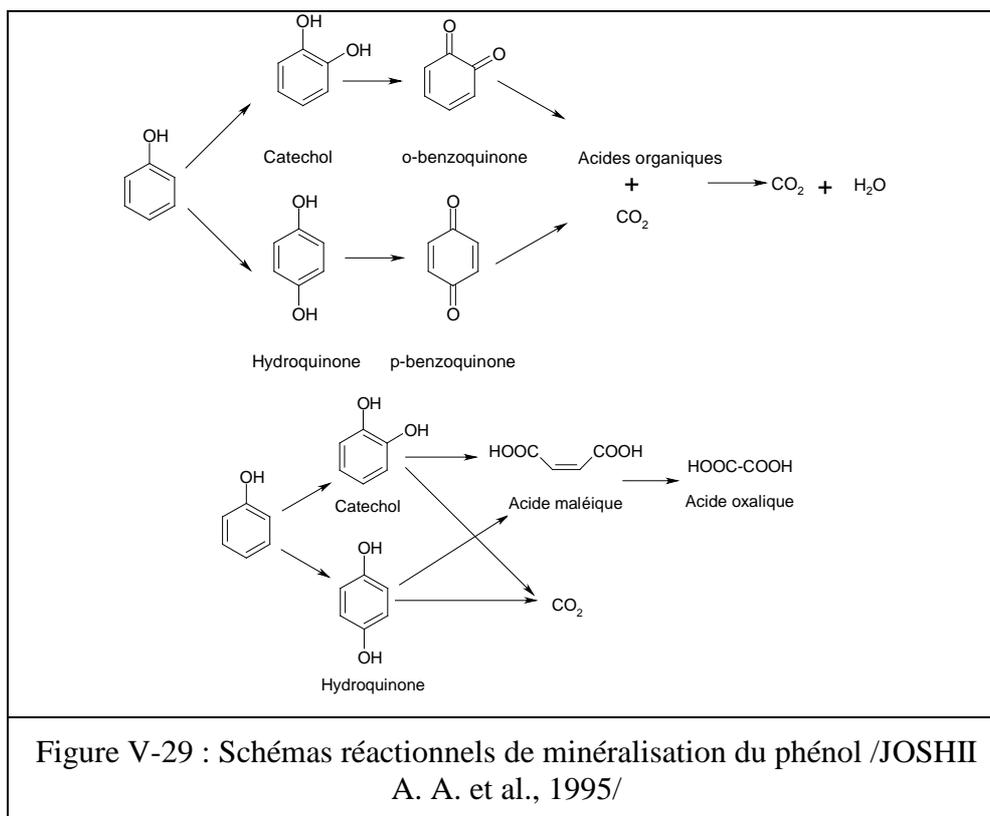
V - 1 - 2 - 3 - 2 - Identification des intermédiaires de dégradation du phénol

L'analyse par HPLC réalisée sur des échantillons prélevés durant l'essai utilisant une concentration en phénol de 1 g/L indique qu'au delà de 180 min le phénol a totalement disparu (cf. Figure V-28).



Au bout de 60 min de traitement, le pic du phénol a considérablement diminué et des composés aromatiques hydroxylés sont apparus. Le couplage HPLC/SM a permis de mettre

en évidence des acides aliphatiques. Le mécanisme réactionnel est donc en accord avec celui proposé en Figure V-29 /JOSHI A.A. et al., 1995/.

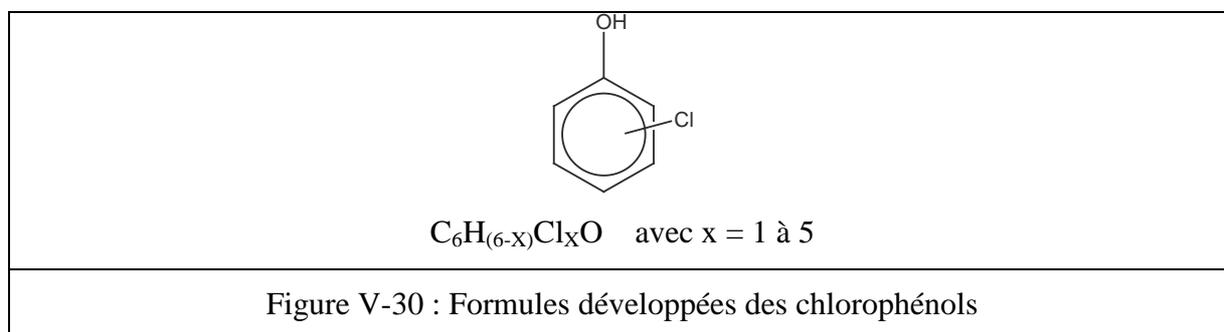


Le passage par des formes quinoniques est visualisé en début de réaction par l'apparition d'une coloration rose/orangée qui disparaît peu à peu au cours de l'essai confirmant le mécanisme proposé. Il est à noter que, au cours de tous les essais, les teneurs résiduelles en phénol atteintes sont inférieures aux normes de rejets d'effluents dans le milieu naturel de 0,3 mg/L si le rejet journalier dépasse 3 g selon l'arrêté du 3 mars 1998.

V - 1 - 2 - 4 - La décontamination d'effluents de 2-chlorophénol et de 4-chlorophénol

Les chlorophénols (cf. Figure V-30) sont introduits dans l'environnement par les activités humaines. En raison de leurs propriétés anti-microbiennes à large spectre, les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectants. Ils sont en outre utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides. Les chlorophénols peuvent aussi être générés comme sous-produits résultant de l'incinération des déchets, du blanchiment des pâtes à papiers ou lors de la désinfection avec le chlore des eaux destinées à la consommation humaine. A cause de leurs origines multiples, les chlorophénols peuvent se trouver dans les

eaux souterraines, les eaux usées et les sols, et souvent dans la chaîne trophique avec des degrés de pollution bas.



Composés	2-chlorophénol	3-chlorophénol	4-chlorophénol	Pentachlorophénol
Masse molaire (g/mol)	128,6	128,6	128,6	266,3
pKa	8,5	9,0	9,4	4,8
Solubilité dans l'eau	28 g/L à 20 °C	26 g/L à 20 °C	27 g/L à 20 °C	9,6 mg/L à 25°C
Point d'ébullition (°C)	175	214	219	309
Point de fusion (°C)	9	33	44	174
Densité	1,26	1,26	1,26	1,98

Tableau V-5 : Propriétés physiques de quelques chlorophénols

Le nombre et la position des atomes de chlore a une influence sur la toxicité des chlorophénols. Ceux possédant des atomes de chlore en position 2 par rapport au groupe OH du phénol sont relativement peu toxiques (certainement à cause de l'encombrement stérique que cause l'atome de chlore au groupe hydroxyle) et très peu stables par rapport aux isomères substitués en position 3. Plus il y a d'atomes de chlore sur le phénol, plus le chlorophénol correspondant est toxique (à condition qu'il soit soluble).

La toxicité dépend aussi du pH : en milieu acide, les chlorophénols sont sous forme moléculaire plus toxiques et entraînent ainsi la destruction des membranes biologiques. En milieu neutre ou basique, ils sont peu toxiques à cause de la prédominance de la forme ionique. Une fois introduits dans l'environnement, les chlorophénols se retrouvent en grande partie dans les eaux ; seule une petite quantité se retrouve dans l'air où elle est oxydée par le rayonnement solaire. Les chlorophénols s'adsorbent fortement dans les sols acides et riches en matières organiques. Dans les eaux de surface, ils s'incorporent aux sédiments par adsorption. Ils peuvent ainsi persister pendant plusieurs années. Par l'action de certains micro-organismes présents dans ces milieux, ils se retrouvent dans l'environnement.

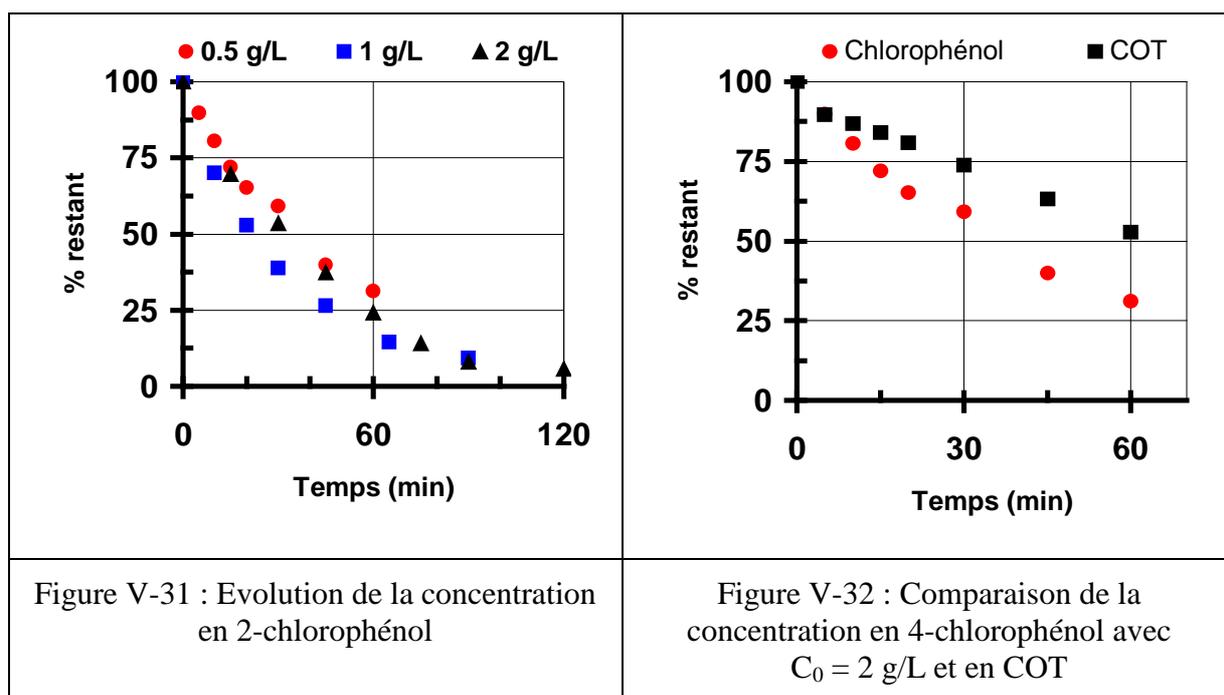
Aux concentrations voisines de $0,1\mu\text{g/L}$, les chlorophénols engendrent un goût et une odeur désagréables dans les eaux destinées à la consommation humaine. Leur concentration limite dans ces eaux est fixée à $10\mu\text{g/L}$. Nous avons étudié la dégradation de deux molécules de chlorophénol : les 2 et 4-chlorophénol avec les conditions opératoires rassemblées dans le Tableau V-6.

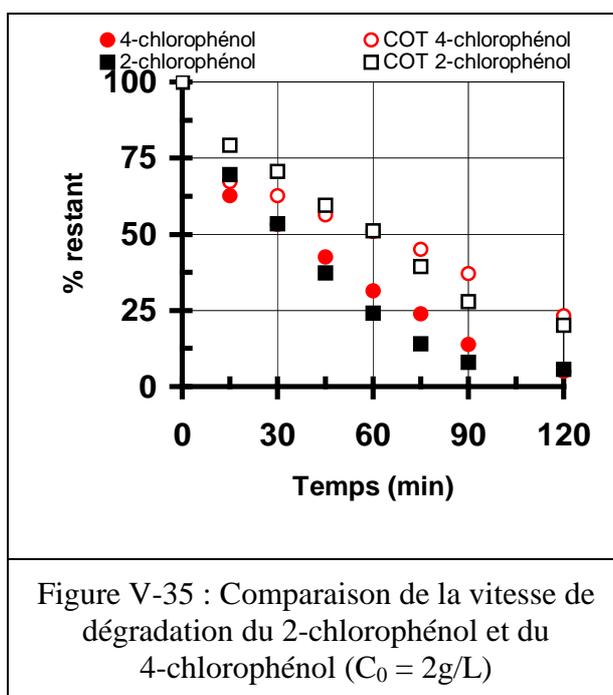
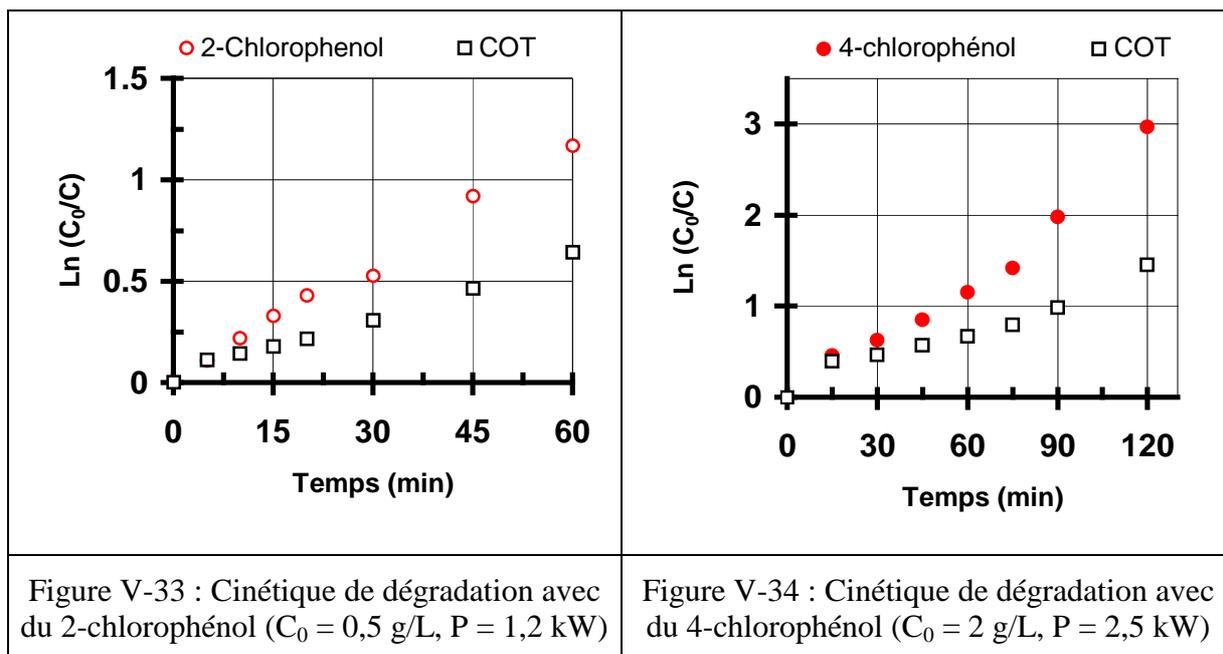
	2-chlorophénol			4-chlorophénol
Concentration (g/L)	0,5	1	2	2
Intensité courant (A)	250	300	350	350
Tension (V)	19	20	21	21
Puissance efficace (kW)	1,2	1,9	2,5	2,5
Débit argon dans la torche (NL/min)	15	15	12	12
Débit oxygène à la périphérie (NL/min)	3	3	3	3
Température de l'eau (°C)	~27	~33	~35	~25
Volume traité (L)	3	2,50	2,50	2,50
Temps de traitement (min)	60	90	120	120

Tableau V-6 : Paramètres opératoires utilisées pour le traitement plasma

Les variations de concentrations de ces composés ont été déterminées par mesure de l'absorbance dans l'UV à 275 nm (spectres complets en Figure VIII-7).

Sur les Figure V-31, Figure V-32, Figure V-33, Figure V-34 et Figure V-35 sont représentées les variations de concentration, de COT et les cinétiques de dégradation durant les essais.





Les vitesses de dégradation suivent une loi cinétique assimilable à un ordre 1 par rapport à la concentration en chlorophénols. Les constantes de vitesse calculées (cf. Tableau V-7) sont toutes du même ordre de grandeur. L'influence de la puissance disponible dans le jet de plasma n'est pas notable, même si, la production de radicaux OH° est favorisée par une augmentation de la puissance (cf. V - 1 - 1 -).

Molécules	Puissance efficace (kW)	k (min ⁻¹)
2-chlorophénol	1,2	1,9.10 ⁻²
2-chlorophénol	1,9	2,7.10 ⁻²
2-chlorophénol	2,5	2,6.10 ⁻²
4-chlorophénol	2,5	2,3.10 ⁻²
Tableau V-7 : Constantes de vitesse mesurées sur les essais avec les chlorophénols		

A chaque essai, un dosage des ions Cl⁻ par le nitrate d'argent est réalisé afin de constater que l'ensemble de l'élément chlore est minéralisé sous forme d'ions non toxiques. Les résultats récapitulés dans le Tableau V-8 montrent que l'ensemble du chlore est minéralisé.

	C ₀ (g/L)	Durée (min)	Chlorophénol restant (%)	Cl ⁻ _(formé) /Cl _(introduit) (%)
2-chlorophénol	1	90	91	92 %
2-chlorophénol	2	120	95	90 %
4-chlorophénol	2	120	95	96 %
Tableau V-8 : Minéralisation de l'élément chlore				

V - 1 - 3 - Déchets complexes

Après avoir étudié le traitement par plasma immergé de molécules modèles, nous nous sommes intéressés à des effluents réels qui comportent différentes familles de molécules. Une partie de la matière organique est en suspension. Deux effluents ont été traités.

V - 1 - 3 - 1 - Effluent industriel

L'effluent industriel traité est issu de l'industrie sidérurgique, plus précisément d'une industrie fabriquant des bobines électriques par laminage à froid. Cet effluent industriel aqueux contient des protéines, des hydrocarbures, du détergent, de l'huile soluble, du savon, des glucides, des alcools, du phénol, du glycol, des pesticides et des molécules aromatiques en quantités inconnues. C'est pourquoi les essais réalisés avaient pour but d'étudier la variation de DCO sur la solution brute ainsi que sur la solution filtrée pour éliminer les éventuelles matières en suspension.

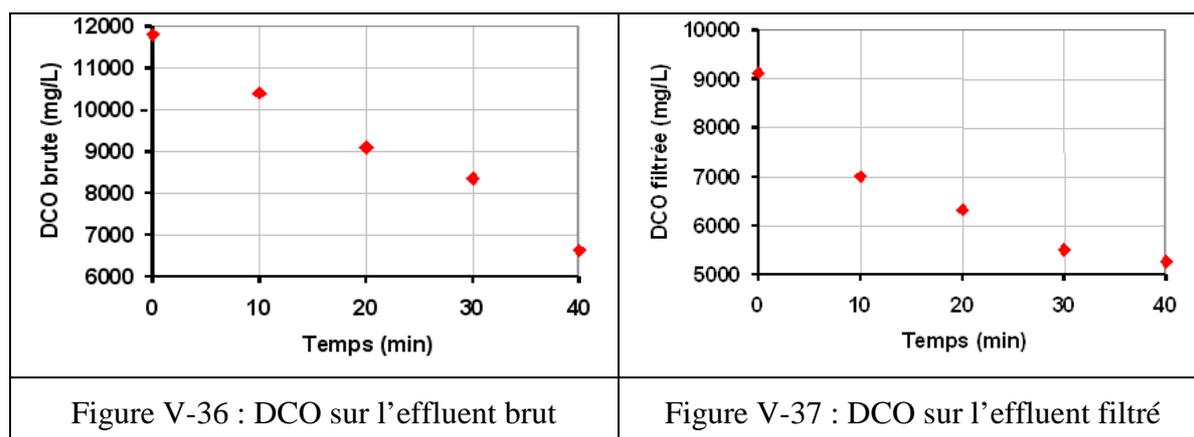
Les paramètres pour cet essai sont :

- intensité : 250 A

- tension : 25 V
- débit Ar : 30 NL/min
- débit O₂ : 3 NL/min
- volume d'effluent : 3 litres
- ajout d'anti-mousse CETAL A 800 : 500ppm
- CuSO₄ : 0,45 g en masse de Cu^{II}

L'ajout de Cu^{II} a été choisi car la constante de vitesse de dégradation du peroxyde d'hydrogène est 60 fois plus grande avec Cu^{II} que Fe^{II} /ZAWLOTZKI GUIVARCH E., 2004/. Sa réactivité plus forte est la conséquence de la formation de complexes intermédiaires avec les molécules organiques en phase aqueuse.

Malgré l'anti-mousse ajouté, la durée du traitement a été limitée à 40 minutes en raison de la formation de mousse mais 5 prélèvements ont tout de même pu être effectués sur lesquels des mesures de DCO brute et filtrée ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-36 et la Figure V-37.



Lors de cet essai, la DCO sur l'effluent filtré passe de ~ 9 g/L à 5 g/L tandis que la DCO sur l'effluent brut passe de 12 g/L à 6,5 g/L. La décontamination est préférentiellement effectuée en phase aqueuse et non en phase hétérogène. On peut cependant affirmer que la matière en suspension est dégradée. L'hypothèse formulée est qu'une partie de la matière en suspension est solubilisée puis dégradée par les radicaux. L'abattement global de la DCO est de 45 % en seulement 40 min de traitement.

