

# LES PLASMAS FROIDS CONTRE LA POLLUTION

**Connus depuis longtemps, utilisés depuis quelques années essentiellement pour les traitements de surfaces, les plasmas froids connaissent de nouveaux développements dans le traitement des polluants gazeux. Les premières applications industrielles concernent les COV et les odeurs.**

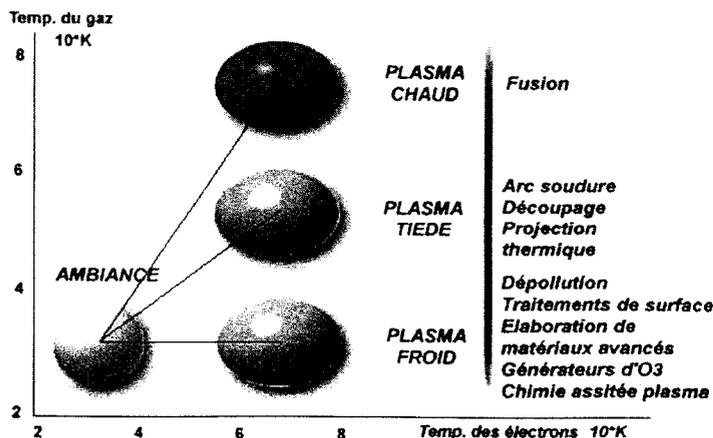
On associe généralement l'idée de plasma à l'image d'un milieu gazeux ionisé à très haute température. Le représentant le plus illustré de cette espèce dénommée «plasma chaud» est le soleil. Il s'agit d'une masse de gaz de très forte densité, dont la température atteint un à plusieurs millions de degrés, et totalement ionisée, c'est à dire composée exclusivement d'ions et d'électrons qui interagissent constamment entre eux sans jamais pouvoir former un atome ou une molécule stable. Ces innombrables interactions uniformisent les températures : on dit alors que le plasma est en équilibre thermodynamique. Cet équilibre parfait ne se trouve qu'au cœur des étoiles.

## UN MILIEU À DEUX TEMPÉRATURES

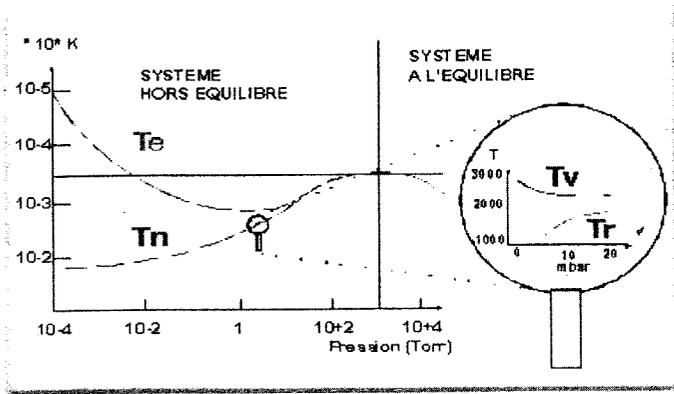
A un niveau beaucoup plus faible de température, on parle de «plasma froid». Il existe cependant une gradation dans la «froideur». Si le gaz est à la pression atmosphérique ou à haute pression, il est assez fortement ionisé, bien qu'il subsiste des atomes et des molécules neutres, et les collisions entre toutes les particules qui le composent sont nombreuses, ce qui tend à homogénéiser la température, à un niveau de l'ordre de 10 000 à 40 000 K. Ce milieu en équilibre thermodynamique local est appelé «plasma thermique». C'est dans cette catégorie que se rangent les arcs électriques et les torches à plasma industrielles utilisées pour la fusion et la projection de matériaux très réfractaires, pour la découpe ou, dans le domaine de l'environnement, pour la vitrification des déchets.

