



HAL
open science

Etude des Décharges Electriques dans l'Eau et Application à l'Elimination de Polluants et Optimisation du Rendement Energétique

Thu Huyen Dang

► **To cite this version:**

Thu Huyen Dang. Etude des Décharges Electriques dans l'Eau et Application à l'Elimination de Polluants et Optimisation du Rendement Energétique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT: . tel-00586073

HAL Id: tel-00586073

<https://theses.hal.science/tel-00586073>

Submitted on 14 Apr 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : Génie électrique

préparée au laboratoire :

Laboratoire de Recherche en Génie Electrique de Grenoble (*G2Elab*)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale :

**Electronique, Electrotechnique, Automatique & Traitement du Signal
(EEATS)**

par

Thu Huyen DANG

le 23 mars 2010

**Etude des Décharges Electriques dans l'Eau et Application
à l'Elimination de Polluants et Optimisation du
Rendement Energétique**

DIRECTEUR DE THESE

**Olivier LESAIN – André DENAT
(Directeurs de Recherche du CNRS)**

JURY

M.	Jean-Louis COULOMB,	Président
M.	Hubert ROMAT,	Rapporteur
M.	Emmanuel ODIC,	Rapporteur
M.	Olivier LESAIN,	Directeur de thèse
M.	André DENAT,	Co-Directeur de thèse
M.	Bernard LEGUBE,	Examineur

A mon fils LE Vi Lam - Nathan

A mon mari LE Thanh Luong

REMERCIEMENTS

Cette étude s'est déroulée dans l'équipe Matériaux Diélectriques et Electrostatique, au laboratoire du Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) sous la direction de Monsieur Olivier LESAINTE et Monsieur André DENAT, Directeurs de Recherche au CNRS.

Je voudrais exprimer vivement ma reconnaissance à Monsieur Olivier LESAINTE de m'avoir dirigé avec un infatigable dévouement et pour sa disponibilité, son encouragement et les discussions fructueuses que nous avons eu pendant ces quatre années. Je le prie de recevoir ici l'assurance de ma sincère et amicale gratitude.

Je ne remercie jamais assez Monsieur André DENAT, pour les discussions enrichissantes et pour le temps précieux qu'il m'a consacré pendant la rédaction de thèse. Ses compétences ont été très précieuses pour la réalisation de la partie physico-chimique de ce travail. Je le remercie sincèrement

Monsieur Hubert ROMAT, Professeur de l'Université de Poitiers et Monsieur Emmanuel ODIC, Professeur à Supelec, Paris, ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Qu'il me soit permis de leur adresser mes vifs remerciements.

Je remercie sincèrement Monsieur Bernard LEGUBE, Professeur des Universités de Poitiers, pour l'aide fournie pour les mesures d'HPLC et de COT, et pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Monsieur Jean-Louis COULOMB, Professeur de l'Institut Polytechnique de Grenoble, m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette soutenance de thèse, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Nelly BONIFACI, Chargée de Recherche du CNRS pour son encouragement, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je tiens à remercier sincèrement Madame Gisèle TESSEIDRE, qui m'a beaucoup aidée pour effectuer des mesures d'HPLC à l'école Polytech. Elle a également été à côté de moi dans les moments difficiles pour me donner des encouragements, des conseils et des aides précieuses. Je la remercie profondément de tout mon cœur.

Je veux également remercier Jean Luc PALENZUELA, qui a réalisé de nombreux dispositifs utilisés dans ce travail, Claire ROUX et Geneviève TEISSEDRE pour leur assistance très appréciée, ainsi que tous les membres de l'équipe MDE (Chercheurs, Techniciens, Secrétaires, ...) pour leur amitié et pour leur participation indispensable à la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement mes amis de l'équipe : Geneviève, Emilie, Christelle, Quentin, Lucian, Vincent, Jonathan, Anh Tho, Hoan, Minh qui m'ont donné des conseils, des aides dans le travail ainsi que dans la vie quotidienne. Avec eux j'ai des moments inoubliables et une ambiance de travail très amicale. Je leur souhaite à tous la réussite et la chance.

Enfin, je voudrais dire un «simple» merci à ma « petite famille » qui m'a donné la force d'arriver à la fin de ce travail. « Em cảm ơn Anh và Con nhiều lắm ! ».

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
CHAPITRE 1:	9
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MECANISMES DE DECHARGES ELECTRIQUES ET PROCEDES POUR LE TRAITEMENT D'EAU	9
1.1. CONDUCTION ET DECHARGES ELECTRIQUES DANS LES GAZ	9
a) Décharge sur barrière diélectrique (DBD).....	11
b) Décharge couronne en champ très divergent (électrodes pointe/plan ou fil/plan).....	11
1.2. DECHARGES ELECTRIQUES DANS LES LIQUIDES ISOLANTS ET DANS L'EAU 12	
1.2.1. CARACTERISTIQUES GENERALES DES STREAMERS DANS LES LIQUIDES	13
a) Systèmes d'électrodes.....	13
b) Vitesse et forme des streamers	14
c) Polarité.....	15
d) Nature gazeuse	15
e) Lumière émise et courant.....	15
1.2.2. CAS PARTICULIER DES STREAMERS «POSITIFS » DANS L'EAU DEIONISEE	16
a) Courant transitoire et vitesse de propagation	16
b) Caractérisation de deux types de streamers positifs	18
Streamer de type I.....	18
Streamer de type II.....	19
c. Dynamique gazeuse des canaux.....	21
d) Etude réalisée dans cette thèse : caractérisation énergétique.....	22
1.3. PROCESSUS PHYSIQUES ET CHIMIQUES GENERES PAR UNE DECHARGE ELECTRIQUE	23
1.3.1. DECHARGE DANS L'EAU - « STREAMER »	23
a) Processus physiques.....	24
b) Processus chimiques.....	24
1.3.2. DECHARGE DANS L'EAU – ARC TRANSITOIRE.....	27
1.3.3. DECHARGE DANS L'AIR AU-DESSUS DE LA SURFACE DE L'EAU A TRAITER.....	27
1.4. GEOMETRIES D'ELECTRODES ET TYPES DE DECHARGES UTILISEES POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU	28
1.4.1. DECHARGES ELECTRIQUES GENEREES « in situ » DANS L'EAU.....	28
1.4.2. DECHARGE DANS LE GAZ AU DESSUS DE LA SURFACE DE L'EAU	31
1.4.3. DECHARGES MIXTES	31
1.5. DEMARCHE POURSUIVIE DANS CETTE THESE	31
CHAPITRE 2 :	33
CARACTERISATION DES STREAMERS DANS L'EAU	33
2.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
2.1.1. SOURCE HAUTE TENSION.....	34
2.1.2. SYSTEME D'ELECTRODES	35
2.1.3. SYSTEME DE PURIFICATION DE L'EAU.....	35
2.1.4. DISPOSITIFS DE MESURE ELECTRIQUE ET OPTIQUE	35
2.2. CARACTERISATION DES STREAMERS	37
2.2.1. CHARGE DE LA CELLULE ET COURANT DE CONDUCTION.....	37
2.2.2. CAPACITE DE LA CELLULE	38
2.2.3. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES STREAMERS A DIFFERENTES CONDUCTIVITES	38
2.2.4. PROPAGATION ET LUMIERE EMISE.....	43

2.2.5. LONGUEUR DES STREAMERS	46
2.3. BILAN DES QUANTITES DE CHARGE ET ENERGIE MISE EN JEU.....	47
2.3.1. MESURES DE CHARGE.....	48
2.3.2. COURANT DE CONDUCTION	49
2.3.3. CHARGE DUE AU DEVELOPPEMENT DU STREAMER.....	50
2.3.4. CHARGE FINALE.....	53
2.3.5. BILAN D'ENERGIE.....	53
2.4. MESURES COMPLEMENTAIRES.....	55
2.4.1. LUMIERE EMISE	55
2.4.2 DYNAMIQUE DES CANAUX GAZEUX DE « POST-DECHARGE ».....	56
2.4.3. SIMULATION DU COURANT DE CONDUCTION.....	59
a) Forme de l'électrode haute tension.....	59
b) Caractéristiques des composants	60
c) Hypothèse de simulation.....	60
d) Géométrie et maillage.....	60
e) Résultats de simulation	61
f) Champ électrique	62
g) Conséquences sur la génération et la propagation des streamers	63
2.5. CONSEQUENCES POUR LES MESURES CHIMIQUES.....	65
2.6. CONCLUSIONS	69
CHAPITRE 3:	71
TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES POLLUANTS.....	71
3.1. DISPOSITIFS DE TRAITEMENT PAR DECHARGE.....	71
3.1.1. GENERATION D'IMPULSIONS HAUTE TENSION ET MESURES ELECTRIQUES	71
a) Générateurs d'impulsions haute tension répétitives.....	72
b) Dispositifs annexes.....	74
c) Cellules d'essais	74
3.1.2. ENREGISTREMENTS TYPIQUES, MESURES ELECTRIQUES	75
3.2. METHODES ANALYTIQUES	77
3.2.1. DOSAGE PAR HPLC	77
3.2.2. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT).....	79
3.2.3. DOSAGE DE H ₂ O ₂ ET O ₃ PAR DES METHODES COLORIMETRIQUES	80
a) Analyse du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	80
b) Analyse de l'ozone	80
3.2.4. CINETIQUE DU PROCEDE.....	80
CHAPITRE 4:	85
DEGRADATION DE POLLUANTS ORGANIQUES PAR TROIS TYPES DE DECHARGES ELECTRIQUES PULSEES.....	85
4.1. EFFICACITE ENERGETIQUE	86
4.1.1. STREAMER.....	86
4.1.2. ARC ELECTRIQUE	88
a) Influence de la distance inter-électrodes sur l'énergie fournie	88
b) Influence de la conductivité du liquide sur l'énergie fournie	89
c) Influence de la résistance en série R ₂ sur l'énergie fournie par impulsion	90
4.1.3. DECHARGE COURONNE PULSEE DANS L' AIR HUMIDE.....	91
4.1.4. DISCUSSION.....	92
4.2. PRODUCTION DES ESPECES ACTIVES DANS L'EAU SANS POLLUANT.....	93
4.2.1. PRODUCTION D'OZONE.....	94
4.2.2. PRODUCTION DU PEROXYDE D'HYDROGENE.....	95

a) Décharge streamer dans l'eau	95
a1) influence de la conductivité	95
a2) influence de la température	97
b) Comparaison avec la décharge couronne pulsée dans l'air humide et l'arc	97
c) Influence des ions chlorure	98
c) pH et conductivité.....	100
4.3. DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES.....	102
a) Oxydation des molécules organiques et génération de sous-produits	102
b) Réaction de Fenton	104
4.3.1. STREAMER.....	106
a) Solutions sans FeCl ₂ ($\sigma_0 \cong 100\mu\text{S/cm}$)	106
b) Solutions contenant 500 μM de FeCl ₂ ($\sigma_0 \cong 100\mu\text{S/cm}$)	107
4.3.2. ARC TRANSITOIRE.....	109
a) Solutions sans FeCl ₂ ($\sigma_0 \cong 100\mu\text{S/cm}$)	109
b) Solutions contenant 500 μM de FeCl ₂ ($\sigma_0 \cong 100\mu\text{S/cm}$)	111
4.3.3. DECHARGE COURONNE PULSEE DANS L' AIR HUMIDE.....	112
a) Solutions sans FeCl ₂ ($\sigma_0 \cong 100\mu\text{S/cm}$)	113
b) Solutions contenant 500 μM de FeCl ₂ ($\sigma_0 \cong 100\mu\text{S/cm}$)	114
4.3.4. DISCUSSION	115
a) Comparaison des résultats obtenus avec les 3 types de décharges pulsées.....	116
b) Comparaison avec des résultats publiés	118
b.1. Comparaison avec d'autres procédés électriques.....	118
b.2. Comparaison avec d'autres procédés de traitement.....	120

CONCLUSION GENERALE & RESPECTIVE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DE NOTATION

Symbole	Signification	Unité
U	Tension	V, kV
U _{app}	Tension appliquée	kV
I	Courant	A
E	Champ électrique	V/cm
f	Fréquence	Hz
d	Distance entre deux électrodes	mm
r _p	Rayon de courbure de l'électrode	μm
v _s	Vitesse de propagation du streamer	km/s
l _s	Longueur d'arrêt du streamer	mm
σ	Conductivité	μS/cm
ε	Permittivité relative	-
ε ₀	Permittivité du vide	8.854x10 ⁻¹² F.m ⁻¹
ρ	Résistivité	μΩ.cm
Q _e	Charge des électrodes	C
Q _c	Charge correspondant au courant de conduction	C
Q _s	Charge du streamer	C
Q _t	Charge totale (= Q _s + Q _e + Q _c)	C
Q _F	Charge finale	C
t _a	Durée de l'impulsion de tension	μs
t _s	Temps de propagation du streamer	μs
t _r	Temps de relaxation	μs
W _s	Energie pour le développement du streamer	J
W _c	Energie dissipée par effet Joule	J
W _e	Energie pour charger la cellule	J
C ₀	Concentration initiale du polluant	M
C	Concentration du polluant au moment t	M
K	Cinétique de dégradation du polluant	mol/J
W _{accumulée}	Energie accumulée	J/mol
G _{H2O2}	Nombre de mole H ₂ O ₂ produit par 1Joule	mol/J
G ₅₀	Energie déposée pour faire disparaître 50% du produit initial	mol/J
W _{imp}	Energie par impulsion	J
W _{arc}	Energie par impulsion en cas d'arc transitoire	J
W _{stre}	Energie par impulsion en cas de streamer	J
W _{corona}	Energie par impulsion en cas de décharge dans l'air	J
M	Nombre de mole par litre	-
mol	Nombre de mole gamme (1mol ↔ masse molaire en gamme)	-

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, le développement des activités humaines (industrielles, agricoles, domestiques) a entraîné une dégradation de plus en plus marquée de la qualité des eaux (pollution directe ou indirecte). La disponibilité en eau va donc de plus en plus dépendre de l'utilisation de techniques visant à dépolluer, traiter, réguler et protéger l'eau. Pour l'utilisateur, l'eau est polluée lorsque sa qualité ne convient plus à son usage (tel qu'eau potable, eau pour l'agriculture, eau pour l'industrie). On peut définir deux problématiques principales. La première concerne les eaux usées qui doivent être traitées avant leur rejet dans l'environnement afin de supprimer (ou limiter) la pollution des ressources en eau (nappes phréatiques, rivières, etc.) et des écosystèmes. La seconde est plus spécifique au problème de la purification de l'eau en vue d'un usage donné, par exemple pour alimenter une ville en eau potable à partir d'une ressource donnée.

En règle générale, la dépollution des eaux usées est effectuée par voie biologique (par des micro-organismes). C'est un procédé simple et peu onéreux mais qui génère des boues abondantes et qui est très sensible aux conditions physico-chimiques au cours du traitement (température, pH, etc.) et également à la présence de certains polluants qui peuvent perturber et même stopper l'action des micro-organismes. De plus, ce procédé est inefficace pour éliminer des polluants non biodégradables comme de nombreux polluants organiques. Les ressources en eau ainsi que les eaux usées industrielles présentent des concentrations de plus en plus importantes de ces polluants organiques. Différents procédés, soit en complément soit en substitution au traitement biologique, ont été proposés et développés afin d'éliminer ces polluants. Un de ces procédés, l'oxydation, semble présenter le plus d'intérêt. En effet, il produit peu ou pas de déchets et il permet de rendre biodégradable un effluent, et donc de le rendre compatible pour un traitement biologique ultérieur. Cependant, l'utilisation des

oxydants traditionnels (acide hypochloreux, ozone, peroxyde d'hydrogène, etc.) ne permet pas d'atteindre une dégradation suffisante des polluants (faible minéralisation, formation de sous-produits toxiques). Ils sont en fait utilisés pour leur pouvoir désinfectant. C'est la raison pour laquelle des *procédés d'oxydation avancés (POA)* ont été proposés. Ils consistent à produire en quantité importante des radicaux hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) dont le pouvoir oxydant extrêmement important (potentiel d'oxydation de 2.8-2.9V) et la faible sélectivité, conduisent à une oxydation totale des composés organiques (le carbone organique se transforme intégralement en CO_2). Il existe de nombreuses méthodes pour produire des radicaux $^{\circ}\text{OH}$, par exemple par couplage d'oxydants chimiques (par ex. ozone + peroxyde d'hydrogène) ou de procédés (par ex. peroxyde d'hydrogène + UV à 254nm), par irradiation de l'eau, par catalyse hétérogène, etc..

Un procédé de type *POA* peut également être envisagé en utilisant des méthodes électriques. En effet, les *décharges électriques* produites, soit directement dans l'eau soit dans l'air humide au contact du liquide à traiter, génèrent des espèces très réactives comme $^{\circ}\text{OH}$, $^{\circ}\text{H}$, $^{\circ}\text{O}$, H_2O_2 , O_3 , et des phénomènes physiques comme une émission de lumière (radiations UV, visible) et des ondes de choc. Ceci montre que la décharge électrique doit pouvoir effectivement dégrader des composants organiques.

Des publications récentes [SUNKA P. - 1999, MALIK M.A. - 2001, SUN B. - 1999, CLEMENTS J.S. - 1987] ont mis en évidence la possibilité de dégrader des composants organiques par des décharges électriques impulsionnelles directement dans l'eau. Elles sont techniquement plus difficiles à produire que dans un gaz (tension et courant très élevées). D'autre part, l'existence d'un fort champ électrique transitoire est connue pour provoquer la mort de cellules vivantes par électroporation conduisant ainsi à une désinfection du liquide. Un autre intérêt de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des composés chimiques dans le procédé, c'est une méthode de dépollution « tout électrique ».

Ce type de procédé a été étudié depuis quelques années, notamment au Japon, USA, Canada, Chine et des sociétés de traitement des eaux telles qu'EBARA (Japon) ont engagé des programmes sur ce sujet. Les résultats obtenus ont démontré la possibilité de dégrader des polluants tels que le phénol et le chlorophénol. Cette technique est généralement considérée comme une alternative prometteuse [MALIK M.A. - 2001]. Toutefois, de nombreux aspects à la fois scientifiques et techniques restent à développer :

- ✓ Identifier et caractériser les mécanismes de décharge. Une bonne connaissance de ces mécanismes est indispensable afin d'optimiser le procédé ;
- ✓ Etablir la nature des espèces réactives formées et identifier celles intervenant dans le processus d'oxydation;

- ✓ Evaluer l'efficacité chimique de ces procédés électriques par la mesure de la vitesse de dégradation d'une molécule initiale donnée et des sous-produits formés. Evaluer le degré de minéralisation atteint;
- ✓ Comme tous les procédés nécessitent une certaine consommation d'énergie pour l'élimination d'un polluant donné, évaluer un critère d'efficacité énergétique qui permettra d'optimiser le procédé et ensuite de le comparer aux autres procédés utilisables;
- ✓ Enfin, réaliser des générateurs d'impulsions répétitives haute tension de puissance.

Le processus de décharge électrique dans l'eau peut se schématiser en 4 étapes qui sont montrées sur la figure I.1. D'abord, l'énergie électrique du générateur de puissance est injectée dans le système (étape 1) et grâce aux électrons énergétiques elle est, en partie, convertie en énergie chimique c'est-à-dire en espèces radicalaires et excitées (étape 2). Les espèces radicalaires et excitées vont ensuite réagir sur les molécules présentes et/ou sur elles-mêmes pour dégrader des polluants et/ou former des molécules stables (par exemple du peroxyde d'hydrogène et de l'hydrogène) (étape 3). L'efficacité de cette conversion d'énergie est ensuite vérifiée au moyen de méthodes d'analyse chimique permettant la mesure de la teneur totale en carbone organique (COT), la mesure de la concentration du polluant et des sous-produits par chromatographie en phase liquide (HPLC) (étape 4).



Figure I.1 - Traitement de l'eau par décharge électrique, étapes simplifiées

Cette étude comprend 4 chapitres. Dans le **chapitre 1** nous présentons une étude bibliographique concernant les différents types de décharges qui ont été proposés pour le traitement de l'eau : décharges directement dans l'eau et décharges dans l'air au dessus de la surface de l'eau. Les principales espèces réactives générées pour chaque type de décharge et leur rôle dans la dégradation des polluants contenus dans l'eau sont décrites. Divers systèmes d'électrodes proposés pour le traitement de l'eau sont ensuite décrits, et nous présentons pour conclure la démarche suivie dans ce travail.

Le **chapitre 2** est consacré à l'étude des caractéristiques électriques de la décharge étudiée principalement dans cette étude, c'est-à-dire la décharge de type « *streamer* » dans l'eau. Plusieurs modes de propagation des streamers ont été décrits dans la littérature. Dans ce travail, nous avons mesuré systématiquement le courant transitoire et l'intensité de la lumière émise pour chaque mode de propagation en fonction de la tension appliquée et de la

conductivité de l'eau (de 0.17 à 503 μ S/cm). Nous avons également déterminé le bilan quantitatif de l'énergie électrique fournie au système. Cette énergie est employée pour charger la cellule d'essai, chauffer le liquide par conduction, et développer des streamers. Seule la fraction d'énergie employée pour développer les streamers est utile pour des applications de dépollution.

Le **chapitre 3** concerne la description des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour cette thèse. Le générateur d'impulsion de puissance constitué d'un interrupteur et l'ensemble du circuit électrique sont décrits en détail ainsi que les méthodes d'analyse chimique utilisées pour évaluer l'efficacité du procédé.

Ensuite, le **chapitre 4** présente les résultats expérimentaux typiques obtenus pour les trois types de décharges étudiés : « streamer » dans l'eau, arc transitoire dans l'eau et, décharge couronne pulsée dans l'air humide au-dessus du liquide à traiter. Pour chaque type de décharge, nous avons suivi la dégradation de trois polluants organiques modèles qui sont : le 4-chlorophenol (composé facilement oxydable par tout procédé), le 4-nitrophenol (composé oxydable mais pas photolysable) et, l'acide succinique (composé réfractaire à l'oxydation par les procédés traditionnels, ozonation et photolyse UV). Les paramètres suivants ont été systématiquement mesurés en fonction du temps de traitement : pH, température et conductivité. L'influence de la conductivité et de la température sur l'efficacité du procédé a été étudiée. L'efficacité énergétique du procédé déduite de la cinétique de dégradation d'un polluant donné est représentée par le coefficient K exprimé en mol/J. Une comparaison de l'efficacité énergétique des différents procédés pour les trois polluants est présentée à la fin de ce chapitre.

Enfin, une **conclusion** présente les principaux résultats de ce travail et une analyse critique des avantages et inconvénients des procédés par décharge électrique par rapport aux procédés traditionnels (ozonation, photolyse UV, procédés par couplage).

CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MECANISMES DE DECHARGES ELECTRIQUES ET PROCEDES POUR LE TRAITEMENT D'EAU

Dans cette partie, nous présentons une étude bibliographique portant sur les divers aspects qui concernent le traitement de l'eau par décharges électriques :

- ✓ rappel sur les phénomènes de décharges dans les gaz ;
- ✓ présentation des phénomènes de « streamer » dans les liquides, et plus particulièrement dans l'eau ;
- ✓ principaux mécanismes physiques et chimiques qui peuvent agir dans les procédés de dépollution par décharges ;
- ✓ principales géométries d'électrodes utilisées.
- ✓ Nous concluons en définissant la démarche et le plan d'actions suivi dans cette thèse.

1.1. CONDUCTION ET DECHARGES ELECTRIQUES DANS LES GAZ

La figure 1.1 présente la caractéristique courant – tension dans un gaz basse pression, depuis le régime des décharges non autonomes jusqu'à l'arc électrique [POINTU-1980]. La courbe est obtenue avec une tension continue et elle représente 4 différents régimes de courant correspondants aux 4 zones suivantes:

Zone A : Dans cette zone, le courant et la tension sont très faibles (moins de 10^{-11} A, quelques 10V). Le champ électrique résultant est donc insuffisant pour déclencher une avalanche électronique. En pratique, le courant provient de la collection aux électrodes de charges créées par l'ionisation du gaz par des agents extérieurs (radioactivité naturelle et/ou

rayonnement cosmique). Ce courant n'existera pas en l'absence de ces agents, c'est pour cette raison qu'on l'appelle « décharge non autonome ».

Zone B : Ce régime est caractérisé par une valeur seuil de tension U_0 et une forte croissance du courant. Dans ce cas, le champ est suffisamment intense pour que le processus de multiplication (avalanche électronique) des électrons démarre. Cependant le critère d'auto-entretien n'est pas encore atteint, c'est à dire que les électrons ne se renouvellent pas à la fin de chaque avalanche.

Zone C : C'est un régime stable de fonctionnement avec l'installation du critère d'auto-entretien. La charge d'espace apparaît et crée un champ local antagoniste au champ appliqué. Ceci tend, dans un premier temps, à diminuer le courant lorsqu'on augmente la tension appliquée. Cette zone représente le régime de décharge lumineuse dont le courant varie de 10^{-4} A à 10^{-1} A.

Zone D : L'émission thermoélectronique devient notable et le courant devient de plus en plus fort avec une chute importante de la tension : c'est le régime d'arc.

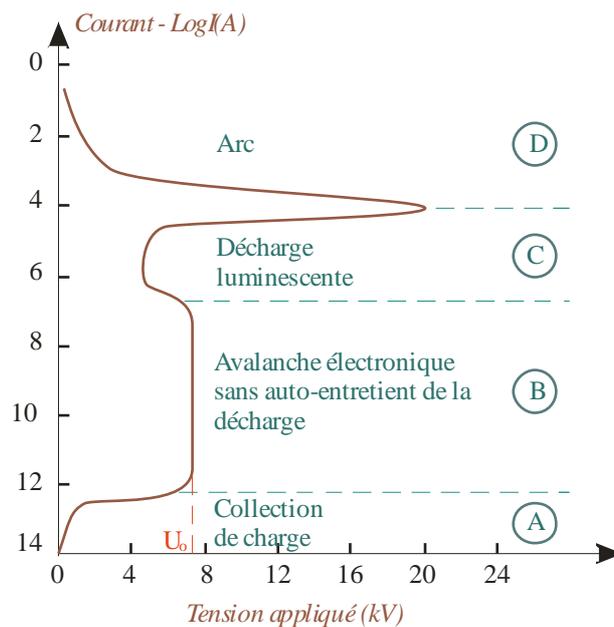


Figure 1.1 – Caractéristique courant – tension d'un gaz basse pression [POINTU - 1980]

Une décharge électrique dans un gaz produit donc une ionisation du milieu. Suivant les conditions, le degré d'ionisation (le rapport du nombre d'électrons au nombre de molécules neutres) et la température dans la zone de décharge seront plus ou moins importants.

Dans le régime de décharge auto-entretenu, pratiquement toute l'énergie fournie est transmise aux électrons qui vont pouvoir exciter et ioniser les molécules ; la température du

gaz reste constante. Macroscopiquement, le système reste à température ambiante mais il contient des électrons hautement énergétiques (jusqu'à 10^5K). L'énergie d'excitation des molécules (rotationnelle, vibrationnelle, électronique) est ensuite convertie en énergie chimique par la formation d'espèces à grande réactivité chimique ;

Dans le régime d'arc électrique, l'émission thermoélectronique induit un courant très élevé qui chauffe le gaz à une température pouvant dépasser 3000K . Dans ce cas, l'énergie électrique est convertie majoritairement en énergie thermique.

En plus des régimes de décharges décrits précédemment, il existe d'autres types de décharge qui utilisent soit des électrodes recouvertes d'isolants, soit des électrodes dissymétriques (pointe/plan, fil/plan). Leurs principales caractéristiques sont les suivantes.

a) Décharge sur barrière diélectrique (DBD)

Cette décharge se déroule en présence d'un solide isolant recouvrant l'une ou les deux électrodes. Cet isolant est choisi en sorte que sa rigidité diélectrique soit suffisamment élevée pour ne pas claquer lorsque la décharge traverse le gaz. Ce type de configuration permet d'éviter le passage direct à l'arc entre les deux électrodes, cela entraîne un fonctionnement plus sécurisé du système. La présence de cet isolant n'a pratiquement aucune influence sur les phénomènes prédisruptifs si on utilise une tension alternative ou impulsionnelle. Il faut cependant veiller à ce que cet isolant ne contamine pas le gaz à traiter en cours de fonctionnement.

b) Décharge couronne en champ très divergent (électrodes pointe/plan ou fil/plan)

En champ électrique très divergent, les mêmes phénomènes qu'en champ homogène (plan/plan) se produisent. Mais dans ce cas, l'ionisation du gaz est confinée dans la région près de la pointe où le champ est le plus intense. Le régime de décharge auto-entretenu est alors appelé régime de décharge couronne. Comme l'ionisation est confinée près de la pointe, l'effet de la charge d'espace créée par les avalanches est primordial. Suivant la nature du gaz, la géométrie des électrodes, etc., on observe différents régimes de décharge conditionnés par l'augmentation de la charge d'espace avec la tension appliquée.

- ✓ Tout d'abord, le régime de **décharges couronne** proprement dit où la charge d'espace ne joue que sur la distribution spatiale et temporelle du champ près de la pointe, le courant est alors unipolaire et limité par le transport dans la zone située entre la région ionisée et le plan. Le champ appliqué dans la région de transport est trop faible pour permettre l'ionisation du gaz ;
- ✓ Si on augmente la tension et donc le courant, la charge d'espace locale croît jusqu'à produire un champ en tête de l'avalanche suffisamment élevé pour qu'il induise une

ionisation du gaz dans la région en avant de cette tête. Il y a ainsi une propagation pas à pas de l'avalanche vers le plan dans la région où le champ appliqué était insuffisant pour produire une ionisation du milieu (figure 1.2). C'est le **régime de streamer** où le courant devient bipolaire et donc plus élevé que dans le cas précédent ;

- ✓ Enfin, un régime d'arc apparaît si on continue d'augmenter la tension. L'arc électrique (ou claquage) se produit si le streamer se propage jusqu'à l'électrode opposée.

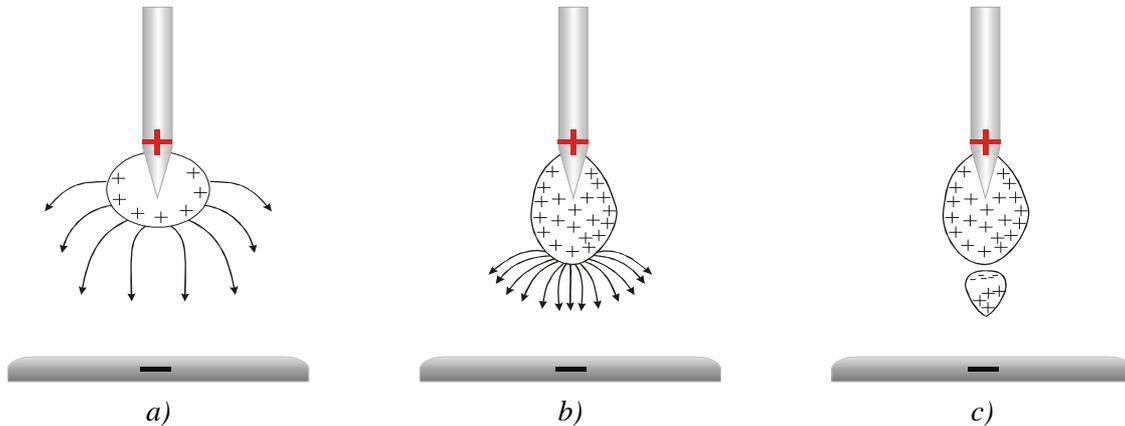


Figure 1.2 - Mécanisme de génération et propagation du streamer

1.2. DECHARGES ELECTRIQUES DANS LES LIQUIDES ISOLANTS ET DANS L'EAU

Par rapport aux milieux gazeux, avec des mécanismes de claquage bien connus et vérifiés à la fois par les expériences et dans les applications, le domaine des liquides isolants reste moins bien compris et modélisé. Comme dans les gaz, avant le claquage il existe une période appelée « préclaquage » pendant laquelle de nombreuses expériences ont mis en évidence la propagation de « streamers ». Le terme « streamer », un mot anglais qui n'a pas reçu de traduction en français, est utilisé couramment dans les études du claquage dans les gaz. Il a été emprunté pour indiquer des phénomènes semblables en apparence dans les liquides, mais il est clair aujourd'hui que les mécanismes physiques sont très différents dans ces milieux. L'essentiel des études ont été menées dans le domaine de l'isolation électrique très haute tension dans des liquides hydrocarbures isolants. Beaucoup moins de travaux ont été réalisés dans l'eau.