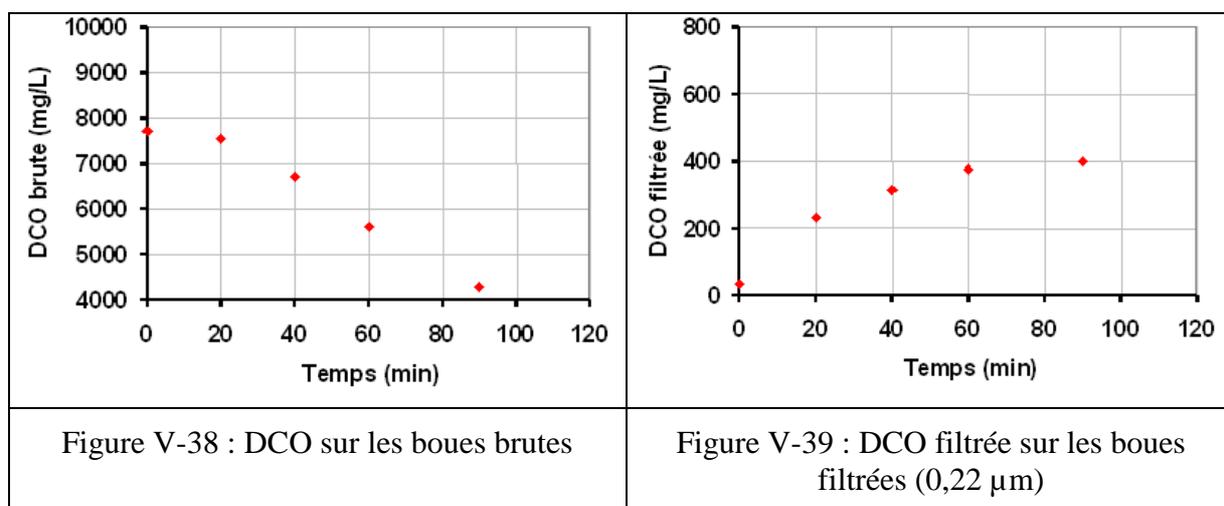
V - 1 - 3 - 2 - Boues résiduelles provenant de stations d'épuration

Les boues utilisées pour cette étude ont été prélevées à la station d'épuration de Limoges entre le décanteur et le bassin d'aération afin de disposer d'une boue dont la teneur en MS soit d'environ 10 g/L. Les paramètres pour le meilleur essai sont :

- intensité : 250 A

- tension : 25 V
- débit Ar : 30 NL/min
- débit O₂ : 3 NL/min
- volume d'effluent : 15 litres
- ajout d'anti-mousse CETAL A 800 : 500ppm
- CuSO₄ : 1/300^{ème} de la DCO initiale des boues soit 35 mg de Cu^{II}

La difficulté majeure est de réaliser un échantillonnage représentatif à cause de la matière en suspension. Sur les Figure V-38 et Figure V-39 sont présentés les résultats du meilleur essai.



Notons tout d'abord que la DCO des boues est principalement contenue dans la matière en suspension. La DCO des boues brutes est réduite de ~ 8 g/L à ~ 4 g/L tandis que la DCO des boues filtrées croît jusqu'à 0,4 g/L. L'hypothèse formulée en V - 1 - 3 - 1 - est confirmée par cet essai : le plasma immergé permet la solubilisation de la matière organique. Globalement, la DCO des boues est réduite de 45 % en 90 min de traitement.

V - 1 - 3 - 2 - 1 - Analyse des gaz formés lors du traitement des boues de stations d'épuration

Durant ces essais, le gaz issu du réacteur est analysé par spectrométrie de masse pour constater la formation de CO₂ et d'oxydes d'azote.

Les espèces qui ont été suivi sont : CH₄, CO, NO_x (NO + NO₂), CH₃OH, O₂, O₃, CO₂, Ar (gaz plasmagène utilisé comme référence ici selon la méthode citée en II - 4 - 6 -). NH₃ n'est pas suivi en raison de sa forte solubilité dans l'eau à la température de l'essai. La moyenne intégrale de la production de CO₂ est de 2,7 NL/h (soit 1,5 g de carbone minéralisé en CO₂) et 0,35 NL/h de NO_x (soit 0,2 g d'azote minéralisé). CH₃OH et O₃ ne sont pas

déTECTÉS. Cependant, il faut noter que les solubilités du CO₂, NH₃, O₃ répertoriées en VIII - 10 - permettent l'accumulation de ces gaz dans la solution de boues.

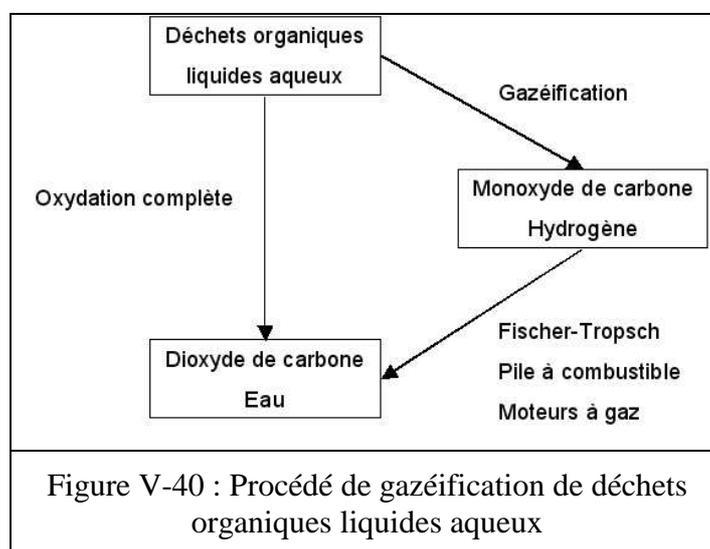
V - 1 - 4 - Conclusion des essais de décontamination et perspectives

Les différents essais avec les molécules modèles aromatiques ont démontré l'intérêt du plasma thermique immergé. Ce procédé est capable de minéraliser une large variété de molécules, en CO₂ et en H₂O. La conjugaison de la production continue de radicaux libres (OH° et O°) à une émission intense d'UV a permis dans chaque cas l'abattement complet des molécules organiques. Les hétéro-atomes comme le chlore sont minéralisés sous formes d'ions et par conséquent, le problème de formation de dioxines n'existe pas avec le procédé par plasma thermique immergé. Le traitement d'effluents plus complexes s'est montré encourageant : le procédé est capable de réduire la DCO de manière significative (45 % en 40 min pour la matière organique soluble et 45 % en 90 min pour la matière en suspension). L'essai sur les boues résiduaires de stations a permis de montrer que la solubilisation d'une partie de la DCO était possible. Le traitement biologique de ces boues doit s'en trouver amélioré. Une grossière estimation pour un abattement de 45 % de la DCO en 90 min conduit à une consommation énergétique d'environ 200 kWh/m³ pour un procédé non optimisé. La consommation électrique du procédé Athos[®] serait de 40 kWh/m³ pour un abattement de DCO de près de 80 %.

Les études cinétiques ne conduisent pas à l'établissement d'une loi cinétique simple. Comme dans la littérature sur les procédés d'oxydation avancée, la minéralisation suit une loi de pseudo-ordre 1 par rapport à la concentration en molécules organiques. La consommation électrique de 200 kWh/m³ de boues traitées (10 g/L) n'apparaît pas comme rédhibitoire. Il serait intéressant d'évaluer l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide (avec la méthode d'oxydation des sulfites catalysée par des ions cobalt par exemple) /ROIZARD G. et al., 2007/ et de rechercher des solutions pour l'augmenter afin de favoriser le transfert de matière entre les bulles de gaz et le liquide. L'évolution du procédé passe vraisemblablement par l'utilisation d'un véritable plasma d'oxygène (plasma de coupage). La turbulence induite par l'éjection du gaz dans la phase liquide et augmentée par l'utilisation du tube interne semble suffisante pour tremper efficacement le gaz plasmagène et préserver les espèces oxydantes.

V - 2 - La gazéification de déchets organiques aqueux

Pour des solutions liquides contenant des molécules organiques avec une concentration supérieure à 100 g/L, il est intéressant de valoriser le carbone contenu dans ces molécules (cf. Figure V-40). L'oxydation complète de ces composés conduit à la formation, *in fine*, de dioxyde de carbone. Notre objectif est de réaliser une oxydation partielle de ces molécules organiques pour former du monoxyde de carbone et de l'hydrogène selon la réaction globale :



Cette réaction globale exige une température d'au moins 1100 K repose sur les réactions de gazéification du carbone, après pyrolyse de la molécule organique :

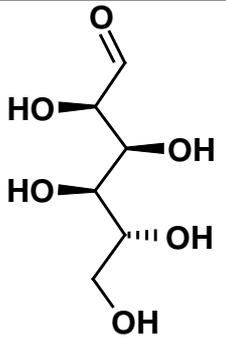
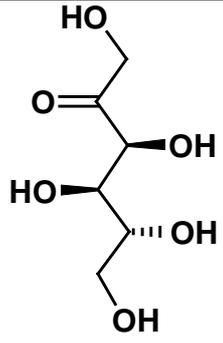
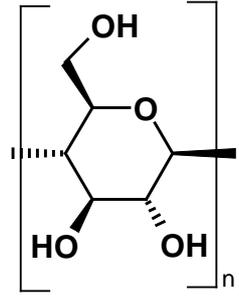
	Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)	
$C_6H_{12}O_6 \Leftrightarrow C_{(s)} + 6 H_2O$	Pyrolyse		
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{(g)}$	Oxydation partielle	106,5	Équation V-4
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \Leftrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$	Réaction du gaz à l'eau	-131,8	Équation V-5
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \Leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	Water Gas Shift	-47,5	Équation V-6
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow 2 CO_{(g)}$	Réaction de Boudouard	179,1	Équation V-7

V - 2 - 1 - La solution organique aqueuse modèle

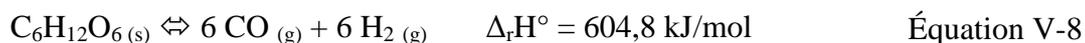
Une solution équimolaire de glucose et de fructose est utilisée pour simuler un effluent de déchets organiques liquides (cf. Figure V-41 et Figure V-42). Cette solution est

communément appelée - sucre inverti -, nous la dénommerons dans ce qui suit par « solution de sucres ». Le choix de cette solution modèle est motivé par :

- la grande solubilité du sucre inverti dans l'eau (jusqu'à 880 g/L soit 660 g/kg),
- la mise en œuvre aisée pour les expérimentations,
- le glucose, monomère de la cellulose, un constituant commun des déchets,
- la composition massique : 40 % de carbone, 53,3 % d'oxygène, 6,7 % d'hydrogène

		
Figure V-41 : D-glucose	Figure V-42 : D-fructose	Figure V-43 : Monomère de la cellulose

La gazéification du sucre inverti est une réaction endothermique. L'énergie nécessaire est fournie par l'arc électrique ou le plasma d'arc. Dans le cas des molécules de glucose et de fructose, la composition molaire permet théoriquement de produire du CO et du H₂ par réaction de pyrolyse sans reformage à la vapeur.



V - 2 - 2 - La dégradation thermique des composés modèles en atmosphère oxydante

L'analyse thermogravimétrique de la dégradation du glucose sous air (cf. Figure V-44) montre que si l'on applique à du glucose cristallisé une rampe de chauffe de 5°C/min, on observe tout d'abord une étape de vaporisation de l'eau adsorbée par le glucose, puis la condensation du glucose qui libère des molécules d'eau. Les réactions d'oxydation ont lieu ensuite à une température égale à 270 °C et on forme alors un « charbon » de sucres qui s'oxyde à une vitesse plus faible à partir de 370 °C. Au delà de 600 °C, il n'y a plus de matière organique à oxyder (cf. Figure V-44).

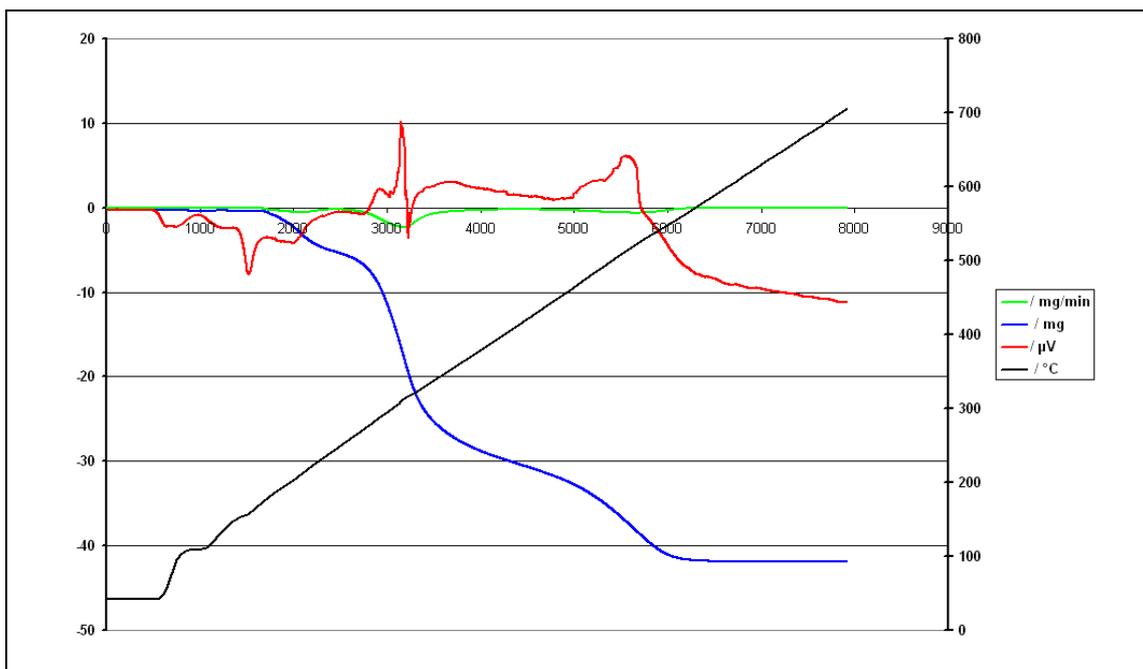


Figure V-44 : Thermogramme de la dégradation de glucose sous air

En ce qui concerne la solution de sucres (cf. Figure V-45), de la même façon que pour le glucose cristallisé, on a d'abord une étape de vaporisation de l'eau et deux étapes successives d'oxydation. La première étape a lieu au delà de 170 °C.

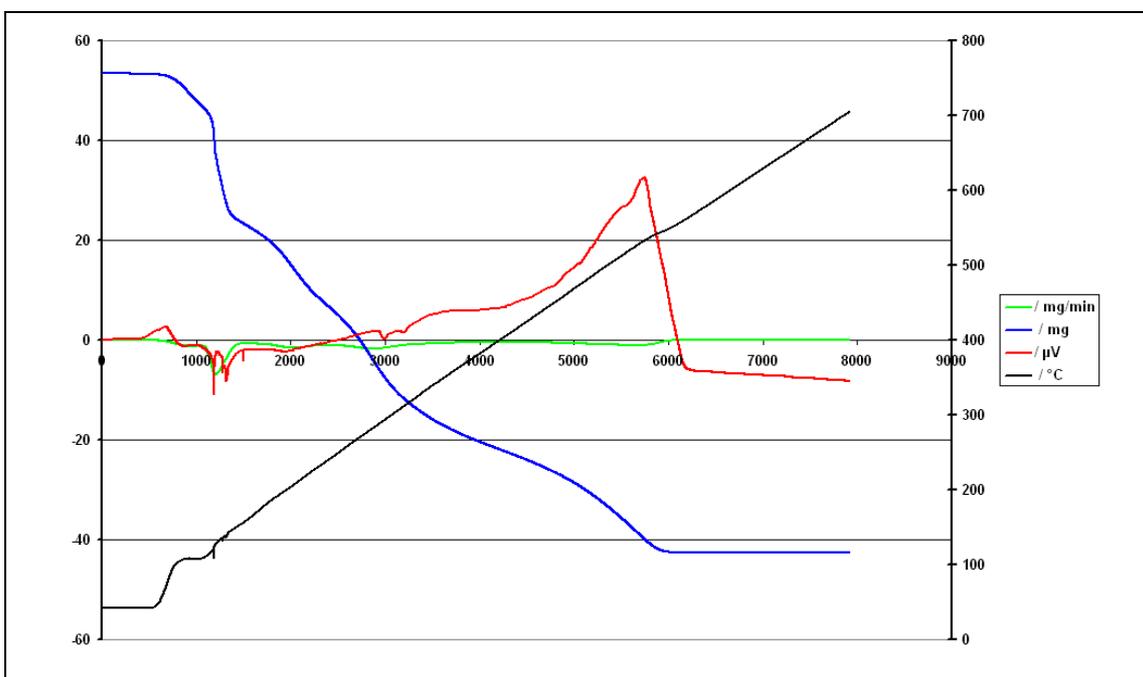


Figure V-45 : Thermogramme de la dégradation d'une solution de sucres sous air

V - 2 - 3 - Gazéification par arc électrique immergé

V - 2 - 3 - 1 - Choix du matériau pour les électrodes

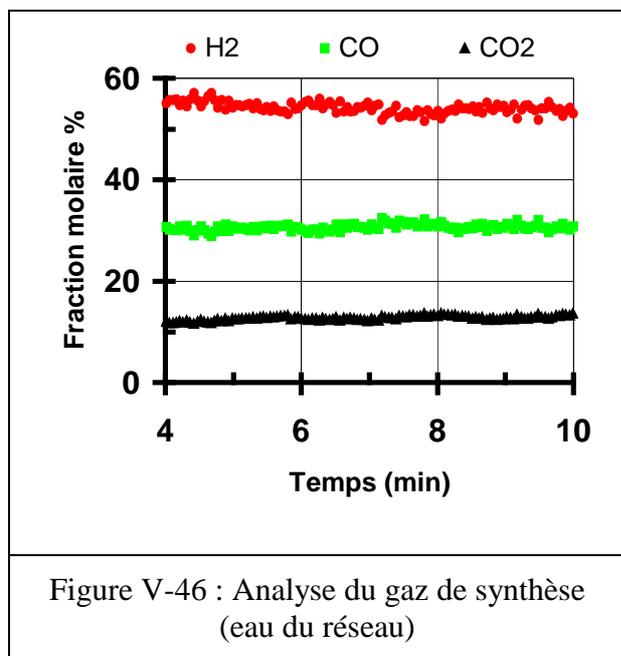
Deux possibilités ont été envisagées pour l'anode et la cathode, respectivement : cuivre/ graphite ou graphite/graphite. Afin de choisir le système le mieux adapté aux essais à réaliser, nous avons mesuré la consommation des électrodes dans différentes configurations et conditions opératoires (cf. Tableau V-9).

Cathode	Anode	Sucres (g/kg)	I (A)	Consommation	
				Cathode	Anode
Graphite	Cuivre	0	200	8	160
Graphite	Graphite	0	100	6	14
Graphite	Graphite	0	200	10	30
Graphite	Graphite	660	200	2	32

Tableau V-9 : Consommation des électrodes pour l'arc électrique immergé en fonction des paramètres opératoires

L'importance de l'érosion de l'anode en cuivre ne permet pas son utilisation pour les essais. Ce choix aurait pourtant permis de limiter la production de gaz de synthèse à partir du graphite des électrodes.

V - 2 - 3 - 2 - Formation du gaz de synthèse

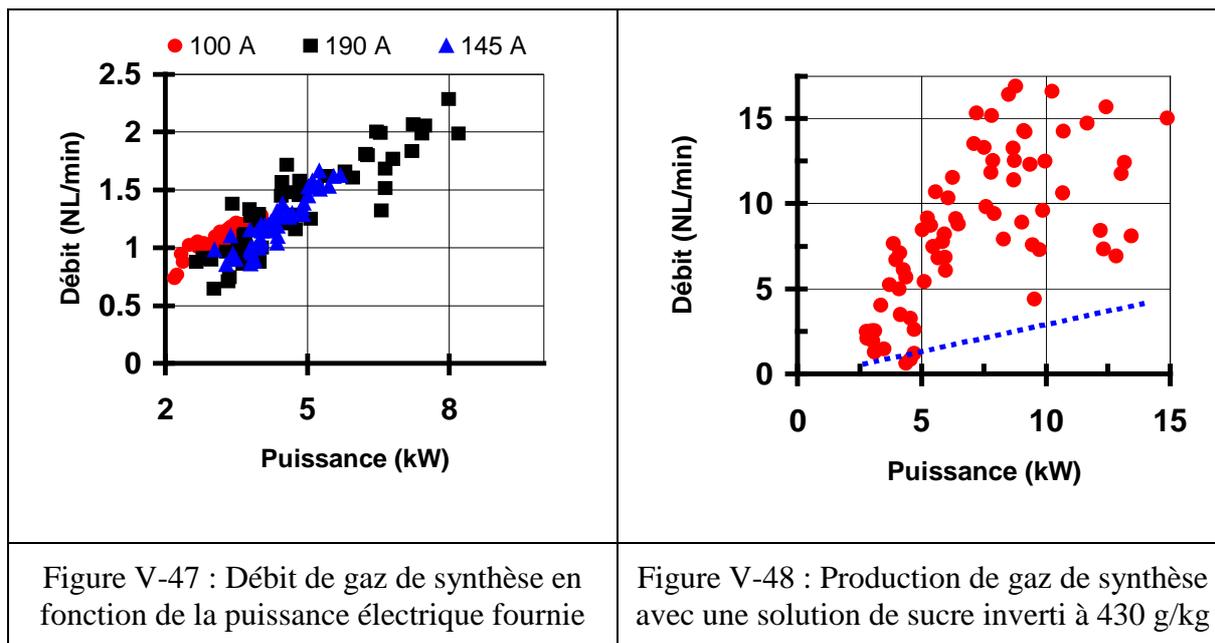


L'établissement et l'entretien d'un arc électrique entre les électrodes de graphite au sein d'eau du réseau permet la production d'un gaz de synthèse. La composition molaire du mélange est déterminée par spectrométrie de masse : 55 % de H₂, 35 % de CO et 15 % de CO₂. Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) de ce gaz est de 9 MJ/Nm³. Il est exempt de gaz inertes comme dans les procédés classiques de gazéification à l'air. Le monoxyde de carbone se forme aux pieds d'arc alors que

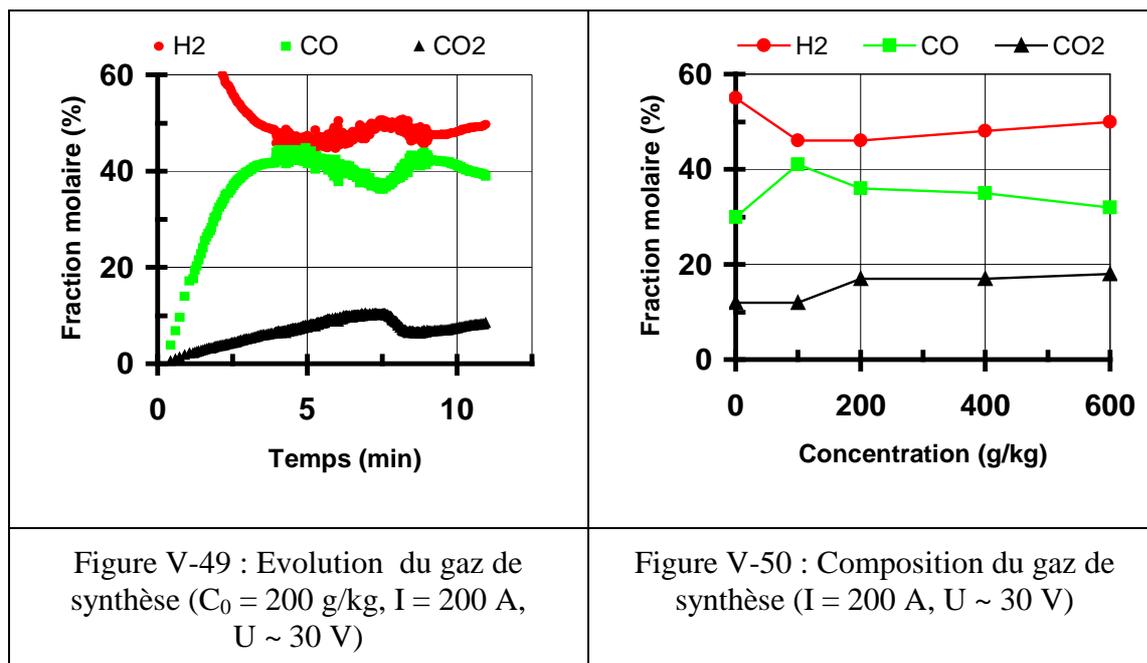
l'hydrogène peut se former par la thermolyse de l'eau et par réaction entre le graphite et la vapeur d'eau.