Si au contraire la décharge électrique se produit dans un gaz à faible pression et que la formation de l'arc est «entravée», le milieu reste très faiblement ionisé. Les ions étant peu nombreux (moins de 10<sup>-2</sup> par espèce neutre), les électrons, qui ont absorbé l'énergie de la décharge, rencontrent essentiellement des molécules non chargées et les «bousculent» un peu, sans toutefois les briser. On obtient alors un milieu très original, caractérisé par deux températures différentes : la température des électrons, qui se situe entre 10 000 et 100 000 K (soit 1 à 10 eV), et celle, prédominante, des molécules et atomes non chargés, qui varie entre la température ordinaire et quelques cen-

### EXEMPLES D'APPLICATIONS



Température des électrons et des neutres



Doc TRS

taines de degrés. C'est ce milieu particulier qu'on appelle «plasma froid» dans le langage courant.

Les électrons y possèdent une énergie certes insuffisante pour casser les molécules, mais suffisante pour les faire «vibrer» ou «tourner» ou encore les «exciter» (déplacer un électron périphérique sans l'extraire). Le plasma froid est en fait un générateur de radicaux et d'espèces excités très actifs chimiquement, que seule pourrait créer une activation chimique à très haute température, mais qui baignent dans un milieu moléculaire à basse température, procurant un effet de trempé qui permet des accrochages chimiques stables qu'il serait impossible d'obtenir à haute température. Cette particularité recèle un potentiel d'innovations chimiques qui intéresse chercheurs et industriels depuis une trentaine d'années.

26

TECHNOLOGIE DES PLASMAS FROIDS

Le plasma froid est produit dans une enceinte confinée, généralement

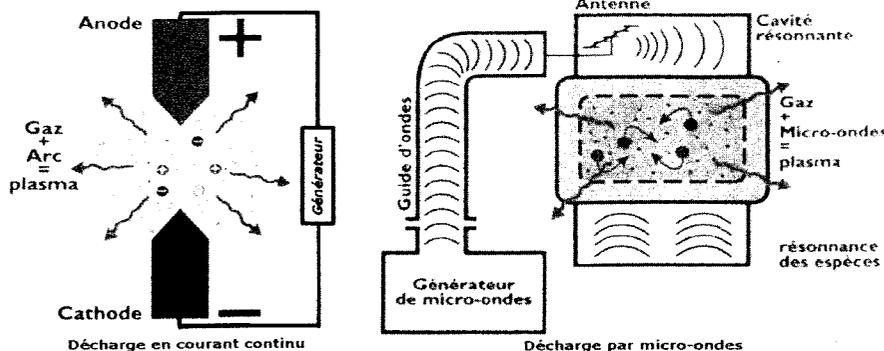
sous vide partiel plus ou moins poussé, dans laquelle on introduit le gaz «plasmagène» à qui on transfère de l'énergie par le biais d'une décharge électrique contrôlée. Le gaz plasmagène, qui peut être un mélange, est choisi en fonction de sa capacité à s'ioniser facilement, devenant ainsi conducteur de l'électricité, et de ses composants, selon l'application visée. Quant à la décharge électrique, elle s'obtient soit entre deux électrodes (décharge sous champ électrique, lumineuse à basse pression ou couronne à pression atmosphérique), soit par un dispositif sans électrodes, sous champ électromagnétique variable de type hautes fréquences (13,56 MHz) ou micro-ondes (2,45 GHz). L'ensemble de l'équipement est évidemment placé sous le contrôle d'un automate ou d'un ordinateur afin de pouvoir régler les paramètres de fonctionnement de façon fine et reproductible.

Les procédés par plasma froid présentent des atouts certains. On peut citer la possibilité, en faisant varier les paramètres (gaz, pression, quantité d'énergie), d'effectuer deux opé-

rations successives - par exemple l'épuration fine d'une surface, puis son revêtement - sans ventilation intermédiaire de l'enceinte. Par ailleurs, le plasma occupant la totalité d'un volume prédéterminé, il atteint toute la surface de la pièce à traiter, dont la géométrie peut être très complexe. Il peut même s'infiltrer dans des substrats poreux. De par sa nature, il n'exerce aucune sollicitation thermique ou mécanique sur les pièces ou substrats. Il n'est généralement nocif ni pour les opérateurs ni pour l'environnement. Ce sont en effet des procédés « voie sèche », moins polluants que les procédés « voie humide ». Enfin, ils permettent une gestion optimale du couple « matériau - fonction de surface » et rendent ainsi compatibles le respect de la qualité et la réalisation d'économies de matière et d'énergie.