Quand le liquide est soumis à un champ élevé (divergent ou uniforme), quelle que soit la forme de l'onde de tension (impulsionnelle, alternative, continue), les phénomènes qui conduisent à l'établissement d'un arc électrique sont des canaux gazeux ionisés et ramifiés, qui prennent naissance en général au voisinage d'une électrode (phase de génération) puis se déplacent à grande vitesse (de 10m/s jusqu'à plus de 100km/s) vers l'électrode opposée

(phase de propagation). Quelles que soient leurs caractéristiques (formes, vitesse, etc.), ils ont tous été dénommés « streamers ».

Selon la forme et la durée d'application de l'onde de tension, le streamer peut s'arrêter ou progresser jusqu'à l'électrode opposée ; en règle générale, lorsqu'il atteint cette électrode un arc électrique se produit. Ainsi, la tension de claquage d'un liquide est régie par le comportement des streamers: elle dépend, pour un même liquide, du type de tension appliquée et de la géométrie des électrodes [TOBAZEON R. - 1997], et elle peut être contrôlée soit par la phase de génération des streamers (en champ peu divergent), soit par la phase de propagation (en champ très divergent).

L'apparition des streamers s'accompagne d'une émission de lumière, d'un courant généralement constitué de pics brefs irréguliers, très intenses aux grandes distances (>1A). La lumière émise et le courant ont des allures souvent semblables. Les streamers rapides sont le siège de processus très énergétiques : des produits de décomposition (gazeux) sont formés et des ondes de choc sont associées à la propagation [TOBAZEON R. - 1997].

1.2.1. CARACTERISTIQUES GENERALES DES STREAMERS DANS LES LIQUIDES

a) Systèmes d'électrodes

Les études des streamers ont été faites soit en champ uniforme soit en champ divergent avec plusieurs configurations différentes d'électrodes (figure 1.3).

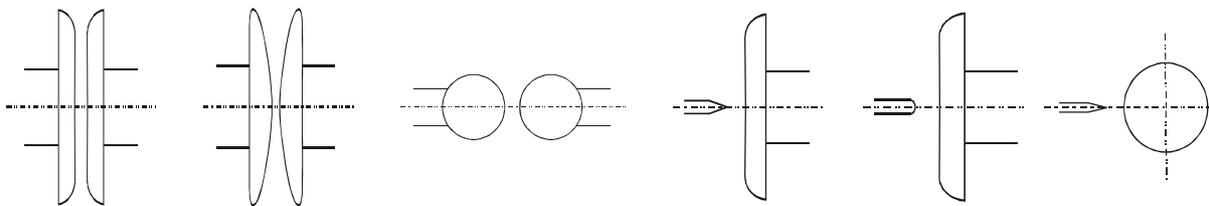


Figure 1.3 – Différentes configurations d'électrodes

En cas d'utilisation du champ uniforme, la génération d'un streamer nécessite une tension très élevée et le claquage se produit très facilement. Avec l'objectif d'étudier les phénomènes de préclaquage, le champ divergent a été préféré en raison de la facilité à générer une décharge avec une probabilité de conduire au claquage faible. Plusieurs configurations sont possibles pour obtenir ce type de champ électrique : pointe – plan, pointe – sphère, tige – plan, etc. Avec de telles configurations, le champ électrique est renforcé sur l'électrode à faible rayon de courbure où le streamer est facilement créé, tandis que sa propagation est limitée si la tension appliquée n'est pas trop élevée.

En approximant la géométrie pointe-plan à un hyperboloïde de révolution, l'équation 1.1 donne l'expression du champ électrique le long de l'axe de symétrie x et l'équation 1.2 la valeur du champ sur la pointe [TOBAZEON R. - 1997].

$$E(x) = \frac{2U}{\frac{r_p d + 2dx - x^2}{d} \ln\left(\frac{4d}{r_p}\right)} \quad [\text{Eq1.1}]$$

$$E_p = \frac{2U}{r_p \ln\left(\frac{4d}{r_p}\right)} \quad [\text{Eq1.2}]$$

Où E_p est le champ électrique sur la pointe, U est la tension appliquée, r_p est le rayon de courbure de la pointe et d est la distance inter-électrodes. La valeur de E_p dépend beaucoup du rayon de courbure r_p et plus faiblement de la distance d .

Le champ électrique local nécessaire pour la génération d'un streamer dans l'air à pression atmosphérique est à l'ordre de 30kV/cm, tandis que celui nécessaire dans le liquide est beaucoup plus élevé, jusqu'à plusieurs MV/cm [KATSUKI S. - 2002] (par exemple 5MV/cm dans le cyclohexane en géométrie pointe-plan).

b) Vitesse et forme des streamers

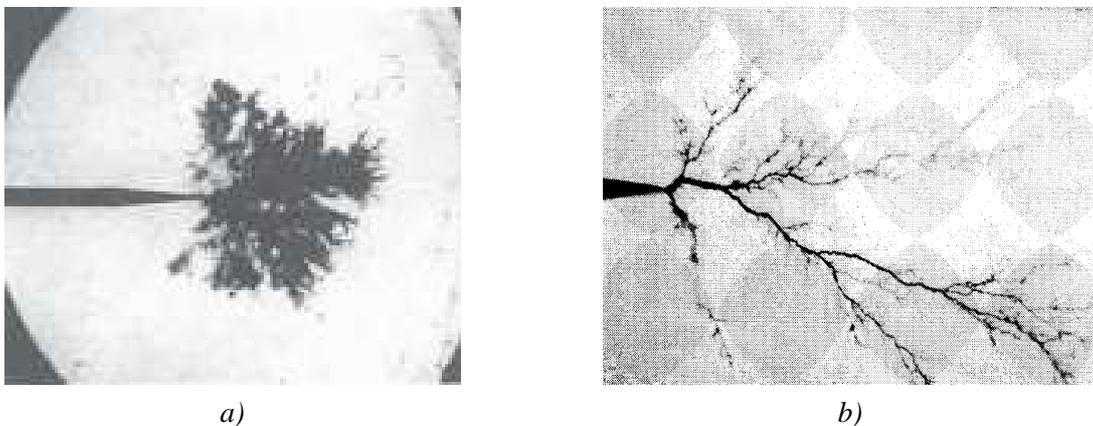


Figure 1.4 – Photographie par ombroscopie d'un streamer négatif buisson (a) [TOBAZEON R. -1997] et d'un streamer positif filamentaire (b) [W.G.CHADBAND W.G. - 1988]

Les streamers observés par visualisation rapide sont caractérisés par leur forme et leur vitesse de propagation. La forme et la vitesse du streamer sont très variables selon les conditions d'essais : géométrie d'électrode, type de tension, distance inter-électrode, nature du liquide, De manière très générale, le streamer peut prendre deux formes principales (figure 1.4a, b): soit en forme de « buisson » (plutôt observé à faible tension et en polarité négative) avec une vitesse de l'ordre de 100m/s ; soit en forme de filaments, souvent ramifiés avec une vitesse de 1 à plusieurs 10km/s. Une étude complète sur la forme et la vitesse a été réalisée

par Lesaint [LESAINTE O. - 1996] dans l'huile minérale. Il a été montré qu'on peut observer 4 « modes » de propagation des streamers positifs suivant la distance et la tension appliquée, caractérisés par des vitesses de 100m/s à plus de 100km/s, et des formes de courant transitoires caractéristiques.

c) Polarité

Un streamer « positif » est généré à partir d'une pointe sur laquelle on applique une tension positive, et un streamer « négatif » est obtenu dans le cas contraire. La vitesse des streamers positifs est généralement plus élevée que les négatifs dans un même liquide. A la même valeur de tension appliquée avec la même durée d'application, le streamer positif se propage généralement plus loin par rapport au streamer négatif, et donc le claquage se produit à plus basse tension. C'est la raison pour laquelle le streamer positif a été étudié dans la majorité de recherches [GAVRILOV I.M. - 1994, KATSUKI S. - 2002, MARTIN J.C. - 1996]. Des streamers négatifs filamenteux rapides ont été observés essentiellement dans les liquides contenant des halogènes, ou en ajoutant des additifs halogénés (par exemple chloroéthane, C_2H_5Cl) [DEVINS J.C. - 1998].

d) Nature gazeuse

L'étude du rôle de la pression de Hizal [HIZAL E.M. - 1982] dans les hydrocarbures a montré que le streamer est constitué de gaz, quelle que soit la pression hydrostatique. Ceci a été également confirmé par d'autres travaux [LESAINTE O. - 1994, KATTAN R. - 1989]: l'injection d'une grande densité d'énergie par une avalanche électronique pendant un moment très court porte le liquide dans un état supercritique. Il est chauffé, une onde de choc est générée, ce qui conduit à la formation d'une bulle gazeuse microscopique de pression et température élevée. L'expansion ultérieure d'une bulle ou d'un filament est limitée par l'inertie du liquide environnant. Cette étude a également montré qu'il n'y a aucune influence de la pression hydrostatique sur la vitesse de propagation du streamer [LESAINTE O. - 1994].

e) Lumière émise et courant

Lorsque les streamers se propagent, ils émettent de la lumière et en même temps un courant transitoire circule entre les électrodes (figure 1.5). Il existe une corrélation entre ces deux phénomènes : l'intensité lumineuse a une allure généralement semblable à celle du courant. La conduction électrique dans le streamer est générée par les charges présentes dans la phase gazeuse ionisée formant le streamer. Le mécanisme de décharge dans cette phase gazeuse est à l'origine de l'essentiel de la lumière émise par les streamers.

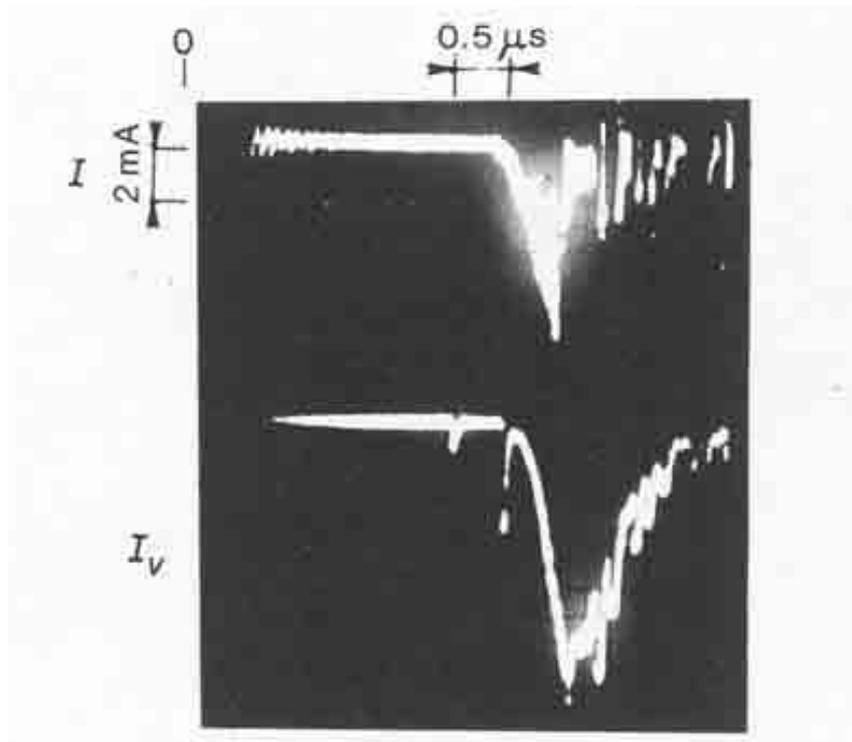


Figure 1.5 – Courant et lumière émise par un streamer positif dans le cyclohexane [BEROUAL A. - 1986]

1.2.2. CAS PARTICULIER DES STREAMERS «POSITIFS» DANS L'EAU DEIONISEE

Dans notre étude de procédés de dépollution, nous utiliserons essentiellement les streamers « positifs » dans l'eau, qui se propagent beaucoup plus facilement que les négatifs [AKIYAMA H. - 2000]. Nous rappelons ici les propriétés essentielles de ces streamers positifs.

L'eau n'est pas un liquide isolant, et ne peut pas supporter des champs électriques élevés continus ou alternatifs, sa conductivité électrique σ_{eau} étant au minimum de $0.054\mu\text{S/cm}$ pour de l'eau pure, et beaucoup plus élevée (plusieurs centaines de $\mu\text{S/cm}$) en présence de sels dissous. En raison de sa permittivité exceptionnellement élevée ($\epsilon_r = 81$), l'eau est utilisée dans des applications électriques très particulières, par exemple pour réaliser des dispositifs impulsionnels à très haute densité d'énergie.

a) Courant transitoire et vitesse de propagation

La figure 1.6 montre des exemples de courants transitoires et de lumière émise, mesurés pour une distance $d = 30\text{mm}$ entre deux électrodes, un rayon de courbure de la pointe $r_p = 3.5\mu\text{m}$, et une conductivité constante $\sigma_{\text{eau}} = 0.054\mu\text{S/cm}$ obtenue grâce à un circuit de purification. L'impulsion de tension est de forme rectangulaire, avec une décroissance

négligeable du palier de tension. Les mesures 1.6 a et b ont été obtenues pour des tensions inférieures à la tension de claquage, et 1.6c à la tension de claquage. Sur ces oscillogrammes, différentes indications de temps sont marquées:

- ✓ t_g représente le temps de retard à l'apparition du streamer après la montée de la tension.
- ✓ t_s représente la durée de propagation du streamer lorsque celui-ci s'arrête avant de provoquer le claquage (figure 1.6 a et b).
- ✓ t_p représente le temps de propagation de la pointe jusqu'au plan lorsque le claquage se produit (figure 1.6c).
- ✓ t_o est le temps de retard à l'ouverture de l'intensificateur (instant de prise de photographie rapide).

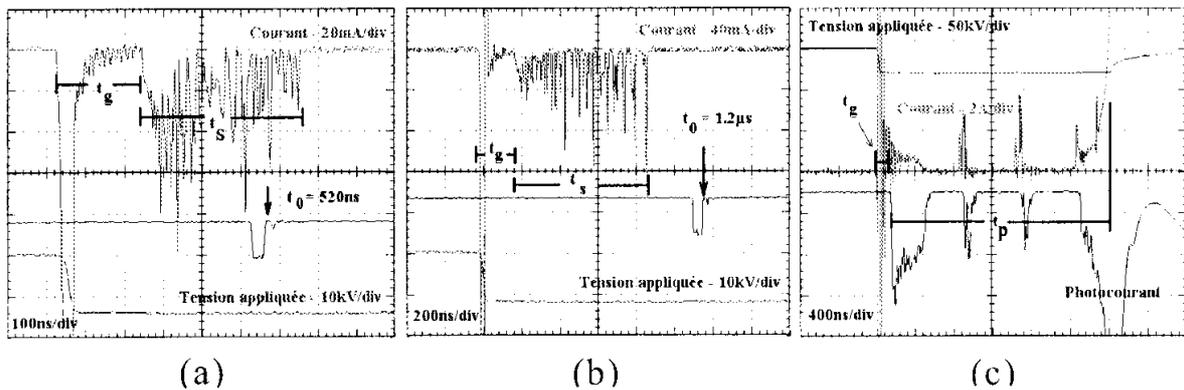


Figure 1.6 – Oscillogrammes typiques pour une conductivité $\sigma_{eau} = 0.054\mu S/cm$ en polarité positive et $d = 30mm$ [NIETO SALAZAR J. - 2003]:

- a) $t_o < t_g + t_s$ streamer type I pour 12kV; Longueur instantanée $l_o = 150\mu m$, $t_o - t_g = 300ns$ et vitesse $\sim 500m/s$. Trace du milieu : ouverture de l'intensificateur
- b) $t_o > t_g + t_s$ streamer type I pour 15kV; Longueur d'arrêt $l_s = 750\mu m$, $t_s = 680ns$ et vitesse $\sim 1.1km/s$. Trace du milieu : ouverture de l'intensificateur
- c) Streamer du type II et claquage pour 29kV; Parcours du streamer $l_s = d$; temps de propagation $t_p = 2\mu s$; Vitesse de propagation $\sim 15km/s$.

Au moment t_o où l'on prend la photographie, une longueur de streamer l_o est mesurée. Dans le cas de la figure 1.6a ($t_o < t_g + t_s$), l_o présente la longueur instantanée à l'instant t_o , correspondant à un temps de prolongation $t_o - t_g$. Dans le cas de la figure 1.6b ($t_o > t_g + t_s$) l_o représente la longueur d'arrêt l_s du streamer correspondant à un temps de propagation t_s . Il est donc possible de déterminer une vitesse moyenne de propagation v_s dans ces deux cas.

$$t_g + t_s \begin{cases} \geq t_o \Rightarrow (a) \bar{v}_s = \frac{l_o}{t_o - t_g} \\ < t_o \Rightarrow (b) \bar{v}_s = \frac{l_s}{t_s} \end{cases} \quad [\text{Eq1.3}]$$

Pour les tensions élevées (figure 1.6c), le claquage peut survenir (la tension revient à zéro et les signaux de lumière et de courant atteignent leur niveau de saturation). Dans ces conditions t_g est en général négligeable par rapport à t_p , et le retard au claquage $t_c = t_g + t_p$ est peu différent de t_p . Le rapport d/t_c donne donc avec une bonne approximation la vitesse moyenne de propagation jusqu'au claquage.

La figure 1.7 donne le résultat des mesures de vitesses effectuées à partir des tensions les plus faibles où il est possible de générer des streamers, jusqu'à des tensions où la probabilité de claquage est de 100%.

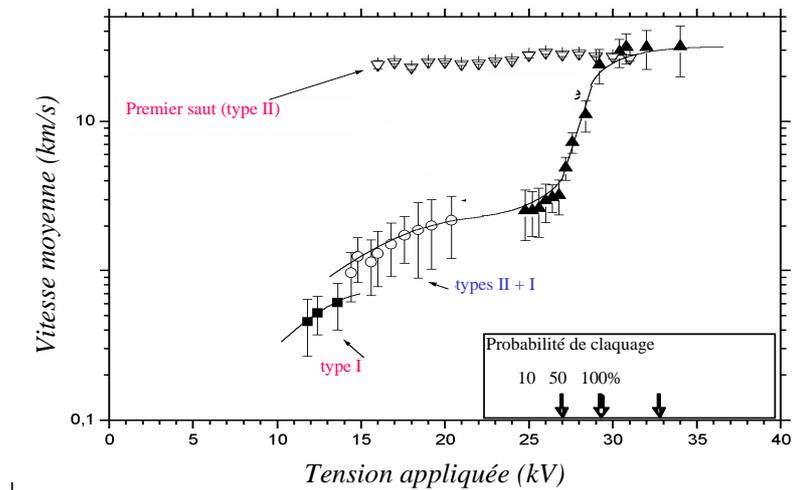


Figure 1.7– Vitesse moyenne de propagation pour les streamers positifs dans l'eau désionisée et probabilité de claquage [NIETO SALAZAR J. - 2003]

($d = 30\text{mm}$, polarité positive, $\sigma_{\text{eau}} = 0.054\mu\text{S/cm}$).

La probabilité de claquage $U_{10\%}$, 50% et 100% correspond à une impulsion HT de durée $30\mu\text{s}$

b) Caractérisation de deux types de streamers positifs

Streamer de type I

Les études précédentes [SUNKA S. – 1999, NIETO SALAZAR J. - 2003], ont montré qu'on peut observer deux types de streamers positifs dans l'eau pour nos conditions. Avec une pointe très fine (rayon de l'ordre de quelques μm), des streamers de premier type (le type I) peuvent apparaître à base tension (environ 10kV). Un enregistrement typique du courant transitoire pendant l'application de la tension est montré sur la figure 1.6a.

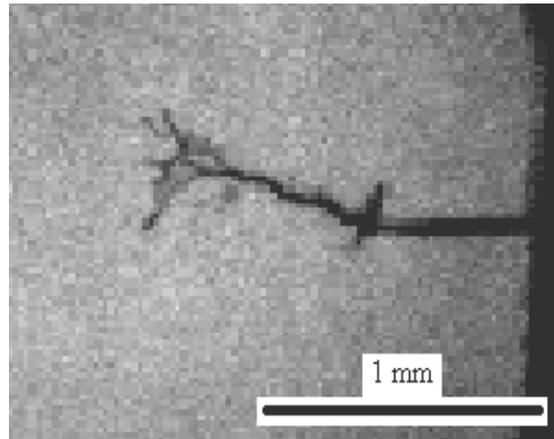


Figure 1.8 - Photographie typique d'un streamer de type I à $U = 12\text{kV}$ [LESAINT O. - 2006]

La première grande impulsion du courant est due à la charge de la cellule d'essai pendant la montée de la tension. Après un temps statistique t_g (temps de génération), la propagation du streamer commence. Il s'arrête après une durée t_s (temps de propagation de streamer). Pendant ce temps, on observe le développement d'un streamer de type I avec une forme filamenteuse (figure 1.8), alors que le courant se compose par une série d'impulsions rapides. Ces streamers s'arrêtent avant d'atteindre l'électrode plane, et le claquage ne se produit pas. La vitesse du streamer de type I varie environ de 0.5 à 1km/s (figure 1.7) c.-à-d. elle reste plus faible que la vitesse du son dans l'eau (streamers subsoniques) [GAVRYLOV I.M. - 1994].

Streamer de type II

Au-delà d'une tension seuil de 15kV, un second type de streamer apparaît (de type II). La caméra à balayage de la figure 1.9 montre qu'un streamer très rapide et lumineux (il sature la caméra) apparaît en début de propagation. Sur les figures 1.9 et 1.10, l'axe du temps horizontal des photographies à balayage et des oscillogrammes sont identiques. Nous voyons que le streamer de type II est corrélé avec une grande impulsion de courant et dure environ 150ns sur la figure 1.9. Après, de plus petites impulsions sont enregistrées (propagation de streamer de type I), chacune est corrélée avec l'illumination (de faible intensité) d'un filament de streamer.

Le rapport entre le courant et l'intensité de la lumière est très différent pour des streamers de type I et II : une forte émission de lumière du streamer de type II est enregistrée, tandis que les impulsions lumineuses beaucoup plus faibles du type I ne peuvent pas être vues sur la même photographie (figure 1.9).

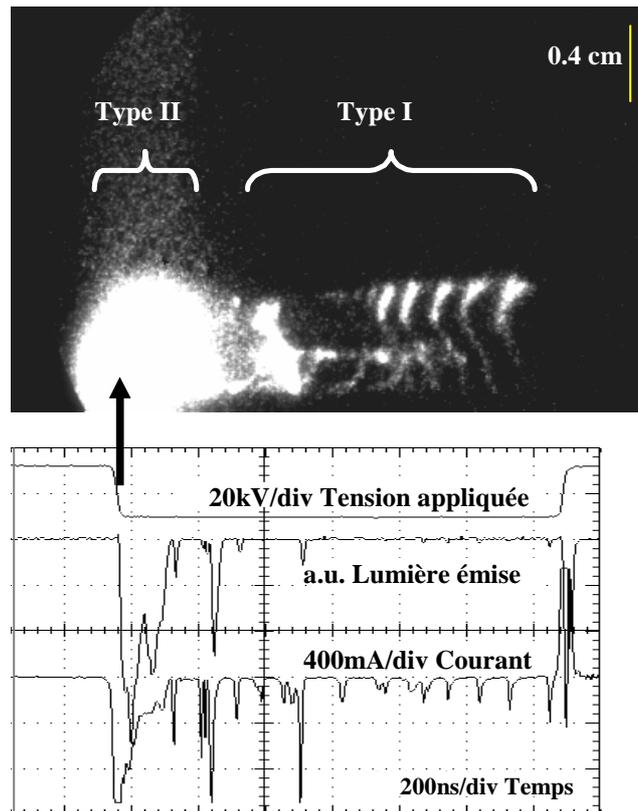


Figure 1.9 - Photographie à balayage d'un streamer à $U = 20\text{kV}$: propagation du streamer de type II, suivie d'un streamer du type I ($d=30\text{mm}$, $\sigma_{eau} = 0.054\mu\text{S/cm}$) [NEITO SALAZAR J. - 2004]

La vitesse instantanée du premier streamer de type II est beaucoup plus élevée, environ 30km/s , et ne dépend pas de la tension. Un résultat semblable a été obtenu dans [CLEMETS J.S. - 1987]. La vitesse globale moyenne des streamers (composées de type rapide II suivi du type lent I) augmente environ jusqu'à 2km/s à 20kV .

A tension élevée, un mécanisme de propagation par saut est observé, en diminuant la sensibilité de la caméra afin d'observer les streamers de type II sans saturation d'image. Sur la figure 1.10, on peut voir plusieurs étapes successives. Après que le premier « saut » se propage avec une vitesse de 30km/s jusqu'à une longueur d'environ 12mm , à 600 , 800 et 1300ns , des impulsions de courant et de lumière sont enregistrées. Elles sont corrélées avec des décharges lumineuses qui se déroulent au sein d'un des filaments gazeux créés précédemment, et qui se propagent plus loin dans le liquide à leur extrémité. Ceci montre que la propagation des streamers de type II se produit par sauts successifs rapides.

Sur la figure 1.10, une « décharge inverse » est enregistrée quand la tension est coupée à $1.8\mu\text{s}$. Elle est corrélée avec une grande impulsion de courant de polarité opposée. Pendant que le streamer se propage, il accumule des charges d'espace positives à sa tête. A la coupure de la tension, ces charges provoquent un renversement du champ dans le streamer, et une « décharge inverse » se produit.

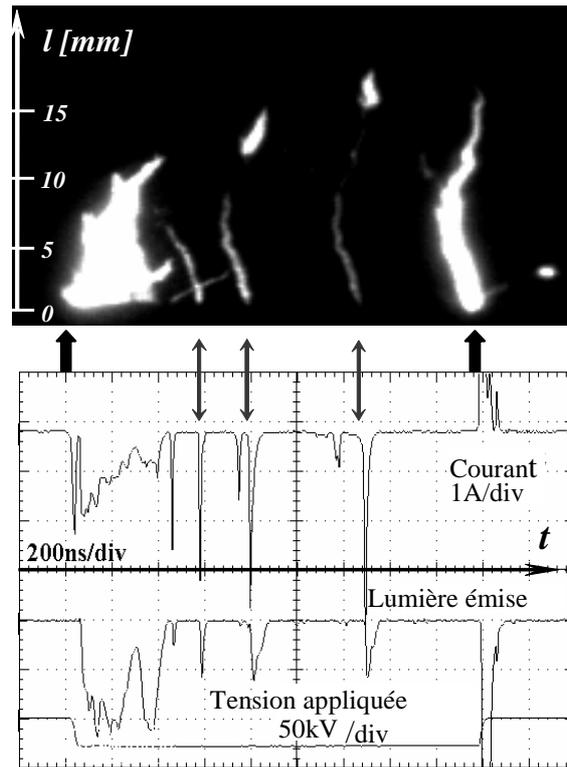


Figure 1.10 - Photographie à balayage de la propagation par saut du streamer de type II à $U = 30\text{kV}$ ($d=30\text{mm}$, $\sigma_{eau} = 0.054\mu\text{ S/cm}$) [NEITO SALAZAR J. - 2004]

Au-dessus de 30kV le premier saut peut se propager de la pointe au plan comme un événement unique, et la vitesse moyenne devient égale à la vitesse de saut (30km/s) qui est presque indépendante de la tension.

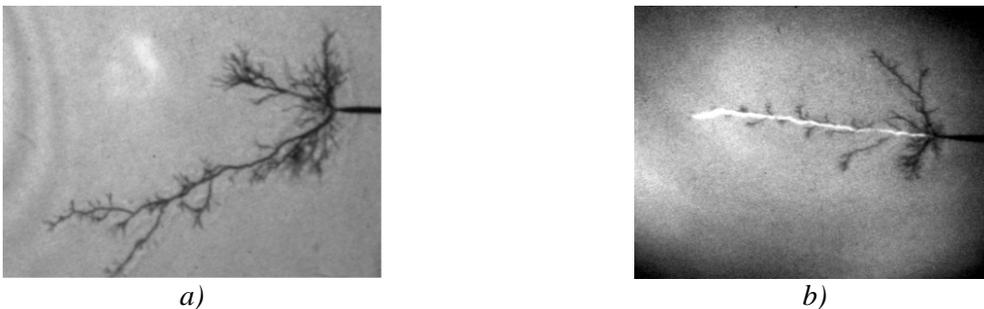


Figure 1.11 - Photographies typiques obtenues par ombroscopie entre deux sauts (a) et pendant un saut (b)

La figure 1.11 présente les photographies typiques obtenues par ombroscopie entre deux sauts successifs et pendant un saut. Entre deux sauts (figure 1.11a), l'image montre les filaments gazeux. Pendant un saut (figure 1.11b), une décharge illumine un canal gazeux créé précédemment.

c. Dynamique gazeuse des canaux

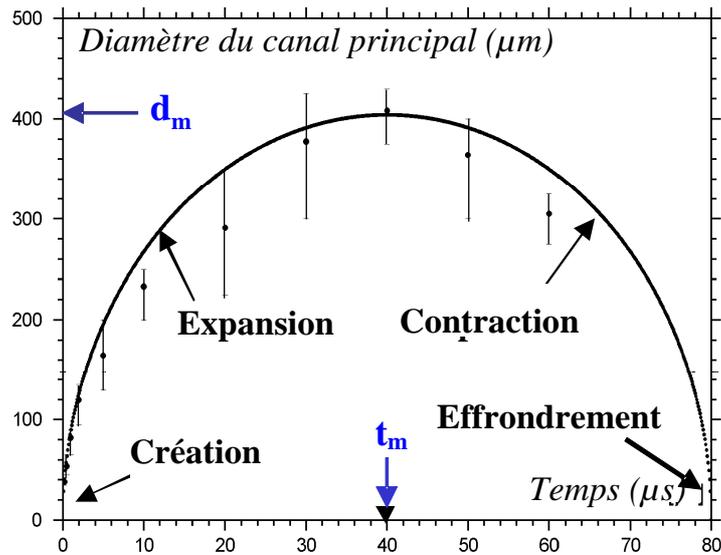


Figure 1.12 – Evolution du diamètre des canaux gazeux du streamer après la phase de propagation (24 kV/300ns, 0.05μS/cm)

Dans ses travaux, Gournay a montré que les canaux gazeux de streamer se comportent comme une bulle de cavitation, avec une phase d'expansion, passage par un maximum du diamètre, puis contraction et « implosion » [GOURNAY P. - 1994]. La dynamique des canaux gazeux est essentiellement déterminée par l'inertie du liquide qui entoure le canal. La figure 1.12 montre un exemple de mesure réalisée dans l'eau par J.N.Salazar au laboratoire. Le streamer se propage pendant la durée de l'impulsion de tension (0.8 μs), et la figure montre l'évolution du diamètre des canaux après cette impulsion de tension. Le diamètre maximum est d'environ 400μm, nettement plus important que dans les hydrocarbures isolants dans les mêmes conditions (environ 10μm [GOURNAY P. - 1994]). Ceci est dû à l'énergie dissipée qui est beaucoup plus élevée dans l'eau, en raison de la permittivité et de la conductivité.

d) Etude réalisée dans cette thèse : caractérisation énergétique

L'objectif de cette thèse n'est pas de réaliser une étude des mécanismes de streamer dans l'eau, mais d'évaluer leur efficacité pour oxyder des polluants organiques. Afin d'évaluer correctement l'efficacité énergétique de ce procédé, nous avons réalisé (chapitre 2) une étude spécifique pour tenter de réaliser un bilan sur l'utilisation de l'énergie électrique fournie pour générer des streamers dans de l'eau de conductivité très variable. En effet, toute l'énergie délivrée n'est pas utilisée pour développer le streamer : elle est également utilisée pour charger la cellule d'essai, et une partie est également dissipée par effet Joule (conduction de l'eau). Cette étude utile pour la suite des investigations chimiques n'a jusqu'à présent pas été réalisée.

1.3. PROCESSUS PHYSIQUES ET CHIMIQUES GENERES PAR UNE DECHARGE ELECTRIQUE

1.3.1. DECHARGE DANS L'EAU - « STREAMER »

Lorsqu'un streamer est généré directement dans l'eau, on peut observer simultanément les effets physiques et chimiques suivants, figure 1.13.