V - 2 - 3 - 3 - Influence des conditions opératoires

Nous avons étudié l'influence de la puissance injectée sur la production de gaz de synthèse. Pour cela, nous avons mesuré la production de gaz à l'aide d'un débitmètre laminaire FURNESS. Les résultats sont présentés en Figure V-47 et Figure V-48. Pour un arc électrique immergé dans l'eau entre deux électrodes de graphite, la production atteint un maximum de 2 NL/min pour 8 kW tandis que pour un essai avec une solution de sucres à 430 g/kg et $I = 200$ A, à puissance égale, la production atteint ~ 10 NL/min.



Le gaz de synthèse produit avec une solution de sucres est un peu moins riche en hydrogène mais le PCI demeure environ égal à 9 MJ/Nm^3 (cf. Figure V-49). L'énergie chimique contenue dans un mètre cube de ce gaz est de 2,5 kWh que nous devons comparer aux ~ 15 kWh à fournir. En raison du fort excès d'eau par rapport aux sucres, on constate que la composition du gaz de synthèse est très peu sensible à la concentration en sucres.



Le bilan peut donc s'établir de la manière décrite dans le Tableau V-10, dans l'hypothèse d'un gaz de synthèse contenant 50 % de H_2 et 50 % de CO en mole avec un débit de $0,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pour un essai avec une solution de sucres ($C_0 = 430$ g/kg, $P = 8$ kW) :

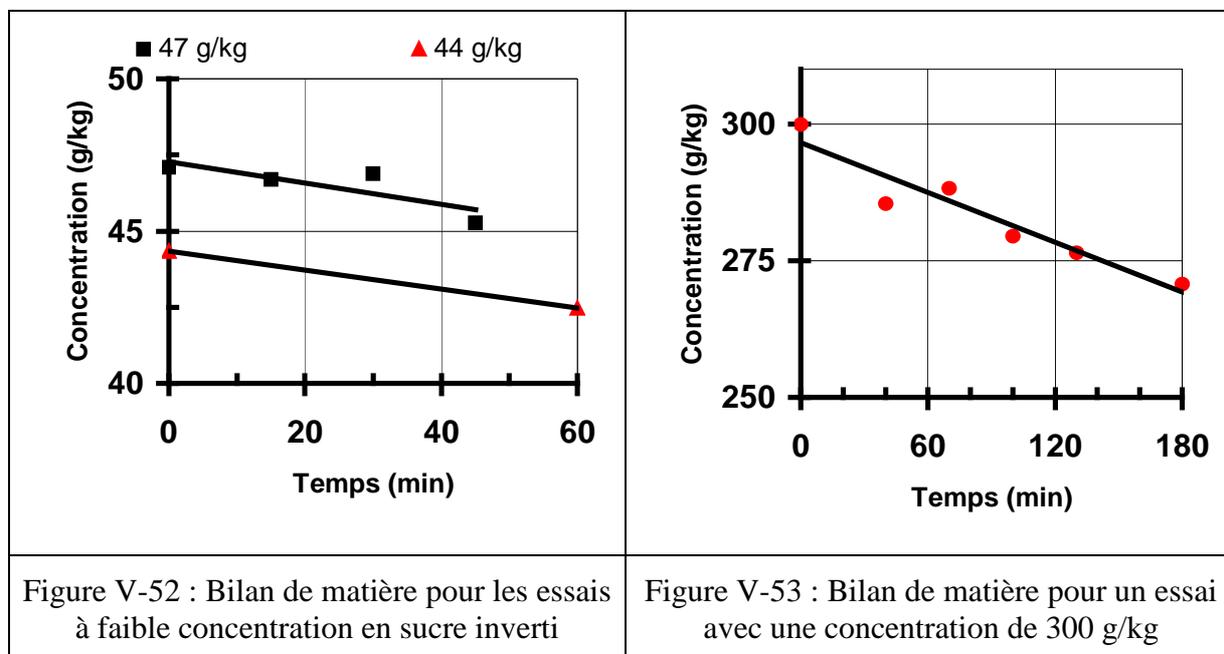
- 300 NL de H_2 soit 13,5 moles
- 300 NL de CO soit 13,5 moles

	Masse de carbone (g/h)
Electrodes	- 40
Solution de sucres	- 120
Carbone dans le gaz synthèse	+ 160
Différence	0
Tableau V-10 : Bilan de matière sur le carbone	

V - 2 - 3 - 4 - Analyse de la solution de sucres

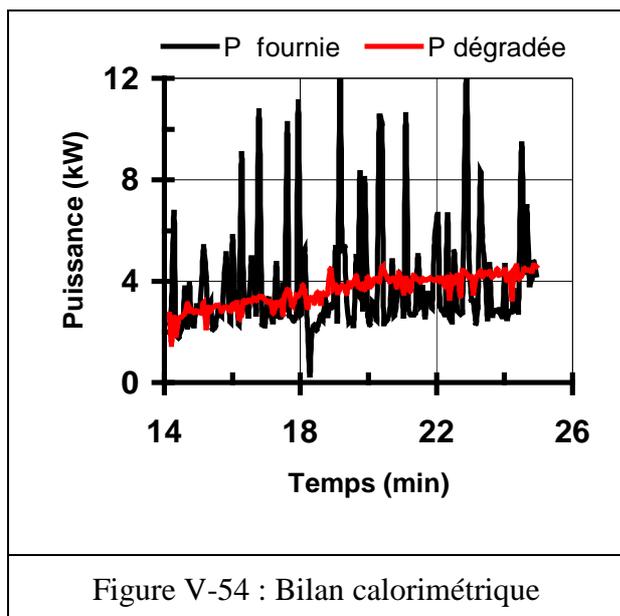
Tension (V)	$20 < U < 40$	$20 < U < 40$	$20 < U < 40$
Intensité (A)	200	200	200
Puissance (kW)	~ 6	~ 6	~ 6
C_0 en sucres (g/kg)	~ 50	~ 50	~ 300
Volume traitée (L)	~ 8	~ 8	~ 8
Figure V-51 : Conditions opératoires des essais			

Des prises d'échantillons lors des essais avec une concentration initiale faible (pour pouvoir l'analyser par COT) avec l'arc électrique montrent qu'il y a bien une diminution de la concentration en matière organique (cf. Figure V-52 et Figure V-53). Un essai à concentration initiale plus élevée (avec du carbone par la méthode décrite en II - 7 - 3 -) donne un abaissement de la concentration de 30 g/kg en 180 minutes (cf. Figure V-53).



V - 2 - 3 - 5 - Bilan calorimétrique du procédé « arc électrique »

Nous avons représenté la puissance électrique fournie et la puissance dégradée thermiquement à partir des acquisitions faites au cours des essais. Le bilan calorimétrique du procédé de gazéification par arc électrique présenté en Figure V-54 montre qu'après avoir atteint le régime permanent, la quantité d'énergie électrique est égale à la quantité d'énergie dégradée dans les différents circuits de refroidissement.



L'énergie de l'arc électrique est intégralement transférée à la solution. La quantité d'énergie électrique consommée pour gazéifier le sucre inverti n'est pas assez importante pour être mesurée. Si on prend comme base l'évolution de la concentration ; la puissance nécessaire est de 70 W dans le cas d'une concentration initiale de 300 g/kg avec $I = 200$ A.

V - 2 - 3 - 6 - Conclusions sur le procédé « arc électrique immergé »

Le procédé par arc électrique immergé fournit un gaz de synthèse riche en hydrogène et en monoxyde de carbone avec des proportions assez proches de celles requises pour la synthèse Fischer-Tropsch (idéalement $CO/H_2 = 0,5$). Cependant, l'objectif initial, qui était de gazéifier la matière organique contenue dans des effluents actuellement non valorisés sans la sécher, n'est pas totalement atteint. Nous avons cependant montré qu'il est possible de produire et d'entretenir un arc électrique dans une solution aqueuse même si son maintien est délicat. En effet, l'alimentation dont nous disposons n'est pas adaptée dans le cas où de fortes variations instantanées de tension sont enregistrées. Malgré les températures élevées mesurées (7 000 K dans la colonne d'arc et 17 000 K aux pieds d'arc), la température locale de la solution ne s'élève pas suffisamment pour permettre les réactions de gazéification. De plus, le transfert de matière de la solution vers l'arc électrique n'est pas suffisant et il apparaît que c'est la faiblesse du mélange plasma / solution organique aqueuse qui limite l'efficacité du procédé. C'est pourquoi, nous avons choisi de poursuivre les essais en utilisant une torche à plasma d'arc non transféré avec un dispositif permettant de « forcer » le mélange entre le plasma et la solution.

V - 2 - 4 - Gazéification par torche à plasma d'arc non transféré

La torche à plasma d'arc non transféré décrite en II - 1 - 2 - présente l'avantage de permettre de modifier la configuration d'injection en vue d'améliorer les résultats obtenus.

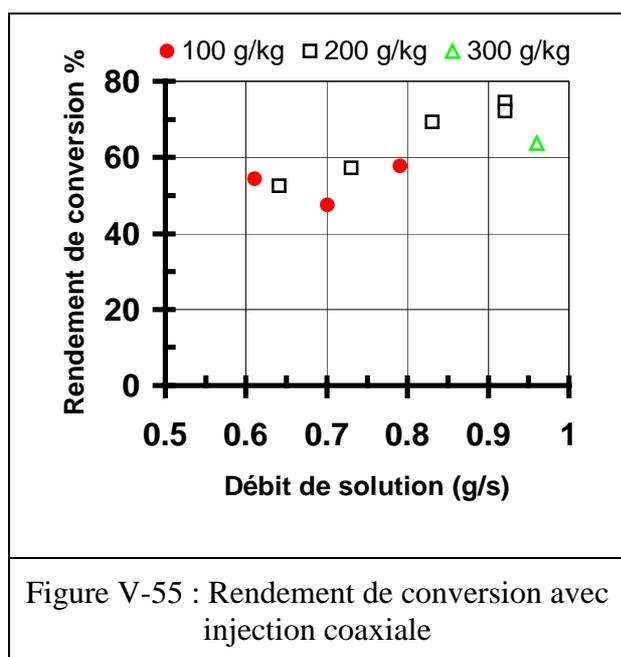
V - 2 - 4 - 1 - Injection de la solution de sucre inversi à contre courant

V - 2 - 4 - 1 - 1 - Essais

On utilise le dispositif décrit en II - 3 - 3 - . La pression en amont de la canne d'injection est régulée par une pompe de type chromatographie flash. Elle fonctionne entre 10 et 40 bars. La pastille en inox à l'extrémité de la canne est percée d'un trou de 500 μm . La vitesse d'éjection u_0 est comprise entre 2,5 et 5 m/s. Lors des essais, le jet de solution demeure rectiligne jusqu'à son contact avec le jet de plasma. Il est difficile de dire s'il pénètre au cœur du jet de plasma mais lorsque le débit d'injection est trop élevé ou lorsque le jet de plasma n'est plus symétrique, la cathode se retrouve en présence d'oxygène, elle est alors endommagée et l'essai doit être interrompu. Pour des débits inférieurs à 1 g/s, un régime permanent est atteint. On peut alors définir le rendement de conversion du procédé suivant le rapport :

$$\eta = \frac{\text{quantité de carbone dans le gaz de synthèse}}{\text{quantité de carbone injecté dans le réacteur}} \quad \text{Équation V-9}$$

Le gaz de synthèse contient un mélange de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Comme les analyses par spectrométrie de masse et infrarouge (cf. II - 4 - 6 -) nous ont montré que le rapport volumique CO/CO₂ était supérieur à 10, on considérera que le gaz de synthèse ne contient que du monoxyde de carbone.



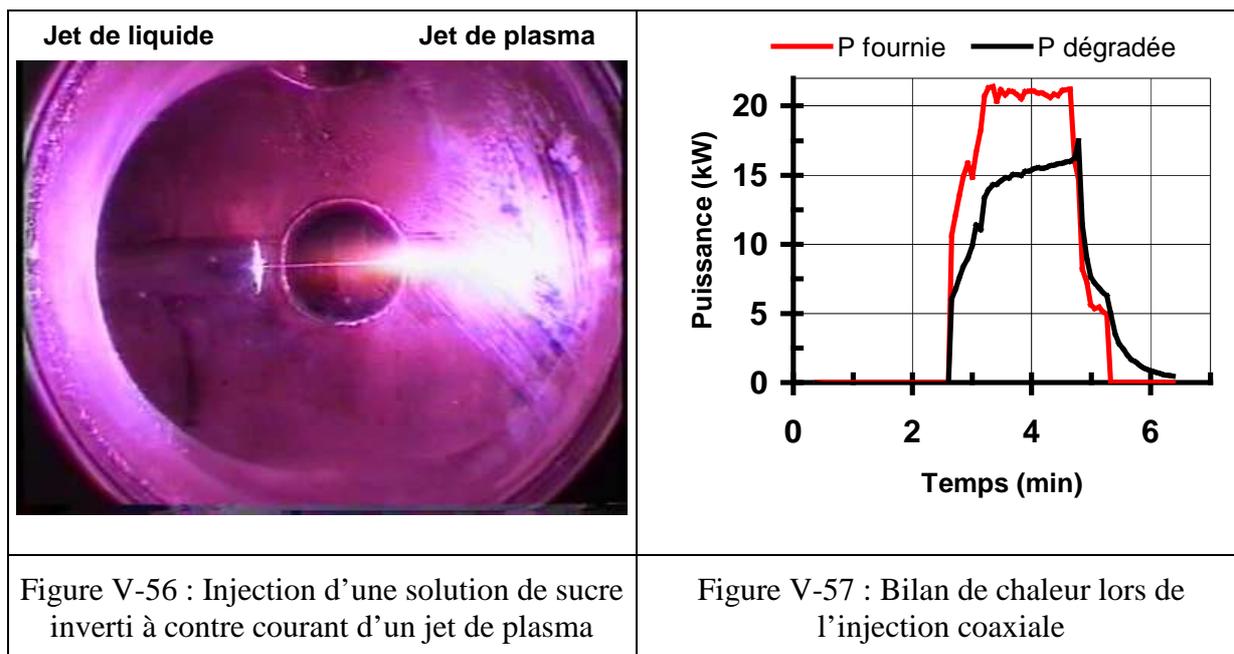
Les résultats des essais mettant en œuvre la recirculation sont présentés en Figure V-55. On obtient des rendements de conversion supérieurs à 50 %, ce qui pour une solution de sucres à 300 g/kg injectée à un débit ~ 1 g/s correspond à la gazéification de 800 g/h de sucres. La quantité de sucres gazéifiés est vingt fois supérieure à celle obtenue avec le procédé d'arc électrique immergé.

Argon (NL/min)	10
Hydrogène (NL/min)	40
Puissance fournie (kW)	21
Rendement (%)	50
Puissance disponible (kW)	10
Concentration sucres (g/kg)	350
Débit molaire de sucres (mol/s)	$\sim 5,6 \cdot 10^{-3}$

Tableau V-11 : Conditions opératoires de l'essai

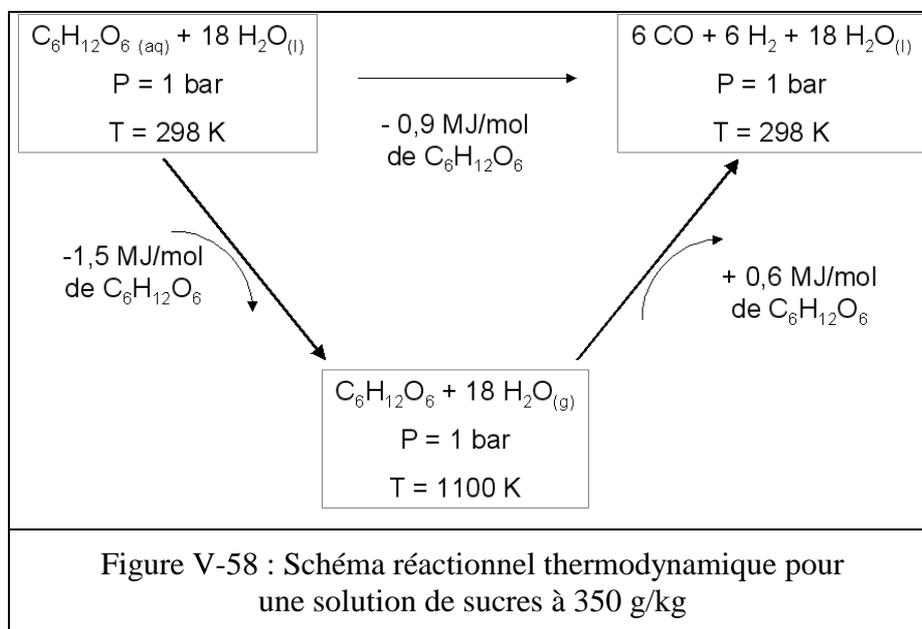
Un essai dans les conditions décrites dans le Tableau V-11 a permis de mettre en évidence l'énergie nécessaire aux réactions de gazéification de sucres. Afin de permettre une conversion maximale et sans se préoccuper de l'éventuelle formation de résidus carbonés, la torche plasma n'est pas

immergée (cf. Figure V-56). Sur la Figure V-57 est présentée la puissance fournie à la torche plasma et la puissance dégradée récupérée dans les différents systèmes de refroidissement. L'écart se stabilise après l'établissement du régime permanent à ~ 5 kW.



Dans la Figure V-58, on présente le chemin thermodynamique de la gazéification d'une solution de sucre inverti, en considérant :

- un mélange entre 1 mole de glucose et 18 moles d'eau,
- un système isobare et adiabatique,
- la récupération de la chaleur latente de la vapeur d'eau.



Dans cet essai, la puissance nécessaire pour une gazéification totale est de 5 kW (débit molaire de sucres \times 0,9 MJ). Le bilan de chaleur est en accord avec le calcul effectué (cf. Figure V-57). Le rendement de la torche plasma est \sim 50 %, la puissance électrique fournie est de 21 kW : la puissance disponible dans le jet de plasma est de \sim 10,5 kW. La

moitié de la puissance disponible est utilisée pour la gazéification. Si on considère l'énergie globale fournie au système, un quart de cette énergie est consommée « utilement ». Le fonctionnement en mode non immergé permet de se rapprocher d'une conversion totale.

V - 2 - 4 - 1 - 2 - Conclusion sur l'injection à contre courant

Ces essais confirment que l'amélioration de l'efficacité du procédé est liée à l'optimisation du mode d'injection dans le jet de plasma. L'injection à contre courant permet d'utiliser au mieux la puissance disponible dans le jet de plasma mais le procédé est peu durand lorsqu'on augmente le débit massique d'injection de solution de sucre inverti. Obtenir un régime permanent est délicat. Il convient de choisir un mode d'injection qui ne peut endommager la cathode en tungstène. Pour de futures torches dédiées à cette application, il est d'utiliser une torche où l'injection de la solution à traiter s'effectuera dans le canal de la tuyère.

V - 2 - 4 - 2 - Injection radiale de la solution simulée de déchets

Dans le but d'obtenir un mode de fonctionnement qui ne détruit pas les éléments de la torche plasma, l'injection est réalisée perpendiculairement à l'axe du jet de plasma et au plus près de celui-ci (cf. Figure II-7).