APPLICATIONS EN TRAITEMENT DE SURFACE

Voici un témoignage des avantages qu'il apporte dans le secteur désormais classique du traitement de surface, celui où il est le plus utilisé. On doit par exemple nettoyer une pièce couverte d'huile et de particules, comme c'est le cas après une opération d'usinage. Au lieu d'utiliser comme d'habitude un solvant, coûteux et dangereux, on commence par chasser le plus gros mécaniquement, avec de l'air comprimé ou de l'eau, puis on élimine la fine couche d'huile résiduelle à l'aide d'un plasma froid à l'oxygène qui va volatiliser les polluants organiques de surface par un effet de «combustion froide» contrôlée. Résultat, on économise de la matière et on protège l'environnement (consommation et émanations de solvants) tout en traitant la pièce avec délicatesse. Ce procédé est en outre capable d'enlever même des substances chimiquement stables ou très adhésives, et ce sur à peu près n'importe quelle géométrie de pièce. Enfin, il est possible de faire suivre le nettoyage d'une opération d'activation de la surface sans renchérir le procédé. Cette activation est souvent nécessaire en plasturgie pour permettre l'adhérence des peintures, vernis ou colles sur les matériaux polymères.



Doc Novelect

tique et l'opto-électronique (dépôts organo-métalliques multicouches).

## TRAITEMENT DES POLLUANTS GAZEUX

Depuis une bonne dizaine d'années, les milieux scientifiques d'abord, industriels ensuite, s'intéressent à la possibilité d'utiliser les plasmas froids pour la dépollution des effluents gazeux. L'idée de base est d'exploiter la réactivité chimique des radicaux et espèces engendrés au sein du plasma pour transformer les molécules polluantes en molécules inoffensives, la réaction se déroulant dans l'air à la pression ordinaire et sans pertes thermiques. Les résidus obtenus peuvent en outre être parfois valorisables. Les polluants visés dans les développements actuels sont essentiellement les oxydes de soufre et d'azote, les COV et les molécules malodorantes.

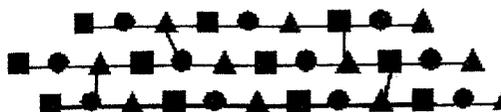
La production de radicaux réactifs pour dépolluer des effluents gazeux est également possible avec la technologie des faisceaux d'électrons, qui connaît déjà de nombreuses applications industrielles dans le monde. Il semble assez difficile aujourd'hui d'établir une comparaison entre les deux procédés. Le plasma froid est certainement sensiblement plus onéreux à mettre en oeuvre, mais son développement beaucoup plus récent laisse encore de la place à des optimisations technico-économiques. En revanche, il bénéficie

27

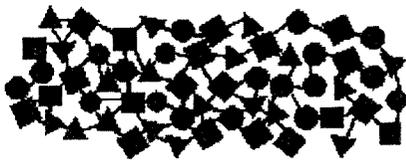
monomère



polymère conventionnel



polymère plasmagène



Doc IFAM

La comparaison de la constitution structurelle des polymères plasmagènes avec des polymères conventionnels

Autre exemple de technique remarquable : la polymérisation plasmagène. Dans ce procédé, des monomères à l'état gazeux, excités par un plasma, se déposent en couche fortement réticulée sur un support. Il faut bien sûr que le gaz utilisé contienne des atomes capables de former des chaînes, comme le carbone, le silicium ou le soufre, et sa composition initiale va être partiellement modifiée au cours du processus. La structure obtenue, très « désordonnée », et le degré de réticulation sont influencés par les paramètres de fonctionnement (pression, quantité de gaz, énergie électrique). Il est ainsi possible de créer des « couches en gradient », dans lesquelles le degré de réticulation varie en fonction de l'épaisseur de la couche. Les revêtements obtenus présentent une très forte adhésion sur presque tous les substrats et sont stables chimiquement, thermiquement et mécaniquement. On utilise ce procédé pour déposer des revêtements anti-abrasion, anti-corrosion, anti-salissures, anti-adhérents et à effet barrière.