- ✓ Pendant le temps écoulé entre l'application de la tension et l'apparition de l'impulsion de courant, le liquide est soumis à un champ électrique très élevé qui peut détruire les micro-organismes (i.e. une stérilisation du milieu) ;
- ✓ Une impulsion de courant corrélée à une impulsion de lumière émise (de l'UV au visible) et à des ondes de choc ;
- ✓ Les électrons énergétiques produisent l'ionisation, la dissociation et l'excitation des molécules d'eau. Il se forme ainsi des radicaux très réactifs comme O° , $^\circ OH$, H° , $HO_2^\circ \dots$;
- ✓ A plus long terme, les radicaux se recombinent pour former des molécules oxydantes (H_2O_2 par exemple) et/ou réagissent sur les molécules présentes;

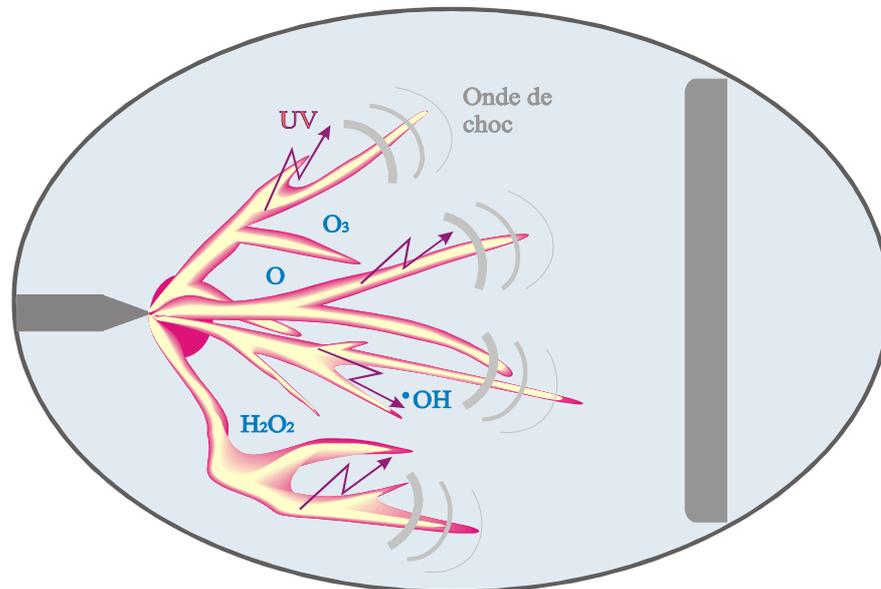


Figure 1.13 – Illustration des différents effets produits par une décharge « streamer » dans l'eau

Tous ces phénomènes (production de radicaux oxydants, de rayonnement UV, d'ondes de choc et leurs combinaisons) montrent que la stérilisation et l'oxydation des polluants organiques sont possibles par l'utilisation des décharges streamers. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier principalement la décharge streamer directement dans l'eau dans notre travail.

a) Processus physiques

Lors de la propagation du streamer dans l'eau, une partie importante de l'énergie fournie est consommée pour former les canaux gazeux. Ces canaux, de forme ramifiée, émettent de la lumière. A partir de l'analyse spectrale de cette lumière émise, on a montré que la température et la pression dans ces canaux sont très élevées (~3000K et plus de 100MPa) [AN W. - 2007]. Les canaux vont donc subir un phénomène de cavitation (phase d'expansion puis de contraction) pendant laquelle les espèces primaires (H_2O^* , O° , H° , $^\circ OH$, ...) formées dans les canaux par impact d'électrons vont réagir. De plus, le fait d'injecter brusquement et localement une quantité importante d'énergie dans l'eau génère une forte onde de choc. La phase d'expansion de cette onde crée une zone de cavitation avec des espèces très réactives.

b) Processus chimiques

Les différents processus se produisant dans la décharge peuvent se classer en fonction des différents types de collision possibles [WINANDS G.J.J - 2007] (tableau 1.1).

<i>Processus chimique</i>	<i>Ordre d'énergie</i>
Elastique	Très faible
Excitation rotationnelle et vibrationnelle	0,1-1eV
Excitation	1-10eV
Dissociation	> 5eV
Ionisation	> 10eV

Tableau 1.1 – Energie des processus électroniques

Lors d'une décharge dans l'eau, en utilisant une impulsion très brève de tension, l'étude de Sun [SUN B. - 1997] a montré que l'énergie moyenne des électrons du streamer est de l'ordre de 5-20eV, cela signifie l'existence de tous les processus notés ci-dessus (excitation, dissociation et ionisation), ce qui provoque la rupture des liaisons moléculaires de l'eau et la formation des radicaux selon des réactions du type:



Les radicaux H° et $^\circ OH$ peuvent ensuite se recombiner pour former H_2 et H_2O_2 . Théoriquement, la dégradation des polluants par une décharge streamer pourrait être causée directement par les radicaux $^\circ OH$, un des oxydants les plus puissants (tableau 1.1). Cependant, ceci exige que ces radicaux, formés dans les canaux, diffusent dans le liquide afin de réagir avec le polluant. D'autre part, l'oxydation du polluant pourrait également intervenir par l'action combinée du peroxyde d'hydrogène et des radiations UV qui entraînent la formation des radicaux $^\circ OH$. L'importance respective de ces différentes voies d'oxydation des polluants n'a à notre connaissance jamais été mesurée.

Rappelons que, du fait de la formation importante de H_2O_2 par des décharges streamer dans l'eau, on peut utiliser la réaction de Fenton - formation de radicaux $^\circ OH$ par l'action des ions ferreux sur le peroxyde d'hydrogène pour oxyder efficacement des molécules organiques [MATTHEW T.A. - 2003].

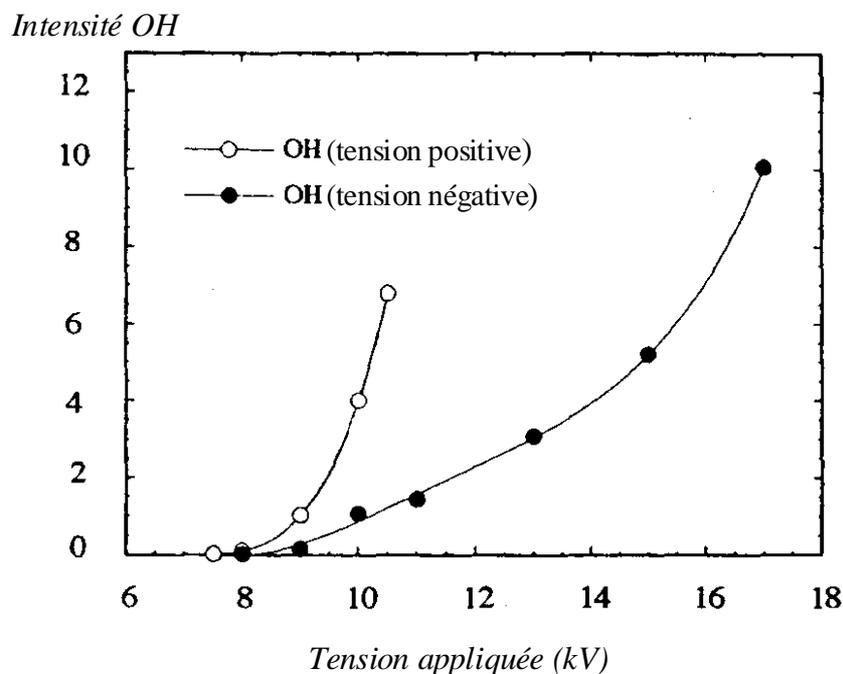


Figure 1.14 – Effet de la polarité sur l'intensité de l'émission de $^\circ OH$; $\sigma = 23 \mu S/cm$ par addition de KOH [SUN B. - 1997]

Les deux réactions (r1.1 et r1.2) qui correspondent à la première étape de la formation du streamer, sont affectées directement par la caractéristique de la décharge (tension appliquée, polarité, temps de montée et largeur de l'impulsion, la courbure de la pointe, ...), autrement dit la formation de ces radicaux dépend de l'énergie fournie [SUN B. - 1997]. A titre d'exemple, l'étude de Sun [SUN B. - 1997] a montré la dépendance de la production des radicaux $^\circ OH$ avec la polarité de la tension ; la polarité positive montre une tendance plus marquée à la production de radicaux $^\circ OH$ que la polarité négative (figure 1.14). Une fois que le polluant est ajouté dans le liquide, le mécanisme de destruction qui fait intervenir un grand

nombre de réactions intermédiaires est initialisé par les produits formés par les réactions r1.1-r1.2. Evidemment ce mécanisme ne dépend pas directement de la caractéristique de la décharge mais de la quantité des radicaux produits.

Au cours du processus de décharge streamer, on peut considérer trois zones principales:

- ✓ Zone 1 - l'intérieur des canaux gazeux ;
- ✓ Zone 2 - l'interface des canaux avec l'eau environnante ;
- ✓ Zone 3 – le volume du liquide.

Gupta [GUPTA S.B. - 2007] a montré que la plupart des radicaux produits dans les zones 1 et 2 est due au processus de dissociation (Eq1.4). Celui d'ionisation (Eq1.5) correspond à environ 1% du total. Durant la propagation du streamer (durée de quelques μs), seule une petite fraction des radicaux $^{\circ}\text{OH}$, H° peut quitter les canaux pour, soit entrer dans l'eau environnante, soit se recombinaison en H_2 et H_2O_2 . Néanmoins, pendant la phase de « post-décharge » durant laquelle un canal gazeux est présent (jusqu'à environ $80\mu\text{s}$ sur la figure 1.12), une grande quantité de ces radicaux va se recombinaison, pour former H_2O_2 et H_2 selon les réactions Eq1.6 et Eq1.7:



Les molécules H_2O_2 et H_2 sont des espèces stables qui, une fois produites, vont s'accumuler au fur et à mesure dans la solution à traiter. D'après les travaux de Fischer [FISCHER C.H. - 1986], plus de 80% des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et atomes H qui sont initialement créés à l'intérieur des canaux gazeux, se recombinaison en reformant des molécules d'eau (r1.5). En pratique, la concentration de ces radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et H° dépend non seulement de la caractéristique de la décharge mais encore des espèces présentes dans les canaux et à l'interface du canal de streamer. Cependant comme on peut supposer que la concentration en polluant doit être négligeable dans le canal, seul un petit volume de liquide entourant le canal sera soumis à l'action des radicaux. En effet, les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ ayant une durée de vie très courte et une réactivité très grande, ne pourront pas diffuser loin dans le volume d'eau avant de réagir et/ou de se recombinaison.

Ainsi pour la décharge de type streamer, le peroxyde d'hydrogène devient un produit principal et stable, il s'accumule et reste dans l'eau. Néanmoins, comme les molécules d'eau,

il est également décomposé par les radiations UV et peut ainsi créer des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ qui vont à leur tour réagir avec les autres espèces et avec les polluants présents dans l'eau.

1.3.2. DECHARGE DANS L'EAU – ARC TRANSITOIRE

La transition à l'arc électrique a été également étudiée avec notre système expérimental, en augmentant la durée de l'impulsion de tension et en diminuant la distance entre les deux électrodes. Pendant la durée de l'arc, un fort courant circule entre les deux électrodes (environ 200A au maximum à comparer à 20A max pour le streamer) en créant un canal gazeux à température élevée et de résistance très faible. La pression dans le canal relaxe en partie du fait de la durée plus importante du canal d'arc par rapport au canal de streamer (3-4 μs au lieu de 0.8 μs pour le streamer). Le volume de gaz chauffé et le volume de liquide environnant dans lesquels les espèces réactives vont réagir seront donc bien plus importants que dans le cas de la décharge streamer. Rappelons qu'une grande partie de l'énergie injectée sert à chauffer le canal, ce qui entraîne une forte émission de lumière et l'émission d'ondes de chocs.

1.3.3. DECHARGE DANS L'AIR AU-DESSUS DE LA SURFACE DE L'EAU A TRAITER

La production d'espèces réactives par une décharge électrique dans l'air est également mise en évidence par plusieurs auteurs [SUNKA P. – 1999, LUKES P. - 2005]. Lors d'une telle décharge, l'oxygène présent dans l'air est converti en ozone, un oxydant puissant (potentiel d'oxydation de 2.07V). En plus de l'ozone, il se produit une nombreuse variété d'espèces chimiquement actives O° , $^{\circ}\text{OH}$, N° , O_3^* , N_2^* , N^* , OH^- , O_2^- , O^- , O_2^+ , N_2^+ , N^+ , O^+ [MALIK M.A. - 2001] dans la zone de décharge. En raison de leurs durées de vie très courtes, beaucoup d'espèces produites se décomposent ou se recombinent (par exemple les $^{\circ}\text{OH}$ vont former du H_2O_2) avant de pénétrer dans le volume du liquide. Les molécules stables comme l'ozone et le peroxyde d'oxygène vont par contre se dissoudre dans la solution. En utilisant une cellule d'essai où la décharge électrique se déroule près de la surface de l'eau, une partie des espèces actives radicalaires produites pourra pénétrer plus ou moins profondément dans l'eau pour détruire des polluants.

Les principaux avantages de cette méthode de décharge dans l'air humide sont :

1. la production simultanée de plusieurs oxydants puissants, principalement l'ozone et des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ (tableau 1.2);
2. l'énergie requise pour générer les décharges dans l'air humide est beaucoup plus faible que dans un liquide.

<i>Espèces actives</i>	<i>Potentiel d'oxydation</i>
Fluor F ₂	3.03
Radical hydroxyle °OH	2.8
Atome d'oxygène	2.42
Ozone O ₃	2.07
Peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	1.78
Radical perhydroxyle O ₂ H°	1.7
Chlore dioxyde ClO ₂	1.57
Chlore Cl ₂	1.36

Tableau 1.2 - Potentiel d'oxydation des molécules et radicaux

Le fait de renouveler l'air dans la cellule favorise la production d'ozone durant la décharge. Rappelons que la nature du gaz utilisé (air, azote, argon) dans la cellule joue un rôle essentiel dans le mécanisme de dégradation des polluants [LYKES P. - 2005].

1.4. GEOMETRIES D'ELECTRODES ET TYPES DE DECHARGES UTILISEES POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU

Pour le traitement de l'eau, la décharge électrique peut être générée soit directement dans l'eau, soit dans l'air (ou un autre gaz comme l'argon, l'azote, ...) au dessus de la surface de l'eau. Cela entraîne une grande variété de cellules d'essais et de configurations d'électrodes. Dans tous les cas, la décharge génère un plasma hors d'équilibre (plasma non thermique), de courte durée de vie (quelques µs à ms).

1.4.1. DECHARGES ELECTRIQUES GENEREES « in situ » DANS L'EAU

Mis à part les décharges de type « streamers » générées dans l'eau en géométrie pointe-plan décrites dans la partie 1.2.2, d'autres configurations d'électrodes ont été également étudiées.

* *Décharge générée à partir d'un isolant percé dans l'espace inter-électrode*: Cette méthode est étudiée par Baerdemaeker [BAERDEMAEKER F.D. - 2007]. Dans ses travaux les électrodes sont immergées, et un diélectrique solide avec un petit trou au milieu est mis dans l'espace inter-électrode (figure 1.15). Tout le courant circulant dans l'eau dû à sa conductivité est concentré dans ce petit trou. Sous l'influence de cette grande densité de courant, l'eau proche de ce trou est chauffée et s'évapore. En conséquence, une bulle de

vapeur apparaît dans ce trou. Toute la différence de potentiel appliquée sur les électrodes se retrouve sur la surface de cette bulle, il en résulte un claquage dans la bulle qui à son tour provoque son expansion.

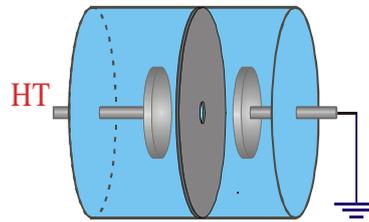


Figure 1.15 – Configuration proposée par Baerdemaeker [BAERDEMAEKER F.D. - 2007]

L'un des avantages principaux de cette méthode est que la décharge peut être générée en présence d'une tension impulsionnelle à montée lente, même pour de l'eau à conductivité élevée. L'autre est que les électrodes sont toujours en « sécurité » puisque elles n'entrent pas en contact avec la décharge. Cependant les études détaillées sur cette méthode sont encore limitées, surtout concernant sa possibilité de dégrader des polluants présents dans l'eau.

* **Décharge glow dans une bulle d'oxygène formée dans l'eau:** des travaux sur cette méthode ont été réalisés par Kurahashi [KURAHASHI M. - 1997]. Dans ses travaux, une tension DC est appliquée sur un système d'électrode en géométrie pointe-plan. La particularité est que la pointe est installée sur l'axe central d'un tube en verre en face du plan (figure 1.16). Le rôle du tube est de faire converger le champ électrique au niveau de la pointe. Après l'application d'une faible tension de l'ordre de 2.5kV, une décharge stable de type « glow » se produit au bout de la pointe, suivie de la formation d'une bulle gazeuse qui se développe progressivement et finit par bloquer le passage du courant quand elle touche la paroi du tube. Ce blocage du courant induit une augmentation de la tension. Lorsque la tension atteint environ 5kV, une décharge de type « streamer » apparaît entre la pointe et la surface intérieure de la bulle. La bulle est ensuite expulsée sous effet de la décharge, de l'eau entre dans le tube, et le procédé présenté ci-dessus se répète.

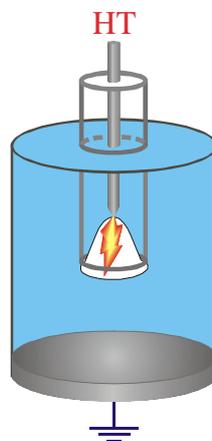


Figure 1.16 – Configuration proposée par Kurahashi [KURAHASHI M. - 1997]

La production des espèces actives a été prouvée, notamment celle du peroxyde d'hydrogène. Elle augmente avec l'augmentation de l'énergie fournie. Toutefois, les expériences sur la possibilité de dégradation des contaminants ne sont pas encore réalisées.

* **Décharges dans des bulles d'oxygène introduites par une pointe:** Secu [SECU L. - 2007] a développé un modèle dans lequel la décharge se produit dans des bulles d'oxygène introduites à travers une pointe, soumise à une impulsion de tension de 17kV (figure 1.17). Six aiguilles creuses en acier inoxydable connectées à la haute tension sont mises à 4.5cm en face d'une électrode plane à la masse. Le moment de sortie des bulles est synchronisé avec l'application de la tension. L'efficacité de cette méthode est montrée par la décomposition de bleu de méthylène.

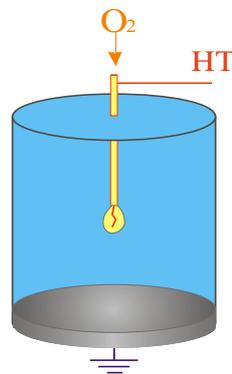


Figure 1.17– Configuration proposée par Secu [SECU L. - 2007]

* **Décharge générée dans une cellule coaxiale :** Sunka [SUNKA P. - 1999] a présenté des travaux utilisant des électrodes en géométrie coaxiale (figure 1.18). Une barre anode en acier inoxydable de 6mm de diamètre est mise le long de l'axe de la cathode tubulaire de 30 mm de diamètre. L'anode est couverte d'une fine couche céramique de 0.3mm d'épaisseur. Dû à la différence de la permittivité de l'eau et de la céramique ($\epsilon_{\text{eau}} = 81$, $\epsilon_{\text{céramique}} = 8$), le champ électrique sur l'anode augmente par un facteur $\epsilon_{\text{eau}}/\epsilon_{\text{céramique}} \sim 10$ par rapport à une barre métallique seule. Le champ électrique de l'ordre de 1MV/cm est suffisant pour créer une centaine de streamers sur l'anode à chaque impulsion de tension. Ces streamers sont distribués de manière homogène le long de l'anode et aucune ramification du streamer n'est observée. Les résultats expérimentaux montrent la production des radicaux comme O, H, OH.

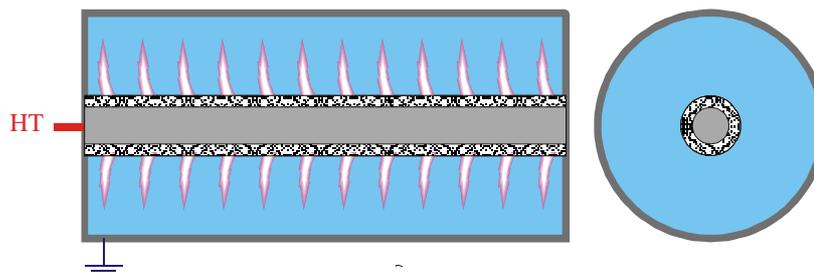


Figure 1.18– Configuration proposée par Sunka [SUNKA P. - 1999]

1.4.2. DECHARGE DANS LE GAZ AU DESSUS DE LA SURFACE DE L'EAU

Cette méthode a été étudiée par Hoeben [HOEBEN W. - 1999]. 30 pointes à la haute tension sont placées dans le gaz au dessus de la surface d'eau, et l'électrode plate à la masse se trouve à l'extérieur, en dessous de la cellule pour éviter le courant de conduction (figure 1.19). Des streamers sont créés dans le gaz aux bouts des pointes et se propagent vers la surface d'eau. Il n'entrent pas dans l'eau dû à sa permittivité très élevée. L'énergie nécessaire pour créer les décharges dans cette configuration est environ dix fois plus faible que celle directement dans l'eau. Le mécanisme de dégradation des polluants présents dans l'eau est fortement influencé par la composition de la phase gazeuse.

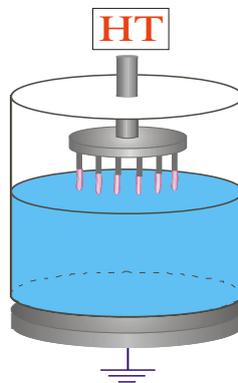
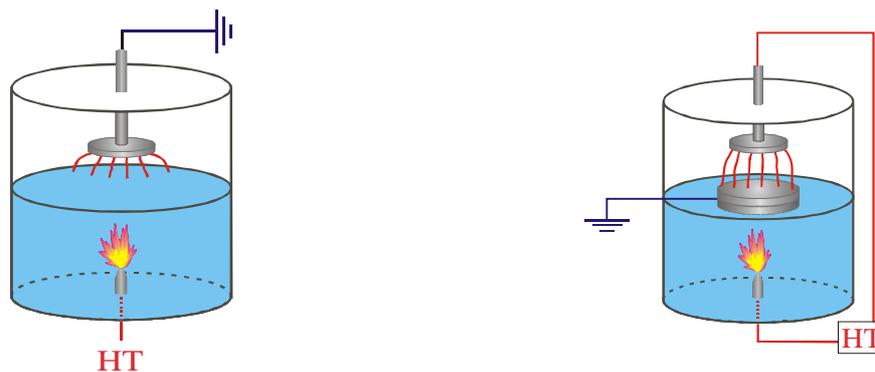


Figure 1.19 - Configuration proposée par Hoeben [HOEBEN W. - 1999]

1.4.3. DECHARGES MIXTES



a) cellule en série

b) cellule en parallèle

Figure 1.20 - Configurations proposées par Lukes [LUKES P. – 2004]

Deux décharges se produisent simultanément dans une cellule d'essai, l'une dans la phase gazeuse et l'autre dans la phase liquide (figure 1.20). On distingue la cellule en parallèle et celle en série. Pour la configuration en série (figure 1.20a), l'électrode à faible rayon de courbure en haute tension est installée dans l'eau et le plan à la masse au dessus de la surface d'eau. Une décharge électrique est déclenchée à la pointe et l'autre se déroule entre

le plan et la surface d'eau. Pour celle en parallèle (figure 1.20b), il y a une autre électrode plane qui est située à l'interface eau-gaz. Il y a une décharge dans l'eau au niveau de la pointe, et l'autre décharge se déroule dans le gaz entre deux électrodes planes (cette décharge n'a pas de contact avec l'eau). Les recherches de Lukes [LUKES P. - 2004] en utilisant de telles configurations ont montré la possibilité de produire en même temps dans la phase liquide des espèces actives comme H_2O_2 , $^{\circ}OH$ et d'autres dans la phase gazeuse comme l'ozone. Une telle variété d'espèces actives favorise la dégradation des polluants dans l'eau. La dégradation du phénol par cette méthode qui est étudiée par l'auteur [LUKES P. - 2005] a montré l'efficacité du procédé.

1.5. DEMARCHE POURSUIVIE DANS CETTE THESE

L'objectif initial au départ de cette thèse était de mesurer l'efficacité du procédé « streamer » dans l'eau, pour différents types de polluants organiques, et en tentant d'établir une relation entre la quantité d'énergie électrique dépensée et la quantité de polluant détruit. L'étude a donc débuté par un bilan de l'énergie dépensée pour créer des « streamers » dans l'eau de conductivité variable (chapitre 2).

Ensuite, nous avons procédé à la mise au point de diverses techniques de traitement par décharge électrique (chapitre 3). Des mesures chimiques et électriques couplées ont ensuite été réalisées dans le but d'étudier la destruction de polluants en fonction de divers paramètres comme la tension appliquée, la conductivité, la température, etc.(chapitre 4). Trois types de polluants, déjà étudiés au Laboratoire de Chimie et de Microbiologie de l'Eau (LCME) de Poitiers pour étudier l'efficacité de divers procédés, ont été sélectionnés. L'efficacité du procédé sera estimée par la mesure de la disparition du produit initial par HPLC et par la transformation en CO_2 du carbone organique à la fin du traitement (minéralisation).

Comme certaines publications indiquent que d'autres procédés de traitement par décharge dans l'air humide ou par arc électrique dans l'eau pourraient avoir une efficacité plus élevée, nous avons également entrepris de comparer systématiquement les résultats de ces trois types de traitements (streamer dans l'eau, arc transitoire dans l'eau, décharge dans l'air humide au-dessus du liquide), pour les trois polluants étudiés. Pour ce faire, il a été nécessaire de modifier le dispositif initialement prévu. La décharge streamer est la méthode principalement étudiée dans ce travail, tandis que l'arc transitoire et la décharge dans l'air humide seront utilisés essentiellement comme des méthodes de comparaison.

L'analyse des différentes réactions intermédiaires de dégradation d'un composé donné n'a pas été effectuée dans ce travail, et nous ferons essentiellement référence à des travaux déjà publiés sur ces réactions.

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES STREAMERS DANS L'EAU

Un des objectifs principaux de cette thèse consiste à déterminer l'efficacité énergétique de divers procédés de destruction de polluants. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des mesures d'énergie électrique fournie aux décharges, corrélées aux mesures chimiques de destruction des polluants. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1, peu de travaux ont été jusqu'à présent consacrés à la caractérisation électrique des streamers dans l'eau, et en particulier pour diverses valeurs de conductivité et de tension. Dans ces expériences, l'énergie électrique peut être dissipée dans les streamers, mais également dans le liquide par effet Joule, et une certaine quantité d'énergie est également nécessaire pour charger la cellule d'essai. Par conséquent, il est nécessaire d'établir un bilan énergétique le plus complet possible, c'est ce que nous tenterons de faire dans ce chapitre. Toutes les mesures effectuées dans cette thèse concernent les streamers «positifs».

2.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

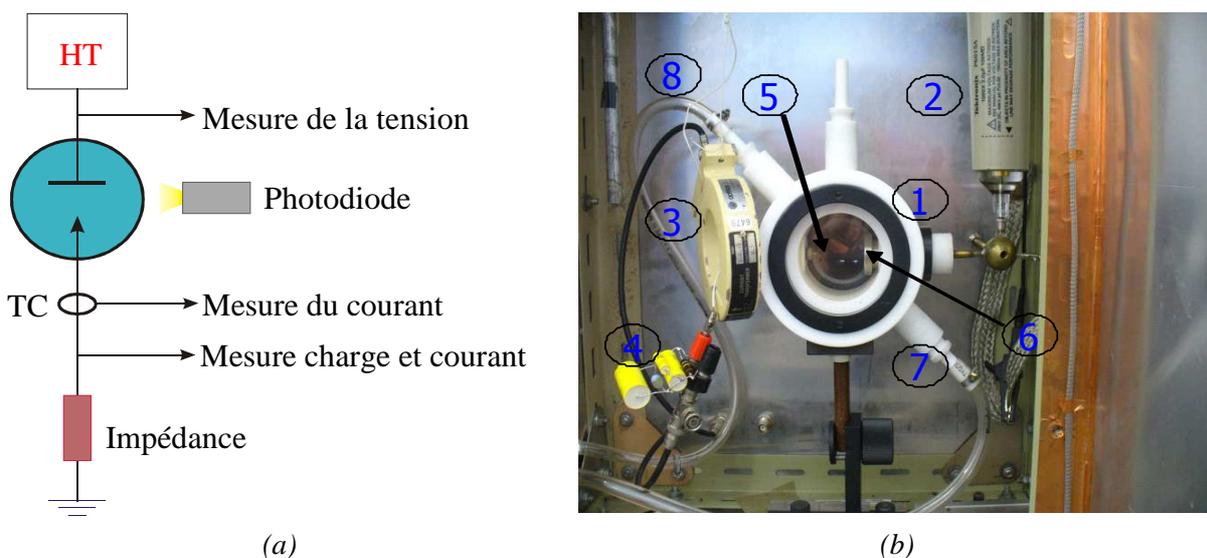


Figure 2.1 - Installation expérimentale
(a)-schéma de principe b)- photographie de la cellule
1- cellule d'essai, 2- mesure de la tension, 3- transformateur de courant,

4- impédance de mesure, 5-pointe, 6- plan, 7- entrée de l'eau, 8- sortie de l'eau

Le schéma de principe et le montage réel des dispositifs expérimentaux pour caractériser les streamers dans l'eau sont présentés sur la figure 2.1. Tous les signaux électriques (tension, courant, charge, lumière) sont enregistrés grâce à un oscilloscope digital rapide (bande passante 250 MHz).

2.1.1. SOURCE HAUTE TENSION

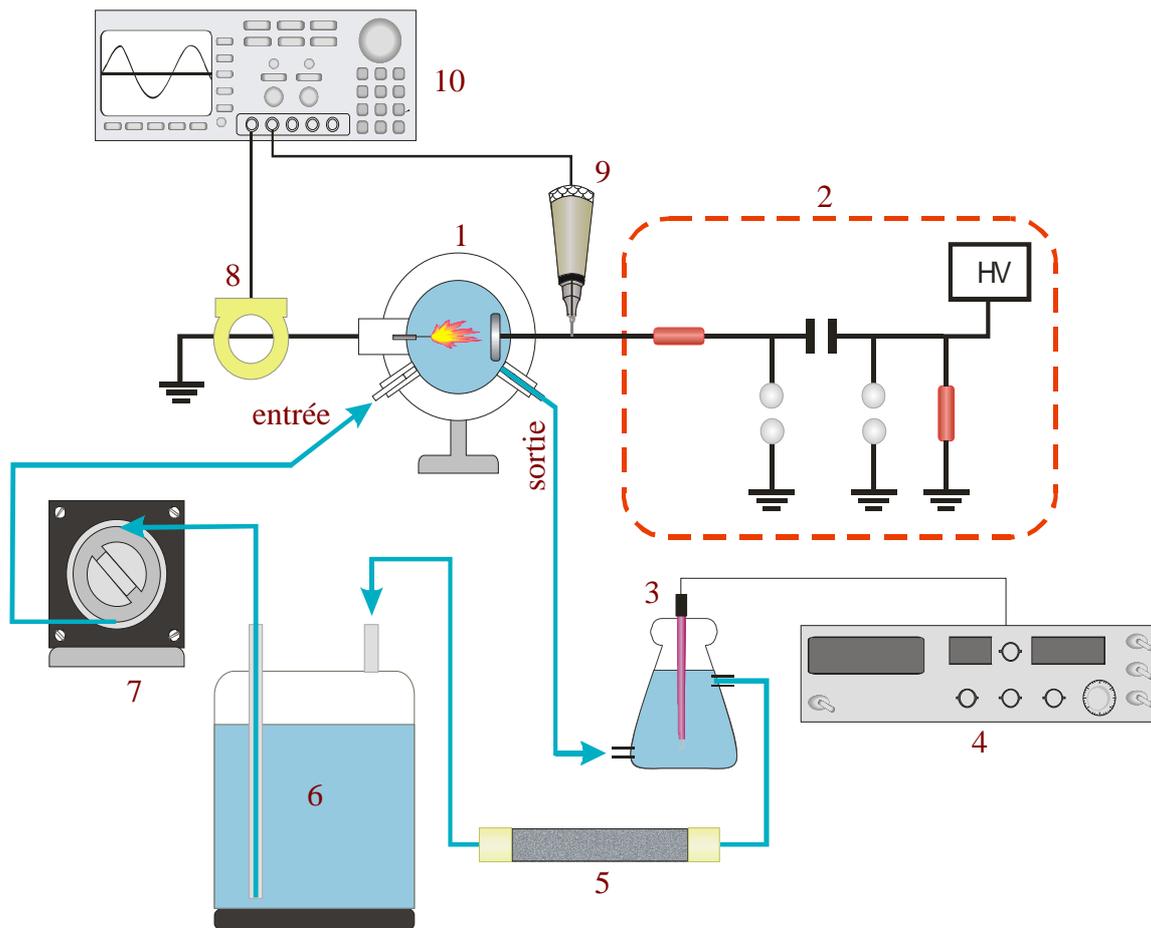


Figure 2.2 – Montage expérimental avec le générateur à éclateurs
1-Cellule d'essais ; 2- Générateur à éclateurs ; 3- Sonde de conductivité ;
4- Conductimètre ; 5- Echangeur d'ions ; 6- Récipient contenant le solvant ;
7- Pompe servant à circuler le solvant ; 8-Sonde de courant ;
9- Sonde de tension ; 10- Oscilloscope

On utilise un générateur à 2 éclateurs (figure 2.2) qui permet d'appliquer des impulsions rectangulaires en haute tension avec des temps de montée et de descente très courts (20ns), et avec une durée réglable (0.1 à 100 μ s). La capacité interne du générateur d'impulsion (500pF à 50nF) a été ajustée pour fournir un palier plat de haute tension pendant l'impulsion quelle que soit la conductivité de l'eau. En effet, si le courant qui circule dans la

cellule pendant l'application de la tension est élevé, ce qui se produit quand la conductivité σ de l'eau est grande, la capacité du générateur se décharge et la tension appliquée sur la cellule chute pendant l'impulsion de tension. Dans les expériences réalisées, différentes valeurs de capacité ont été utilisées pour que la chute de tension pendant le palier soit très faible (<10%), ce qui a permis de caractériser précisément les phénomènes sous tension constante. Ceci n'a pas été réalisé dans la plupart des études antérieures (généralement la forme de l'impulsion dépend de la conductivité du liquide).