V - 2 - 4 - 2 - 1 - Température moyenne du mélange plasma /solution

La température du mélange plasma/solution doit être supérieure à 1100 K pour gazéifier les sucres. Il convient de ne pas injecter trop de matière sous peine de refroidir le mélange en dessous de la température requise. Pour savoir quel débit de solution de sucres était acceptable, les réactions suivantes ont été considérées :



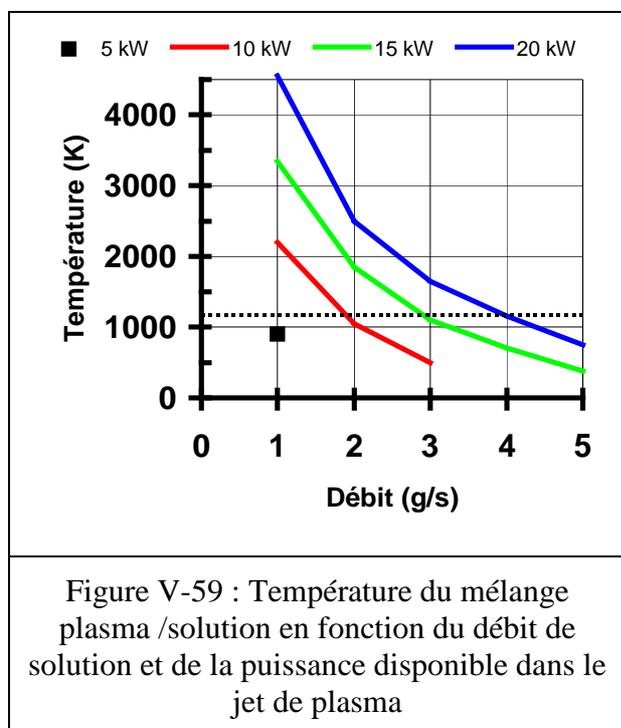
Les calculs ont été effectués pour trois concentrations différentes en sucre inverti : 96,5-378-660 g/kg. La fraction molaire dans le mélange varie de 0,01 à 0,16 pour $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ et de 0,99 à 0,84 pour H_2O . On constate que ces différentes compositions ont peu d'influence sur la température finale du système solution-plasma (variation inférieure à 50 K).

Afin de réaliser ce calcul, les hypothèses suivantes ont été faites :

- la capacité calorifique des molécules de gaz diatomiques est assimilée à celle de N_2 tandis qu'une correction d'un facteur 1,5 est introduite pour la vapeur d'eau (gaz triatomique),

- le mélange est considéré comme complet et adiabatique.

La Figure V-59 représente pour 4 valeurs de puissance disponible dans le plasma, l'évolution de la température en fonction du débit massique d'injection d'une solution à 380 g de sucre inverti par kg de solution.



On constate que la température décroît avec le débit jusqu'à des valeurs inférieures à la température de 1100 K nécessaire à la gazéification. Par exemple, si le débit d'injection est supérieur à 4 g/s pour une puissance disponible dans le plasma égale de 20 kW (cf. courbe bleue sur la Figure V-59), la température ne peut pas excéder 1100 K. En parallèle de ce calcul, des essais avec des débits d'injection à 6 g/s et avec une puissance disponible de 20 kW ont montré qu'il y avait malgré tout production de gaz de synthèse : **le mélange n'est donc pas réalisé totalement.**

V - 2 - 4 - 2 - 2 - Essais en mode semi-fermé

Deux essais en mode semi-fermé (batch) ont été réalisés dans des conditions identiques excepté le débit massique d'injection (cf. Tableau V-12). Ces essais batch ont pour objectif d'étudier la cinétique de gazéification d'une solution de sucre inverti et de réaliser un bilan matière concernant le sucre inverti.

Argon (NL/min)	10	10
Hydrogène (NL/min)	40	40
Puissance fournie (kW)	21	21
Puissance efficace (kW)	~ 11	~ 11
Concentration en sucres (g/kg)	660	660
Masse traitée (kg)	~ 9,3	~ 8,9
Débit massique (g/s)	3	4

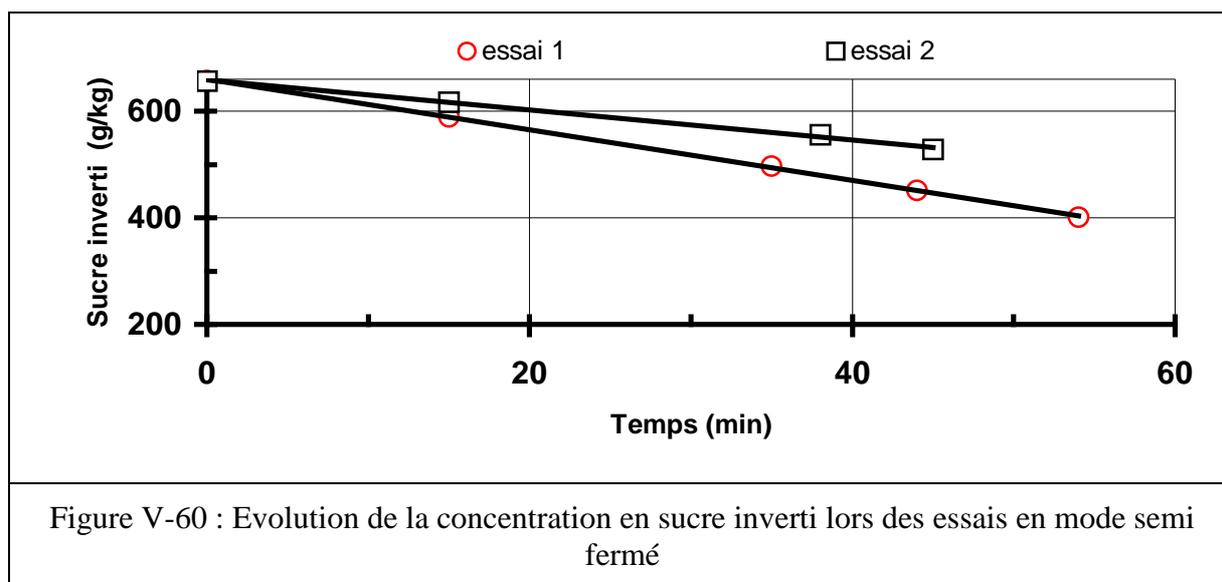
Tableau V-12 : Conditions opératoires en mode semi-fermé

En complément, l'analyse simultanée des gaz permet de boucler le bilan de matière durant l'essai « batch 1 ». En raison de la gamme de mesure de l'analyseur COSMA (0-5 %

en CO), il est nécessaire de diluer les gaz en sortie de réacteur avec environ 70 NL/min d'argon. Cet ajout de gaz entraîne un entraînement important de solution (primage).

V - 2 - 4 - 2 - 2 - 1. Bilan de matière

L'analyse des prélèvements liquides effectués au temps $t = 0-15-35-44$ et 54 min montre un abattement de 30 % de la concentration en sucre inverti en 54 minutes (cf. Figure V-60).



Le Tableau V-13 correspond à l'essai 1 où après 8 passages successifs à travers les buses d'injection, on récupère 5,75 kg de solution de sucre inverti à 400 g/kg (cf. Figure V-60). La perte de masse est de 3,55 kg de solution correspond à la somme des sucres gazéifiés et perdues par primage.

	t = 0 min	t = 54 min
Masse de sucre (kg)	6,10	2,30
Masse d'eau (kg)	3,20	3,45
Masse de solution entraînée par primage (kg)	0	1,35
Masse de sucre gazéifiée (kg)	0	2,20
Masse totale (kg)	9,30	9,30

Tableau V-13 : Bilan de matière sur l'essai 1

L'analyse des gaz indique que la moyenne intégrale de la production de monoxyde de carbone est de $1,8 \pm 0,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit une quantité de sucres gazéifiés durant l'essai de $2,2 \pm 0,15 \text{ kg}$. La gazéification suit une loi linéaire en fonction du temps :

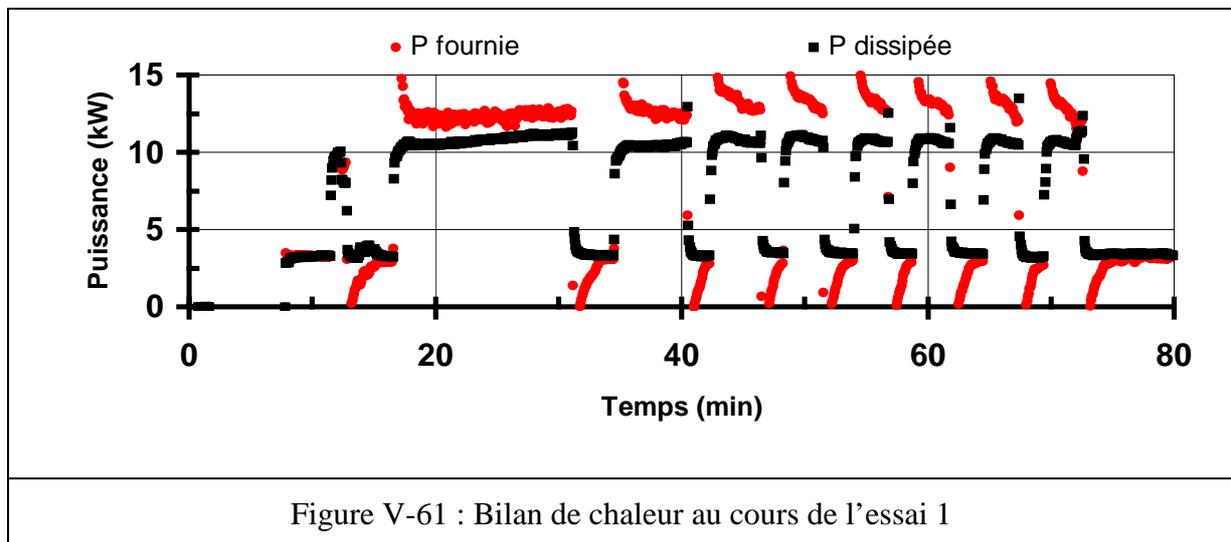
$$\frac{dC(t)}{dt} = k \rightarrow C(t) = kt + C_0 \quad \text{Équation V-12}$$

$$y_1 = -4,7t + 659,6 \quad \text{pour l'essai 1} \quad \text{Équation V-13}$$

$$y_2 = -2,8t + 658,2 \quad \text{pour l'essai 2} \quad \text{Équation V-14}$$

V - 2 - 4 - 2 - 2 - 2. Bilan calorimétrique

Lors de l'essai 1, on constate un écart entre la puissance fournie et la puissance récupérée dans les circuits de refroidissement. Le bilan calorimétrique est présenté sur la Figure V-61 ; lors des 8 successions d'injection, l'écart est équivalent à 2,5 kW. Pendant les périodes de non-injection, le gaz plasmagène est de l'argon : la puissance fournie est alors égale à la puissance dissipée.



Si le raisonnement thermodynamique décrit en Figure V-58 est appliqué à l'essai batch 1. La quantité de sucres gazéifiés est de 1,8 kg/h. Les bilans de matière et calorimétrique sont cohérents.

V - 2 - 4 - 3 - Le plan d'expériences

V - 2 - 4 - 3 - 1 - Principe

La méthode du plan d'expériences est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences. De plus, elle permet après analyse d'écartier les facteurs peu influents et par la suite de concentrer l'étude sur les facteurs déterminants /GOUPY J., 1988/.

V - 2 - 4 - 3 - 2 - *Le modèle mathématique du plan factoriel 2³*

Nous avons choisi de conserver la même géométrie de tuyère et le même gaz plasmagène pour limiter le nombre de paramètres. Ont été retenus :

- la concentration en matière organique,
- la puissance disponible au sein du jet de plasma
- le débit massique de la solution de déchets simulés.

Afin de réaliser un plan d'expériences à 3 facteurs et 2 niveaux, il faut définir les variables centrées réduites qui permettent de représenter sous forme de matrice les différents essais à mener. La variable centrée réduite x correspond à un changement de variable tel que :

$$x = \frac{A - A_0}{p} \quad \text{Équation V-15}$$

où :

- A : valeur de la variable d'origine
- A₀ : valeur médiane de l'intervalle étudié
- p : valeur du demi-domaine de l'intervalle étudié

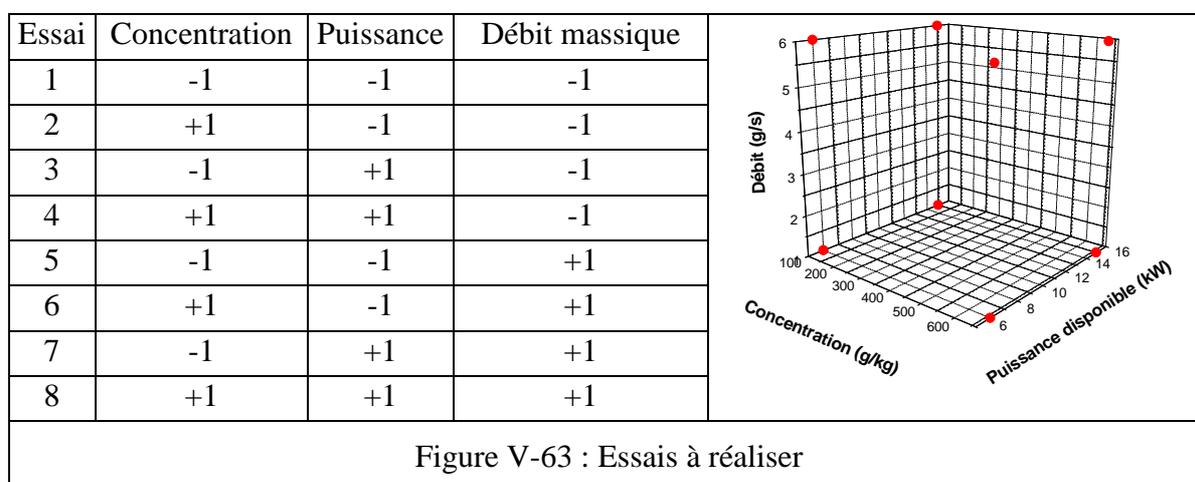
Par exemple, une puissance de 12 kW, dans l'intervalle de 6 kW à 15 kW ayant pour valeur de demi-domaine 4,5 kW, correspond en variable centrée réduite à 0,33.

$$x = \frac{12 - 10,5}{4,5} = 0,33 \quad \text{Équation V-16}$$

L'intervalle pour chaque variable, après changement en variable réduite, est [-1,+1].

	Variables d'origine		
Concentration en matière organique (g/kg)	100	380	660
Puissance disponible (kW)	6	10,5	15
Débit massique de solution (g/s)	1	3,5	6
Variables réduites	-1	0	+1
Figure V-62 : Changement de variables			

La méthode du plan d'expériences a conduit à réaliser les essais décrits par la matrice des dans la Figure V-63.



Il faut également choisir la réponse pour décrire le procédé. La production de monoxyde de carbone et le rendement de la conversion du carbone en monoxyde de carbone dans le jet de plasma ont été choisis en tant que réponse pour décrire le procédé. Le plan d'expérience est réalisé deux fois pour déterminer l'erreur sur les mesures ainsi que les incertitudes sur les effets afin de déterminer les effets significatifs.

V - 2 - 4 - 3 - 3 - Mise en œuvre du plan d'expériences

Pour la mise en œuvre de ce plan d'expériences, nous avons utilisé le dispositif décrit en II - 3 - 3 - . Six canaux (largeur 0,5 mm de largeur et 0,2 de profondeur) ont été usinés sur la tuyère pour permettre l'arrivée du liquide entre le nez de la torche et la tuyère (cf. II - 1 - 2 -). La section de passage totale est de 0,6 mm². La vitesse du liquide peut varier entre 1,7 et 10 m/s selon le débit de la solution. Il est estimé durant l'essai à l'aide d'une balance puis calculé précisément avec les données acquises via le multiplexeur. La puissance disponible dans la tuyère est ajustée à 6 kW ou 15 kW par la variation de l'intensité de courant fournie à la torche plasma.

V - 2 - 4 - 3 - 4 - Résultats

Les résultats sont présentés dans les Tableau V-14 et Tableau V-15 avec les valeurs moyennes et les écarts qui serviront pour calculer l'incertitude sur les effets.

	Plan n°1	Plan n°2		
Essai	CO (NL/min)	CO (NL/min)	Moyenne	Ecart
1	0,22	0,19	0,21	0,015
2	0,27	2,96	1,62	1,34
3	1,64	2,03	1,84	0,19
4	10,03	12,88	11,5	1,4
5	0,37	0,64	0,51	0,13
6	8,71	8,88	8,80	0,08
7	1,82	1,94	1,88	0,06
8	23,08	22,17	22,6	0,21

Tableau V-14 : Réponses pour la production de CO

	Plan n°1	Plan n°2		
Essai	Conversion (%)	Conversion	Moyenne	Ecart
1	2,47	3,82	3,145	0,675
2	0,91	5,3	3,105	2,195
3	36,64	37,5	37,1	0,4
4	33,9	26	29,95	3,95
5	1,36	1,25	1,305	0,055
6	5,89	13,1	9,495	3,605
7	6,79	3,6	5,195	1,595
8	13,01	12,5	12,8	0,3

Tableau V-15 : Réponses pour le rendement de conversion du carbone

V - 2 - 4 - 3 - 5 - L'interprétation des résultats

Le calcul des effets des 3 paramètres et de leurs 4 interactions associées se réalise de façon matricielle. On considère les réponses des essais 1 à 8 comme des vecteurs colonnes Y (i l'indice de l'essai). Pour le calcul des effets et des interactions entre les paramètres, on considère la matrice X formée par les essais et les interactions qui sont le produit des variables réduites des essais (cf. Tableau V-16).

Essai	Moyenne	Facteur	Facteur	Facteur	Interaction	Interaction	Interaction	Interaction
		1	2	3	12	13	23	123
1	1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tableau V-16 : Représentation pour le calcul des effets et des interactions

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \\ Y_5 \\ Y_6 \\ Y_7 \\ Y_8 \end{pmatrix}$$

Les effets et les interactions (vecteur colonne E) sont le résultat du calcul matriciel suivant :

$$X'Y = nE \quad \text{soit} \quad E = \frac{1}{n} X'Y \quad \text{Équation V-17}$$

Avec $n = 8$ le nombre d'essais (X^t est la transposée de X)

	Plan n°1	Plan n°2	Moyenne
Effet 1	4,76	5,26	5,01
Effet 2	3,38	3,29	3,33
Effet 3	2,73	1,95	2,34
Interaction 12	2,66	2,51	2,58
Interaction 13	2,65	1,86	2,25
Interaction 23	0,58	0,315	0,47
Interaction 123	0,57	0,49	0,53
Moyenne μ	5,77	6,46	6,11

Figure V-64 : Effets et interactions sur la réponse « monoxyde de carbone »

	Plan n°1	Plan n°2	Moyenne
Effet 1	0,81	1,34	1,1
Effet 2	9,96	7,02	8,5
Effet 3	-5,86	-5,27	-5,6
Interaction 12	0,06	-1,99	-1,0
Interaction 13	1,88	3,85	1,43
Interaction 23	-6,82	-6,58	-6,7
Interaction 123	0,36	1,25	0,80
Moyenne μ	12,62	12,88	12,8
Figure V-65 : Effets et interactions sur la réponse « conversion »			

La variance moyenne des réponses s_y^2 est la moyenne arithmétique de la variance de chaque essai calculée avec la formule suivante :

$$s_n^2 = \frac{1}{N-1} \sum_1^N (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Équation V-18}$$

avec N le nombre de mesures pour un essai,

\bar{y} la valeur moyenne pour les essais k et y_i la valeur i de l'essai k .

$$\text{d'où } s_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n s_i^2 \text{ avec ici } n = 8 \quad \text{Équation V-19}$$

La variance moyenne des deux réponses est égale à :

- 0,98 pour la réponse « production de monoxyde de carbone »,
- 7,86 pour la réponse « rendement de conversion de carbone ».

La variance sur un effet s_E^2 est calculée avec la formule suivante :

$$s_E^2 = \frac{1}{n} s_y^2 \quad \text{Équation V-20}$$

La variance sur un effet calculée pour les deux réponses est égale à :

- 0,06 pour la réponse « production de monoxyde de carbone »
- 0,49 pour la réponse « rendement de conversion de carbone »

L'erreur type sur les effets s_E est donc :

- 0,24 pour la réponse « production de monoxyde de carbone »
- 0,7 pour la réponse « rendement de conversion de carbone »

Le calcul de l'erreur-type permet de distinguer les paramètres influents. Un paramètre est considéré comme influent si la valeur absolue de l'effet est supérieure à l'erreur type.

Les résultats montrent que pour la réponse « production de monoxyde de carbone », seuls les effets **1**, **2** et **3** et les interactions **12** et **13** sont influents. Pour la réponse « rendement de conversion carbone » seuls les effets **2** et **3** et l'interaction **23** sont influents. Pour la production de monoxyde de carbone, l'augmentation de la concentration, de la puissance disponible et du débit d'injection ont un effet positif. Pour le rendement de conversion du carbone, l'augmentation de la puissance disponible a un effet positif alors que l'augmentation du débit d'injection a un effet négatif. Comme attendu, l'interaction entre le débit d'injection et la puissance disponible est très importante pour le rendement de conversion.