Plus généralement, les procédés à plasma froid en traitement de surface peuvent se classer en deux familles :

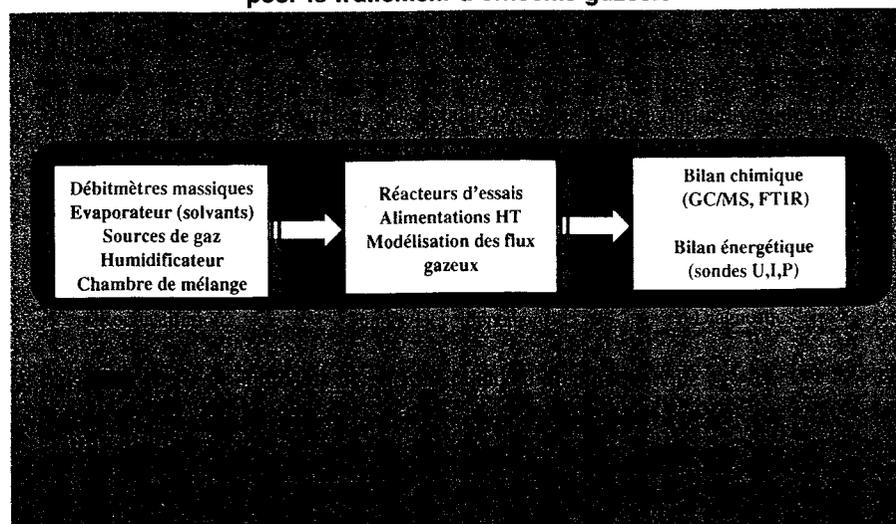
- les procédés physiques, comme le traitement thermo-chimique ionique (TTI, par exemple la nitruration ionique) ou le dépôt physique en phase vapeur d'un matériau à l'état solide (PVDR) ;

- les procédés chimiques, comme le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PACVD), la gravure ou érosion chimique ou encore le plasma

froid post-décharge, variante du PACVD dans laquelle on découple la décharge et la formation des espèces réactives.

Le premier secteur à les avoir adoptés couramment est la micro-électronique pour la fabrication des circuits intégrés et des circuits imprimés. En raison de leurs caractéristiques et de leurs qualités intrinsèques, ils se diffusent dans d'autres secteurs comme la métallurgie et la mécanique (durcissement superficiel et protection anti-corrosion des pièces et outillages), la plasturgie (préparation de la surface à une enduction ultérieure, nettoyage et dégraissage, élaboration de fonctions sélectives sur membranes, modification du coefficient de frottement, création d'un effet barrière, notamment pour les emballages alimentaires, ...), le textile (anti-mouillabilité, anti-glisse), ou encore l'op-

### 2000 : Création d'un laboratoire d'étude plasma froid à EDF R&D pour le traitement d'effluents gazeux



d'une grande souplesse d'utilisation et peut s'adapter à des débits de gaz très variables, puisqu'on envisage de l'utiliser aussi bien sur des cheminées de centrales que sur des pôts d'échappement automobiles.

La recherche sur les plasmas froids appliqués à la dépollution est actuellement assez active en France. Plusieurs laboratoires s'y intéressent, aussi bien au CNRS que dans des universités. On peut les trouver réunis au sein de la division Plasmas de la Société Française de Physique (voir sur le web à l'adresse <http://gap2.lpgp.u-psud.fr/sfp>). EDF, bien sûr, est impliquée puisqu'il s'agit d'une technique électrique. Sa Direction de la Recherche dispose aux Renardières d'une station pilote permettant de réaliser des tests de traitement à l'échelle pré-industrielle sur des gaz simulés. Dans une seconde étape, un pilote mobile sera mis à disposition des industriels ou autres pour effectuer des essais sur site. Les applications visées sont le traitement des COV à faibles concentrations (peinture, imprimerie,...) et le traitement des odeurs (stations d'épuration, papeterie, IAA,...). La station pilote est équipée de plusieurs modules et plasma froid faisant appel à des techniques de génération différentes.