2.1.2. SYSTEME D'ELECTRODES

L'utilisation d'une géométrie pointe-plan sous tension impulsionnelle permet de caractériser la propagation du streamer de façon pratique, en localisant l'endroit de génération des streamers. Un autre avantage est que, pour des tensions modérées de quelques dizaines de kV, on peut produire un champ électrique E_p sur la pointe très élevé (plusieurs MV/cm), à l'extrémité d'une pointe fine (rayon de courbure de l'ordre de quelques microns). La distribution très divergente du champ permet de plus d'étudier l'effet de la polarité, et de caractériser les phases de génération et de propagation séparément. Tous les essais ont été effectués à la température ambiante dans une cellule en téflon dans laquelle sont placées la pointe en tungstène (fil de rayon 25 μ m) et l'électrode plane en acier inoxydable. La distance pointe-plan est fixée à $d = 30$ mm.

2.1.3. SYSTEME DE PURIFICATION DE L'EAU

La cellule d'essai contenant le système d'électrode est intégrée dans un circuit fermé. Ce dernier se compose d'une pompe, d'un réservoir de 10 litres d'eau, d'un conductimètre, et d'un système de purification constitué par des filtres et un échangeur ionique. Cet échangeur nous permet d'obtenir une conductivité de l'eau faible et stable ($\sigma = 0.054\mu$ S/cm).

Pour ajuster la conductivité aux valeurs désirées (jusqu'à plus de 1mS/cm), le système de purification est enlevé et une certaine quantité de sel (NaCl) est ajoutée dans le réservoir.

2.1.4. DISPOSITIFS DE MESURE ELECTRIQUE ET OPTIQUE

La figure 2.3 présente le schéma expérimental du système de visualisation. La méthode d'ombroscopie a été choisie pour nos expériences. L'espace entre électrodes est éclairé par un flash qui est synchronisé avec le déclenchement de la tension. La lumière du flash est focalisée sur la pointe où le streamer est généré. L'image de l'ombre du streamer est recueillie par une caméra très sensible et rapide, composée d'un intensificateur d'image à obturateur couplé à une caméra CCD. L'obturateur reste fermé en permanence et son ouverture est contrôlée par une impulsion extérieure. Cet obturateur n'est ouvert que pendant

un temps très court (environ 50ns), après un temps de retard t_0 ajustable par rapport au moment d'application de la tension. L'image est recueillie sur un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition vidéo.

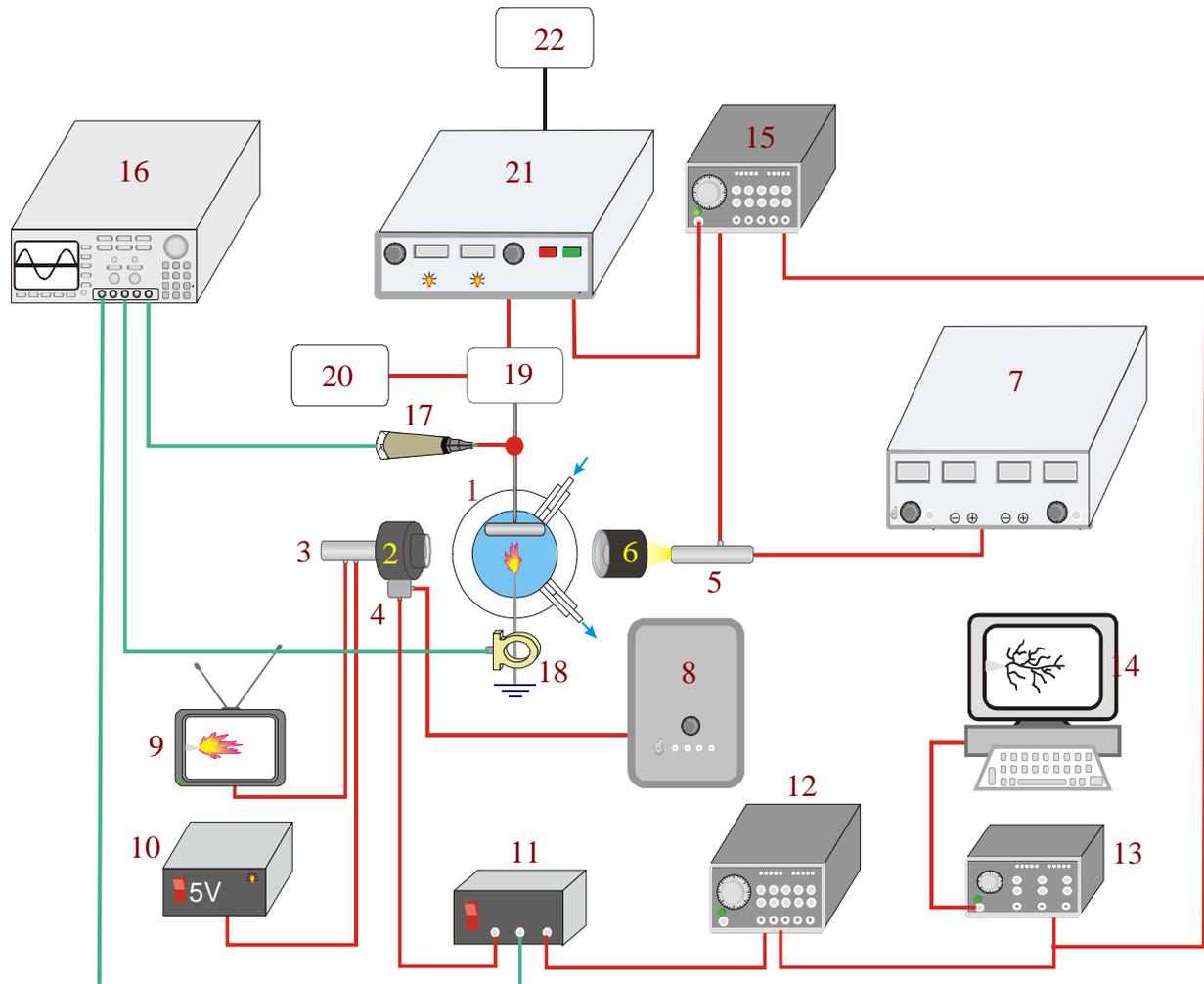


Figure 2.3 – Montage expérimental avec le système de visualisation

1. Cellule d'essais
2. Intensificateur d'image obturable
3. Caméra CCD
4. Commande de l'intensificateur pour déterminer son moment d'ouverture
5. LED pulsée pour éclairer la cellule d'essais
6. Lentille pour concentrer la lumière à l'endroit où le streamer se produit dans la cellule
7. Réglage de l'intensité d'éclairage de la LED
8. Réglage de gain de l'intensificateur
9. Ecran vidéo
10. Alimentation CCD

11. Pulseur de commande intensificateur
12. Synchronisation
13. Synchronisation
14. PC avec mémoire de trame numérique
15. Synchronisation
16. Oscilloscope
17. Sonde de tension
18. Sonde de courant (transformateur de Rogowski)
19. Générateur à éclateur (voir figure 2.2)
20. Commande générateur
21. Alimentation haute tension Déclencheur du générateur 19
22. Commande générateur

Si on enlève le flash et on augmente la sensibilité de l'intensificateur, on peut dans certains cas obtenir des images directes de la lumière émise par les streamers. Dans ce cas, les images obtenues correspondent à l'intégration de la lumière émise pendant la durée d'ouverture de l'intensificateur.

Le courant transitoire associé aux streamers est mesuré soit avec une résistance 50Ω placée en série avec la cellule, soit avec un transformateur de courant avec une bande passante de 20MHz. La charge électrique déplacée à travers la cellule pendant l'impulsion est mesurée en remplaçant la résistance 50Ω par un condensateur (de 10nF à $1\mu\text{F}$) en série avec la cellule.

L'intensité de la lumière émise par les streamers est enregistrée avec une photodiode au silicium. Selon le type et le câblage de la photodiode, elle peut soit fournir un enregistrement résolu dans le temps (photodiode à avalanche, charge de 50Ω , largeur de bande 100MHz), soit donner un signal proportionnel à la lumière intégrée pendant toute la propagation du streamer (charge de $1\text{M}\Omega$, largeur de bande 1kHz).

2.2. CARACTERISATION DES STREAMERS

2.2.1. CHARGE DE LA CELLULE ET COURANT DE CONDUCTION

Les figures 2.4a et b montrent des exemples typiques d'enregistrements de courant et de charge réalisés avec deux conductivités différentes.

A faible tension ($U < 10\text{kV}$), la charge totale Q_t mesurée avant la coupure de tension est la somme de la charge des électrodes Q_e plus la charge Q_c due à l'intégration du courant i_c

de conduction. Q_e est plus grand que Q_c quand la conductivité est faible ($0.17\mu\text{S/cm}$, figure 2.4a).

Avec une plus forte conductivité ($105\mu\text{S/cm}$, figure 2.4b), le courant de conduction est beaucoup plus élevé et la charge de conduction Q_c devient donc beaucoup plus grande que la charge de cellule Q_e . Dans ce cas, la composante Q_e devient négligeable et on peut considérer que la charge totale Q_t est égale à la charge de conduction Q_c .

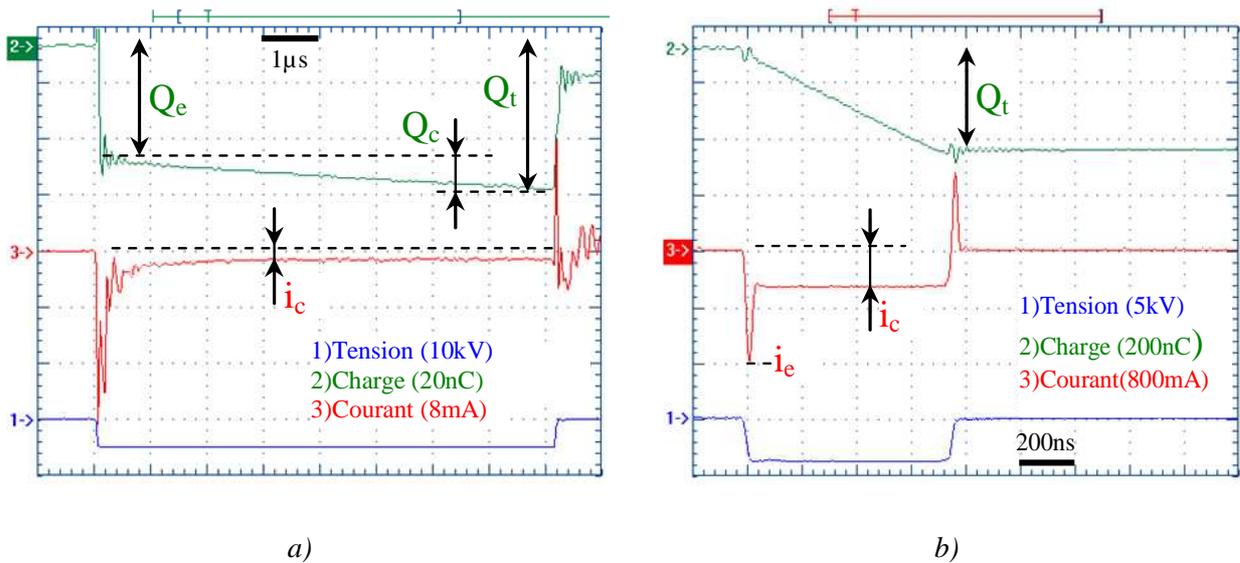


Figure 2.4 - Charge et courant enregistrés à faible tension ($U < 10\text{kV}$)
 a) $\sigma = 0.17 (\mu\text{S/cm})$ à $U = 4.8\text{kV}$;
 b) $\sigma = 105 (\mu\text{S/cm})$ à $U = 3.8\text{kV}$;

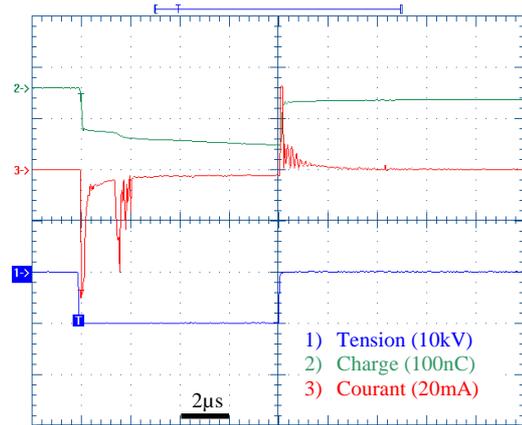
2.2.2. CAPACITE DE LA CELLULE

Les expériences faites aux faibles tensions de 4kV, 6kV, 8kV (où on n'observe pas de streamer) avec trois valeurs de conductivité 0.17, 1.36 et $12 \mu\text{S/cm}$ permettent de mesurer la capacité de la cellule. Grâce aux mesures expérimentales, on peut obtenir les valeurs de Q_t et Q_c , et donc $Q_e = Q_t - Q_c$, avec $C_e = Q_e/U$. Aux conductivités de 0.17, 1.36 et $12 \mu\text{S/cm}$, des valeurs moyennes de 8.3, 7.8 et 7.1 pF ont été mesurées, et nous prendrons une valeur moyenne de 7.7 pF pour tous les calculs qui suivront.

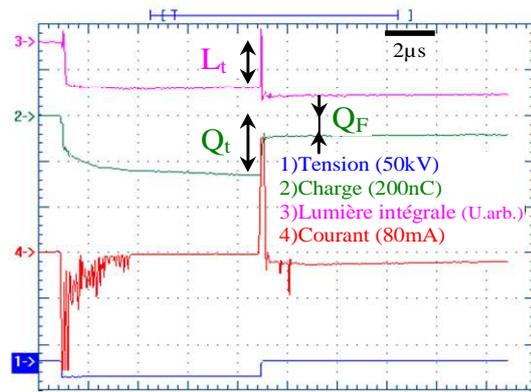
2.2.3. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES STREAMERS A DIFFERENTES CONDUCTIVITES

Les figures suivantes montrent des allures typiques de courant transitoire, charge, lumière émise et lumière intégrée, mesurées pour différentes valeurs de conductivités et de tensions.

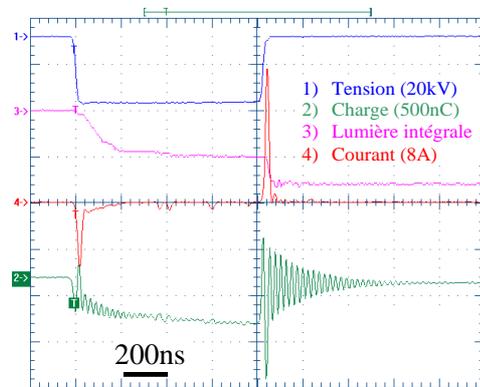
a) $\sigma = 0.1 \mu\text{S/cm}$ à $U = 10\text{kV}$



b) $\sigma = 0.17 \mu\text{S/cm}$ à $U = 17\text{kV}$



c) $\sigma = 0.17 \mu\text{S/cm}$ à $U = 28.8\text{kV}$



d) $\sigma = 0.7 \mu\text{S/cm}$ à $U = 36\text{kV}$

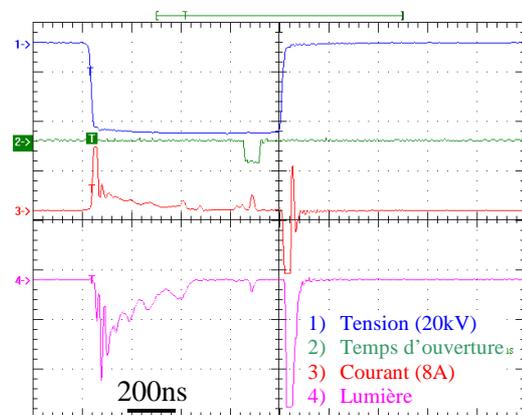


Figure 2.5 – Caractérisation des streamers pour une conductivité $< 1 \mu\text{S/cm}$

La figure 2.5 présente des exemples d'enregistrements pour une conductivité faible ($\sigma < 1\mu\text{S}/\text{cm}$). Aux tensions élevées ($>20\text{kV}$), la durée de l'impulsion de HT a été réduite à $0.8\mu\text{s}$ afin d'effectuer des expériences à haute tension (jusqu'à 40kV) sans risque de claquage. En effet les streamers rapides de type II ne peuvent pas traverser la distance $d = 30\text{mm}$ pendant ce temps.

A $U = 10\text{kV}$ (figure 2.5a), un streamer lent (type I) apparaît après un retard d'environ $1.2\mu\text{s}$ après la montée de tension. Sa durée est courte ($0.6\mu\text{s}$), et le courant est composé d'impulsions rapides (de quelques 10mA) superposées au courant de conduction. L'enregistrement de charge montre la charge de la cellule, la charge due à la conduction, et une faible augmentation pendant la propagation du streamer.

A $U = 17\text{kV}$ (figure 2.5b), un streamer rapide de type II apparaît pendant le temps de montée de la tension, suivis du type I, comme sur la figure 1.9. Le courant du type II ne peut pas être distingué du courant de charge de la cellule, et les impulsions du type I dépassent 100mA . La lumière intégrée montre que la plus grande partie de la lumière est émise par les streamers de type II, pendant une durée courte juste après la montée de la tension. Ensuite, la lumière émise est très faible lors de la propagation du type I, bien que la charge électrique déplacée par le type I soit comparable à celle du type II. Ceci est également cohérent avec les observations présentées au chapitre 1.2.2b (figure 1.9). Au moment où la tension est coupée, l'augmentation du signal de lumière intégrée est due à la «décharge inverse» provoquée par les charges d'espace (figure 1.9).

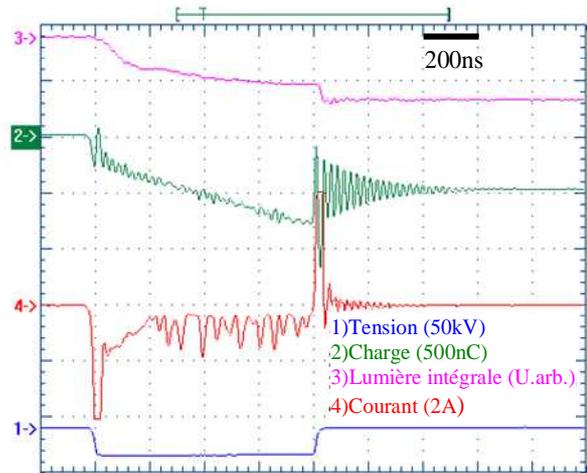
A $U = 28.8\text{kV}$ (figure 2.5c), le streamer rapide se propage pendant 200ns avec un courant élevé ($>1\text{A}$) puis s'arrête. Quelques ré-illuminations corrélées à des impulsions de courant d'environ 1A sont observées, comme sur les figures 1.6 et 1.10. La décharge inverse est de forte intensité. A $U = 36\text{kV}$ (figure 2.5d), la durée de propagation du type II rapide est plus longue (500 ns).

L'enregistrement de charge montre un saut rapide pendant la montée de la tension (charge de la cellule Q_c plus celle du streamer de type II), une augmentation progressive pendant que le type I se propage (jusqu'à $0.3\mu\text{s}$), puis une augmentation plus lente (dûe à la conductivité et au transport des charges d'espace injectées pendant la propagation du streamer) (figure 2.5b). Après coupure de la tension, la charge prend une valeur finale Q_F non nulle, correspondant à la quantité de charge d'espace restant dans le liquide après la décharge inverse.

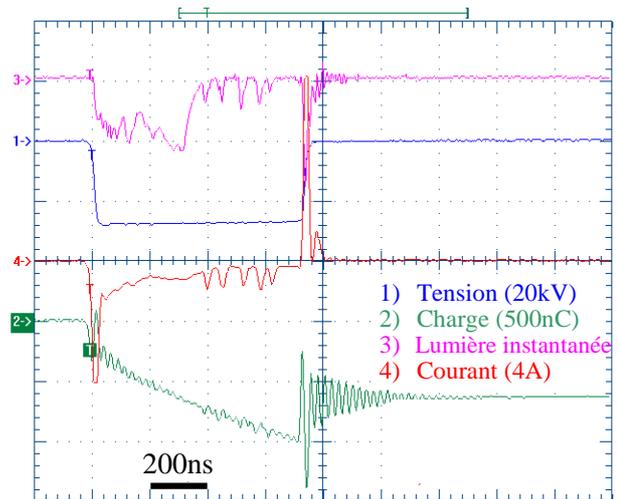
Avec $\sigma \cong 10\mu\text{S}/\text{cm}$ (figure 2.6) on peut encore observer tous les phénomènes mentionnés ci-dessus. Le courant de streamer est maintenant superposé à un courant permanent de conduction i_c élevé (environ 0.5A). La fréquence et l'intensité des ré-

illuminations sont nettement plus élevées qu'à plus basse conductivité (voir la figure 2.5). Une décharge inverse de forte amplitude est toujours observée (figure 2.6a,c).

a) $\sigma = 11.5 \mu\text{S/cm}$ à $U = 24.5\text{kV}$



b) $\sigma = 11.5 \mu\text{S/cm}$ à $U = 27\text{kV}$



c) $\sigma = 11.5 \mu\text{S/cm}$ à $U = 33.2\text{kV}$

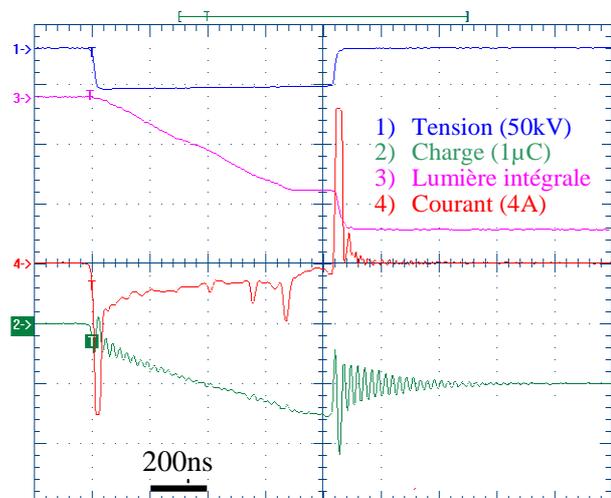
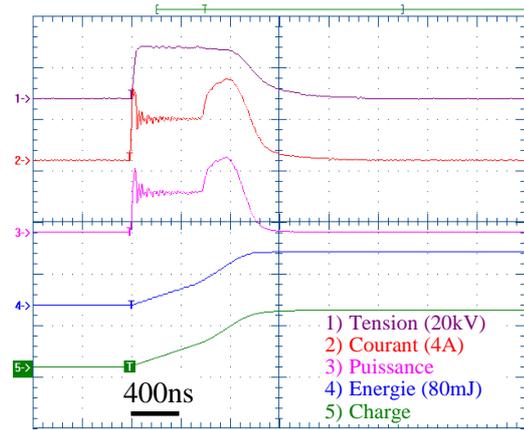
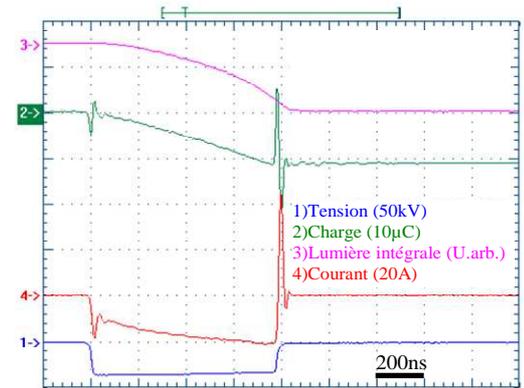


Figure 2.6 – Caractérisation des streamers pour une conductivité $\approx 10 \mu\text{S/cm}$

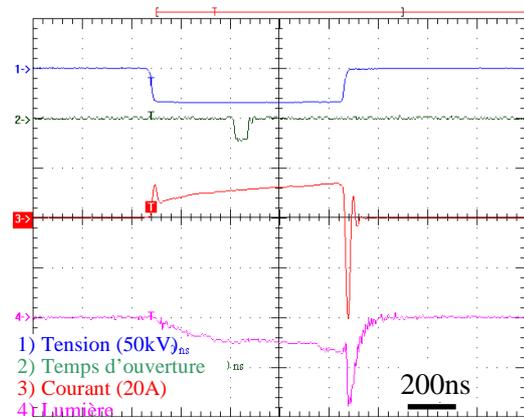
a) $\sigma = 205 \mu\text{S/cm}$ à $U = 20 \text{ kV}$



b) $\sigma = 105 \mu\text{S/cm}$ à $U = 34.6 \text{ kV}$



c) $\sigma = 102 \mu\text{S/cm}$ à $U = 36 \text{ kV}$



d) $\sigma = 528 \mu\text{S/cm}$ à $U = 36 \text{ kV}$

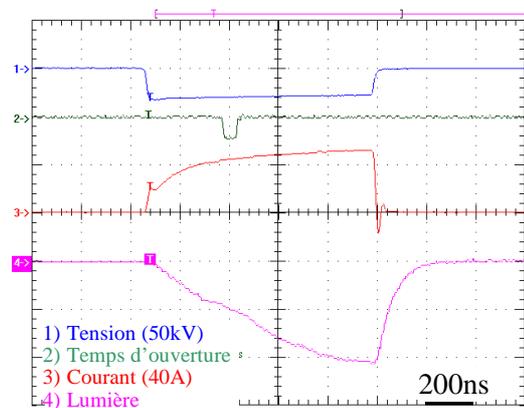
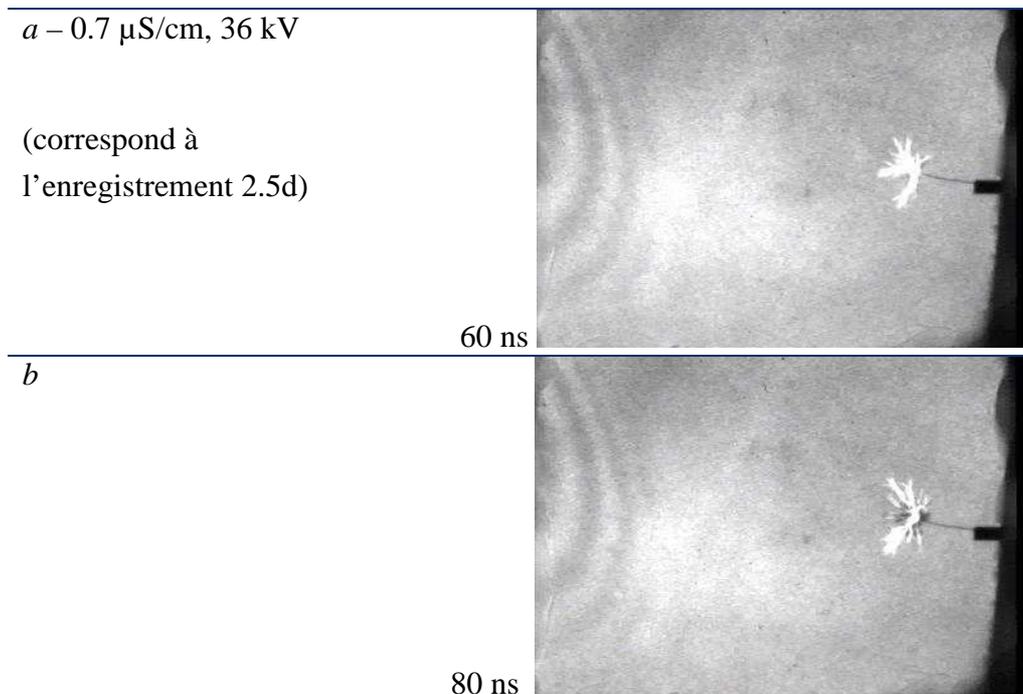


Figure 2.7 – Caractérisation des streamers pour une conductivité $> 100 \mu\text{S/cm}$

Avec $\sigma > 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ (figure 2.7) un courant de conduction élevé (plusieurs A) circule, et il n'est plus possible d'observer d'impulsions pendant la propagation du streamer. La figure 2.7a montre un exemple à 20 kV dans lequel un streamer apparaît après un retard d'environ 560 ns. Avant le streamer on voit le courant de conduction élevé (3.2A), puis le courant de streamer d'amplitude comparable, qui ne comporte plus aucune impulsion. Sous tension élevée, un courant avec une amplitude croissante au fur et à mesure de la propagation est enregistré (jusqu'à 20A sur la figure 2.7b, 52A sur la figure 2.7d), et il devient impossible de distinguer le courant de streamer de celui dû à la conduction. La lumière émise, considérablement plus intense qu'à basse conductivité, présente une variation similaire. Une décharge inverse d'amplitude comparativement faible est toujours observable à $100\mu\text{S}$ (figure 2.7c), et elle a complètement disparu à $528 \mu\text{S}$ (figure 2.7d).

La disparition de la décharge inverse à conductivité élevée est logique en considérant que le temps de relaxation électrique de l'eau $t_r = \epsilon/\sigma$ devient alors très court ($t_r = 60\text{ns}$ pour $\sigma = 100\mu\text{S}/\text{cm}$). La charge d'espace injectée dans le streamer disparaît très rapidement par conduction dans l'eau. La charge finale Q_F (après coupure de la tension) devient alors égale à la charge totale Q_t (immédiatement avant coupure de la tension, voir figure 2.7b), qui représente la charge due à la conduction et au streamer (la charge Q_e des électrodes étant considérablement plus faible). A l'inverse, pour $\sigma = 1\mu\text{S}/\text{cm}$ $t_r = 6\mu\text{s}$, le streamer reste longtemps chargé et une décharge inverse peut se produire.