V - 2 - 4 - 3 - 6 - Le modèle et les isoréponses

La méthode du plan d'expériences permet l'obtention de modèles mathématiques décrivant la réponse du procédé. Le modèle mathématique produit par le plan d'expériences est de la forme suivante /GOUPY J., 1988/ :

$$y = \mu + E * x \quad \text{Équation V-21}$$

avec :

- y la réponse
- μ la valeur moyenne des réponses
- E le vecteur colonne des effets et interactions influents
- x le vecteur ligne des variables réduites prises en compte (pour l'interaction ij, x est le produit $x_i x_j$)

Les effets et les interactions pris en compte en V - 2 - 4 - 3 - 5 - fournissent les modèles suivants (les nombres en gras correspondent aux effets et interactions selon la notation de Box) :

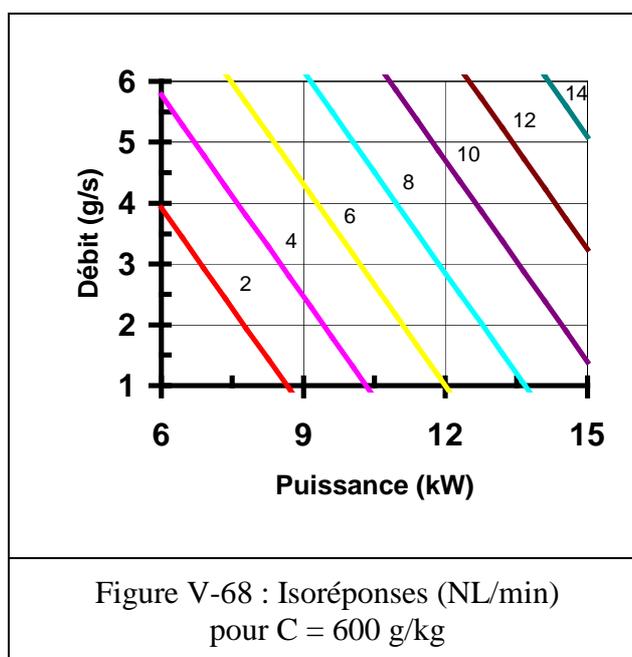
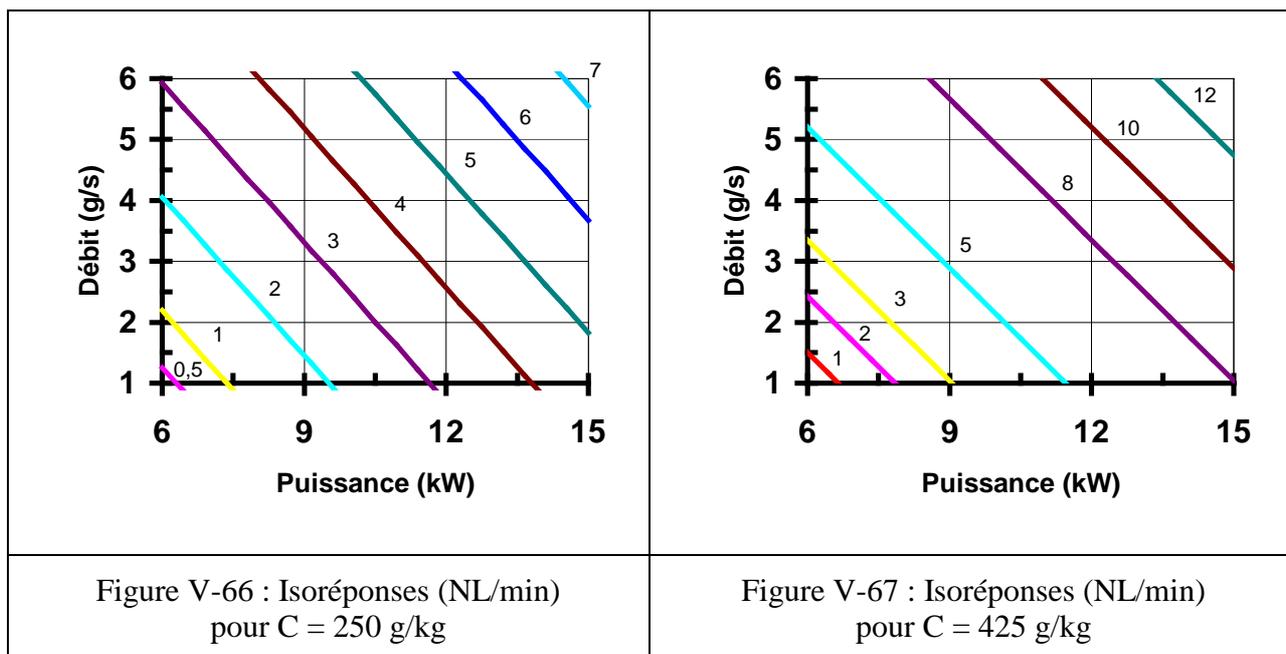
$$y = \mu + \mathbf{1} * x_1 + \mathbf{2} * x_2 + \mathbf{3} * x_3 + \mathbf{12} * x_1 * x_2 + \mathbf{13} * x_1 * x_3 \quad \text{Équation V-22}$$

pour la réponse « production de monoxyde de carbone »,

$$y = \mu + \mathbf{2} * x_2 + \mathbf{3} * x_3 + \mathbf{23} * x_2 * x_3 \quad \text{Équation V-23}$$

pour la réponse « rendement de conversion du carbone ».

Après changement de variable, la représentation graphique de la réponse « production de monoxyde de carbone » à concentration constante (Figure V-66, Figure V-67 et Figure V-68) rend compte de l'évolution de la production de CO lorsque la puissance disponible et le débit d'injection varient. Les indices des différentes courbes correspondent à la production de monoxyde de carbone (NL/min).



Les Figure V-69, Figure V-70 et Figure V-71 représentent les isoréponses de la production de monoxyde de carbone à puissance disponible constante. La Figure V-72 présente les isoréponses du rendement de conversion quelque soit la concentration en sucres (elle n'intervient pas dans l'Équation V-23).

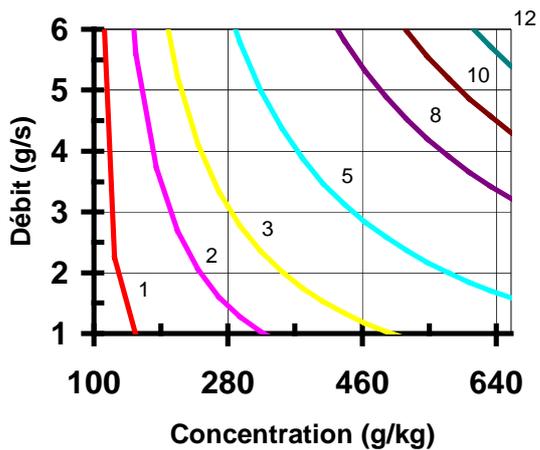


Figure V-69 : Isoréponses (NL/min)
pour P = 8,5 kW

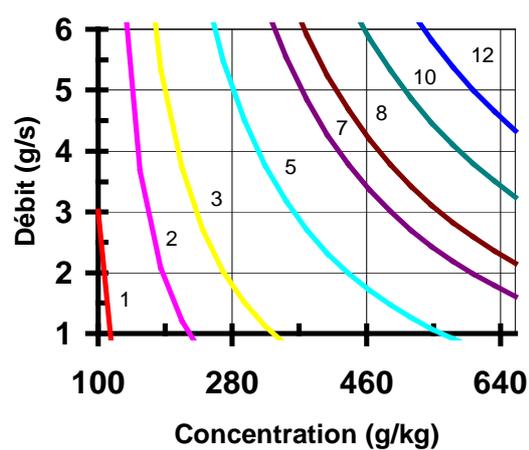


Figure V-70 : Isoréponses (NL/min)
pour P = 10 kW

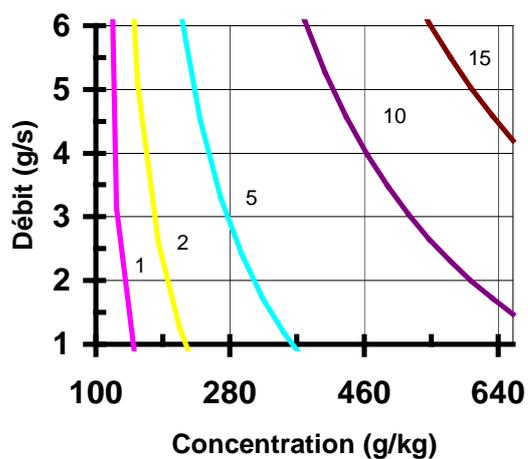


Figure V-71 : Isoréponses (NL/min)
pour P : 12,5kW

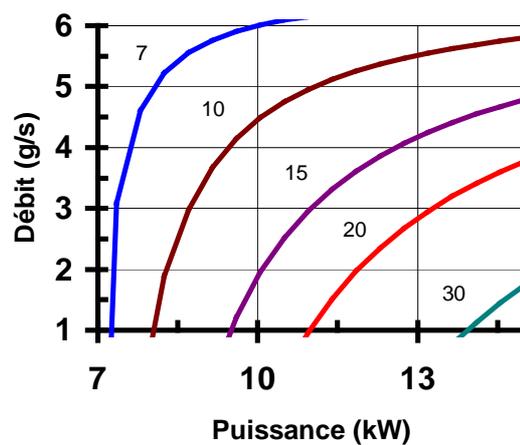


Figure V-72 : Isoréponses (%)
pour le « rendement de conversion carbone »

La validité de ce modèle est testée en effectuant des essais complémentaires dans les intervalles du plan d'expériences (cf. Tableau V-17).

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration (g/kg)	425	425	425	425	425	250	250	250	250
Puissance (kW)	7,8	8,9	10,4	11,8	13,2	8,4	12,1	8,9	12,0
Débit (g/s)	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	2,8	2,8	5,9	5,9
CO (NL/min) ex-modèle	5,1	5,6	8,0	9,5	11,0	2,5	3,6	5,0	7,4
CO (NL/min) mesuré	4,8	6,6	8,2	10,1	12,3	1,1	2,1	2,8	4,3
Ecart relatif (%)	6	15	3	6	12	130	71	79	70
Tableau V-17 : Essais complémentaires : conditions et comparaison entre les résultats et le modèle									

Pour les essais complémentaires 1 à 5 lorsque le débit d'injection et la concentration ont des valeurs hautes (4,8 g/s et 425 g/kg), l'accord avec le modèle « production de monoxyde de carbone » est bon et l'intervalle de la puissance est entièrement décrit. Par contre, lorsque la concentration est plus faible (250 g/kg) (essais 6 à 9), les écarts entre le modèle et les valeurs expérimentales sont importants. Les intervalles choisis pour les valeurs de la concentration sont donc à mettre en cause et des essais supplémentaires seraient nécessaires pour mieux délimiter le domaine de validité du modèle.

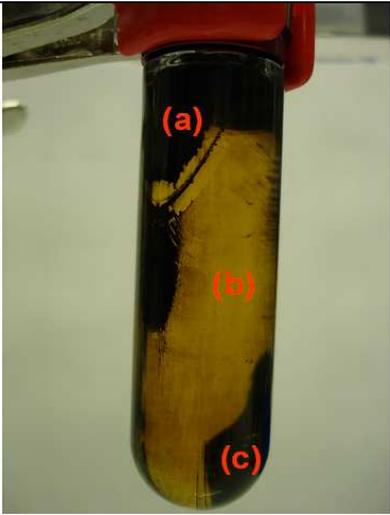
V - 2 - 4 - 4 - L'action du rayonnement sur une solution de sucres ayant subi le traitement plasma

Le dispositif utilisé est celui décrit en II - 6 - . L'absence de doubles liaisons C=C dans les molécules de glucose et de fructose interdit toute dégradation par le rayonnement UV. Cependant, après le traitement plasma, il est envisageable que des espèces insaturées se soient formées par déshydratation du sucre inverti au voisinage du jet de plasma. La solution produite étant très colorée, le rayonnement ultraviolet est totalement absorbé après un court trajet dans la solution de sucres préalablement traitée par plasma. Par conséquent, des essais sont réalisés sur une solution traitée pure et sur une solution traitée diluée 5 fois. Des prélèvements ont été effectués aux temps $t = 0-15-30-45-60-120$ min. Une irradiation de 6 h a également été effectuée sur la solution de sucre inverti traitée par plasma et diluée cinq fois. Malgré la dilution, il n'a pas été possible de mettre en évidence de différences, que ce soit par spectrométrie UV-visible, ou que ce soit par analyse de la teneur de matière sèche entre les échantillons. Aucun dégagement gazeux n'est observé lors des essais.

V - 2 - 4 - 5 - Les sous-produits

La gazéification de la solution de sucre inverti n'est pas totale. Durant les essais, on observe à chaque fois une coloration de la solution (cf. Figure V-73) et l'odeur rappelle celle d'un caramel brûlé. Une ultracentrifugation (de 10 000 à 400 000 g) a permis de mettre en évidence trois phases :

- une phase légère de couleur noire (a),
- une phase intermédiaire limpide de couleur « caramel » (3) et (b),
- une phase lourde, pratiquement solide, de couleur noire (c).

 <p style="text-align: center;">(1) (2) (3)</p>	
<p>Figure V-73 : Solution initiale (1), solution après traitement plasma (2) et solution après centrifugation (3)</p>	<p>Figure V-74 : Solution de sucres traitée par plasma et centrifugée (400 000 g)</p>

La solution initiale a une densité de $1,3 \pm 0,02$ alors que la phase intermédiaire a une densité de 1,20. Une fraction des sucres est gazéifiée alors que l'eau se recondense : la densité diminue. La phase lourde provient de la pyrolyse du sucre inverti et est constituée de particules solides carbonées. Les micrographies réalisées sur cette phase (cf. Figure V-75 et Figure V-76) montrent des « globules » de carbone de diamètre de 0,1-1 μm identifiés par EDS (Energy Dispersive Xray Spectroscopy).

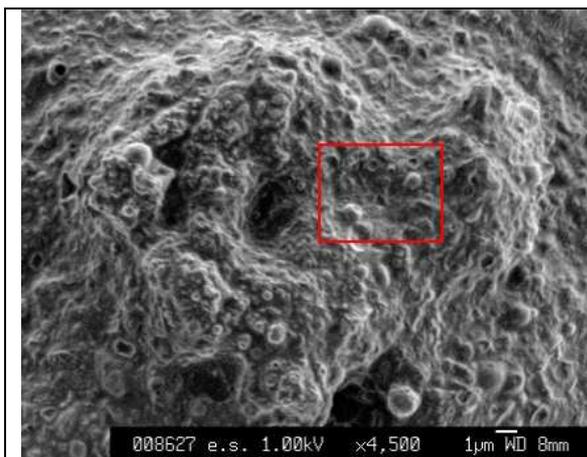


Figure V-75 : Micrographie phase lourde

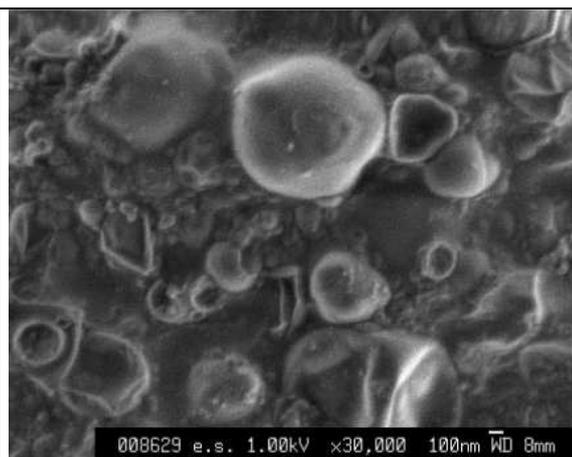


Figure V-76 : Micrographie phase lourde

Les résidus récupérés dans la phase légère présentent également de dimensions submicroniques.

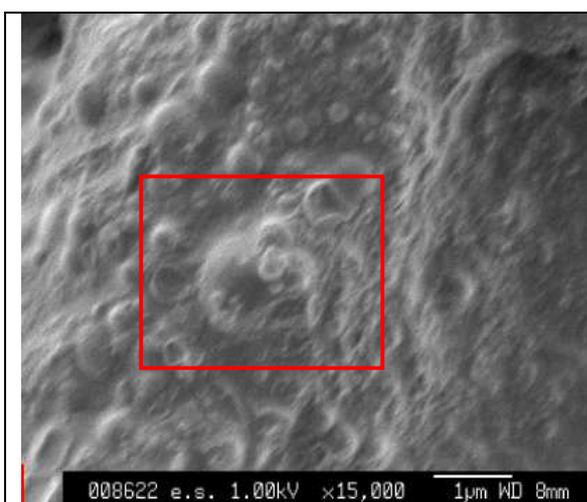


Figure V-77 : Micrographie phase légère

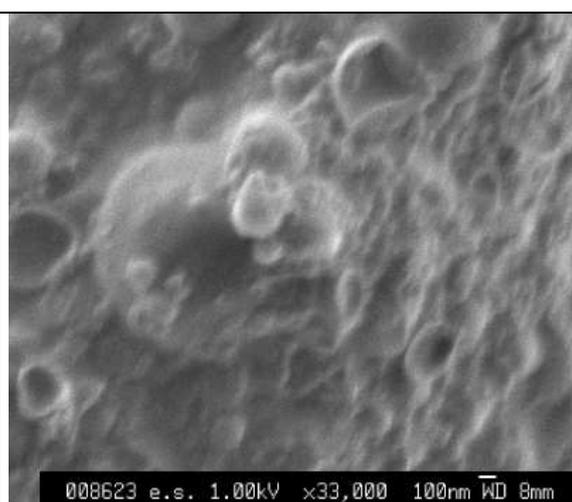
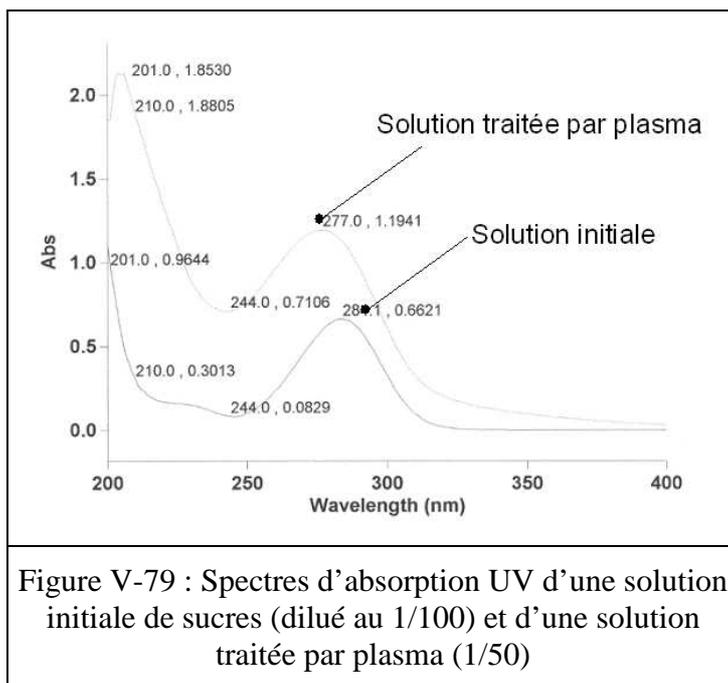
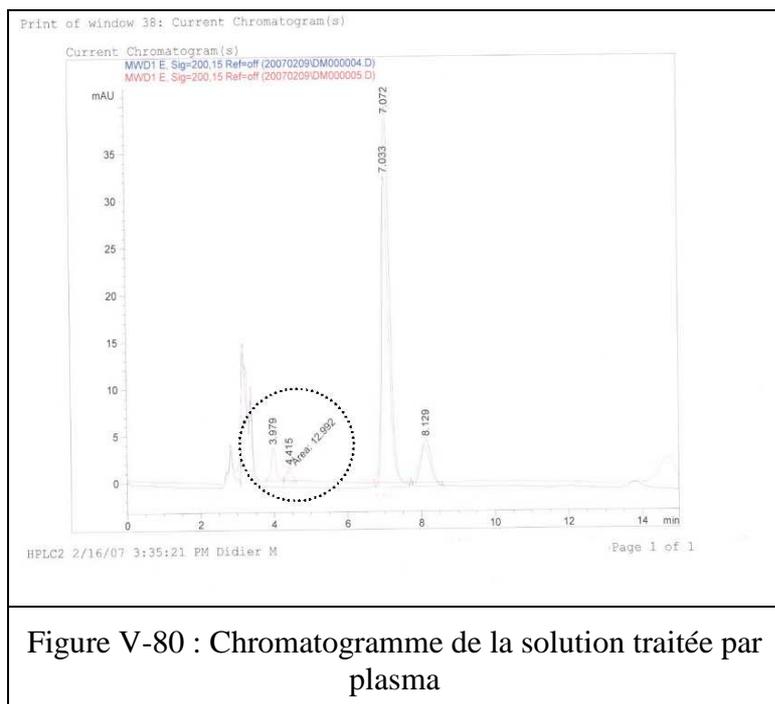


Figure V-78 : Micrographie phase légère

La filtration de la solution (2) sur filtre de porosité 0,22 μm fournit une solution limpide identique à celle obtenue par centrifugation. Des analyses par spectrométrie UV confirment cette observation. On peut en effet constater sur la Figure V-79 une transformation de la solution. La bande d'absorption à $\lambda = 277 \text{ nm}$ est attribuée au « caramel » obtenu par plasma alors que la bande d'absorption à $\lambda = 284 \text{ nm}$ est présente dans la solution de sucres initiale.



Cette observation est en accord avec l'analyse par HPLC de la solution limpide obtenue par centrifugation comparée à celle de la solution de sucres initiale (cf. Figure V-80).



On constate en effet l'apparition de deux produits mineurs (< 1 % de la matière sèche totale), qu'il n'a pas été possible d'identifier, l'appareil de HPLC n'étant pas couplé à un spectromètre de masse. On peut malgré tout conclure de ces observations que le traitement plasma des molécules de sucres ne correspond pas uniquement à du cracking thermique mais que la gazéification ou tout du moins la

transformation des sucres passe par des étapes intermédiaires avec la formation de sous-produits qui seront par la suite eux même gazéifiés.