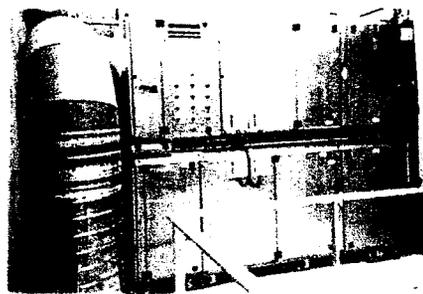
EDF participe également, au côté d'autres industriels comme Air Liquide, Suez, Alcatel, Lab SA, à un projet de plate-forme de traitement d'effluents gazeux conduit par le Centre ressources techniques plasma la CRTPL à Orléans et soutenu par l'ADEME et les collectivités territoriales. Ce site disposera de plusieurs techniques de traitement (plasma froid, photocatalyse, membranes, biofiltration, charbon actif,...) et auxquelles de nouveaux procédés adaptés à certains effluents vont être développés et mis au point. D'après le cabinet conseil International qui a été chargé du développement et du cadrage du projet, les polluants pour lesquels les plasmas sont les plus importants sont les COV diffus ou chlorés, les NOx, les métaux lourds (notamment les métaux lourds de la micro-électronique et les métaux lourds), ainsi que les odeurs et les particules submicroniques. Ce site va entrer en fonctionnement cette

année. Ajoutons que le LPGP étudie de son côté le couplage entre plasma froid et catalyse pour le traitement des COV. La présence d'un catalyseur permet, on le sait, d'abaisser la température d'oxydation des COV ; le plasma froid accentue cet effet : la température de destruction du 2-heptanone, par exemple, chute ainsi de 180 à 80°C. On attend de ce couplage des économies d'énergie, mais aussi une réduction sensible des polluants secondaires émis par la combustion, tels que CO et N<sub>2</sub>O et NOx.

## DÉJÀ DES RÉALISATIONS

Le traitement des effluents par plasma froid est déjà entré dans son âge industriel. C'est ainsi que la société Paganetti, à Moosch en Alsace, a développé avec le soutien du réseau Novélect son procédé «Electron-flux», essentiellement destiné au traitement des nuisances olfactives. Ce procédé s'applique en milieu fermé, c'est à dire soit à l'extérieur du local, en canalisant l'effluent à traiter, soit à l'intérieur, en utilisant le local comme chambre de réaction, ce qui permet d'améliorer la qualité de l'air intérieur et du même coup les conditions de travail. La première réalisation a eu lieu au Havre, à la station de relevage des eaux usées et pluviales «Augustin Normand» où l'équipement mis en place traite un débit d'air malodorant de 7 500 m<sup>3</sup>/h. Dans la même ville, Paganetti a installé une autre centrale sur un bassin à orage d'une contenance de 50 000 m<sup>3</sup> où le débit traité atteint 12 500 m<sup>3</sup>/h. La station Augustin Normand se situe en plein quartier résidentiel et a été mise en service en 1991. C'est à la suite de nombreuses plaintes des riverains, gênés par les

mauvaises odeurs, que la ville du Havre a décidé en 1996 de traiter les effluents malodorants. Le bassin à orage, lui, est implanté à proximité du port de plaisance, du centre nautique et de la plage. Instruite par l'expérience précédente, la ville a prévu le système de désodorisation dès la conception.



Centrale de traitement d'air au SAN d'Evry - Doc Paganetti

Plus récemment, le SAN d'Evry (91) a pris la même décision pour éviter les nuisances olfactives émanant de son unité de traitement des produits de curage qui sépare les solides selon leur nature (sable, débris végétaux, encombrants) de la phase liquide chargée en matières organiques. L'équipement à plasma froid traite 8 500 m<sup>3</sup>/h extraits du local de 1200 m<sup>3</sup>. Sa puissance électrique totale est de 45 kW, dont 200 W seulement pour les générateurs de plasma. D'après la société Paganetti, elle consomme en moyenne 11 kW par heure et sa maintenance coûte 30 kF par an, y compris les consommables. ●



Station de relevage «Augustin Normand» des eaux usées et pluviales au Havre