2.2.4. PROPAGATION ET LUMIERE EMISE



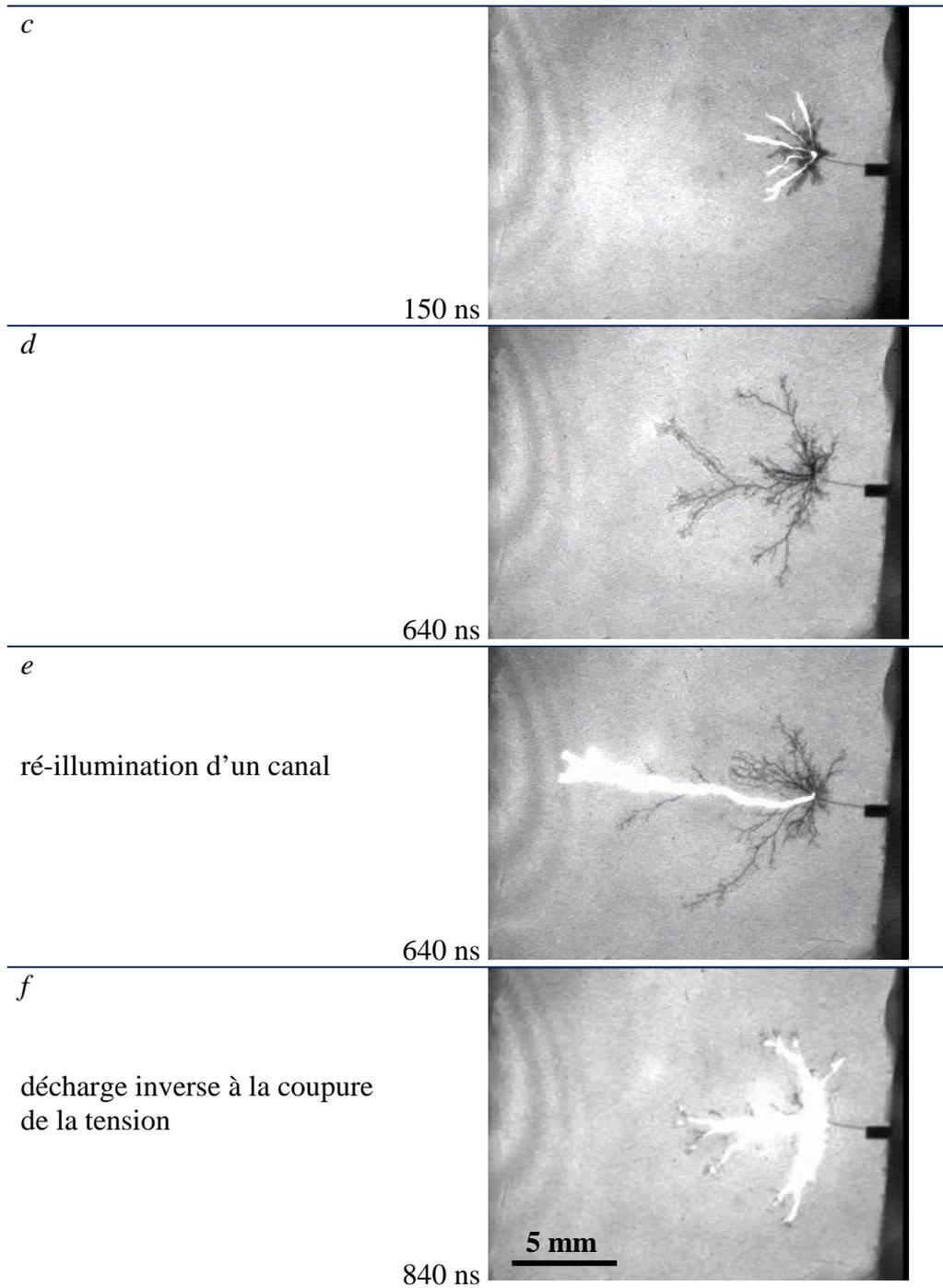


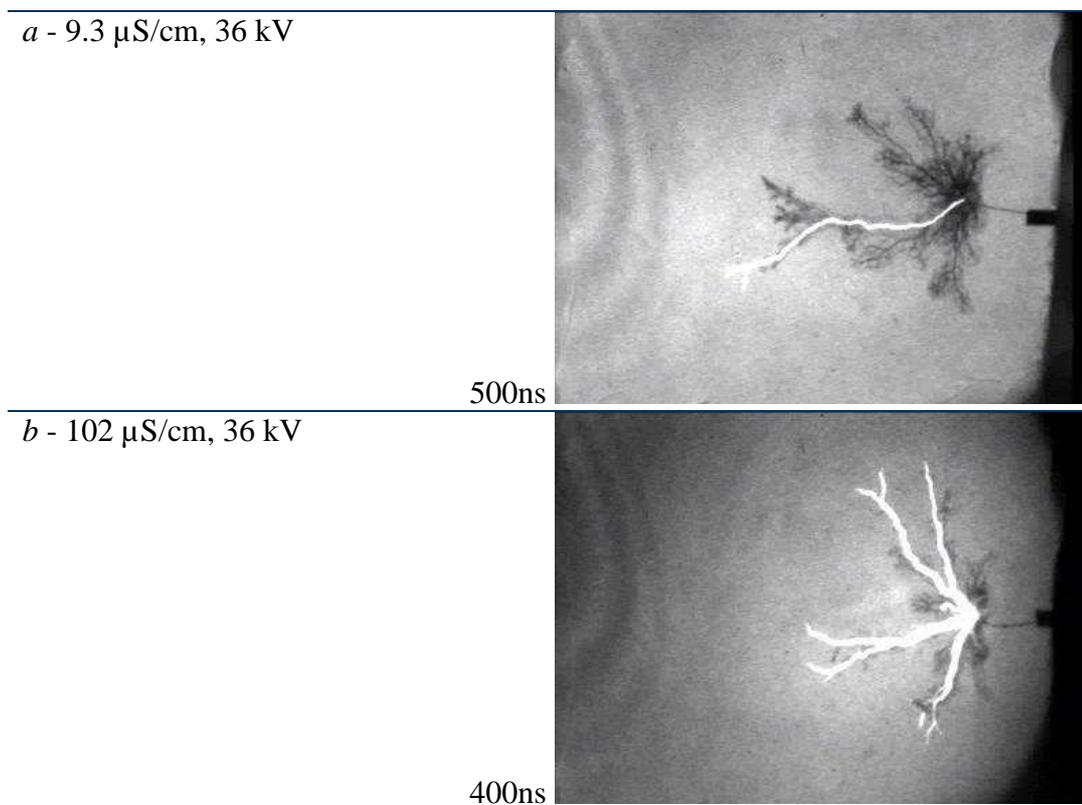
Figure 2.8 – Photographies instantanées typiques de streamers à différents temps de retard ; $\sigma_{eau} = 0.7\mu S/cm$; $U_{app} = 36kV$

La figure 2.8 montre des photographies instantanées typiques obtenues à différents instants pendant la propagation des streamers de type II, dans l'eau dé-ionisée ($0.7\mu S/cm$, $36kV$). Les conditions de photographie (sensibilité de l'intensificateur et éclairage pour l'ombroscopie) ont été ajustées pour voir sur la même photo à la fois la lumière émise par les filaments, et l'ombre des canaux gazeux « éteints ». L'instant de prise de vue indiqué (par exemple 60ns sur la photographie 2.28a) correspond au moment de fermeture de

l'intensificateur d'image, comme on le voit sur l'enregistrement 2.5d qui correspond à la photographie 2.8a.

En début de propagation, de nombreux filaments lumineux sont observés (photo a). Rapidement des filaments « s'éteignent », et on voit par ombroscopie la forme ramifiée des canaux gazeux correspondant aux filaments éteints. Seuls quelques filaments lumineux continuent à se propager (photos b, c). Au bout d'un certain temps tous les canaux sont éteints (photo d) et l'on voit également sur cette photo l'onde de choc générée pendant la propagation, qui entoure les canaux gazeux. Lorsqu'une ré-illumination se produit (photo e) un nombre réduit de canaux redevient lumineux. Pendant la coupure de la tension (photo f) la décharge inverse très lumineuse se produit dans tous les canaux gazeux.

Avec une conductivité plus élevée (figure 2.9) on observe les différences suivantes. Les ondes de choc apparaissent beaucoup plus nettement, et ont d'intensité plus élevées (figures a,b,c). Ceci est confirmé par le bruit produit quand un streamer se propage, beaucoup plus fort pour des conductivités élevées. Le nombre de filaments lumineux ou soumis à des ré-illuminations est beaucoup plus important (figures b,c,d), et l'intensité de la lumière est également beaucoup plus élevée. Avec $\sigma = 528\mu\text{S}/\text{cm}$ (photographie d) on ne voit plus aucun filament éteint.



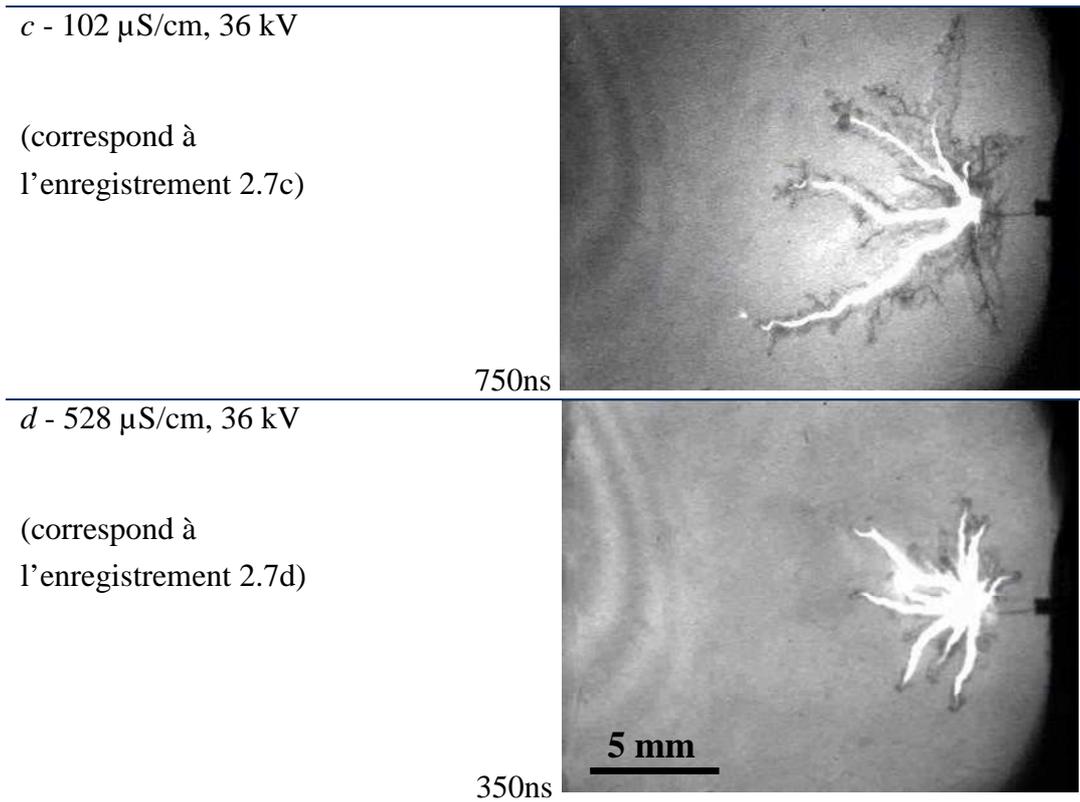


Figure 2.9 – Photographies instantanées typiques de streamers à différents temps de retard dans l'eau à différentes conductivités; $U_{app} = 36\text{kV}$

2.2.5. LONGUEUR DES STREAMERS

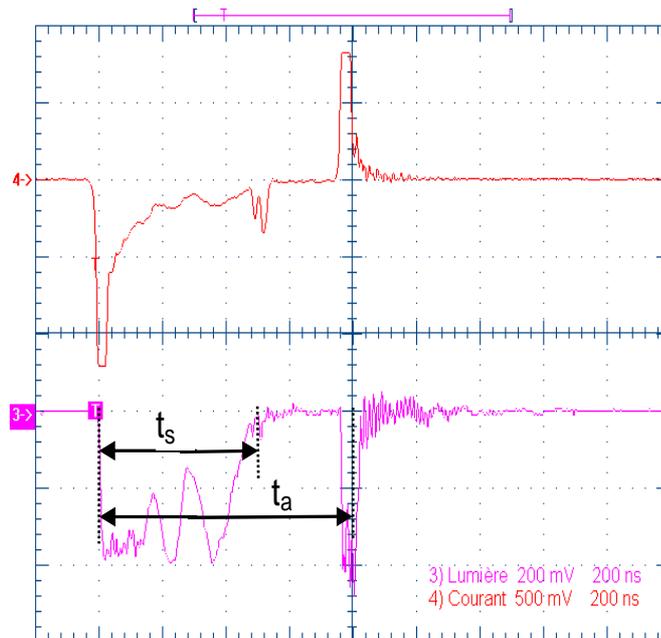


Figure 2.10 - Durée de propagation t_s enregistrée avec $\sigma = 0.17\mu\text{S/cm}$ à $U = 30\text{kV}$

Les études précédentes [MALIK M.A. - 2001] ont déterminé la vitesse des streamers de type II ($v_s = 30\text{km/s}$) qui dépend très peu de la tension et de la conductivité. Les expériences ont été réalisées avec $t_a = 0.8\mu\text{s}$. A chaque tension, on mesure une durée t_s (grâce au signal de lumière émise ou de courant) pendant laquelle le streamer se propage (figure 2.10).

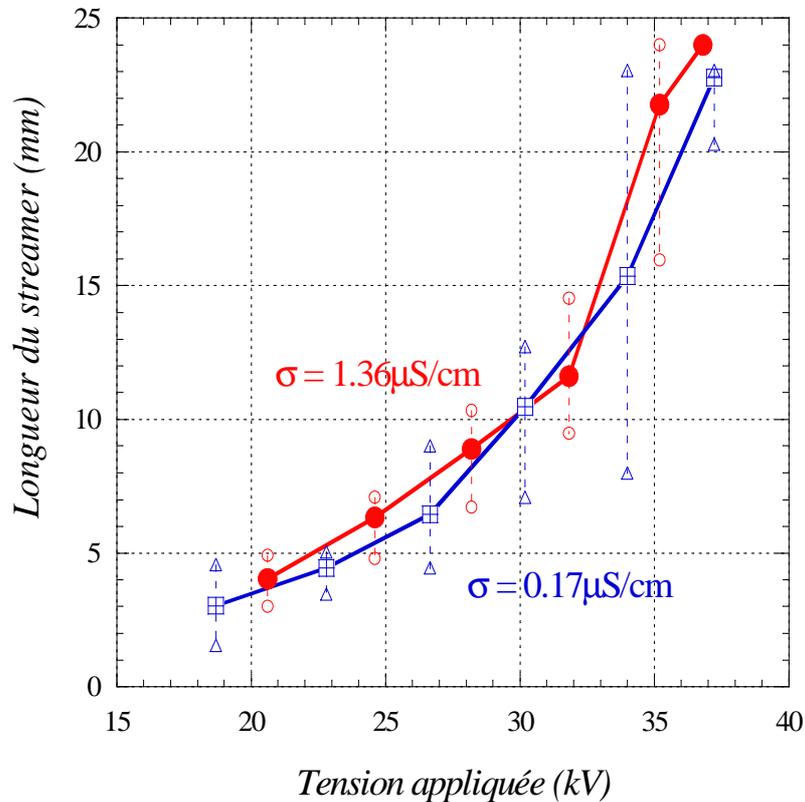


Figure 2.11 - Longueur des streamers de type II en fonction de la tension appliquée avec $t_a = 0.8\mu\text{s}$

La figure 2.11 présente la longueur du streamer de type II calculée à partir des mesures de t_s , avec la même vitesse de 30km/s , en fonction de la tension pour deux conductivités $\sigma = 0.17\mu\text{S/cm}$ et $1.36\mu\text{S/cm}$. Comme dans le cas des hydrocarbures, la longueur maximale atteinte par les streamers augmente avec la tension. L'extrapolation à $l = 0$ indique une tension de seuil de propagation d'environ 15kV pour les streamers de type II, cohérente avec les mesures de Nieto (voir figure 1.7).

2.3. BILAN DES QUANTITES DE CHARGE ET ENERGIE MISE EN JEU

Dans cette partie, nous tenterons d'identifier et comparer les quantités de charge et d'énergie électrique mises en jeu pour la charge de la cellule, la conduction électrique dans cette cellule, et le développement des streamers.

2.3.1. MESURES DE CHARGE

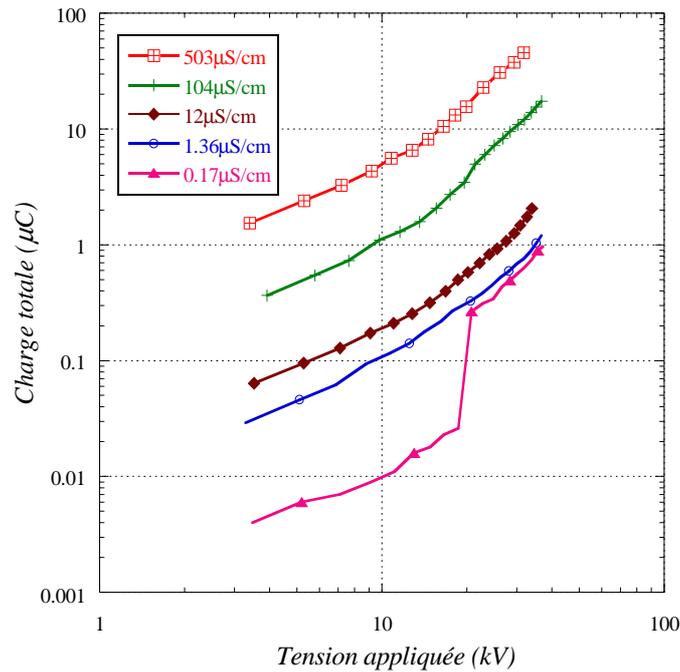


Figure 2.12 - Charge totale Q_t en fonction de la tension appliquée

La figure 2.12 présente l'ensemble des mesures de charge totale Q_t (mesurée juste avant coupure de la tension, voir figure 2.5), pour différentes conductivités en fonction de la tension. Chaque point présente la moyenne de 10 mesures. Cette charge totale comprend celle correspondant à la conduction, la charge de la cellule et le développement des streamers.

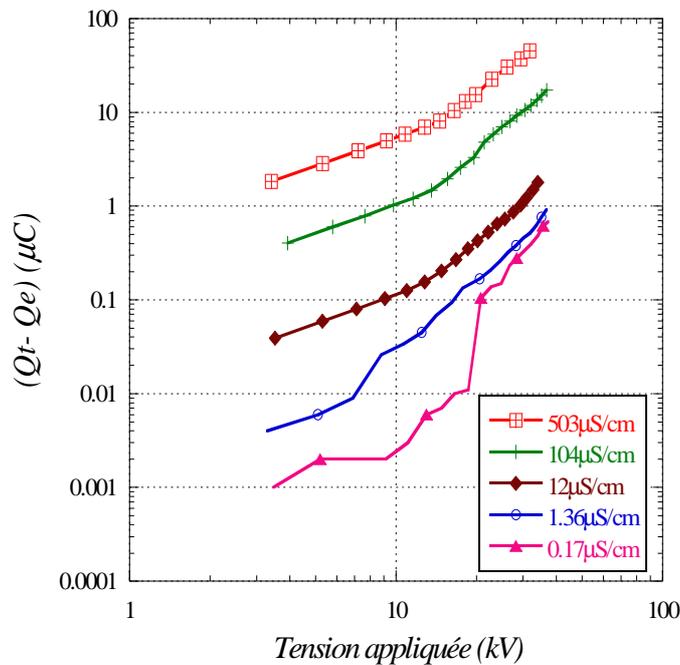


Figure 2.13 - $(Q_t - Q_e)$ en fonction de la tension appliquée

A partir de la capacité moyenne de la cellule déterminée dans la partie 2.2.2 et la tension appliquée, on peut calculer la charge de la cellule Q_c . Si on soustrait Q_c de Q_t , il reste la charge correspondant à la conduction et au streamer. La figure 2.13 montre la charge ($Q_t - Q_c$) en fonction de la tension.

Pour la plus faible conductivité ($0.17\mu\text{S/cm}$), la charge mesurée à basse tension ($<15\text{kV}$), essentiellement due à la conduction, est faible. Le déclenchement des streamers à environ 15kV produit une soudaine augmentation de la charge. Pour les conductivités plus élevées, la charge due à la conduction (à basse tension) est beaucoup plus élevée, et le déclenchement des streamers ne produit qu'un accroissement plus rapide de ($Q_t - Q_c$).

2.3.2. COURANT DE CONDUCTION

Le courant de conduction dû à l'application de la tension sur la cellule peut être obtenu soit par mesure directe, soit à partir de l'accroissement du signal de charge dQ/dt pendant l'impulsion (figure 2.4).

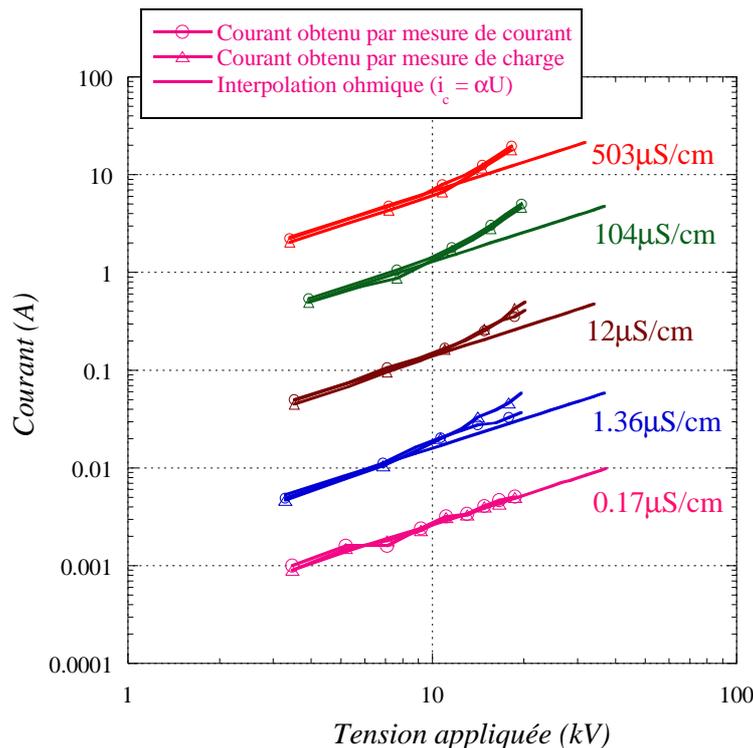


Figure 2.14 - Courant moyen en fonction de la tension appliquée à différentes conductivités

La figure 2.14 présente, pour chaque conductivité, les mesures de courant « moyen » réalisées avec ces deux méthodes différentes, pour des valeurs de tension jusqu'à environ 20kV pour lesquelles ces mesures sont réalisables. On observe un bon accord entre les valeurs mesurées par ces deux méthodes. Pour $U < 10\text{kV}$, la variation du courant est en bon accord

avec une loi ohmique (i proportionnel à U). Pour $U > 10\text{kV}$, l'augmentation du courant est plus rapide en raison de l'apparition de streamers (de type I essentiellement).

La variation du courant de conduction à une tension faible (5kV) en fonction de la conductivité est montrée sur la figure 2.15. Logiquement, ce courant est proportionnel à la conductivité.

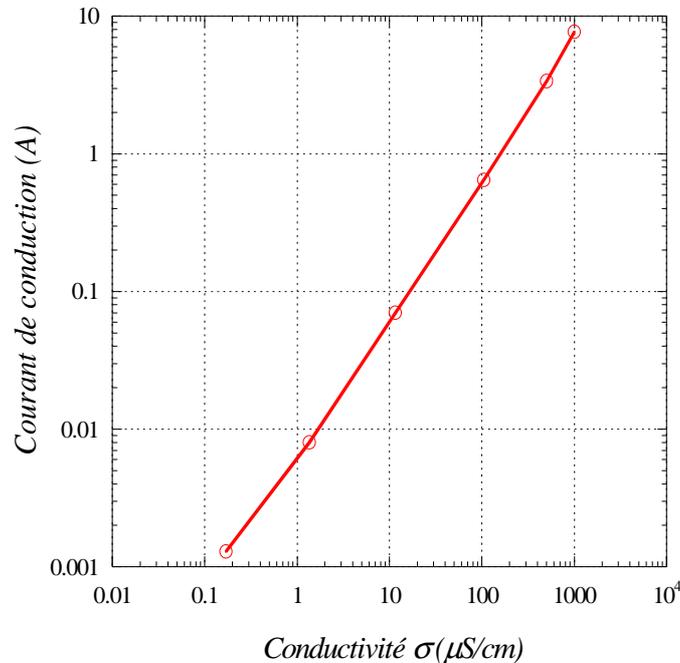


Figure 2.15 - Courant de conduction à 5kV en fonction de la conductivité

2.3.3. CHARGE DUE AU DEVELOPPEMENT DU STREAMER

Il est très difficile de déterminer à partir des mesures électriques un bilan de l'énergie réellement mise en jeu dans les streamers, et pouvant participer à des processus chimiques. En effet, pendant l'impulsion il existe également une dissipation d'énergie par effet Joule due :

- ✓ à la conduction induite par les électrodes (calculée dans la simulation) ;
- ✓ à la conduction dans l'eau autour du streamer.

La figure 2.16 illustre ceci de manière schématique. Un courant de conduction i_{cellule} circule entre les électrodes. Une branche de streamer est parcourue par un courant i_s . La continuité du courant dans le liquide entre le streamer et le plan est assurée par la somme du courant de déplacement i_{dep} dû à la variation du champ, et du courant de conduction i_{cond} dû à la conductivité du liquide. Dans les hydrocarbures isolants, ce courant de conduction i_{cond} est négligeable, et le courant de déplacement i_{dep} peut être estimé en considérant la « capacité » C_s entre le streamer et le plan, qui varie au cours de la propagation. Ceci donne un accord correct dans le cas des streamers dans des liquides isolants [LESAINT O. – 1991, MASSALA G. - 1998] ou des leaders dans les gaz [NIEMEYER L. - 1983].

Par ailleurs, il est clair que le champ électrique sur la pointe et sur son support est modifié par l'apparition d'un streamer, et que par conséquent le courant $i_{cellule}$ n'est pas identique à celui qui circulerait en l'absence de streamer. La modélisation électrique de ce système est très complexe. Sa réalisation nécessiterait de prendre en compte la forme réelle ramifiée en 3 dimensions d'un streamer, et de connaître certains paramètres très difficiles d'accès (densité de charge dans les canaux de streamer, etc.).

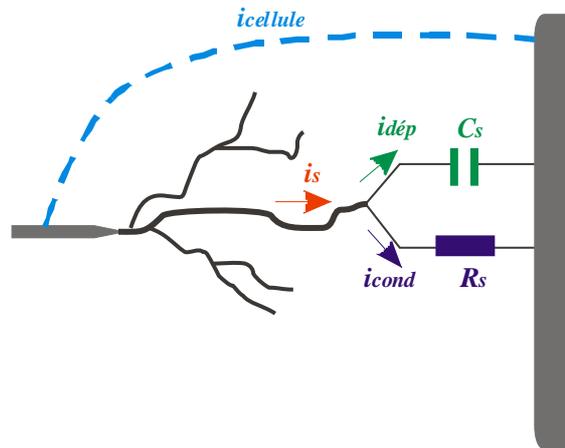


Figure 2.16 – Illustration schématique des courants circulant pendant la propagation d'un streamer

Afin de dégager des tendances à partir des mesures réalisées, nous supposons que le courant de conduction $i_{cellule}$ de la figure 2.16 en présence d'un streamer suit une variation ohmique identique à celle obtenue sans streamer pour $U < 10kV$, soit $Q_c = i_{ext,a}$.

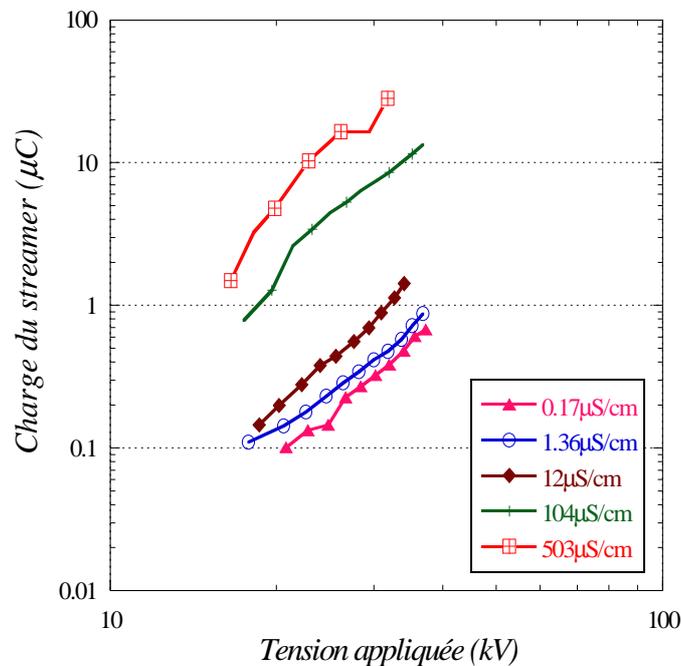


Figure 2.17 – Charge estimée $Q_s = Q_f - Q_c - Q_e$ en fonction de la tension appliquée

Dans ce cas, la quantité $Q_t - Q_e - Q_c$ donne une valeur mieux approchée de la charge Q_s correspondant à la propagation du streamer (figure 2.17). Par rapport à $Q_t - Q_e$ (figure 2.13), ceci produit une modification faible des courbes pour les conductivités élevées (104 et 503 $\mu\text{S/cm}$) et plus sensible pour les faibles conductivités (0.17, 1.4, 12 $\mu\text{S/cm}$) dont les courbes se rapprochent.

La figure 2.18 montre l'augmentation de la charge $Q_s = Q_t - Q_e - Q_c$ en fonction de σ pour $U = 30\text{kV}$. On voit que Q_s varie peu pour $\sigma < 10\mu\text{S/cm}$ et augmente linéairement avec $\sigma > 10\mu\text{S/cm}$. Ce résultat est assez logique si on considère que la conductivité $\sigma = 10\mu\text{S/cm}$ correspond à un temps de relaxation $t_r = \epsilon/\sigma = 0.7\mu\text{s}$, comparable à la durée de propagation des streamers ($t_a = 0.8\mu\text{s}$). Si le temps de relaxation t_r est très supérieur à la durée d'impulsion t_a , on peut considérer que le streamer se développe dans un milieu isolant, et que par conséquent σ n'a pas d'influence sur la propagation.

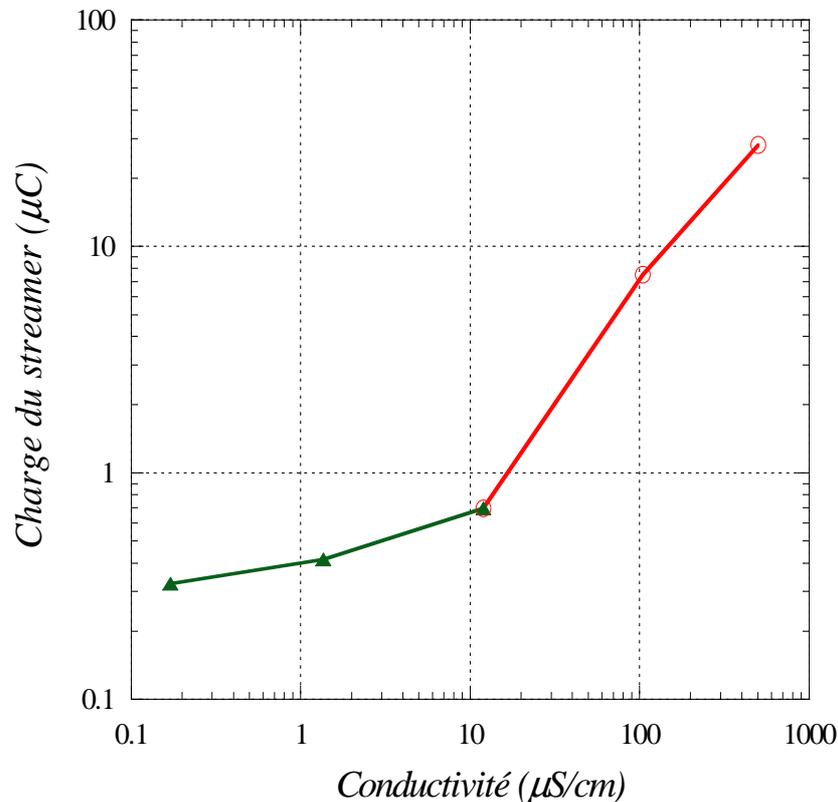


Figure 2.18 - Charge $Q_s = Q_t - Q_e - Q_c$ en fonction de la conductivité à $U = 30\text{kV}$

Inversement, si le temps de relaxation t_r est beaucoup plus faible que t_a , le streamer se propage dans un milieu résistif. Dans l'hypothèse où le streamer serait beaucoup plus « conducteur » que l'eau qui l'entoure, celui-ci se comporterait pratiquement comme une « extension » conductrice de la pointe. Dans ce cas, le courant i_s traversant le streamer serait alors limité par la résistance série R_s (figure 2.16) et devrait être proportionnel à la conductivité de l'eau ($i_s \cong i_{\text{cond}}$), ce qui est effectivement observé sur la figure 2.18.