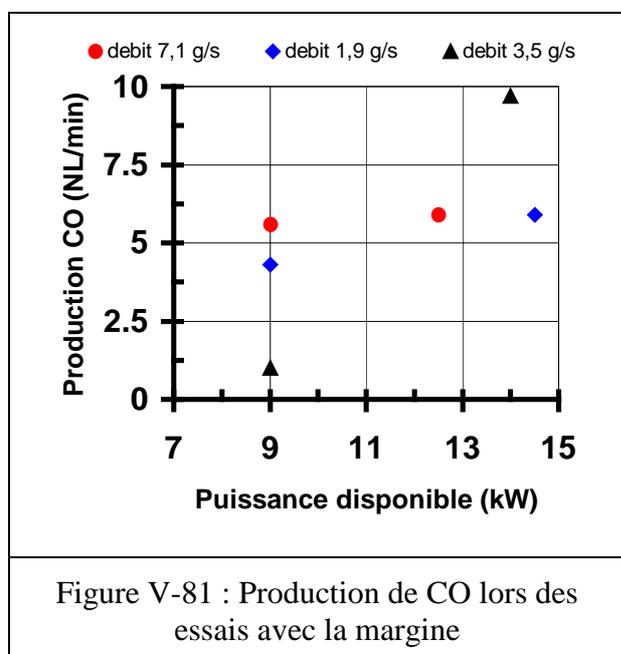
V - 2 - 4 - 6 - La gazéification d'effluents réels

V - 2 - 4 - 6 - 1 - Essais avec un déchet de l'industrie oléicole : la margine

Lors du pressage d'olives pour produire de l'huile alimentaire, trois produits sont obtenus : l'huile d'olive, des grignons (déchets solides) et un déchet liquide aqueux appelé margine. Les grignons sont séchés puis brûlés en chaudières. Dans les pays en voie de développement, la margine n'est pas valorisée ou traitée avant d'être rejetée dans le milieu naturel. Le plasma thermique immergé est testé dans le but de valoriser la margine dont la composition moyenne est présentée dans le Tableau V-18 /SANSOUCY R., 1984/.

Composés	%
Eau	83,0
Matières organiques	15
Matières minérales	2
Matières azotées totales	2,4
Matières grasses	1,0
Polyphénols	1,0

Tableau V-18 : Composition moyenne massique d'une margine



La margine utilisée provient d'une exploitation oléicole tunisienne lors de essais a été préalablement concentrée à 1/4 de son volume initial par chauffage pour évaporer le maximum d'eau. Elle contient $82,6 \pm 2,0$ % de matières organiques et minérales. Les essais sont réalisés avec le dispositif décrit en II - 1 - 2 - . Le gaz plasmagène est un mélange de 20 % d'argon et 80 % d'hydrogène en volume. La Figure V-81 présente les différents résultats obtenus au cours des essais. Il y a bien une

production de monoxyde de carbone mais l'interprétation des variations en fonction du débit injectée est difficile. L'augmentation de la puissance conduit néanmoins, à débit constant, à une plus forte production de CO.

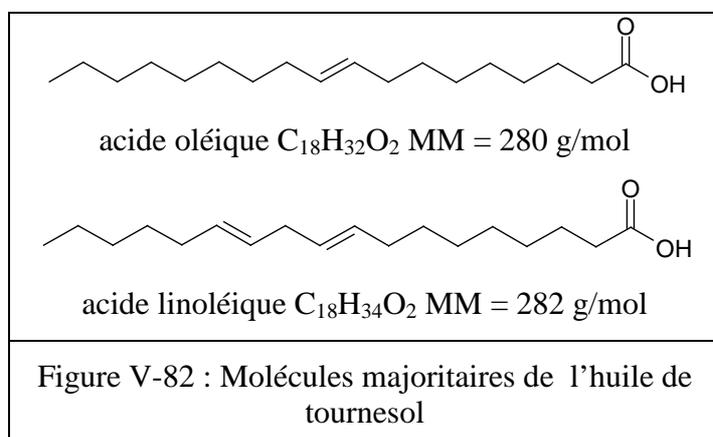
V - 2 - 4 - 6 - 2 - Essais avec de la liqueur noire

La liqueur noire est une solution caustique issue de la cuisson de la pulpe de bois servant à fournir de la pâte à papier. Elle se compose essentiellement de soude caustique, de bisulfite de sodium, de résidus ligneux et d'eau. L'exutoire actuel pour ce déchet est sa combustion en chaudière sur le site même de production (l'industrie papetière utilise de la vapeur d'eau surchauffée pour sécher le papier). Cette combustion permet de récupérer des réactifs de base : carbonate de sodium et sulfite de sodium. La co-génération permet d'ores et déjà de produire à partir de ce déchet de l'électricité et de la chaleur. La société INTERNATIONAL PAPER (Saint Junien) nous a fourni de la liqueur noire contenant 72 % de matière sèche (avec le rapport massique matières organiques / matières minérales égal à 0,73). Les premiers essais menés avec les paramètres expérimentaux donnés dans le Tableau V-19 n'ont pas permis de produire des quantités significatives de monoxyde de carbone.

Argon (NL/min)	10
Hydrogène (NL/min)	40
Puissance disponible (kW)	8-15
Concentration en M.O (g/kg)	~ 250
Concentration en M.M (g/kg)	~ 410
Eau (g/kg)	~ 340
Débit massique (g/s)	~ 2,2
Tableau V-19 : Conditions opératoires pour le traitement de la liqueur noire	

V - 2 - 4 - 6 - 3 - Essais avec de l'huile de friture usagée

L'huile de friture utilisée est une huile de tournesol. Elle se compose initialement d'acide oléique et linoléique ce qui correspond à ~ 77 % massique de carbone (cf. Figure V-82). Ces molécules sont donc gazéifiables et leur rapport atomique O/C est plus faible que pour le glucose et le fructose (1/9 au lieu de 1/1).



Après l'utilisation en friture, l'huile contient des acides gras, de l'eau et des résidus alimentaires. C'est un déchet qui ne peut être évacué avec les ordures ménagères ou dans le réseau d'assainissement. Ce déchet, liquide au dessus de 30 °C, peut être traité dans le procédé

par plasma immergé. Un essai a été réalisé avec de l'huile de tournesol « propre ». Avec une puissance disponible de 10 kW et un débit d'injection radiale de 1,7 g/s, la production de monoxyde de carbone a atteint 8,3 L/min soit un rendement de conversion du carbone de 6 %.

Argon (NL/min)	10
Hydrogène (NL/min)	40
Puissance disponible (kW)	10
Débit massique d'injection (g/s)	1,7 g/s
Figure V-83 : Conditions opératoires pour le traitement de l'huile de friture	

Les essais à venir auront pour objet le traitement de l'huile de friture usagée filtrée. Le traitement de ce type de déchets doit nous renseigner sur la capacité du procédé à gazéifier des composés peu oxygénés. Les réactions entre des produits issus du cracking de l'huile et la phase aqueuse sont-elle possibles ? Dans le cas négatif, cela indiquerait que les résultats obtenus pour les solutions de sucres et une torche plasma fonctionnant à l'argon et à l'hydrogène ne peuvent être étendus à d'autres déchets et qu'il est nécessaire d'introduire un agent oxydant (vapeur d'eau ou oxygène).

V - 2 - 4 - 7 - Conclusions

Les différents essais menés avec la solution de sucres ont permis la production de monoxyde de carbone. Le ratio volumique CO/CO₂ est de l'ordre de 10. Cela correspond bien à une gazéification et non à une combustion incomplète : la gazéification par plasma thermique immergé d'une solution organique aqueuse est une réalité. Le plan d'expériences mené sur le traitement de solution de sucres a fourni un modèle simple qui est valide pour les concentrations élevées en sucres. Pour ce déchet modèle, l'injection la plus efficace est l'injection à contre courant qui conduit à des taux de conversion du carbone en monoxyde de carbone de 70 %. L'éventuel développement de ce procédé doit s'attacher à améliorer le mélange entre le plasma et la solution.

Les résultats obtenus lors de la gazéification de déchets réels sont plus nuancés. Pour la margine et l'huile de tournesol, il a été possible de produire du monoxyde de carbone, mais avec un rendement de conversion du carbone faible (~ 10 %) par rapport à ceux obtenus lors des essais avec les solutions de sucres. Le traitement de la liqueur noire, malgré une concentration en matières organiques de 240 g/kg, n'a pas permis de produire du monoxyde

de carbone. La comparaison du traitement des sucres ($C_6H_{12}O_6$) et du traitement de molécules moins oxygénées ($C_{18}H_{32}O_2$) nous amène à la conclusion suivante : aucune réaction n'a lieu entre les espèces chauffées par le plasma et la phase aqueuse qui surnage.

Il serait intéressant d'introduire un agent oxydant gazeux (vapeur d'eau ou oxygène) avec le déchet à gazéifier.

Le bilan énergétique de notre procédé indique que, dans le meilleur des cas, la puissance disponible dans le jet de plasma est utilisée à hauteur de 50 %. L'injection du déchet dans le canal de la tuyère juste en aval du pied d'arc permettrait une meilleure utilisation de l'énergie. L'utilisation d'un prolongateur de la tuyère permettrait également d'augmenter le temps de séjour à haute température de la solution de déchets selon /FAZILLEAU J., 2003/.

V - 3 - Discussion

Lors des essais de gazéification de solutions aqueuses organiques, nous avons montré que le principal facteur limitant provient du mélange délicat entre le plasma et la solution. Cependant, l'utilisation d'un plasma de vapeur d'eau pourrait être envisagé pour améliorer la réactivité entre le plasma et la solution de déchets. Une étude antérieure, au laboratoire de Chimie des Plasmas, qui a concerné la pyrolyse de l'eau a montré la faisabilité de décomposer l'eau en oxygène et hydrogène et de les préserver sous forme moléculaire par une trempe rapide.

Espèce chimique	Nombre de moles
H ₂ O	$4,82 \cdot 10^{-3}$
H ₂	$3,59 \cdot 10^{-2}$
O ₂	$1,01 \cdot 10^{-2}$
OH	$3,13 \cdot 10^{-2}$
H	$3,87 \cdot 10^{-1}$
O	$1,94 \cdot 10^{-1}$
total	0,25
Tableau V-20 : Composition initiale à 4 000 K du plasma Ar/H ₂ O	

Le Tableau V-20 présente la composition initiale à 4 000 K d'un plasma de vapeur d'eau (en présence de 0,75 mole d'argon). La trempe de ce plasma est simulée à l'aide du code de calcul C3GAZ[®] /BARTHELEMY B. et al., 1999/ pour différentes vitesses de trempe. Le code de calcul intègre les réactions détaillées en VIII - 11 - . Les rendements molaires de conversion de l'eau en hydrogène et en oxygène sont présentés dans le

Tableau V-21. Plus la vitesse de trempe est grande, plus la recombinaison de O₂ et H₂ eau est limitée /GIROLD C. et al., 2006/.

Vitesse de trempe (K/s)	Rendement molaire (%)
10^6	1,6
10^7	7,6
10^8	37

Tableau V-21 : Rendement molaire de production d'hydrogène

Le carbone contenu dans la matière organique peut servir à consommer l'oxygène formé par la thermolyse de l'eau, déplacer ainsi l'équilibre favorablement à la production de H_2 et produire du monoxyde de carbone. L'utilisation d'un gaz plasmagène composé principalement de vapeur d'eau permettrait, après condensation de celui-ci, de produire un gaz de synthèse pratiquement pur. Si cette torche est utilisée en mode immergé, la vitesse de trempe doit être au moins de l'ordre de 10^8 K/s. Il nous semble intéressant de faire fonctionner en mode « immergé » une torche du même type que celle utilisée par /MEILLOT E., 1988/.

VI - CONCLUSION GENERALE

De nombreux procédés arrivés à maturité sont déjà employés pour le traitement d'effluents organiques aqueux. Cependant, beaucoup exigent l'utilisation de hautes pressions et/ou de réactifs chimiques. Le procédé par plasma thermique immergé, présenté dans ce mémoire, fonctionne à pression ambiante et ne nécessite, en l'état actuel, que l'usage d'un gaz plasmagène - Ar, H₂, ...-.

Deux types de procédé ont été conçus. Le premier met en œuvre un arc électrique établi entre deux électrodes de graphite fonctionnant avec un espace inter-électrodes de quelques millimètres, une intensité variable (200-400 A) et une tension s'ajustant entre 0 et 150 V.

Le second utilise un jet de plasma immergé produit par une torche à plasma d'arc non transféré. Pour les essais de décontamination, le gaz plasmagène est de l'argon avec injection d'oxygène en périphérie, tandis que pour les essais de gazéification c'est un mélange 20 % d'argon et 80 % d'hydrogène en volume qui a été utilisé. Pour une intensité de quelques centaines d'ampères, la puissance électrique fournie varie entre 4 et 30 kW. Les protocoles d'analyses et l'instrumentation du réacteur ont également été mis au point au cours de nos travaux.

L'ensemble du dispositif expérimental ainsi conçu a permis la réalisation d'essais de longue durée et reproductibles aussi bien pour la décontamination et pour la gazéification.

Les différents essais menés sur la décontamination d'effluents aqueux ont prouvé l'efficacité du procédé : par exemple dans le cas des molécules aromatiques modèles, telles que phénols, chlorophénols, ..., la minéralisation en CO₂ et H₂O est complète. Les hétéroatomes, comme le chlore, parfois gênants dans les procédés « classiques », sont minéralisés sous forme Cl⁻, inoffensifs pour le milieu naturel. Les cinétiques de dégradation et les produits intermédiaires identifiés confirment l'hypothèse d'une attaque des espèces oxydantes telles HO[•]. Les mécanismes mis en jeu sont semblables à ceux des procédés d'oxydation avancée présentés dans le premier chapitre. La réduction de la Demande Chimique en Oxygène dans des effluents complexes et « réels » confirme le potentiel de ce type de procédé. La solubilisation de la matière organique, observée dans le cas du traitement de boues résiduaires urbaines, permet également la réduction, *in fine*, de leur volume.

La simulation numérique de l'hydrodynamique du réacteur à gazosiphon conduit à des résultats encourageants même si la poursuite de ces travaux devra prendre en compte les

phénomènes de coalescence et de rupture des bulles. Dans le tube interne, l'écoulement turbulent ($Re > 300.10^3$) n'a pas pu être caractérisé expérimentalement ; sans la confrontation de l'expérience à la simulation, nous ne pouvons conclure sur la validité des résultats simulés. Par contre, dans l'espace annulaire, les modèles proposés dans la littérature et les résultats obtenus par simulation numérique sont en accord avec les données récoltées grâce à l'observation avec une caméra rapide (500 – 7500 images/s).

L'utilisation de l'arc électrique immergé, dont l'avantage majeur est sa simplicité, a permis d'obtenir un gaz de synthèse riche en CO et H₂. Toutefois, le faible transfert de matière entre la solution aqueuse et le plasma, limite l'efficacité de ce procédé.

Le passage à l'utilisation d'un jet de plasma immergé, a montré l'influence du mélange entre le jet de plasma et la solution sur l'efficacité du procédé. Les essais ont permis de gazéifier jusqu'à 2 kg/h de sucres et les paramètres influents ont été identifiés et quantifiés.

Différents modes d'injection ont été testés et nous renseignant sur les améliorations à envisager : pour un rendement maximal et une utilisation optimale de l'énergie du plasma, une injection à contre courant réalisée de manière contrôlée est nécessaire. En outre, il faut augmenter le temps de séjour de l'effluent dans la zone réactive. Les essais, avec des effluents organiques aqueux (margine, liqueur noire, huile de friture) indiquent que les réactions chimiques qui ont lieu, sont plus proches de la pyrolyse que de la vapogazéification.

En ce qui concerne la poursuite de ce travail, l'utilisation d'un plasma « oxydant » (oxygène ou vapeur d'eau) est envisagée pour la gazéification d'effluents organiques aqueux.

En effet, un jet de plasma immergé, généré par une torche à plasma d'arc non transféré fonctionnant avec de la vapeur d'eau comme gaz plasmagène, permettrait d'effectuer des réactions de vapogazéification, de conserver une vitesse de trempe considérable et de faciliter la séparation des gaz.

VII - BIBLIOGRAPHIE

ALANIZY R. et AKGERMAN A., (2000), "Advanced oxidation of phenolic compounds", *Advances in Environmental Research*, **4**, 233-244.

ALEXEEV N.V., POZDNYAKOV O.E. et SHORIN S.N., (1983), "Study of the interaction between a hot plasma jet and a liquid bath", Translated from *Inzhenerno Fizicheskii Zhurnal* **44** (4), 537-544.

ALEXEEV N.V. et al., (1999), "Oxidation of organic compounds in water under injection of thermal plasma jet", *14th International Symposium on Plasma Chemistry*, Prague, République Tchèque, 2-6 august, 2417-2422.

ALEXEEV N.V. et al., (2003), "Thermal plasma jet oxidation of organic compounds in aqueous solutions", *16th International Symposium of Plasma Chemistry*, 22-27 June, Taormina, Italy.

ANDREOZZI R., CAPRIO V. et MAROTTA R., (1999), "Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, **53**, 51-59.

ANOTAI J., LU M.C. et CHEWPREECHA P. (2006), "Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes", *Water Research*, **40**, 1841-1847.

BARONNET J-M., ERSHOV-PAVLOV E. et MEGY S. et (1999), "Plasma parameters of an argon DC arc with graphite electrodes", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2552-2559.

BARTHELEMY B., SANON A., VANDENSTEENDAM C., GIROLD C. et BARONNET J-M. (1999), "Modelling of chemical kinetics during oxygen plasma post-combustion of pyrolysis gases", *14th International Symposium of Plasma Chemistry*, République Tchèque, Prague, 2377-2385.

BAUER R., WALDNER D., FALLMAN H., HAGER S., KLARE M., KRUTZLER T., MALATO S. et MALETZKY P., (1999), "The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment – novel developments", *Catalysis Today*, **53**, (1) 131-144.

BENITEZ F.J., BELTRAN HEREDIA F.J., ACERO J.L. et RUBIO F.J., (2000), "Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.*, **B 79**, 271-285.

BENITEZ F.J., BELTRAN HEREDIA F.J., ACERO J.L. et RUBIO F.J., (2001), "Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 312-320.

BERNIER J.L., FORTIN L., KASIREDDY V., KIMMERLE F.M., BOULOS M.I. et SOUCY G., (1997), Patent WO 97/22556

- BIGDA R.J. (1995), "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", *Chem. Eng. Progr.*, **91** (12), 62-66.
- BRAUN A.M. et OLIVEROS E. (1997), "How to evaluate photochemical methods for water treatment", *Water Science Technology. Tech.*, **35** (4), 17-23.
- BRILLAS E., CALPE J. et CASADO J., (2000), "Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes", *Water Research*, **34** (8), 2253-2262.
- BRILLAS E., MUR E., SAULEDA R., SANCHEZ L., PERAL J., DOMENECH X. et CASADO J. et al., (1998a), "Aniline mineralization by AOPs : anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 31-42.
- BRILLAS E., SAULEDA R. et CASADO J., (1998b), "Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxicoagulation processes", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (3), 759-765.
- BRISSET J.L., MOUSSA D. et BARGUES S., (1998), « Procédé et dispositif de destruction de produits organiques liquides par plasma froid », Brevet FR 2 785 082.
- BOUSRIH S., (1995), Diagnostic spectroscopique des plasmas à symétrie plane, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- CALZAVARA Y., JOUSSOT-DUBIEN C., TURC H. A., FAUVEL A. et SARRADE S. (2004), "A new reactor concept for hydrothermal oxidation ", *The Journal of Supercritical Fluids*, **31**, 195-206. 2004.
- CAMACHO L.S., (1979), "Apparatus for the gasification of carbonaceous matter by plasma arc pyrolysis", Brevet US 4 141 694.
- CAMACHO L.S., (1997), "Plasma pyrolysis and vitrification of municipal waste", Brevet WO 9 708 494.
- CANSELL F., REY S. et BESLIN P., (1998), « Thermodynamic aspects of SCF processing : applications to polymer and waste treatments », *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **53**, 71-98
- CHAMARRO E. et ESPUGLAS S., (2001), "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability", *Water Research*, **35**, 1047-1051.
- CHEEK D., (1990), "Method and apparatus for heating molten steel utilizing a plasma arc torch", Brevet US 4 918 282.
- COQUE Y., (2002), "Proposition d'outils d'optimisation de procédé d'oxydation avancée (POA) par UV/H₂O₂", Thèse de l'université de Pau.

- CURCO D., MALATO S., BLANCO J., GIMENEZ J. et MARCO P., (1996), "Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot-plant-scale and laboratory results", *Solar Energy*, **56**, 387-400.
- DE A.K., CHAUDURY B., BHATTACHARJEE S. et DUTTA B.K., (1999), "Estimation of ·OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation", *J. Hazard. Mater.* **B 64**, 91-104.
- DEBELLEFONTAINE H., CHAKCHOUK M., FOUSSARD J.N., TISSOT D. et STRIOLO P., (1996), "Treatment of organic aqueous waste: wet air oxidation and wet peroxide oxidation", *Env. Pollut.*, **92** (2), 155-164.
- DEBELLEFONTAINE H. et FOUSSARD J.N (2000), "Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe", *Waste Management*, **20** (1), 15-25.
- DEGREMONT, (1978), "Mémento technique de l'eau", huitième édition.
- EFTAXIAS A. (2002), "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Kinetics and Reactor Modelling", PhD thesis, Universitat Rovira i Virgili.
- ERSHOV-PAVLOV E., KRATKO L.E., CHUBRIK N.I. et SHIMANOVITCH V.D., (1989), "Spectral emissivity of dense hydrogen plasma at Balmer series limit", *Contributions to plasma physics*, **29**(3), 299-305.
- ESPUGLAS S., GIMENEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E. et RODRIGUEZ M., (2002), "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, **36**, 1034-1042.
- FAUCHAIS P. et VARDELLE A., (1997), "Thermal plasmas", *IEEE Transactions on plasma science*, **25**(6), 1258-1280.
- FAUST B. et HOIGNE J., (1990), "Photolysis of Fe(III) – hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain", *Atmos. Environ.*, **24A**, 79-89.
- FAZILLEAU J., (2003), « Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma », Thèse de l'Université de Limoges,
- FENTON H.J.H., (1894), "Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-910.
- FERRETTI M., (1982), "La valorisation du charbon, gazéification, liquéfaction, carbochimie », Editions Lavoisier, ISBN 2-85206-124-4.
- FLUENT, (2005), User's guide.