2.3.4. CHARGE FINALE

A la coupure de la tension, et en l'absence de phénomènes tels que la décharge inverse observée à faible conductivité, la charge de la cellule devrait être soustraite de la charge totale, soit:

$$Q_F = Q_t - Q_e$$

Ceci doit donc conduire à une droite $Q_F = f(Q_t - Q_e)$ traversant l'origine avec une pente égale à 1 (segment *a* sur la figure 2.19).

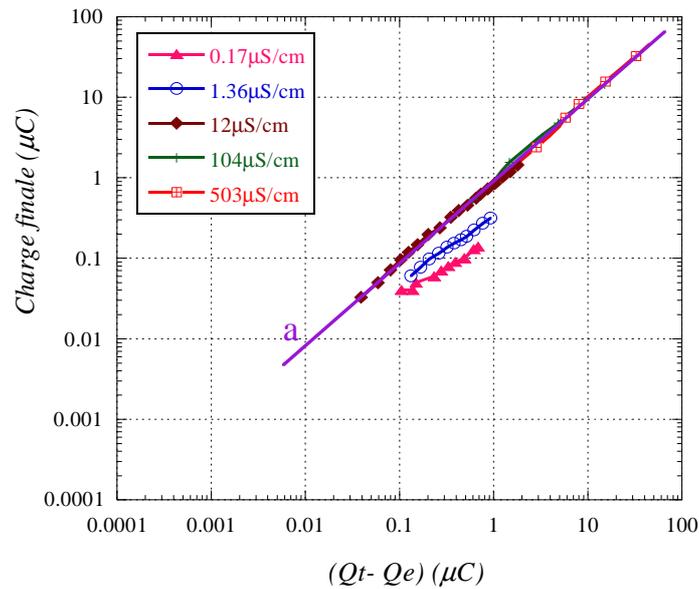


Figure 2.19 - Charge finale en fonction de la différence entre charge totale et charge de la cellule

Cependant, avec les faibles conductivités ($\sigma < 10\mu\text{S/cm}$), en raison du long temps de relaxation, la charge d'espace reste dans la cellule après coupure de la tension, et produit une « décharge inverse » (figure 2.5). Ceci est exprimé par les courbes $Q_F = f(Q_t - Q_e)$ qui se trouvent en dessous du segment *a* sur la figure 2.19.

Pour les conductivités plus fortes la charge d'espace disparaît très rapidement à cause du faible temps de relaxation. La décharge inverse disparaît, et la charge finale est bien égale à la différence ($Q_t - Q_e$). Ce phénomène constitue une autre preuve de l'influence du temps de relaxation (et donc de la conductivité) sur les streamers dans l'eau.

2.3.5. BILAN D'ENERGIE

Compte tenu de ce qui précède, il apparaît qu'il reste très difficile d'effectuer un bilan précis de l'énergie dissipée lors des expériences. Un bilan approximatif peut être uniquement réalisé avec les hypothèses faites plus haut :

- ✓ $W_s = Q_s U$: Énergie fournie pour développer le streamer (énergie dissipée dans le streamer + dissipation par effet joule autour de celui-ci) ;
- ✓ $W_c = Q_c U$: Énergie dissipée (effet Joule) par la conduction due à la cellule dans l'hypothèse où cette conduction reste inchangée en présence d'un streamer à la pointe ;
- ✓ $W_e = \frac{1}{2} C_e U^2$: Énergie pour charger la cellule

La figure 2.20 montre ces trois énergies pour deux valeurs de conductivité (1.36 et 105 μ S/cm). Avec $\sigma = 1.36\mu$ S/cm, l'énergie W_e pour charger la cellule est nettement supérieure à celle de conduction dans la cellule W_c . Lorsque des grands streamers se développent (pour les fortes tensions $U > 30$ kV), l'énergie W_s devient très supérieure à W_e . Avec $\sigma = 105\mu$ S/cm, les pertes par effet joule de la cellule W_c deviennent largement supérieure à W_e . A haute tension (pour $U > 30$ kV), W_s devient également très supérieure à W_c . Bien que ce bilan reste qualitatif en raison des hypothèses utilisées, il suggère toutefois qu'il sera nécessaire dans les expériences de chimie de maximiser la tension appliquée pour maximiser l'énergie consacrée au développement du streamer par rapport à celle correspondant à la conduction dans la cellule.

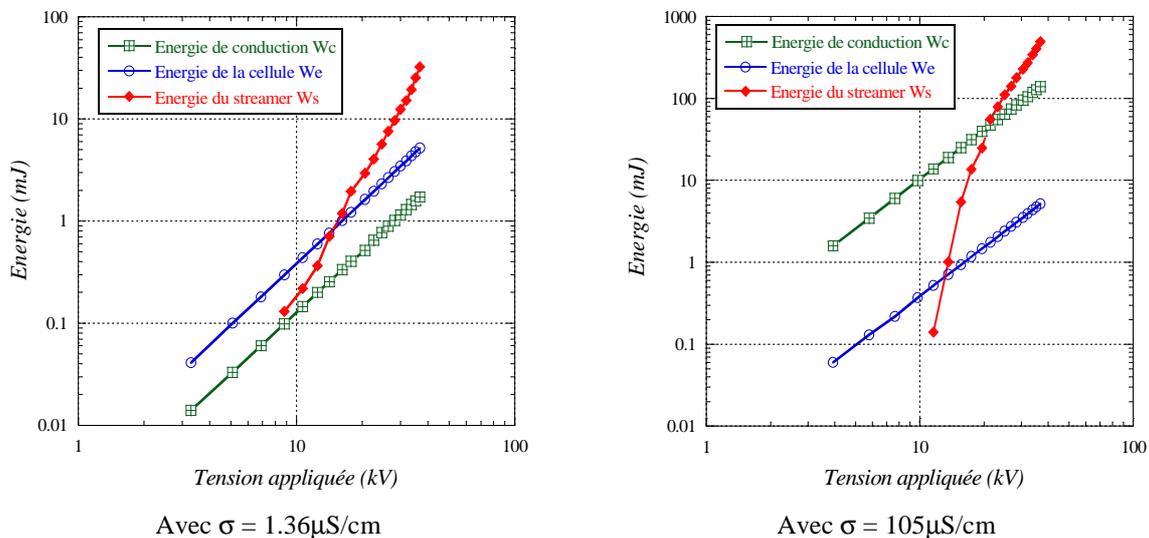


Figure 2.20 - Différentes énergies pendant la décharge en fonction de la tension ($t_a = 0.8\mu$ s)

La figure 2.21 montre l'énergie $W_s = Q_s U$ calculée avec la valeur approchée $Q_s = Q_r - Q_e - Q_c$ de la figure 2.17 pour différentes conductivités. On voit que W_s augmente rapidement avec U (W_s est proportionnelle à U^4). W_s en fonction de la conductivité varie peu en dessous de 12 μ S/cm, et augmente rapidement au-dessus de cette valeur, conformément à la figure 2.18. Toutefois, comme noté plus haut, cette valeur globale de l'énergie fournie pour développer un streamer intègre également la dissipation par effet Joule dans le liquide

entourant le streamer, et il reste très difficile d'évaluer la proportion d'énergie réellement dissipée dans le streamer, pouvant participer aux réactions chimiques de destruction de polluants.

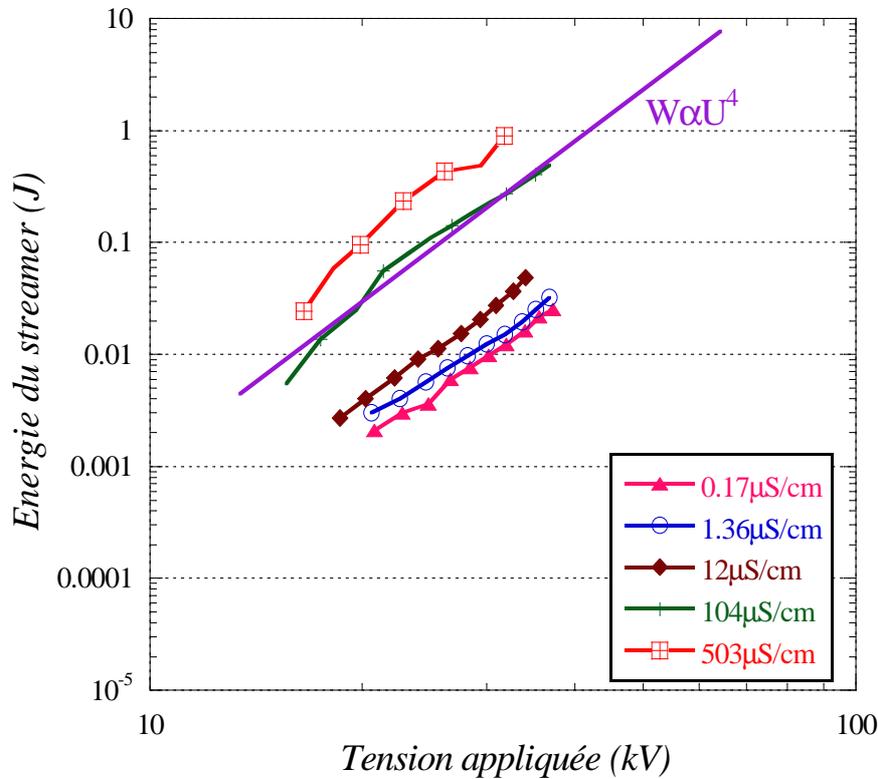


Figure 2.21 - Energie W_s fournie pour le développement des streamers en fonction de la tension appliquée

Deux phénomènes indiquent cependant clairement que l'augmentation du courant aux conductivités élevées, que l'on peut attribuer à la diminution de la résistance R_s en « série » avec le streamer (figure 2.16), provoque effectivement une augmentation de l'énergie dissipée dans celui-ci: la quantité totale de lumière émise et le volume des filaments augmentent fortement.

2.4. MESURES COMPLEMENTAIRES

2.4.1. LUMIERE EMISE

La mesure de la quantité totale L_t de lumière émise pendant la propagation d'un streamer (figure 2.5), réalisée en intégrant le courant délivré par la photodiode, est montrée sur la figure 2.22. La variation obtenue est qualitativement comparable à celle de la charge estimée du streamer Q_s (figure 2.17). La quantité de lumière varie peu pour les conductivités $\sigma < 12 \mu\text{S/cm}$, et augmente fortement pour $\sigma > 12 \mu\text{S/cm}$.

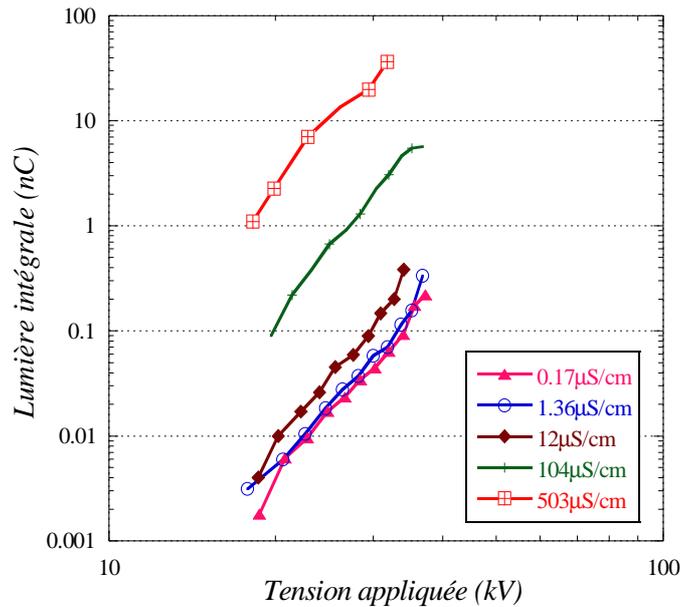


Figure 2.22 - Lumière intégrée en fonction de la tension

2.4.2 DYNAMIQUE DES CANAUX GAZEUX DE « POST-DECHARGE »

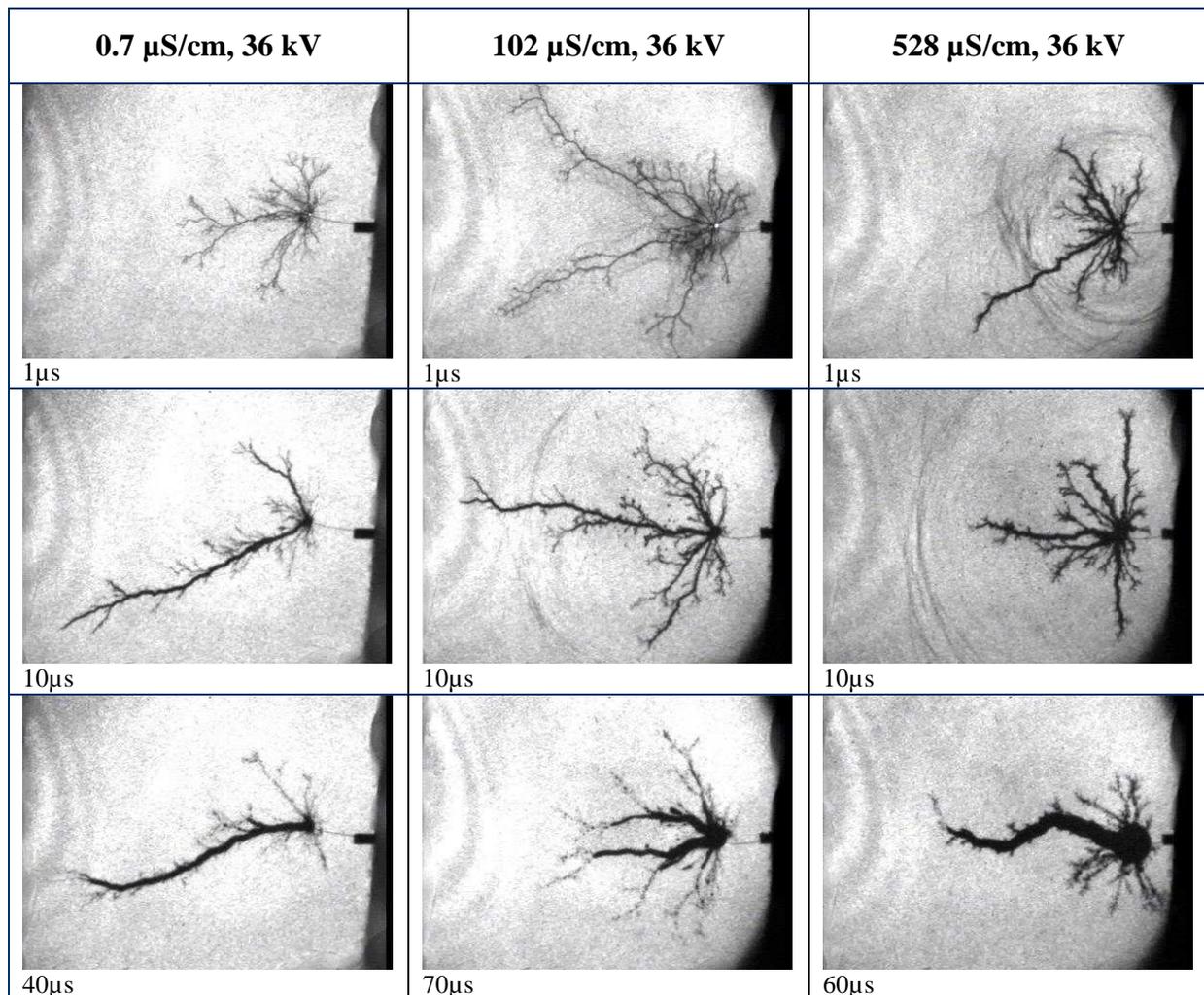
L'évolution des canaux gazeux observée pendant la phase de « post-décharge » après coupure de la tension a été suivie par ombroscopie de manière identique aux mesures de Nieto (chapitre 1.2.2c, figure 1.12), en fonction de la conductivité. Des streamers sont générés pendant une impulsion de durée 0.8μs, et des photographies réalisées pour différentes valeurs de temps de retard après cette impulsion permettent de suivre l'évolution de la forme des canaux de streamer.

La figure 2.23 présente des images typiques obtenues avec une tension de 36kV pour trois conductivités différentes, à différentes valeurs du temps de retard à l'exposition (mesuré à partir de la montée de la tension). A 1μs (c'est-à-dire immédiatement après la fin de l'impulsion de tension) on voit les nombreux filaments gazeux ramifiés générés par un streamer de type II. Plus la conductivité est élevée, plus le diamètre des canaux est grand, et plus l'intensité de l'onde de choc est importante (elle n'est pas visible dans l'eau à 0.7μS/cm).

Sur les photos suivantes, on voit l'expansion du diamètre des canaux principaux. Les canaux fins disparaissent rapidement, en se coupant en séries de bulles microscopiques. Au maximum de leur expansion, les canaux ont une forme généralement conique (voir par exemple à 528μS/cm, 60μs), ce qui montre qu'une plus grande énergie a été dissipée à leur « racine » qu'à leur extrémité. Ceci est logique si on considère que la racine a été traversée par le courant pendant toute la durée de propagation, et l'extrémité uniquement aux derniers instants. Le diamètre des canaux est plus important à conductivité élevée. Ensuite, la coupure des canaux en micro-bulles commence à leur extrémité, et se « propage » très rapidement vers la racine.

Un autre phénomène est observé près de la pointe : une bulle sphérique est générée et suit également un cycle expansion – taille maximum – contraction. Le diamètre de cette bulle et sa durée de vie sont nettement plus élevés à forte conductivité.

Cette description de la dynamique des canaux gazeux est très semblable à celle étudiée par Gournay [GOURNAY P. - 1994] dans les liquides non polaires. Le diamètre maximum des canaux observés ici (jusqu'à environ 1mm) est beaucoup plus important que dans les liquides non polaires (environ 100µm dans le pentane à pression atmosphérique [GOURNAY P. - 1994]). En raison de la permittivité et de la conductivité élevée de l'eau, les courants de streamers sont beaucoup plus élevés (jusqu'à plus de 10A) que dans les liquides isolants (quelques 100mA pour des streamers de vitesse comparable). Ceci entraîne une dissipation d'énergie, et donc une vaporisation du liquide, beaucoup plus importante. L'étude de Gournay a montré que malgré la forme « cylindrique » des canaux, leur dynamique est semblable à celle d'une bulle sphérique de cavitation, et est correctement décrite par la théorie classique de Rayleigh (dynamique déterminée par l'inertie du liquide environnant).



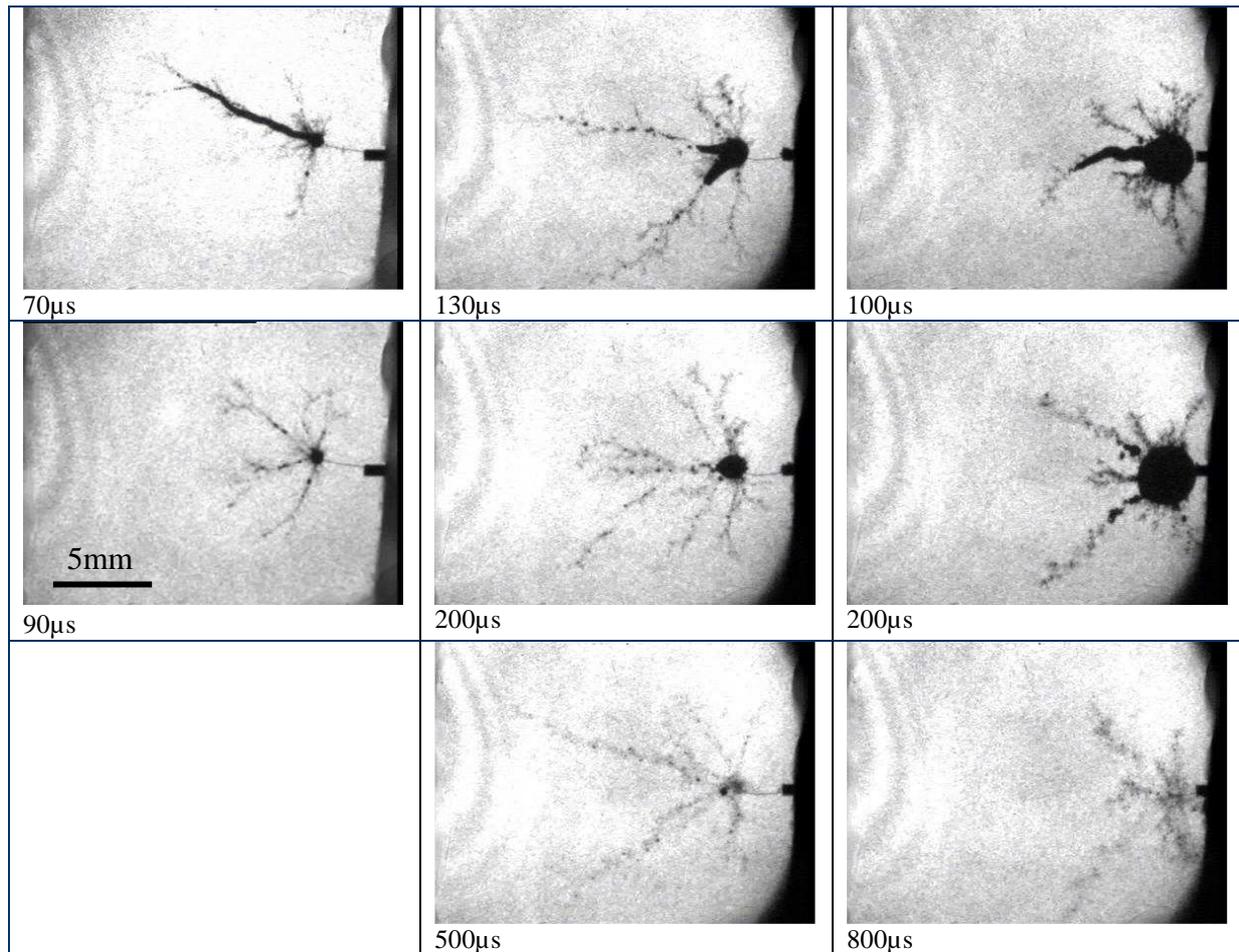


Figure 2.23 – Images du canal gazeux de « post-décharge » après la coupure de tension ($U = 36kV$)

Afin de mesurer quantitativement ceci, nous avons effectué une série de mesures du diamètre des canaux à une distance fixe (5.5mm) de l'extrémité de la pointe, pour différents temps et conductivités. Etant donné la forme aléatoire des streamers, et pour obtenir des conditions comparables entre expériences, nous avons sélectionné les expériences dans lesquelles un seul filament gazeux principal est observé après la coupure de tension (comme par exemple la photographie à $0.7\mu S/cm$, $40\mu s$). Cela a conduit à prendre un très grand nombre de photos, et ne retenir qu'un faible nombre (environ 10%). Une quantité limitée de mesures valables a pu donc être obtenue.

Les résultats sont montrés sur la figure 2.24. A faible valeur de conductivité (0.7 et $9.2\mu S/cm$) les canaux ont un diamètre maximal ($0.5mm$) et une durée de vie totale ($120\mu s$) comparables. Des valeurs plus élevées sont observées à plus forte conductivité ($1.3mm$, $200\mu s$ à $528\mu S/cm$). Ceci correspond à un volume de gaz 6.8 fois plus élevé à $528\mu S/cm$ et suggère donc le même rapport entre l'énergie dissipée à $528\mu S/cm$ et celle à 0.7 ou $9.2\mu S/cm$. Cela est qualitativement cohérent avec la figure 2.21 qui indique une énergie électrique correspondant à la propagation du streamer plus élevée à forte conductivité.

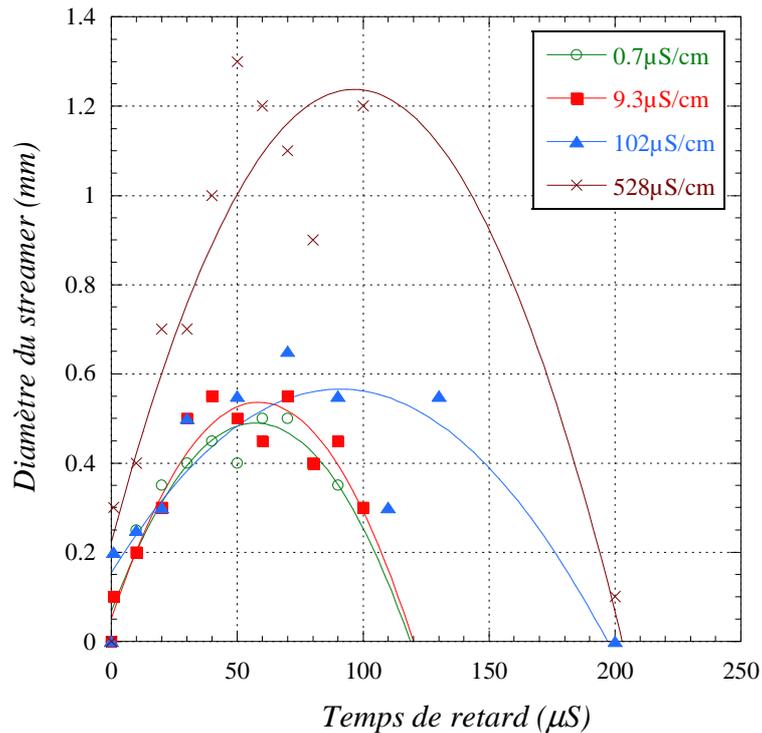


Figure 2.24 – Evolution du canal gazeux de « post-décharge » en fonction du temps de retard à l'exposition à différentes conductivités ($U = 36kV$)

2.4.3. SIMULATION DU COURANT DE CONDUCTION

Etant donné le caractère « ohmique » du courant de conduction mesuré en l'absence de streamer (figures 2.14 et 2.15), nous avons réalisé une simulation de celui-ci à l'aide d'un logiciel de calcul par éléments finis commercial (QuickField™) à l'aide du module "DC conduction". Ceci permet de calculer le champ, le courant de conduction, la dissipation d'énergie dans notre cellule, et d'en tirer quelques conclusions par rapport à la génération des streamers.

a) Forme de l'électrode haute tension

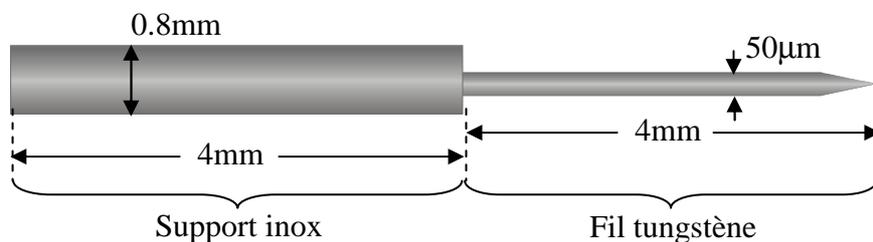


Figure 2.25 - Forme de la pointe et de son support

On considère la cellule d'essais contenant le système d'électrode pointe-plan et remplie d'eau. La forme réelle de la cellule est présentée sur la figure 2-1b et la forme de la pointe et de son support sont montrés sur la figure 2.25.

b) Caractéristiques des composants

➤ Pour le module Electrostatique

Pour effectuer la simulation dans ce domaine, nous avons utilisé :

- ✓ Pour l'air: $\epsilon_r = 1$
- ✓ Pour le téflon: $\epsilon_r = 2$
- ✓ Pour l'eau: $\epsilon_r = 81$

➤ Pour le module DC conduction

Dans cette partie, on a utilisé :

- ✓ Pour l'air : $\rho = 10^{+18} \Omega m$
- ✓ Pour le téflon : $\rho = 10^{+18} \Omega m$
- ✓ Pour l'eau: on calcule avec 5 cas : $\rho = 58824, 7353, 833.3, 95.2, 19.9 \Omega m$
correspondant respectivement à $\sigma = 0.17, 1.36, 12, 105, 502 \mu S/cm$

c) Hypothèse de simulation

Le calcul a été fait avec une géométrie 2D axisymétrique. Ceci est justifié pour le système d'électrode pointe-plan. Par contre cela conduit à une forme sphérique pour le corps de la cellule en téflon, qui est légèrement différente de la réalité. En effet, le corps de la cellule est en réalité cylindrique (voir la photo sur la figure 2.1b). Nous supposons que cette approximation a peu d'influence sur les résultats des calculs.

d) Géométrie et maillage

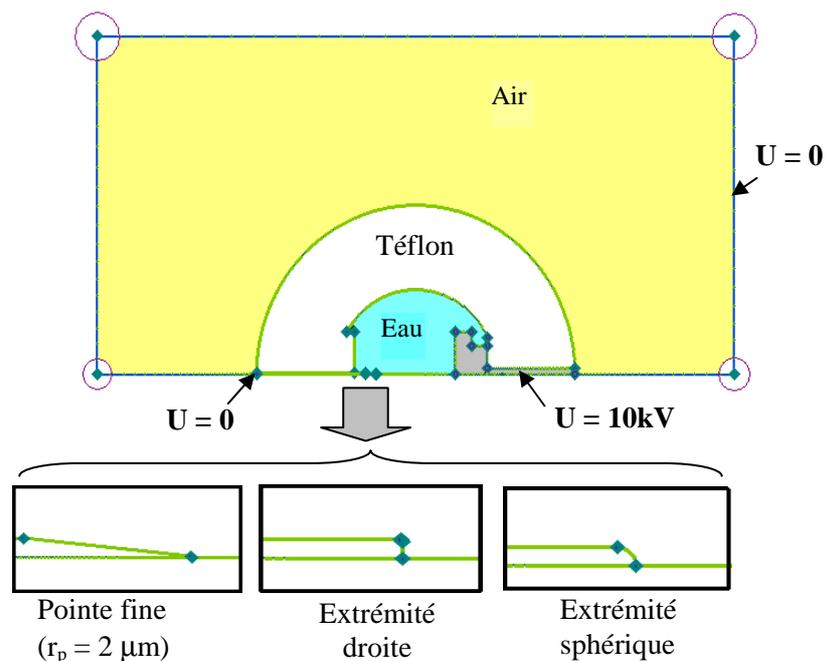


Figure 2.26 - Géométrie de l'échantillon et zoom sur les différentes formes de la pointe

Comme il existe une symétrie axisymétrique dans le système, il suffit d'étudier la moitié de l'échantillon. La figure 2.26 présente la géométrie utilisée pour la simulation.

La figure 2.27 présente le maillage sur l'ensemble du domaine. Comme la taille de la pointe est très petite par rapport aux autres dimensions, pour obtenir une bonne détermination des champs électriques, il est nécessaire d'augmenter le nombre de nœuds, donc la finesse du maillage autour de la pointe. La densité de maillage est plus faible loin de la pointe.

Dans la réalité, la pointe est constituée d'un fil de tungstène (diamètre $50\mu\text{m}$), mais la forme de l'extrémité n'est pas précisément définie et elle évolue sous l'influence des décharges (érosion de la pointe). C'est pour cette raison que l'on a testé 3 formes différentes du bout de la pointe: pointe de rayon $2\mu\text{m}$, extrémité droite et sphère de rayon $25\mu\text{m}$ (figure 2.28) pour étudier l'influence de ce paramètre sur le champ électrique et le courant.