- GAGNON J.-R. et CARABIN P., (2006), "A torch to light the way", *Waste Management World*, March-April, 65-68.
- GENERAL ATOMICS, (1995), Brevet WO 9 533 693.
- GIMENEZ J., CURCO D. et QUERAL M.A. (1999), "Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up", *Catalysis Today*, **54**, 229-243.
- GIROLD C. (2003), "Cartridge for a plasma torch and plasma torch fitted therewith", Brevet US 6 525 292.
- GIROLD C., BOUDESOCQUE N., LAFON C. et BARONNET J.M., (2006), "Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma", *16th World Hydrogen Energy Conference*, 13-16 juin, Lyon, France.
- GLAZE W.H., KANG J.W. et CHAPIN D.H. (1987), "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Sci & Eng.*, **9** (4), 335-342.
- GONZE E., PILLOT S., VALETTE E., GONTHIER Y. et BERNIS A., (2003), "Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor", *Chemical Engineering and Processing*, **42**, 965-975.
- GOUPY J. (1988), *La méthode des plans d'expériences*, Dunod, ISBN 2-04-018732-4.
- GRACE J.R. et al. (1978), "Break up of drops and bubbles in stagnant media", *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 3.
- GRAN-HEEDFELD J., SCHLUTER S. et DAUN M., (1995), "Modelling and simulation of a deep well reactor for the wet air oxidation of sewage sludge", *Chemical Engineering and Processing*, **34**, 121-126.
- GREENE H. W. et CHISM P. E. (1995), "Liquid decontamination system using electrical discharge with gas injection", Brevet US 5 630 915.
- GREENE H. W., (1996), "Pulse power enhancement of the anaerobic digester process", *Proceedings of the 7th National Bioenergy Conference*, 15-20 septembre, 1054-1060
- GRIEM H. R., (1974), *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Chapitre 3, Academic Press
- HRABOVSKY M., (2005), "Gasification of biomass in Water Stabilized DC Arc Plasma", *17th International Symposium of Plasma Chemistry*, 7-12 august, Toronto, 1003-1004.
- HUANG C.P., CHU C.S. (1992), "Electrochemical oxidation of phenolic compounds from dilute aqueous solution", *Chem. Oxid. Proc. Int. Symp. 1st*, 239-253.
- INERIS, (2003), *Fiche de Données Toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-API/SD N°01dr021.
- INRS, (1997), *Fiche toxicologique N°15*.

- ISHII M. et ZUBER N., (1979), "Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows", *AICHE*, **25** (5), 843-855.
- IWE, (2007), <http://www.iwe-radebeul.de/>.
- JANCA J., KUZMIN S., MAXIMOV A., TITOVA J. et CZERNICHOWSKI A., (1999), "Investigation of the chemical action of the gliding and point arcs between the metallic electrode and aqueous solution", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **19** (1), 53-67.
- JIANG Y., PETRIER C., WAITE T., (2002), "Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions", *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, 317-323.
- JOSHI A.A. et al., (1995), "Formation of hydroxyl radicals and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, **41**, 3-30.
- KARABOURNIOTIS D. et al., (1991), *J. Quant. Spectrosoc. Radiat. Transfer*, **45**, p 359.
- KARPEL VEL LEITNER N., SYOEN G., ROMAT H., URASHIMA K. et CHANG J.S., "Generation of active entities by the pulsed arc electrohydraulic discharge system and application to removal of atrazine", *Water Research*, **39**, 4705-4714.
- KOLACZKOWSKI S.T., PLUCINSKI P., BELTRAN F.J., RIVAS F.J. et McLURGH D.B., (1999), "Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design", *Chemical Engineering Journal*, **73**, 143-160.
- KOPPLOW O., BARJENBRUCH M. et HEINZ V., (2004), "Sludge pre-treatment with pulsed electric fields", *Water Science & Technology*, **49** (10), 123-129.
- LAND E.J. et EBERT M., (1967), "Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexanediyl radicals to form phenoxy", *Trans Faraday Soc.*, **63**, 1181-1190.
- LANOUILLE K., (1977), "Treatment of phenolic wastes", *Chem. Eng.* **17**, 99-106.
- LEGRINI O., OLIVEROS E. et BRAUN A.M. (1993), "Photochemical processes for water treatment", *Chem. Rev.* **93**, 671-698.
- LENDORMI T. et al., (2001), PREVOT C., DOPPENBERG F., SPERANDIO M. et DEBELLEFONTAINE H., "Wet oxidation of domestic sludge and process integration : the Mineralis® process », *Water Science and Technology*, **44** (10), 163-169.
- LI K., CHANG S. et YU C., (2000), "Treatment of chlorohydrocarbon contaminated groundwater by air stripping", 2nd International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, United States, May 22-25, 293-300.
- LI L., PEISHI C. et EARNEST F., (1991), "Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds", *AIChE J.*, **37** (11), 1687-1697.

- LOW G.K.L. et Mc EVOY S.R., (1996), "Analytical monitoring systems based on photocatalytic oxidation principles", *Anal. Chem.*, **15** (3), 151-156.
- LU M-C, CHEN J-N. et CHANG C-P., (1999), "Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, **B65**, 277-288.
- LUCK F. (1999), "Wet Air Oxidation : past present and future", *Catalysis Today* **53**, 81.
- LUCKING F., KOSER H., JANK M. et RITTER A., (1998), "Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution", *Water Res.* **32** (9) 2607-2614.
- MASSELI J., MASSELI N. et BURFORD M., (1970), "Simplifying textile waste pollution surveys and treatment", *Proc. S. Water Resour. Pollut. Contr. Conf.*, **19**, 37-48.
- MASON T. J., (1997), "Ultrasound in synthetic organic chemistry", *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 443-451.
- MEILLOT E., (1988), « Contribution à l'étude d'un plasma d'arc de vapeur d'eau, application à la gazéification de charbon pulvérisé », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France.
- MINERO C., PELIZZETTI E., MALATO S. et BLANCO J., (1993), "Large solar plant photocatalytic water decontamination – degradation of pentachlorophenol", *Chemosphere*, **26**, 2103-2119.
- MININNI G., SBRILLI A., GUERRIERO E. et ROTATORI M., (2004), "Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine", *Chemosphere*, **54** (9), 1337-1350.
- MOKRINI A., OUSSI D. et ESPUGLAS S., (1997) "Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide", *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 95-102.
- MOREAU M., FEUILLOLLEY M.G.J., MEYLHEUC T., CHEVALIER S., ORANGE N. et BRISSET J.L., (2005), Bio-decontamination by gliding arc discharges : Application to the treatment of *Erwinia carotovora atroseptica* 1526, 17th International Symposium of Plasma Chemistry, 7-12 august, Toronto, 1076-1077.
- MOUSSA D. et BRISSET J.L., (2003), "Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma", *Journal of Hazardous Materials*, **B102**, 189-200.
- MUNHOLAND L., (2006), "Numerical Modeling and Experimental Study of a Plasma Lift Reactor", Thèse de l'Université de Sherbrooke, Canada.
- MUNHOLAND L. et SOUCY G., (2005), "Comparison of four conductive needle probe designs for determination of bubble velocity and gas hold up", *Review of Scientific Instruments*, **76**, 95-101.

RATSIMBA V., (2001), "Contribution à l'étude analytique, microbiologique et sensorielle des dianhydrides du D-Fructose (DAF), composants essentiels de la fraction non volatile du caramel", Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, France.

RUPPERT G., BAUER R. et HEISLER G., (1993), "The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process", *J. Photochem. Photobiol. A.*, **73**, 75-78.

SAKURIA H., SHIOTANI M. et ICHIKAWA T., (1999), "Hydrogen molecule detachment in irradiated 1,2-dimethyl cyclohexane: stereo-selective, reaction", *Radiat. Phys Chem.*, **54** (3), 235-240.

SANON A., (1988), « Contribution au calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport de plasmas thermiques de mélanges Ar/H₂/CH₄ », Thèse d'université, Université Paul Sabatier de Toulouse, France

SANSOUCY R., (1984), Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin méditerranéen, Synthèse pour l'Organisation pour l'alimentation et l'agriculture des Nations Unies, ISBN 92-5-201488-8.

SCHRIVE L., (2004), « Traitement de suspensions biologiques complexes par champs électriques pulsés - Etude des mécanismes de transfert d'énergie », Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II, France.

SOUCY G., L. FORTIN, KASIREDDY V., BERNIER J-L. et M.I. BOULOS, (1999), "The use of thermal plasma for wastewater treatment", *14th International Symposium on Plasma Chemistry*, Prague, République Tchèque, 2-6 août, 2417-2422

SUN Y. et PIGNATELLO J., (1993), "Photochemical-reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV", *Environ. Sci & Technol.* **27**, 304-310.

TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, (2006), Traitement thermique des déchets / procédés et technologies associées.

TEULET Ph., GIRARD L., RAZAFINIMANANA M., GLEIZES A., CAMY-PEYRET F., BAILLOT E. et RICHARD F., (2006), "Experimental study of an oxygen plasma cutting torch : I. Spectroscopic analysis of the plasma jet", *Journal of physics D : Applied Physics*, **39**, 1543-1556

TOUYA G., (2006), « Contribution à l'étude expérimentale des décharges électriques dans l'eau et des ondes de pression associées, Réalisation d'un prototype industriel de 100 kJ pour le traitement de déchets par puissances électriques pulsées », Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.

VERNHES M.C., BENICHOU A., PERNIN P., CABANES P.A. et TEISSE J., (1999), «Eradication des amibes libres par l'utilisation de champs électriques pulsés », Journées d'Electrochimie, 1-4 juin, Toulouse, France

VILLERMAUX J., (1995), Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, Editions Lavoisier Tec & Doc.

VIOLIER M., CERQUEIRA N., VANDENSTEENDAM C. et BARONNET J-M., (2003), "Oxidation in wet process of organic compounds by underwater thermal plasma", *16th International Symposium on Plasma Chemistry*, 22-27 june, Taormina, Italie.

ROIZARD C., WILD G. et CHARPENTIER J-C., (2007), Absorption avec réaction chimique, Techniques de l'ingénieur

YARGEAU V., MARCOS B. et SOUCY G., (2003), "Thermodynamic and kinetic study of black liquor treatment by the submerged plasma technology", *16th International Symposium on Plasma Chemistry*, 22-27 Juin, Taormina, Italie.

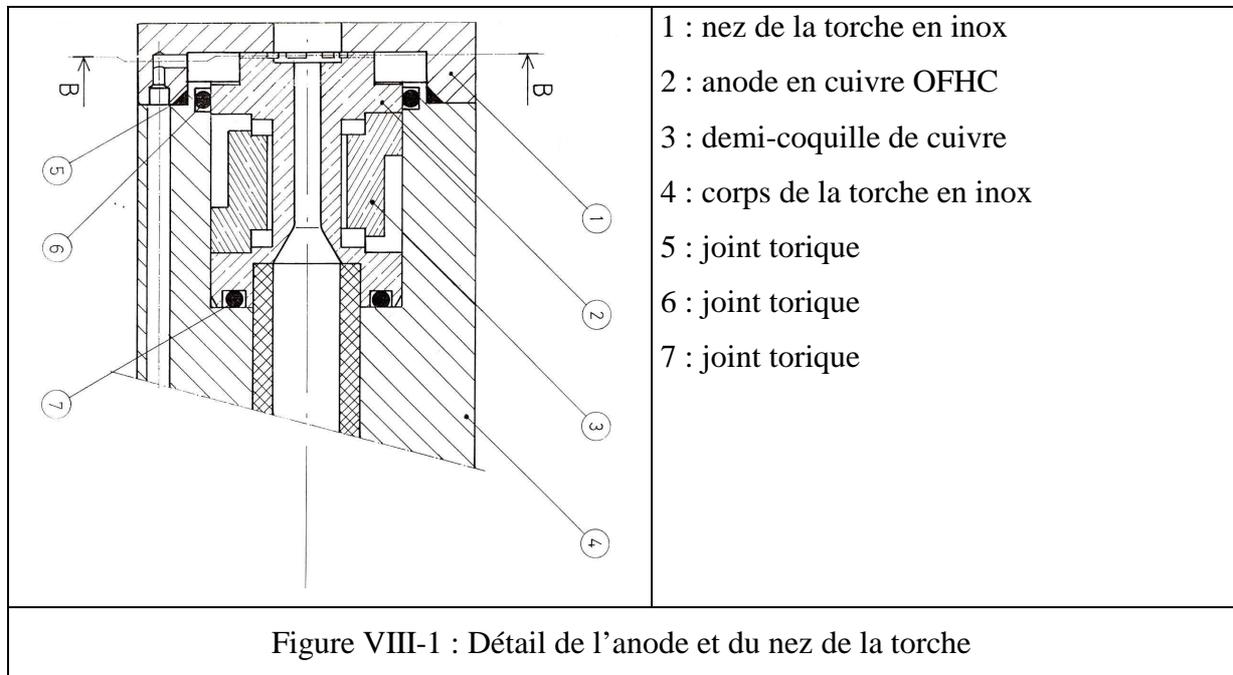
ZAWLOTZKI GUIVARCH E., (2004), « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton".Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de l'université de Marne La Vallée, France.

ZIMMERMANN F.J., (1958), "New waste disposal process", *Chemical Engineering*, **25**, 117-120.

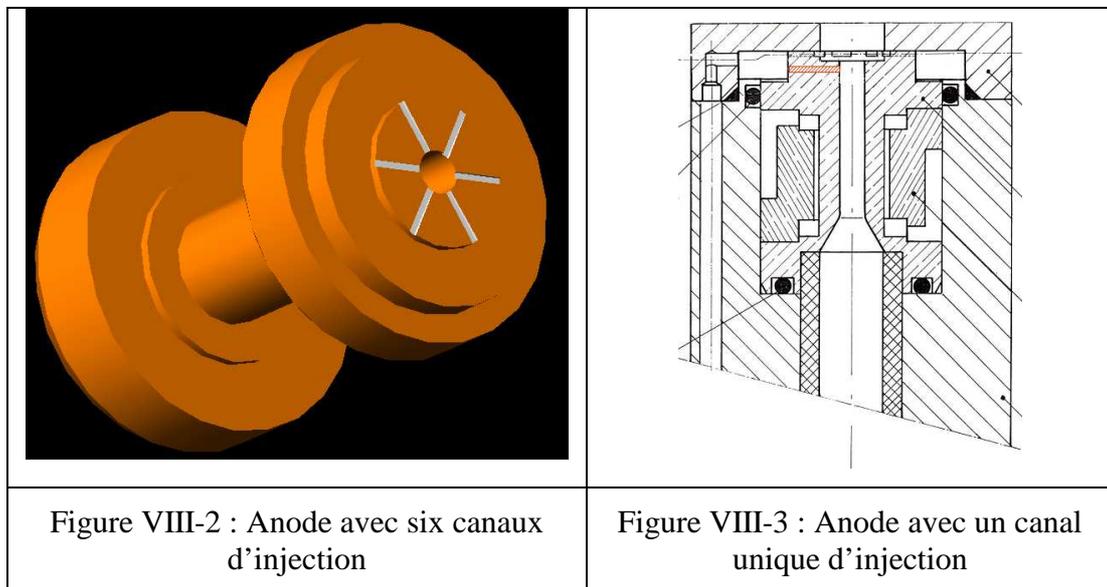
ZISSIS G. et DAMELINCOURT J-J., (2007), Sources de lumière du XXI^e siècle, Techniques de l'ingénieur

VIII - ANNEXES

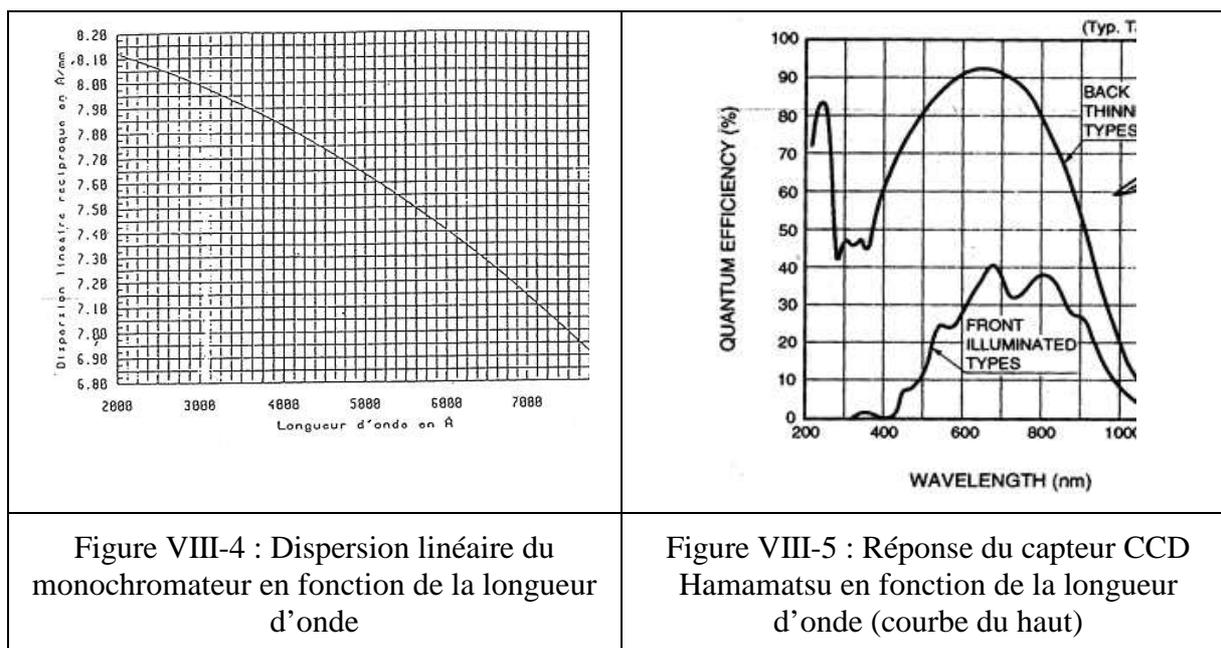
VIII - 1 - Coupe longitudinale de la torche



VIII - 2 - Plans des anodes utilisées



VIII - 3 - Caractéristiques du dispositif de diagnostic spectroscopique



VIII - 4 - Caractéristiques de la caméra rapide Photron 1024 PCI

Images/s	Horizontal	Vertical	Temps d'acquisition (s)	Nombre d'images
60-1000	1024	1024	3,2	3200
2000	1024	512	3,2	6400
3000	512	512	4,35	13056
6000	512	256	4,35	26112
10000	256	256	5,22	52224
18000	256	128	5,8	104448
27000	128	128	7,74	208896
45000	128	64	9,28	417792
73000	128	32	11,45	835584
109500	128	16	15,26	1671168

Figure VIII-6 : Résolution maximale et temps d'acquisition

VIII - 5 - Méthodes d'analyses chimiques

VIII - 5 - 1 - Mesure de la DCO

La mesure de la DCO a été effectuée à l'aide des réactifs Dr Lange de référence LCK 114 (150 – 1000 mg/L) et LCK 314 (15 – 150 mg/L) selon le protocole préconisé.

VIII - 5 - 2 - Dosage de l'azote total

La mesure de l'azote total a été effectuée à l'aide des réactifs Dr Lange de référence LCK 238 (5 – 40 mg/L) et LCK 338 (20 – 100 mg/L) selon le protocole préconisé.

VIII - 5 - 3 - Dosage des nitrates (NO_3^-)

La mesure de la concentration en nitrates a été effectuée à l'aide des réactifs Dr Lange de référence LCK 339 (0,23 – 13,5 mg/L) selon le protocole préconisé.

VIII - 5 - 4 - Dosage des nitrites (NO_2^-)

Pour effectuer ce dosage nous avons utilisé les réactifs Dr Lange de référence LCK 341 (0,015 – 0,6 mg/L) et LCK 342 (0,6 – 6,0 mg/L) selon le protocole préconisé.

VIII - 5 - 5 - Dosage de l'ammonium (NH_4^+)

Pour effectuer ces mesures, nous avons utilisé les réactifs Dr Lange de référence LCK 304 (0,015 – 2 mg/L) et LCK 303 (2 – 47 mg/L) selon le protocole préconisé.

VIII - 5 - 6 - Mesure des MES et des MVS

La mesure de MES est réalisée en étuvant à 105 °C pendant 24 heures les filtres utilisés pour la séparation de la boue. La différence entre la pesée avant et après séchage donne la masse des matières en suspension (rapportée à un litre).

Les filtres étuvés pour la mesure des MES sont ensuite placés dans un four à 500 °C pendant 5 heures. La différence de masse après passage dans le four correspond aux matières volatiles en suspension (rapportées à un litre).

VIII - 5 - 7 - Mesure des MS et des MV

La mesure des matières sèches est réalisée sur 10 mL (capacité maximale du creuset) de boue introduits dans un creuset, placé à l'étuve pendant 24 heures à 105 °C. La différence de masse après passage à l'étuve correspond aux matières sèches (rapportées à un litre). Les échantillons qui ont été placés à l'étuve pour la mesure des matières sèches sont ensuite placés dans le four à 500 °C pendant 5 heures. La différence de masses après passage correspond aux matières volatiles (rapportée à un litre).

VIII - 5 - 8 - Dosage du phosphore et des phosphates

Le dosage du phosphore se fait sur les boues brutes c'est-à-dire non filtrées. Il a été effectué à l'aide des réactifs Dr Lange de référence LCK 350 selon le protocole préconisé.

La mesure des phosphates est réalisée sur le filtrat à l'aide des mêmes réactifs que pour la mesure du phosphore (LCK 350) en modifiant les conditions opératoires conformément aux indications.