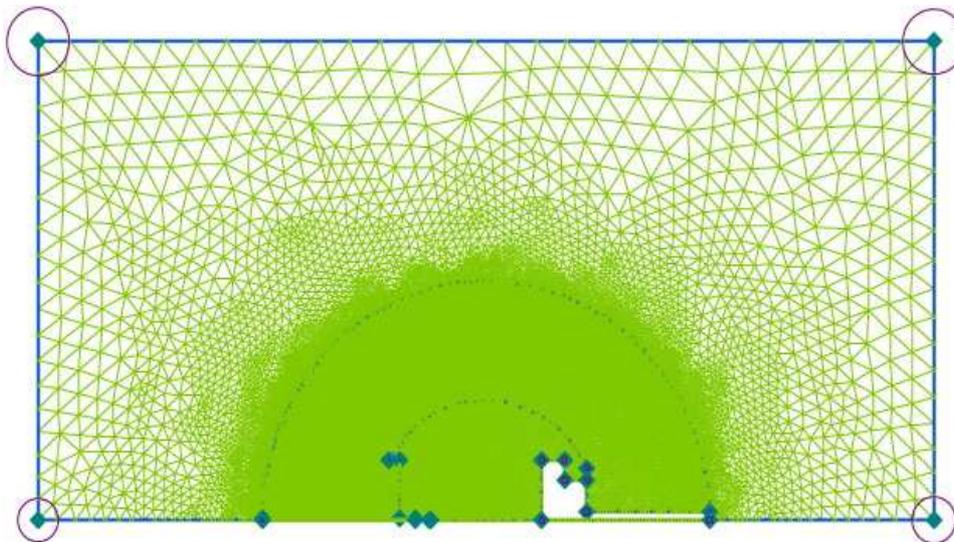


Figure 2.27 - Maillage de l'ensemble

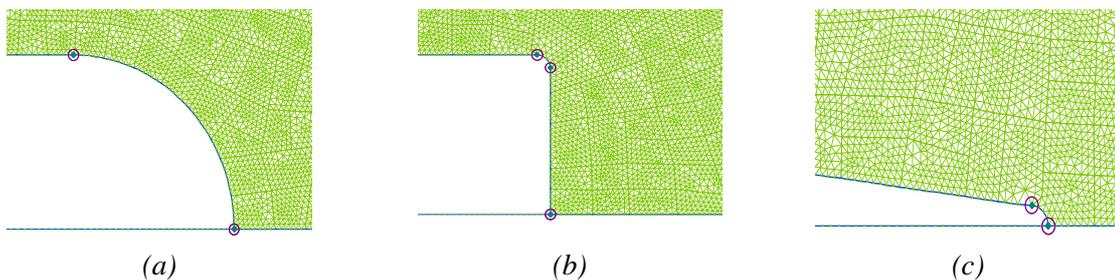


Figure 2.28 - Zoom montrant la taille du maillage sur la pointe
a- extrémité sphérique $r_p = 25\mu\text{m}$, b- extrémité droite, c- pointe fine $r_p = 2\mu\text{m}$

e) Résultats de simulation

Le calcul est effectué en utilisant le **module DC conduction**. Le courant de conduction I_c dans la cellule est l'intégrale de la densité de courant J sur la surface totale S de la pointe et de son support (figure 2.29).

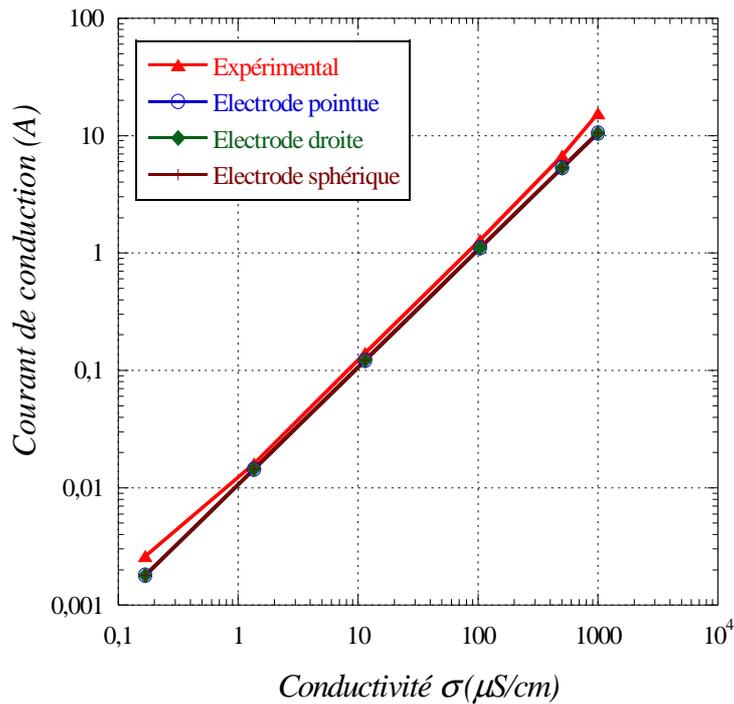


Figure 2.29 - Courant de conduction en fonction de la conductivité pour $U = 10\text{kV}$

L'écart entre les courbes $I_c = f(\sigma)$ en expérimental et en simulation est faible. La forme de la pointe joue un rôle négligeable pour le courant de conduction total qui circule dans la cellule. En effet, le tableau 1 montre que le courant circulant par l'extrémité de la pointe est très faible par rapport au courant total. Ceci montre également qu'un modèle ohmique simple peut être utilisé pour calculer le courant total pour différentes formes d'électrodes.

	J_{\max} (A/m^2)	I_c total (A)	I_c extrémité (A)	I_c au bout %
Pointe fine	11600000	1.1032	0.0216	1.96
Extrémité droite	3090000	1.1076	0.0023	0.21
Extrémité sphérique	1980000	1.1072	0.0069	0.62

Tableau 2.1 - Résultats avec $\sigma = 105\mu\text{S/cm}$ en DC conduction à $U = 10\text{kV}$

f) Champ électrique

Le calcul montre que le champ électrique est fortement intensifié à l'extrémité de la pointe et diminue très rapidement quand on s'en éloigne. Il prend logiquement la valeur la plus élevée pour la pointe de rayon de courbure le plus petit (10MV/cm pour une pointe de $2\mu\text{m}$).

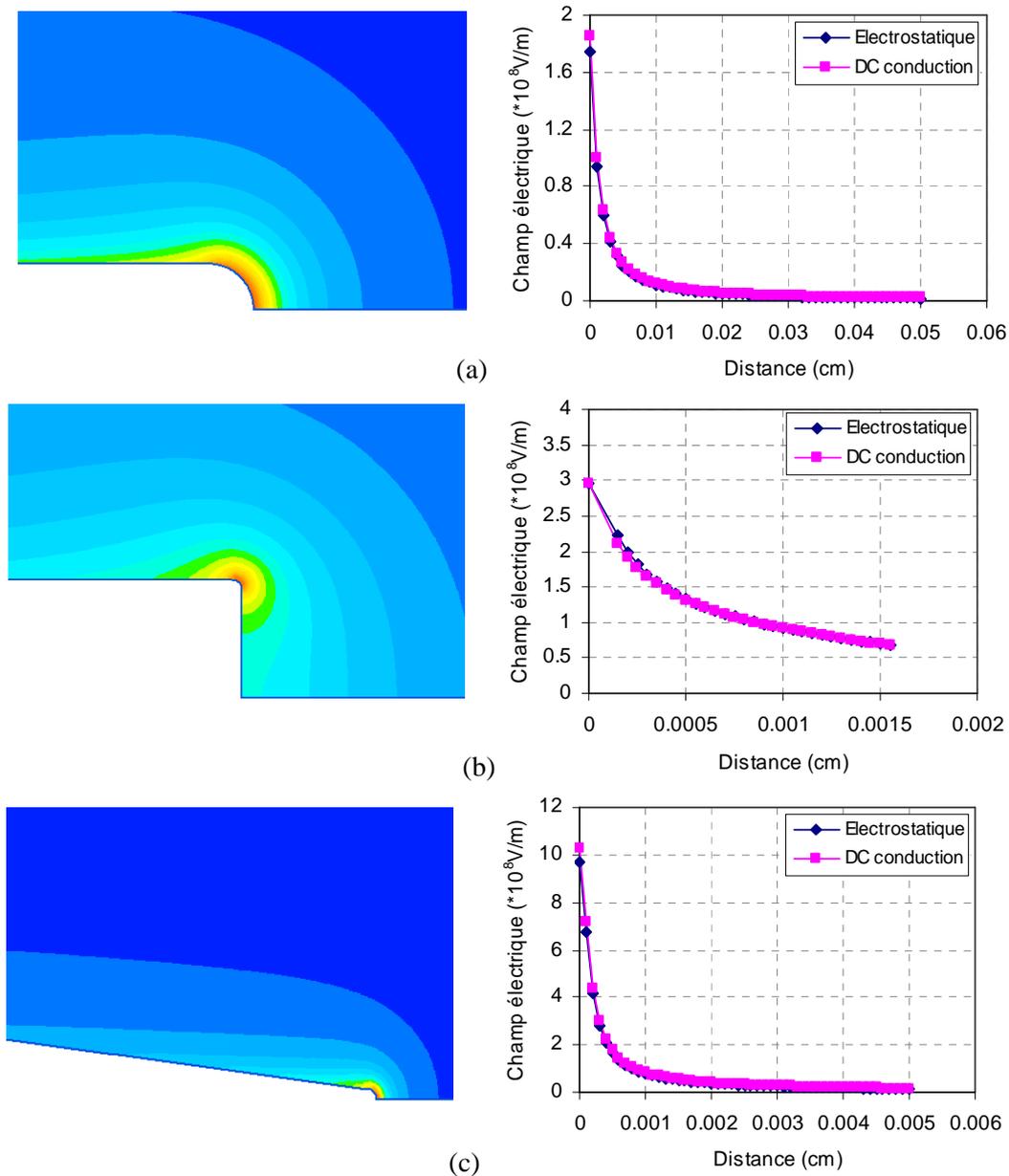


Figure 2.30 - Distribution du champ électrique au voisinage de la pointe
(a) extrémité sphérique, (b) extrémité droite, (c) pointe fine

g) Conséquences sur la génération et la propagation des streamers

La figure 2.31 montre la densité de puissance dissipée par effet Joule dans les zones de champ maximum, calculée pour les trois géométries à différentes conductivités. Le tableau 2.2 donne la densité d'énergie dissipée au bout d'un temps de 100ns (correspondant au temps de montée de la tension dans les expériences de chimie), qui permet d'estimer une élévation de température de l'eau dans la région de champ intense. Dans le cas d'une pointe fine ($r_p = 2\mu\text{m}$) une élévation de température considérable peut être atteinte, par exemple plus de 500°C avec une conductivité de $100\mu\text{S/cm}$, qui pourra conduire en un temps très court à l'apparition de germes de cavités de vapeur, susceptibles de déclencher la propagation de streamers.

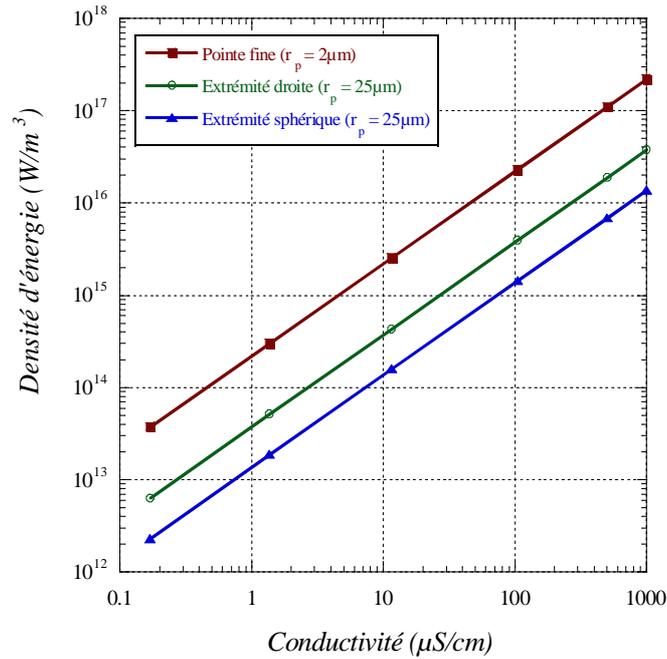


Figure 2.31 – Densité de puissance dissipée par effet Joule dans les zones de champ maximum ($U = 20 \text{ kV}$)

Le calcul simple effectué constitue certainement une approximation grossière de la puissance réellement dissipée, étant donné que:

- ✓ on suppose un comportement ohmique de l'eau jusqu'à des valeurs de champ très élevées (10MV/cm), alors que la conduction présente très probablement un caractère non-linéaire dans ces conditions (dû à des phénomènes d'injection et dissociation renforcée par le champ);
- ✓ l'effet de l'élévation de température sur la conductivité n'est pas pris en compte.

σ ($\mu\text{S/cm}$)	W (Cal/cm^3)		
	Point fine	Extrémité droite	Extrémité sphérique
0.169	0.90	0.15	0.06
1.36	7.22	1.22	0.45
11.52	61.17	10.38	3.79
104.66	555.72	94.27	34.43
503.29	2672.38	453.32	165.56
1000	5309.76	900.72	328.96

Tableau 2.2 – Quantité d'énergie dissipée au bout d'un temps de 100ns ($U = 20\text{kV}$)

Ces considérations montrent cependant que dans l'eau, contrairement aux liquides non polaires, l'hypothèse d'une génération de streamer due à l'échauffement du liquide dans la zone de champ intense ne peut pas être exclue. Dans les liquides non polaires, les courants beaucoup plus faibles qui circulent ne permettent pas de tels échauffements [DUMITRESCU L. - 2001] et d'autres mécanismes tels que l'avalanche électronique en phase liquide sont responsables de la génération [KATTAN R. - 1989]. Dans l'eau, une diminution des tensions de génération quand on augmente la conductivité a effectivement été observée avec une géométrie de pointe bien contrôlée [NIETO-SALAZAR J. - 2003].

Si une cavité isolante est générée, le champ à l'intérieur de celle-ci sera considérable, étant donné la permittivité élevée de l'eau (80). Par exemple, si une cavité est générée dans les conditions ci-dessus (pointe de $2\mu\text{m}$, champ dans l'eau de 10MV/cm), le champ à l'intérieur serait théoriquement de $80 \times 10\text{MV/cm} = 8 \times 10^{10}\text{V/m}$, valeur à laquelle le gaz serait ionisé par le seul effet du champ. Toujours en raison de la permittivité élevée, la pression électrostatique $\epsilon E^2/2$ s'exerçant sur une bulle ionisée (conductrice) est également considérable. Par exemple une bulle conductrice de diamètre $2\mu\text{m}$ à l'extrémité de la pointe subirait une pression de $4 \times 10^8\text{Pa}$ (soit 4kbar) qui devrait conduire à des effets mécaniques marqués (expansion, génération d'ondes de choc, ...).

Ces ordres de grandeur montrent que les propriétés de l'eau sont très favorables à la génération et à la propagation de streamers. Effectivement, en comparaison de liquides isolants non-polaires, les tensions de génération sont nettement plus basses, et la propagation beaucoup plus facile dans l'eau. A titre d'exemple, des streamers rapides (30km/s) pour une distance de 30mm sont observés dans nos expériences à environ 30kV , alors qu'une tension supérieure à 200kV est nécessaire dans les mêmes conditions pour générer des phénomènes comparables dans l'huile minérale de transformateur [MASSALA G. - 1998].

2.5. CONSEQUENCES POUR LES MESURES CHIMIQUES

Les mesures chimiques réalisées pour étudier l'efficacité des streamers pour dégrader diverses molécules organiques ont été réalisées avec un générateur d'impulsions hautes tensions répétitives décrites dans le chapitre 3, différent de celui utilisé dans ce chapitre. Les principales différences sont des temps de montée et descente plus longs, et surtout la présence d'une résistance en série avec la cellule d'essai, entre le générateur haute tension et la cellule. Cette résistance est indispensable pour limiter le courant en cas de claquage, et protéger le générateur d'impulsions basé sur un commutateur à semiconducteurs MOS, nettement plus « fragile » que celui utilisé ici. Cette résistance en série (de 90 à 700Ω suivant les cas) induit une chute de la tension appliquée sur la cellule lorsque les courants de streamer sont élevés, ce qui se produit lorsque la conductivité est forte. La figure 2.32 illustre cet effet dans quatre cas typiques.

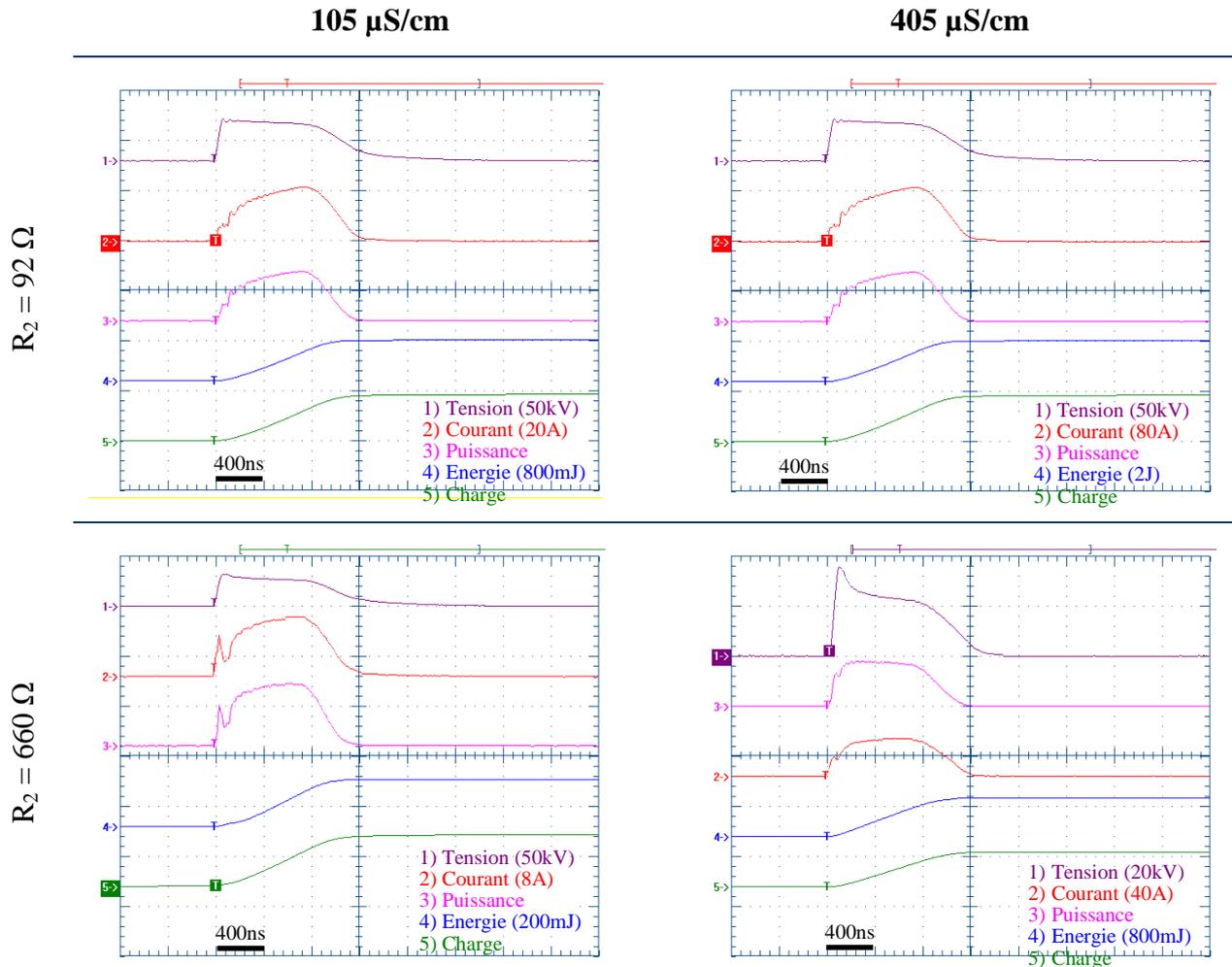


Figure 2.32 – Exemples typiques d’enregistrements réalisés avec le dispositif d’étude de l’effet chimique des streamers

Les courants de streamers, mesurés pour des conductivités supérieures à $100\mu\text{S/cm}$ dans toutes les expériences de chimie, présentent une forme de « bosse » sans aucune impulsion rapide, conformément aux mesures réalisées précédemment (figure 2.7). Avec une conductivité initiale de $100\mu\text{S/cm}$ qui sera utilisée pour les mesures chimiques et une résistance série de 92Ω , la chute de tension pendant l’impulsion reste modérée (figure 2.32). Elle est plus importante avec une résistance de 660Ω . Lors des expériences de chimie de longue durée, nous verrons que la conductivité du liquide augmente au cours du temps. Avec une conductivité de $405\mu\text{S/cm}$, qui sera souvent atteinte et dépassée en cours d’expérience, les courants sont plus élevés (jusqu’à environ 80A). La figure 2.32 montre qu’une chute de tension appliquée importante se produit pendant l’impulsion, d’une part à cause de la chute de tension dans la résistance, et d’autre part à cause de la décharge du condensateur du générateur.

Dans ces conditions, l’énergie totale fournie ne peut être obtenue que par calcul, en intégrant la puissance instantanée $U \cdot I$ pendant l’impulsion (voir figure 2.32). De même la

charge est obtenue en intégrant numériquement le courant. Cette méthode présente l'avantage de tenir compte des variations de conductivité en cours d'expérience, qui modifient la forme de la tension appliquée. Elle est nettement préférable à la méthode généralement utilisée dans les études antérieures, réalisées avec un système d'éclateur tournant qui conduit à la décharge totale de la capacité du générateur, et en considérant que toute l'énergie du condensateur est utilisée pour la dégradation des polluants.

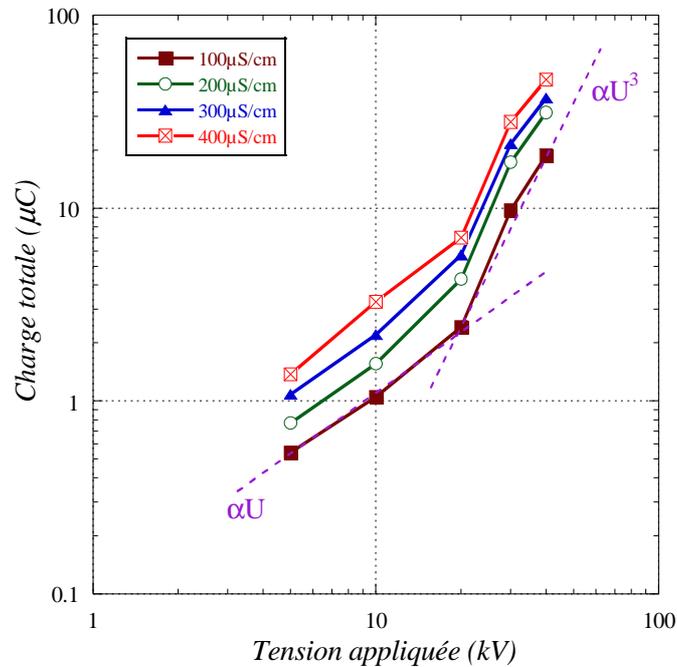


Figure 2.33 – Mesures de charge totale (mesurée en fin d'impulsion) réalisées sur le dispositif de mesures chimiques, avec une résistance série de 92Ω

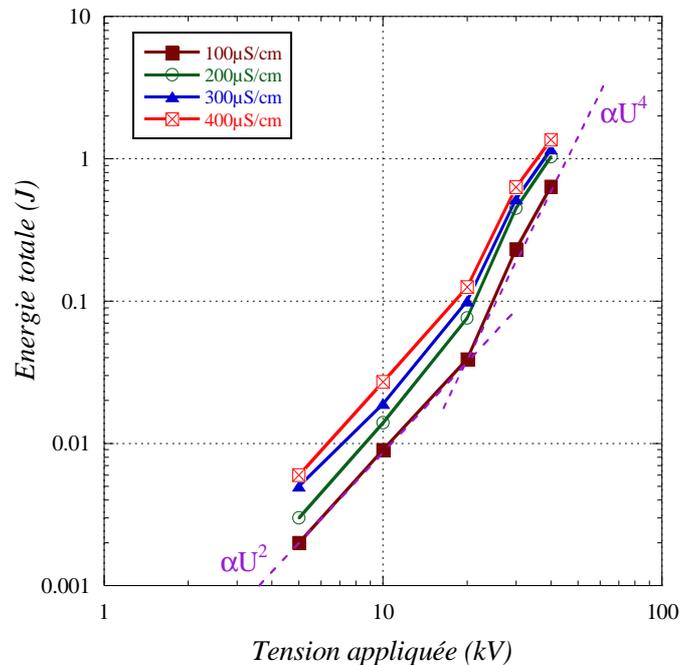


Figure 2.34 – Energie totale calculée par intégration de la puissance instantanée sur le dispositif de mesures chimiques, avec une résistance série de 92Ω

La figure 2.33 montre les mesures de charge totale réalisées dans le cas d'une résistance série de 92Ω , en fonction de la conductivité du liquide. Dans ces figures, la valeur de tension reportée correspond à la *valeur maximum* de la tension mesurée sur la cellule, c'est-à-dire au début de l'impulsion (voir figure 2.32). Les mêmes résultats obtenus avec une résistance série de 660Ω sont montrés sur les figures 2.35 et 2.36.

Les courbes de charge totale présentent la même allure que celle de la figure 2.12, avec deux pentes : à basse tension sans streamer, la charge totale due uniquement à la conduction est proportionnelle à la tension et à la conductivité, et à plus haute tension quand des streamers apparaissent, elle augmente plus rapidement (sensiblement en U^3). En raison de la présence de la résistance, les valeurs de charge et d'énergie à haute tension sont inférieures à celles mesurées précédemment, en particulier pour les plus fortes valeurs de résistance et à conductivité élevée.

Pratiquement toutes les mesures chimiques seront réalisées avec une conductivité initiale de $100\mu\text{S/cm}$ (ajustée par l'addition du sel NaCl), et cette conductivité augmentera généralement fortement pendant les expériences. Dans ces conditions, la figure 2.20 montre que l'énergie estimée pour le développement du streamer devient supérieure aux pertes par effet Joule de la cellule uniquement à tension élevée ($> 20\text{kV}$). Dans le but d'optimiser le rendement du procédé, les mesures chimiques seront donc réalisées avec la tension la plus élevée possible. Notre dispositif permettant d'éviter le claquage avec une durée d'impulsion inférieure au temps de propagation, la plupart des expériences seront réalisées à la tension maximum disponible, soit 40kV . Logiquement, les mesures réalisées en diminuant la tension jusqu'à 20kV (tension de seuil d'apparition des streamers) montreront que le rendement du procédé diminue.

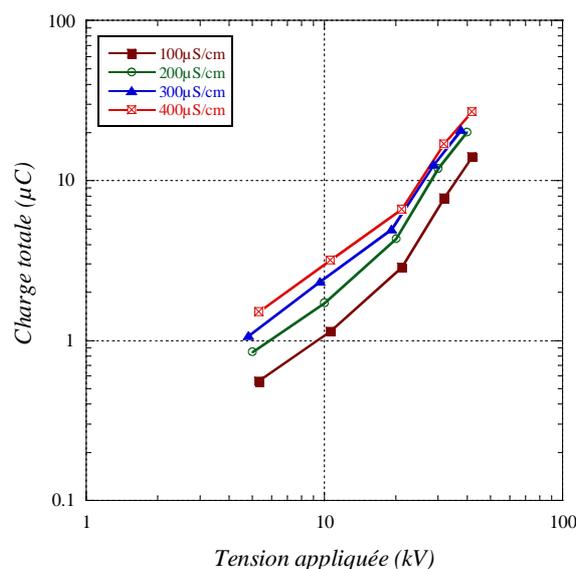


Figure 2.35 – Mesures de charge totale (mesurée en fin d'impulsion) réalisées sur le dispositif de mesures chimiques, avec une résistance série de 660Ω

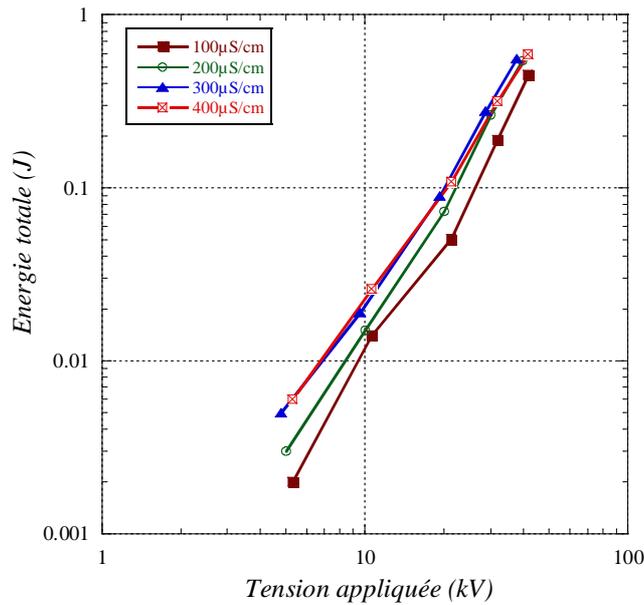


Figure 2.36 – Energie totale calculée par intégration de la puissance instantanée sur le dispositif de mesures chimiques, avec une résistance série de 660Ω

Les mesures réalisées ici permettent donc de mieux comprendre et d'optimiser les conditions d'expérience dans le but d'obtenir le meilleur rendement énergétique. Etant donné que la plupart des essais seront réalisés sous tension élevée, la figure 2.20 montre que dans ces conditions, l'énergie estimée consacrée au développement des streamers devient largement supérieure à celles correspondant à la charge de la cellule et à la conduction dans cette cellule. Dans ces conditions, ces énergies seront donc négligées, et la valeur d'énergie utilisée pour déterminer le rendement énergétique du procédé chimique sera simplement l'énergie totale obtenue par intégration de la puissance instantanée.

2.6. CONCLUSIONS

La caractérisation électrique des streamers dans l'eau a été effectuée, en fonction de la tension et de la conductivité du liquide. Dans le but d'étudier l'efficacité énergétique du procédé de destruction de molécules organiques par des streamers dans l'eau, il est nécessaire de connaître la quantité d'énergie réellement dissipée dans les streamers, et pouvant donc participer à la production d'espèces oxydantes. Cependant, cette étude a montré qu'il n'est pas possible de connaître précisément cette énergie à partir des seules mesures électriques. Pendant la propagation d'un streamer, un champ élevé existe dans l'eau, autour des électrodes, et également autour du streamer qui se propage. Ceci entraîne le passage d'un courant de conduction, et donc de pertes d'énergie par effet Joule qui restent très difficile à évaluer. Avec des hypothèses simplifiées, on peut estimer que l'énergie dépensée à haute tension pour propager un streamer devient largement supérieure aux pertes par effet joule qui existeraient dans la cellule en l'absence de streamer.

Pour déterminer l'efficacité énergétique du procédé pour détruire des molécules organiques, nous n'avons donc pas d'autre choix que de considérer toute l'énergie électrique mise en jeu pendant l'expérience, dont la répartition réelle reste largement indéterminée. Le rendement obtenu restera donc difficile à interpréter physiquement. Par contre, il représentera correctement l'efficacité « pratique » du procédé, étant donné qu'il n'est pas possible de générer des streamers sans générer des pertes d'énergie par effet Joule. Cette étude donne également des indications pour optimiser les conditions d'essai (tension élevée, rendue possible par une durée d'impulsion courte pour éviter le claquage).

Cette étude a permis de mettre en évidence quelques faits nouveaux intéressants concernant les phénomènes mis en jeu pendant la propagation des streamers. La variation de la conductivité sur une large gamme permet de mettre en évidence l'influence de la conduction du liquide sur le courant de streamer. Suivant le temps de relaxation des charges dans l'eau comparé à la durée de vie du streamer, il est possible de passer d'une situation dans laquelle le streamer se propage dans un milieu isolant (résistivité élevée, influence négligeable sur le streamer) à une situation dans laquelle le streamer se propage dans un milieu conducteur (résistivité faible, forte influence sur le streamer). Jusqu'à présent, cette situation n'avait pas été rencontrée pour les streamers dans les liquides, étudiés dans des liquides isolants avec un temps de relaxation beaucoup plus long que la durée typique du streamer. A conductivité élevée, le courant transitoire du streamer devient proportionnel à la conductivité, l'énergie dissipée dans le streamer augmente fortement (augmentation du volume de gaz créé, de l'intensité des ondes de choc, de la quantité de lumière émise), le caractère discontinu du courant transitoire et de l'émission de lumière (généralement constitués d'impulsions à faible conductivité) disparaît, la « décharge inverse » à la coupure de la tension (due aux charges d'espace injectées dans le streamer) disparaît. En revanche, la vitesse de propagation reste remarquablement constante.

La simulation du courant de conduction et le calcul de champ, réalisée avec l'hypothèse simple d'une conduction ohmique, permet de mettre en évidence que le seul mécanisme de conduction dans une région de champ très élevée permet de chauffer fortement le liquide en un temps très court, et peut participer au mécanisme de génération de streamer. De même la permittivité élevée de l'eau conduit à une amplification très forte du champ dans les cavités, susceptible de provoquer directement leur ionisation, et à l'existence d'une pression électrostatique très élevée (plusieurs kbar) s'exerçant sur ces cavités. L'étude approfondie de ces effets sur les mécanismes de streamer dans l'eau n'était pas l'objectif principal de cette thèse, elle reste à faire.