VIII - 5 - 9 - Mesure de la DCO et de l'azote organique difficilement biodégradable

Ces mesures sont effectuées sur la boue avant traitement et également sur la boue traitée. Afin que ces mesures soient réalisées dans de bonnes conditions, il est nécessaire de vérifier les rapports de DCO totale et de NH_4^+ .

Vérification des rapports :

- DCO totale ($\text{mg O}_2/\text{Litre}$) ≤ 100
- NH_4^+ (mg N/Litre) ≥ 5

Un ajout de 19 mg/L de sulfate d'ammonium est effectué dans la boue avant traitement. La boue traitée est diluée 5 fois et additionnée de ~ 15 mg/L de sulfate d'ammonium. Pour préparer les échantillonsensemencés, nous avons centrifugé les boues (boue avant traitement et boue traitée) et filtré le surnageant de façon à avoir environ un litre de filtrat. Nous avons ensuite ajouté 1 g/L de culot de centrifugation dans chacun des filtrats (filtrat avant traitement et filtrat traité) puis nous avons agité pour remettre la boue en suspension. A noter que nous avons enrichi le filtrat traité avec le culot de la boue traitée alors que « classiquement » on enrichit le filtrat avec un culot de boue non traitée.

Les échantillons ainsiensemencés ont été mis sous aération pendant 21 jours à une température constante entre 20 et 25 °C dans une atmosphère propre.

Nous avons mesuré la DCO à 0, 4, 7, 14 et 21 jours ; l'azote total à 0 et 21 jours.

VIII - 5 - 10 - Dosage de H_2O_2

Pour effectuer le dosage de H_2O_2 nous avons utilisé la méthode au cobalt qui permet le dosage de très faibles concentrations de H_2O_2 . Elle est basée sur la formation d'un complexe vert (absorbant dans l'UV à $\lambda = 310$ nm), par réaction entre H_2O_2 et une solution concentrée de HCO_3^- contenant des ions Co^{2+} en présence d'hexamétaphosphate de sodium.

Les réactifs utilisés pour ce dosage sont :

- Co^{2+} : solution à 16.13 g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- une solution à 10 g/L d'hexamétaphosphate de sodium
- solution saturée de NaHCO_3

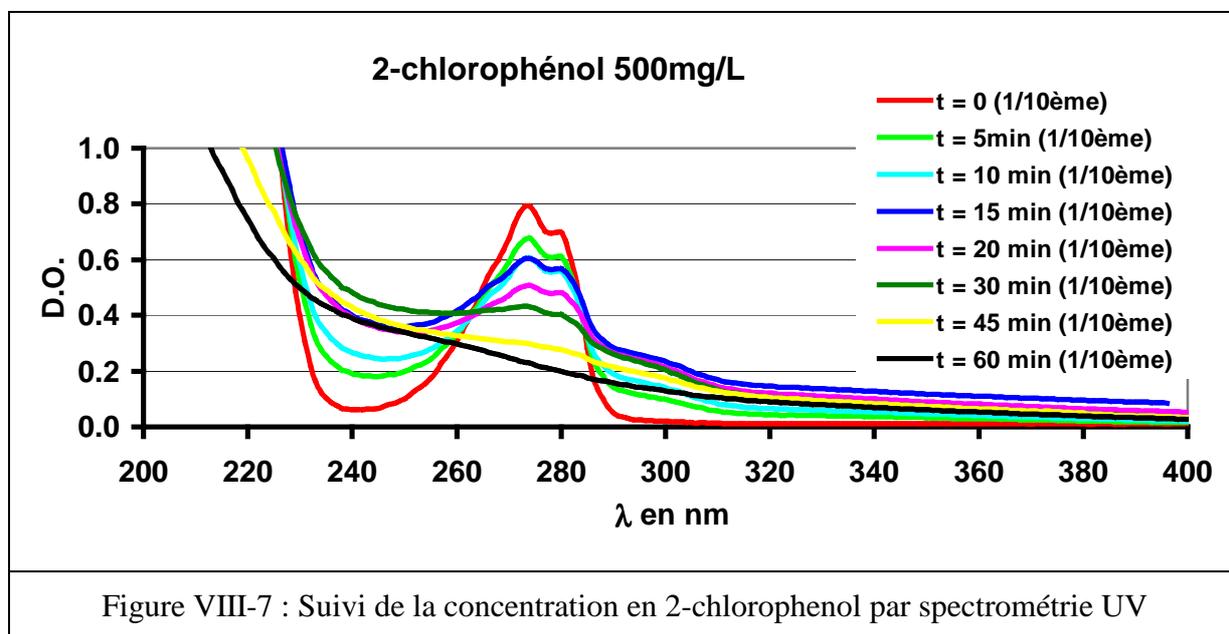
Mode opératoire pour 50 mL de mélange :

- 20 mL de solution saturée de NaHCO_3

- 1 mL de solution de Co^{2+}
- 1 mL de solution d'hexamétaphosphate
- une solution de H_2O_2 de façon à obtenir une concentration $< 5 \cdot 10^{-4}$ mole/L.

Les mesures sont réalisées à 310 nm en utilisant une cuve de 2,5 cm après étalonnage avec des solutions contenant entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de H_2O_2 . Ces solutions ont été préparées par dilution d'une solution mère commerciale à 1% en poids préalablement vérifiée par dosage par du KMnO_4 . Les mesures ont ensuite été faites en utilisant soit le filtrat provenant d'un prélèvement récupéré en fin de traitement sans dégazage préalable soit le filtrat d'un échantillon de 100 mL préalablement dégazé pendant 30 min avec 2 L/min d'argon.

VIII - 5 - 11 - Dosage du 2-chlorophénol par spectrométrie UV



VIII - 6 - Tables des coefficients d'émission de C^I et C^{II}VIII - 6 - 1 - Coefficients d'émission de C^I

NIST Atomic Spectra Database Lines Data

C I: 6 Lines of Data Found

Wavelength range: 9050 - 9150 Å

Observed Wavelength Air (Å)	Ritz Wavelength Air (Å)	Rel. Int. (?)	A_{ki} (s ⁻¹)	Acc.	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Configurations	Terms	J_i	J_k	g_i	g_k	Line Ref.
9 061.43	9 061.44	250	7.31e+06	B	60 352.63	71 385.38	2s ² 2p(² P ^o) 3 s - 2s ² 2p(² P ^o) 3 p	³ P ^o - ³ P	1	2	3	5	211
9 062.47	9 062.49	200	9.48e+06	B	60 333.43	71 364.90	2s ² 2p(² P ^o) 3 s - 2s ² 2p(² P ^o) 3 p	³ P ^o - ³ P	0	1	1	3	211
9 078.28	9 078.29	200	7.07e+06	B	60 352.63	71 364.90	2s ² 2p(² P ^o) 3 s - 2s ² 2p(² P ^o) 3 p	³ P ^o - ³ P	1	1	3	3	211
9 088.51	9 088.51	250	3.00e+07	B	60 352.63	71 352.51	2s ² 2p(² P ^o) 3 s - 2s ² 2p(² P ^o) 3 p	³ P ^o - ³ P	1	0	3	1	211
9 094.83	9 094.83	450	2.28e+07	B	60 393.14	71 385.38	2s ² 2p(² P ^o) 3 s - 2s ² 2p(² P ^o) 3 p	³ P ^o - ³ P	2	2	5	5	211
9 111.80	9 111.81	300	1.35e+07	B	60 393.14	71 364.90	2s ² 2p(² P ^o) 3 s - 2s ² 2p(² P ^o) 3 p	³ P ^o - ³ P	2	1	5	3	211

VIII - 6 - 2 - Coefficients d'émission de C^{II}

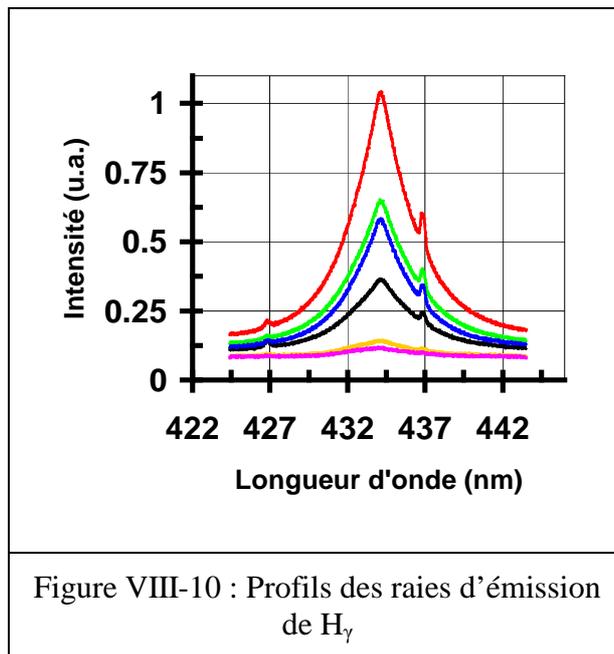
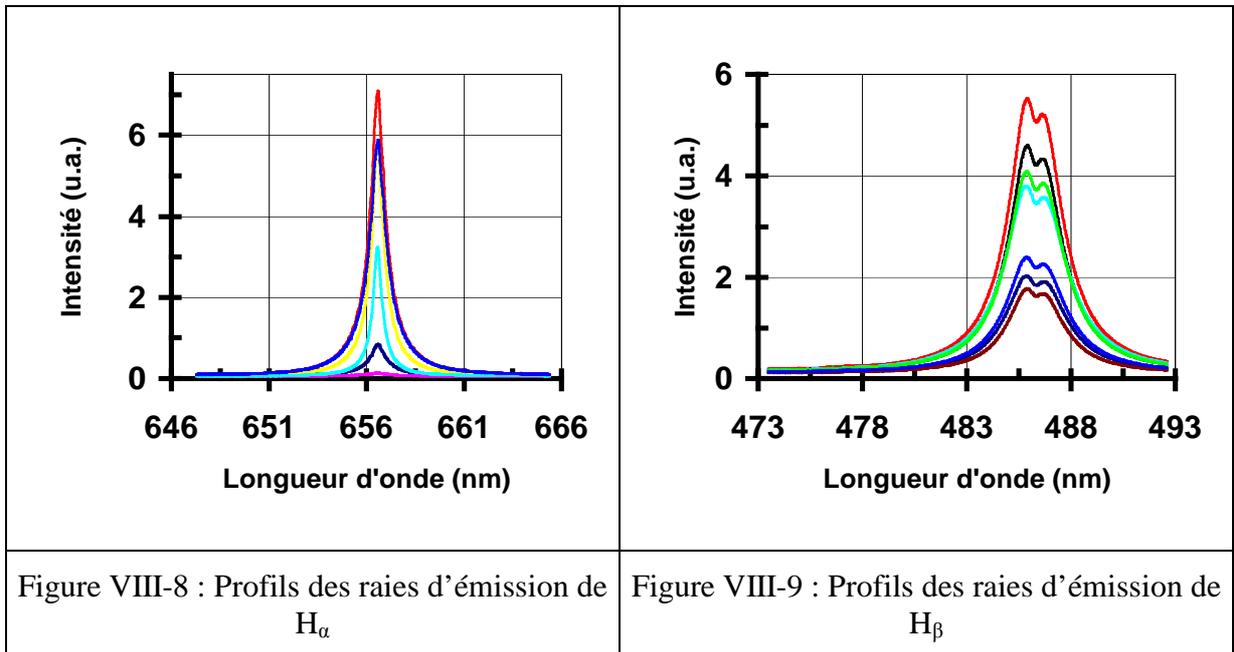
NIST Atomic Spectra Database Lines Data

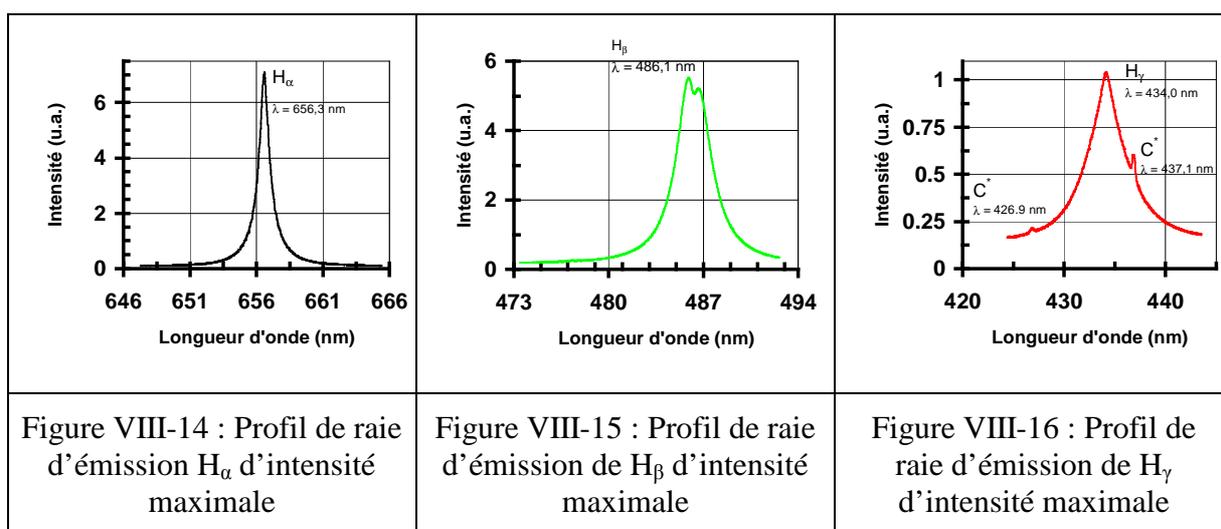
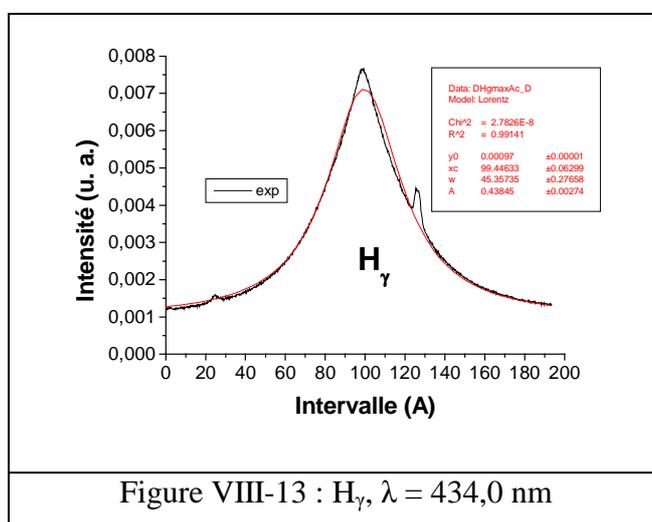
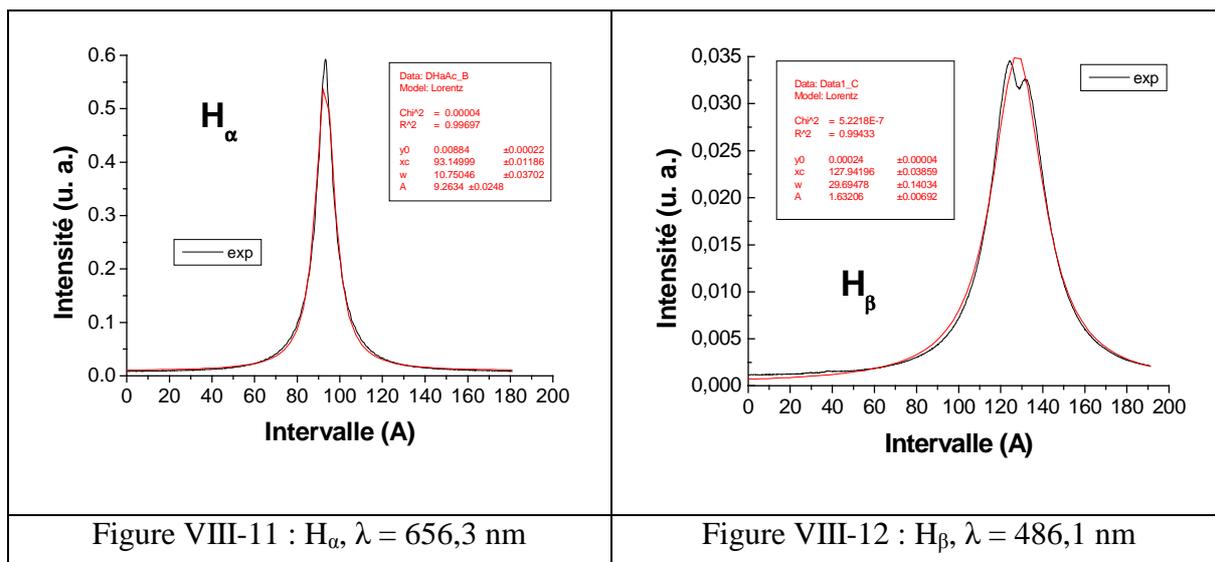
C II: 3 Lines of Data Found

Wavelength range: 7150 - 7250 Å

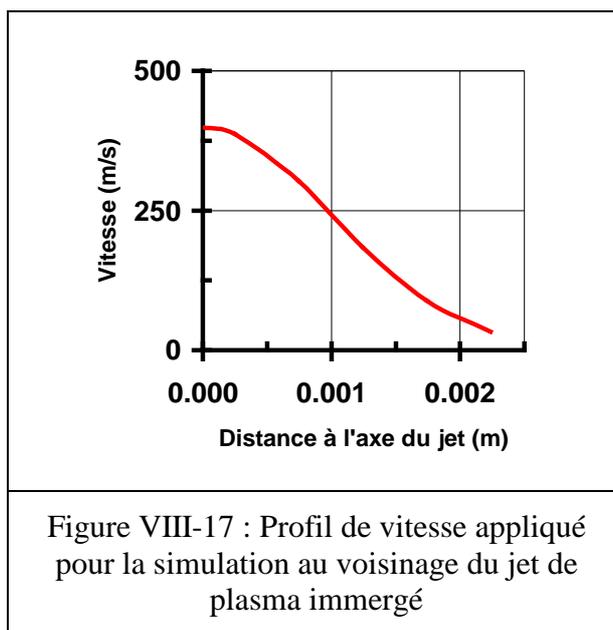
Observed Wavelength Air (Å)	Ritz Wavelength Air (Å)	Rel. Int. (?)	A_{ki} (s ⁻¹)	Acc.	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Configurations	Terms	J_i	J_k	g_i	g_k	Line Ref.
7 231.32	7 231.33	800	3.52e+07	B	131 724.37	145 549.27	2s ² 3p - 2s ² 3d	² P ^o - ² D	1/2	3/2	2	4	211
7 236.42	7 236.42	1000	4.22e+07	B	131 735.52	145 550.70	2s ² 3p - 2s ² 3d	² P ^o - ² D	3/2	5/2	4	6	211
	7 237.17		7.03e+06	B	131 735.52	145 549.27	2s ² 3p - 2s ² 3d	² P ^o - ² D	3/2	3/2	4	4	

VIII - 7 - Profils des raies de l'hydrogène





VIII - 8 - Profil de vitesse parabolique pour la simulation sous FLUENT®



VIII - 9 - Propriétés thermodynamiques standards des réactifs et des produits

Espèces	S° (J/mol/K)	C_p° (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ$ (J/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (J/mol)
$C_6H_{12}O_6$	212	305	$-9,17 \cdot 10^5$	$-1,27 \cdot 10^6$
$H_2O_{(g)}$	188,7	35,6	$-2,29 \cdot 10^5$	$-2,42 \cdot 10^5$
CO_2	213,7	37,1	$-3,94 \cdot 10^5$	$-3,94 \cdot 10^5$
CO	197,6	29,1	$-1,37 \cdot 10^5$	$-1,11 \cdot 10^5$
H_2	130,6	28,8	0	0
O_2	205,1	29,4	0	0

Tableau VIII-1 : Propriétés thermodynamiques standards du glucose et de ses composés de dégradation

VIII - 10 - Solubilité des gaz dans l'eau

Gaz	Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L) $\times 10^{-3}$
CH_4	4
O_3	1,0
O_2	$8,26 \cdot 10^{-3}$
CO_2	1,45
CO	0,026
NH_3	466

Figure VIII-18 : Propriétés des gaz issues de la décontamination

VIII - 11 - Réactions de recombinaison lors de la trempe d'un plasma de vapeur d'eau

REACTIONS : 18	A [m,mole,s]	n	Ea [J/mole]	Reference
OH+ H - H2+ O	6.9300E+05	0.67	17974	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H2O+ H - H2+ OH	3.1000E+08	0	88198	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H+ OH+ M - H2O+ M	1.1400E+11	-2	0	Tables de BAULCH T.3 Butterword (1976)
O+ H+ M - OH+ M	9.9700E+03	0	0	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H+ H+ M - H2+ M	3.8300E+06	-1	0	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H+ O2 - OH+ O	3.0000E+08	0	73150	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H2+ OH - H2O+ H	6.3300E+07	0	24662	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
H2+ M - H+ H+ M	1.0000E+15	-1.5	430540	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
O+ H2 - OH+ H	2.5000E+06	0	32186	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
H2+ O2 - OH+ OH	8.0100E+08	0	188100	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
O+ H2O - OH+ OH	8.3100E+07	0	75240	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
H2O+ M - H+ OH+ M	9.9300E+04	0	490314	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
O+ O+ M - O2+ M	5.7300E+00	-0.25	0	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
OH+ O - O2+ H	5.6000E+07	0	4180	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
O2+ M - O+ O+ M	3.2400E+13	-1	493240	WRAY W.L. J.Chem.Phys. 36,2582 (1962)
OH+ OH - O+ H2O	2.1000E+08	0	25080	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
OH+ M - O+ H+ M	1.7700E+16	-1.5	459800	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
OH+ OH - H2+ O2	8.6100E+04	0	104500	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)

Figure VIII-19 : Réactions et constantes de vitesse /MEILLOT E., 1988/