CHAPITRE 3: TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES POLLUANTS

Pour étudier l'efficacité des trois méthodes sélectionnées (« streamer » dans l'eau, arc transitoire dans l'eau, décharge couronne pulsée au dessus de la surface de l'eau) nous avons choisi de suivre la dégradation de 3 polluants organiques typiques en fonction du type de décharge. Tout d'abord, le 4-chlorophenol (4-CP) qui est facilement oxydable par tous les procédés (ozonation, UV, ...). Puis le 4-nitrophenol (4-NP) un composé facilement oxydable mais résistant à la dégradation par les photons UV. Enfin, l'acide succinique (AS) qui est un composé oxydable par les radicaux hydroxyles mais réfractaire à l'oxydation par les procédés classiques comme l'ozonation ou la photolyse UV.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques mises au point et utilisées pour générer ces trois types de décharges, effectuer des mesures électriques (de courant, charge, énergie dissipée), et mesurer les effets chimiques produits.

3.1. DISPOSITIFS DE TRAITEMENT PAR DECHARGE

3.1.1. GENERATION D'IMPULSIONS HAUTE TENSION ET MESURES ELECTRIQUES

L'étude de la dégradation des polluants dans l'eau a été faite en utilisant divers dispositifs, basés sur le même schéma de principe que celui présenté sur la figure 2.1 pour les streamers dans l'eau. Un générateur d'impulsions haute tension de puissance répétitives, constitué d'une source haute tension continue, d'une capacité de stockage C, d'un interrupteur

rapide haute tension à semiconducteur, et d'une résistance de protection R_2 , est reliée à la cellule d'essai contenant le système d'électrodes. Dans le cas des « streamers » dans l'eau (figure 3.1), celles-ci sont constituées d'un fil de tungstène (200 μ m de diamètre) connecté à la haute tension, dont la partie active est immergée dans l'eau à purifier sur une longueur de 4mm. Un plan en acier inoxydable de 50mm de diamètre, placé à 40mm de la pointe, est relié à la masse. Pour les décharges de type streamer et arc, le fil de tungstène s'érode durant l'expérience, ce qui nécessite d'ajuster sa longueur périodiquement (toutes les vingt minutes environ) afin de maintenir la longueur immergée de 4mm.

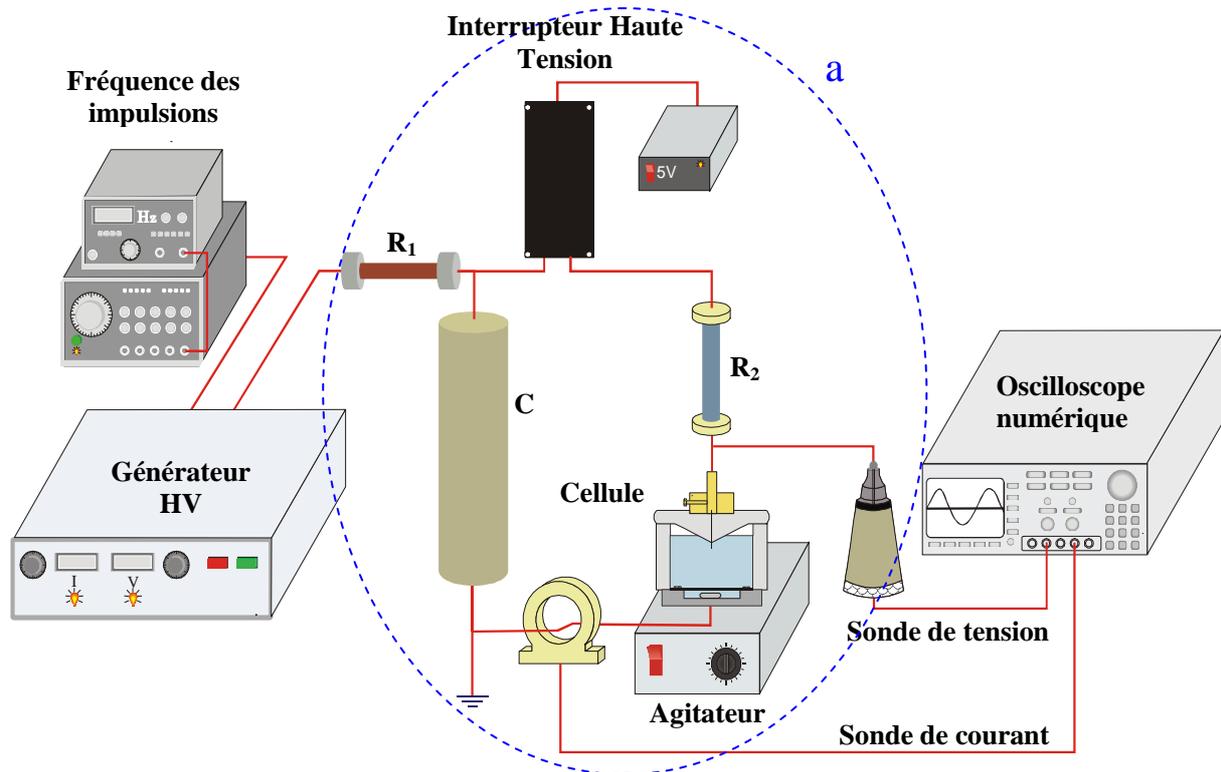


Figure 3.1 – Schéma du dispositif expérimental pour générer des « streamers » dans l'eau

a) Générateurs d'impulsions haute tension répétitives

La mise au point de ces générateurs réalisés au laboratoire a constitué la partie la plus délicate du dispositif. En effet, ceux-ci doivent pouvoir fournir des impulsions de puissance (jusqu'à 40kV, 200A), rapides (typiquement 1 μ s), répétitives (jusqu'à 1kHz), tout en présentant une bonne robustesse, en particulier vis-à-vis du claquage qui conduit à mettre le générateur en court-circuit. L'originalité de nos générateurs a été d'utiliser des modules de commutation haute tension rapides à semi-conducteurs aujourd'hui disponibles sur le marché, qui présentent d'excellentes performances, mais également le handicap de pouvoir être détruits rapidement de manière irréversible si les caractéristiques maximum de tension ou courant sont dépassées.

Rappelons que la plupart des expériences publiées ont utilisé un système à éclateur tournant pour produire l'impulsion de tension avec un schéma comparable à la figure 3.1. Ce système conduit à décharger entièrement la capacité C jusqu'à ce que le courant tombe à zéro, et ainsi toute l'énergie $CU^2/2$ stockée dans la capacité C est transférée dans le liquide. Dans le cas des streamers dans l'eau, comme nous l'avons analysé dans le chapitre 2, cette énergie est en partie utilisée pour développer le streamer pendant un premier temps court (environ 1 μ s), et une autre partie est perdue par effet Joule durant toute l'impulsion de tension, en raison de la forme de l'impulsion (front de montée raide et décroissance exponentielle), qui dépend fortement de la conductivité de l'eau.

Afin :

- ✓ de mieux contrôler la forme de l'impulsion de tension ;
- ✓ d'obtenir une forme indépendante de la conductivité de l'eau ;
- ✓ d'optimiser l'utilisation de l'énergie électrique (en rendant maximum l'énergie dissipée dans la décharge, et minimum celle perdue par effet Joule);

il faut pouvoir générer une impulsion de durée réglable avec un front de montée et de descente rapides et similaires. Nous avons alors remplacé l'interrupteur à éclateur par un interrupteur haute tension à semiconducteurs de type MOS (BehlkeTM HTS 600-10) ou de type Thysistor (BehlkeTM HTS 640-100), selon les types de décharge.

En cas de décharge de type « streamer » et couronne pulsée dans l'air, nous avons utilisé le MOS qui offre la possibilité de fonctionner jusqu'à U_{\max} de 60kV et I_{\max} de 100A. Contrairement à l'éclateur, le MOS permet **d'ouvrir** l'interrupteur avant que la capacité C soit complètement déchargée, ce qui permet de régler la durée de l'impulsion de tension en fonction des expériences à effectuer. Dans nos essais avec des décharges de type streamer, la durée de l'impulsion de tension est fixée à 0.8 μ s afin d'éviter tout claquage. En effet, la vitesse de propagation du streamer étant de 30km/s, valeur indépendante de la tension appliquée, le claquage ne peut intervenir que si le streamer atteint le plan, ce qui nécessite une durée d'impulsion supérieure à 1.2 μ s pour une distance de 40mm. L'absence de claquage étant garantie par la forme de l'impulsion de tension, il a été possible de réaliser des expériences à des tensions beaucoup plus élevées que celles permises par un système conventionnel à éclateur.

L'arc électrique dans l'eau a été généré avec une impulsion plus longue en utilisant un système à thyristor, plus robuste que le MOS, qui présente la capacité de travailler sous une tension élevée (jusqu'à 64kV) avec un courant maximum autorisé jusqu'à 1000A. Cet interrupteur fonctionne fondamentalement comme un éclateur : il reste fermé jusqu'au moment où la capacité est entièrement déchargée.

Dans les deux cas, Transistor MOS ou Thyristor, une résistance de valeur variable (de 50Ω à 600Ω) est placée en série avec l'interrupteur afin de limiter le courant de court-circuit du générateur et protéger le commutateur à semi-conducteurs.

A l'aide d'un oscilloscope numérique rapide, nous pouvons mesurer les paramètres électriques importants : tension en utilisant une sonde haute tension Tektronix (bande passante 70MHz) et courant à l'aide d'un transformateur de courant Stangenes (bande passante 20MHz). A partir de ces enregistrements, l'oscilloscope numérique permet de calculer pour une impulsion la charge électrique (intégration du courant), la puissance instantanée dissipée (produit $U \times I$), l'énergie électrique dissipée (intégration de la puissance).

b) Dispositifs annexes

Un conductimètre de type Tacussel - CD830 et un pH-mètre de type Riccolo – HI1280 permettent de suivre les variations de la conductivité et du pH en fonction du temps de traitement. Le pH-mètre est systématiquement calibré à l'aide de solutions étalons à pH=4 et pH=7. La température du liquide est également mesurée en fonction du temps de traitement. L'homogénéité de la solution en cours de traitement est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Dans le cas de la décharge streamer, un système de refroidissement est également utilisé afin de maintenir sensiblement constante la température du liquide (environ 20°C). Ce système consiste en une double paroi où de l'eau à environ 15°C circule avec un débit de 120l/heure, débit imposé par un débitmètre de type Emerson Brooks – 4550. Pour les autres types de décharges (arc et couronne), aucun refroidissement n'est nécessaire pour maintenir constante la température de la solution à environ 20°C .

c) Cellules d'essais

La figure 3.2 présente les 3 modèles de cellule utilisés dont le volume de liquide et la distance entre les deux électrodes sont respectivement de 150ml et 40mm pour la décharge streamer, 200ml et 26mm pour l'arc et, enfin 100ml et 10mm pour la décharge couronne pulsée. Le corps de la cellule pour les streamers est en téflon, celui pour l'arc en PVC et en Polycarbonate pour la décharge couronne. Le plan est connecté à la masse et les impulsions positives sont appliquées sur les pointes.

Pour les essais en décharge couronne, la pointe unique est remplacée par un ensemble de 41 pointes en tungstène de longueur 10mm fixées sur une plaque de 50mm de diamètre. La distance entre l'extrémité des pointes et la surface du liquide est fixée à 10mm. Ainsi les décharges sont produites dans l'air humide à la pression atmosphérique et non dans le liquide.

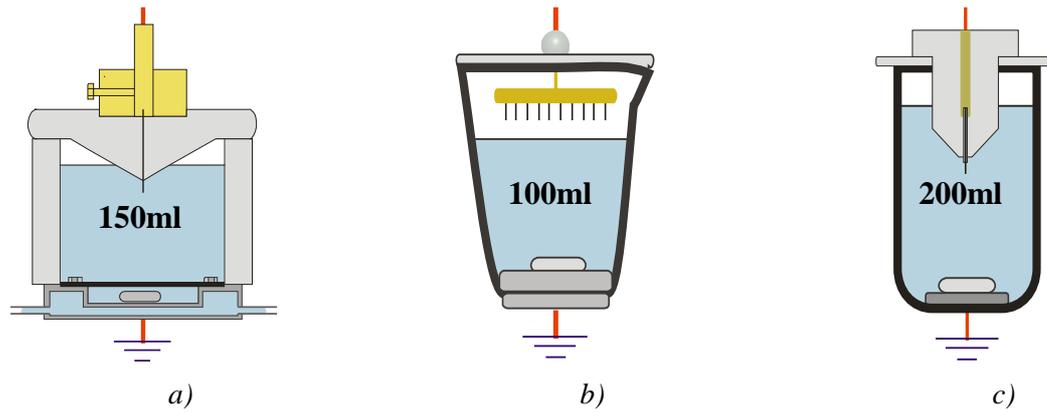


Figure 3.2 – Forme des cellules d'essais :
 a) pour le streamer dans l'eau ; b) pour la couronne pulsée dans l'air; c) pour l'arc dans l'eau

Pour des raisons évidentes de sécurité, toute la partie haute tension du dispositif (partie a de la figure 3.1) est enfermée dans une cage de faraday. Cette cage permet de protéger les personnels et le matériel mais également de minimiser les perturbations électromagnétiques dans l'environnement lors des mesures électriques. On peut surveiller l'apparition des décharges à travers une fenêtre située sur la porte de la cage.

3.1.2. ENREGISTREMENTS TYPIQUES, MESURES ELECTRIQUES

La figure 3.3 montre des mesures typiques de courant et tension, obtenues pour la décharge streamer dans l'eau, pour l'arc dans l'eau et pour la décharge couronne dans l'air humide. Le tracé 1 correspond à la tension réelle appliquée sur la pointe, le tracé 2 au courant mesuré avec le transformateur de courant, le tracé 3 à la puissance dissipée instantanément (calculée par $P = U \times I$), et le tracé 4 est l'énergie W_{imp} déduite de l'intégration de la puissance P .

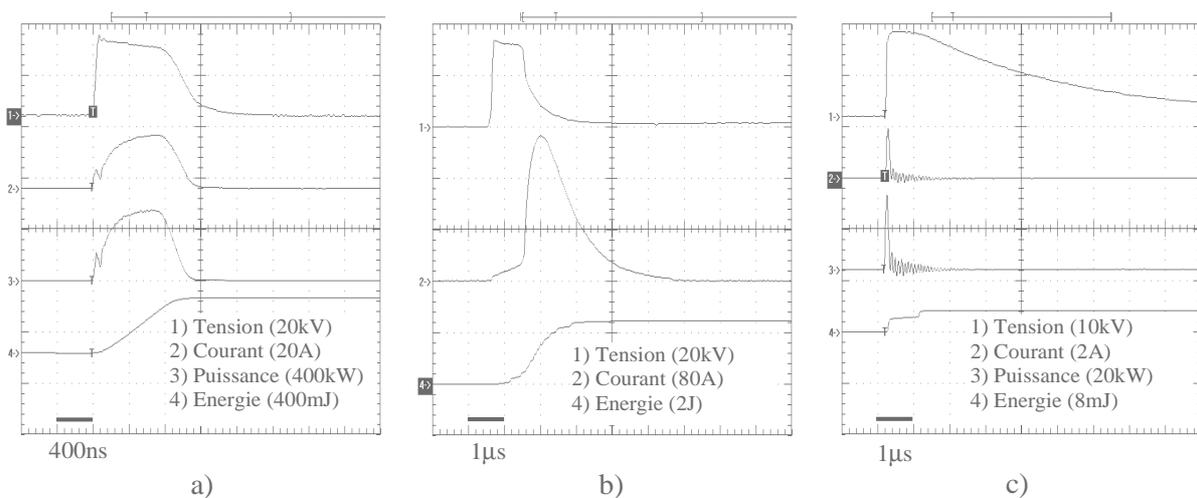


Figure 3.3 – Mesures électriques typiques obtenues pour le streamer (a), l'arc (b) et, la décharge couronne (c)

Sur la figure 3.3a, pour une tension appliquée $U_{app} \geq 30kV$, le streamer apparaît pendant le front de montée de la tension et un courant d'environ 20A en forme de « bosse » est enregistré pendant la propagation du streamer dans le liquide. Le courant croît rapidement quand la tension ou la conductivité sont augmentés. Lorsque la durée de l'impulsion de tension est limitée à $0.8\mu s$, le dispositif permet d'appliquer une tension maximale de 40kV sans aucun claquage, à la fréquence de 50Hz (en comparaison, pour une durée d'impulsion de $30\mu s$, des claquages sont enregistrés à partir de 25 kV). L'énergie par impulsion W_{imp} est alors d'environ 0.5J. Comme nous le verrons plus loin, pour une conductivité fixée W_{imp} augmente très rapidement avec la tension (proportionnelle à U_{app}^4).

Le claquage (= arc électrique transitoire) est déclenché en diminuant la distance entre les deux électrodes et en augmentant la durée de l'impulsion de tension pour que le streamer se propage jusqu'au plan. Pour $U_{app} = 35kV$, un streamer est généré pendant la montée de la tension, se propage et atteint l'électrode opposée (le plan) à $t = 0.9\mu s$ où le claquage se produit (figure 3.3b). Durant la propagation du streamer, un courant de 20A est enregistré. Quand le claquage se produit, le courant augmente très rapidement jusqu'à atteindre 220A lorsque la tension appliquée sur la cellule tombe quasiment à zéro. Une résistance de 47Ω est placée en série afin de limiter le courant maximum à une valeur compatible avec le commutateur à semiconducteur utilisé. L'énergie déposée par impulsion est d'environ 2J. En raison de la forte énergie dissipée lors du claquage, la fréquence de répétition des décharges est limitée à 2Hz. A cette fréquence, aucune augmentation sensible de la température du liquide à traiter ne se produit.

La figure 3.3c présente les mesures pour la décharge de type couronne pulsée dans l'air humide au dessus de la surface de l'eau. Pour éviter la décharge entre les pointes et la paroi de la cellule, la tension appliquée est limitée à 16kV. Pour assurer une forme d'impulsion correcte, on ajoute une résistance de $100k\Omega$ en parallèle avec la cellule d'essai pour remettre la tension à zéro après chaque impulsion de tension. Pour ce type de décharge, les mesures sont très stables et reproductibles: un faible courant de 2A est enregistré et l'énergie par impulsion est d'environ 0.003J. Cette énergie correspond à celle effectivement dissipée pendant la décharge. Elle est obtenue après soustraction de l'énergie correspondant à la charge de la capacité de la cellule. En raison de la faible énergie par impulsion, on a utilisé une fréquence de décharges de 500Hz afin de limiter les durées de traitement à une valeur raisonnable.

Sachant que W_{imp} est l'énergie électrique fournie par impulsion calculée avec l'oscilloscope, nous définirons plus loin une autre énergie appelée $W_{accumulée}$ qui correspond à l'énergie en Joule nécessaire pour dégrader une mole de polluant (unité en J/mol de polluant).

Toutes les expériences ont été faites à partir d'eau dé-ionisée ($0.5\mu\text{S}/\text{cm}$) avec un pH d'environ 6.5 à la température ambiante. La conductivité initiale a été fixée à $100\mu\text{S}/\text{cm}$ par addition du sel NaCl ou Na_2SO_4 . Toutes les concentrations sont exprimées en mol/litre, et notées M.

3.2. METHODES ANALYTIQUES

3.2.1. DOSAGE PAR HPLC

La méthode HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) est une méthode séparative d'analyse chimique qui permet de séparer les constituants d'un mélange même très complexe, à l'aide d'un solvant appelé phase mobile qui parcourt un tube appelé colonne ou phase stationnaire.

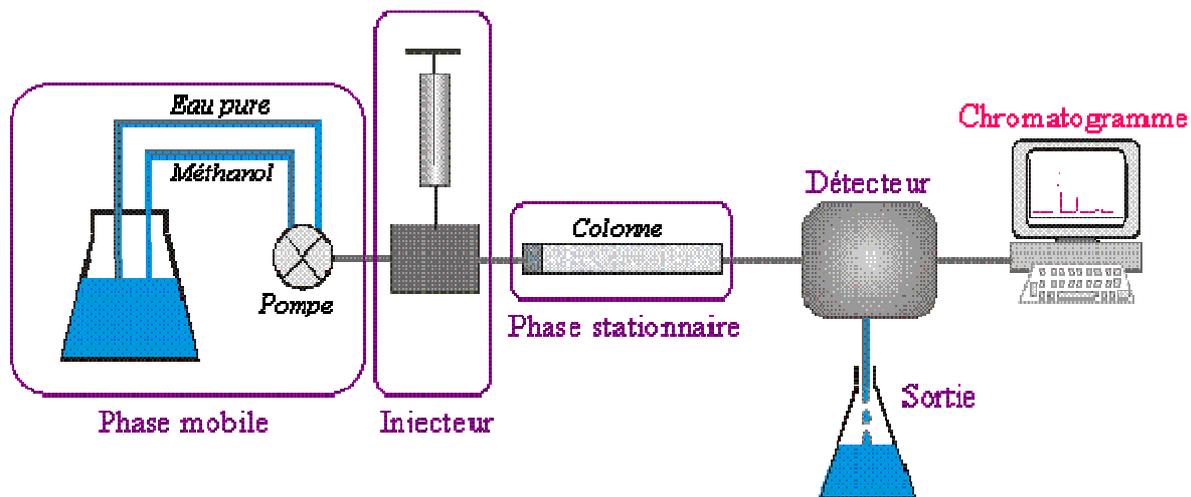


Figure 3.4 – Principe de fonctionnement de l'HPLC

A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté dans la boucle d'injection au moyen d'une seringue et il est ensuite entraîné dans la colonne, contenant la phase fixe, par la phase mobile. Selon la polarité des constituants (appelés généralement solutés) dans le composé à analyser, les constituants sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. Par exemple dans le cas de la colonne apolaire, les constituants de type apolaire sont retenus plus longtemps dans la colonne que les constituants polaires ce qui entraîne une séparation des différents constituants en sortie de colonne. C'est pour cette raison que, en fonction du temps et pour un système de détection donné (absorption UV-visible, conductimètre, etc.), on observera des pics élués successifs correspondants aux différents constituants séparés (figure 3.5).

La sélectivité et le temps de séparation dépendent avant tout de la nature de la phase mobile et de son débit. Le choix d'une phase mobile joue donc un rôle important pour un fonctionnement efficace du système. Ce choix dépend d'abord de contraintes pratiques (compatibilité avec le système de détection ; miscibilité des solvants et solubilité des solutés ; faible viscosité), puis de sa force éluante qui traduit la capacité d'un solvant à éluier un soluté injecté dans la colonne. En tenant compte de ces contraintes pratiques, les solvants les plus couramment utilisés sont l'hexane ou l'isooctane comme solvant non polaire, le dichlorométhane ou le dichloroéthane ou l'éther isopropylique comme solvant de polarité moyenne, l'acétonitrile ou le méthanol comme solvant polaire [R.ROSSET - 1995]. Cependant il est très rare qu'un solvant unique soit suffisamment performant on utilise le plus souvent des mélanges de solvants.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne, couplé à un enregistreur, permet d'obtenir un tracé de pics élués successifs appelé chromatogramme. Dans des conditions données (phase fixe, solvant, débit, ...) le « temps de rétention » (temps au bout duquel un pic est détecté après l'injection de la solution) caractérise qualitativement une substance. La surface du pic est proportionnelle à la concentration du composé dans la solution initiale mais la détermination quantitative de cette concentration nécessite un étalonnage préalable.

L'analyse des solutions contenant les polluants 4-CP et 4-NP est effectuée à l'aide d'une colonne apolaire de type Kromasil C₁₈ (250mm x 4.6mm; 5µm), et en utilisant une phase mobile (débit 0.8ml/mn) constituée d'un mélange 60% méthanol/ 40% eau avec 0.3% d'acide acétique. On ajoute une petite quantité d'acide acétique dans le mélange de solvant afin d'empêcher l'ionisation des solutés acides étudiés. Sachant que les pK_a du 4-CP et 4-NP sont de 9.18 et 7.16 respectivement [HOANG L.V. - 2009], la présence d'acide acétique conduit à la diminution du pH de la solution et donc empêche leur ionisation qui entraînerait des temps de rétention très longs et donc un dysfonctionnement du système (par accumulation dans la colonne apolaire). Cependant cette très faible quantité d'acide doit être contrôlée étroitement pour assurer la reproductibilité des séparations. La pression appliquée sur la colonne varie de 2500 à 3000psi. Le volume de solution injecté est de 25µl. Nous avons utilisé un détecteur UV-visible qui est le détecteur le plus couramment employé en raison de sa facilité d'emploi et de sa grande sensibilité pour détecter un grand nombre de molécules organiques. Chaque chromatogramme est obtenu à une longueur d'onde fixée soit 270nm pour détecter le 4-CP et ses produits de décomposition et 350nm pour le 4-NP et ses produits de décomposition.

La chromatographie de l'AS (acide succinique) a été réalisée à Poitiers sur une colonne de type Supelcogel C_{610H} (300mm x 7,8mm) avec une phase mobile composée d'eau acidifiée par H₃PO₄.

La figure 3.5 présente quelques chromatogrammes typiques d'un échantillon contenant du 4-chlorophénol, avec une teneur initiale de $100\mu\text{M}$, en fonction du temps de traitement par décharges de type streamer. Le temps de rétention du 4-CP est d'environ 12.5mn. La surface du pic correspondant au 4-CP (dont la surface est proportionnelle à sa concentration) diminue en fonction du temps de traitement et donc de l'énergie déposée par les décharges jusqu'à devenir non détectable.

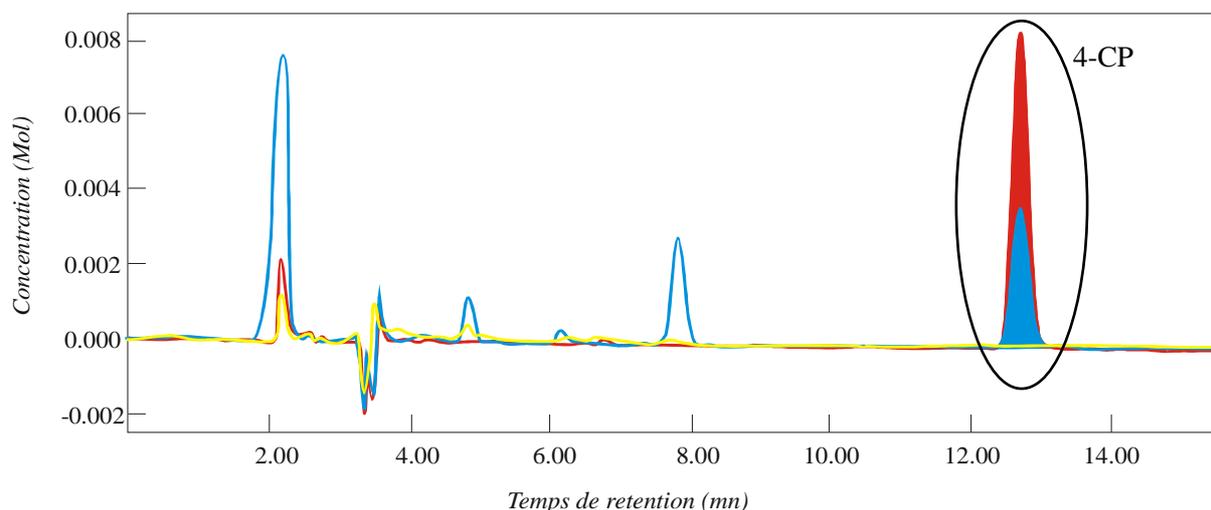


Figure 3.5 – Chromatogrammes du 4-CP après différents temps de traitement. Solution initiale : $100\mu\text{M}$ 4-CP + $500\mu\text{M}$ FeCl_2 . En rouge : solution initiale ; en bleu : après 5mn de décharges streamer ; en jaune : après 20mn de traitement (le 4-CP est entièrement dégradé)

La méthode HPLC permet donc de suivre, en fonction du temps de traitement, la dégradation du composé initial (4-CP, 4-NP et AS) mais également l'apparition des sous-produits (ceux évidemment détectables par le procédé HPLC utilisé) formés au cours des différents types de traitements. Les produits de dégradation n'ont été identifiés que par leur temps de rétention. Comme la concentration d'un composé donné dépend de l'aire A_i du pic i correspondant au soluté i , nous avons déterminé, pour chaque composé étudié, la courbe d'étalonnage qui relie sa concentration à l'aire du pic correspondant.

3.2.2. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT)

La mesure du carbone organique total (COT) permet de suivre la transformation du carbone organique (i.e. contenu dans des molécules organiques) en carbone minéral (la dégradation complète du polluant conduisant à la formation de CO_2) au cours d'un traitement donné. Dans le domaine de l'analyse des eaux usées, le COT est un paramètre important qui est utilisé pour surveiller la qualité d'une eau, autrement dit son degré de pollution. Il représente le critère de pollution organique dont la valeur indique la teneur en composés organiques plus ou moins dangereux présents dans l'eau. Cependant, cette valeur ne donne aucune indication sur la nature des composés organiques.

Pour nos essais, l'analyse du COT a été effectuée par Hoang à Poitiers au moyen d'un analyseur de carbone de type Shimadzu TOC 5000-A. Le résultat (C_{org}) est donné en mg de carbone organique par litre d'échantillon, la gamme de mesure est limitée au domaine 0.15-20mgC/litre.

3.2.3. DOSGAGE DE H_2O_2 ET O_3 PAR DES METHODES COLORIMETRIQUES

La détermination des concentrations en produits stables comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou l'ozone O_3 formés par les décharges électriques dans l'eau ou dans l'air humide est indispensable pour évaluer l'efficacité des traitements par ces méthodes. En effet, ces composés sont des oxydants puissants qui sont utilisés dans le cadre du traitement des eaux usées. Leurs concentrations, en fonction du temps et du type de décharge, ont été mesurées à l'aide de méthodes colorimétriques.

a) Analyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Le principe de la méthode est d'utiliser les propriétés chimiques du thiocyanate ferrique. Dans une solution acide, le fer ferreux est oxydé par le peroxyde d'hydrogène pour former du fer ferrique. Ce produit va réagir avec le thiocyanate d'ammonium afin de former du thiocyanate ferrique dont la concentration, et donc sa couleur rouge orangé, est en proportion directe avec la concentration du peroxyde d'hydrogène. Les résultats sont exprimés en ppm (mg/L) de H_2O_2 . Notons que la présence d'ozone ou d'ions ferriques conduit à une concentration de H_2O_2 plus élevée que sa concentration réelle. Dans nos essais, la teneur en ozone dans l'eau traitée étant toujours inférieure à 1ppm, nous pouvons considérer que la teneur en H_2O_2 mesurée ($\gg 100$ ppm) n'a pas besoin d'être corrigée.

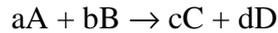
b) Analyse de l'ozone

De la même façon, la méthode de test à l'ozone CHEMet^{®1} est réalisée de la façon suivante. L'échantillon prélevé est introduit dans une solution d'iodure de potassium en excès. Si de l'ozone est présent dans l'échantillon, il oxydera l'iodure pour former de l'iode qui va à son tour oxyder le DDPD (un composé méthyl-substitué du N, N-diethyl-p-phenylenediamine développé par CHEMetrics) afin de produire une substance colorée pourpre. La couleur obtenue est fonction de la concentration en ozone. Les résultats sont exprimés en ppm (mg/L) d' O_3 . Notons que la présence d'halogènes ou d'ions ferriques conduit également à une concentration d'ozone plus élevée que sa concentration réelle.

3.2.4. CINETIQUE DU PROCEDE

Pour comprendre cette notion, il faut tout d'abord définir la notion de *vitesse de réaction* (i.e ; la vitesse de transformation chimique en fonction du temps). C'est un des paramètres les plus importants et significatifs de la chimie élémentaire. Une connaissance claire sur des caractéristiques de la réaction est nécessaire afin de mieux comprendre la façon de déterminer la vitesse de la réaction.

Sachant qu'une réaction chimique s'écrit simplement et formellement sous la forme suivante :



Où A et B sont les molécules de réactifs ; C et D sont les molécules de produits ; a, b, c et d les coefficients stœchiométriques.

- **vitesse totale :**

On définit la vitesse totale de la réaction à un instant t rapportée au réactif A par l'expression :

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} \quad [\text{Eq3.1}]$$

Où dn_A représente la variation du nombre de moles de A pendant le temps dt ; n_A est le nombre total de moles de A présent à l'instant t ; le signe « négatif » dans l'expression signifie que le nombre de moles du réactif A diminue au cours du temps de réaction.

On peut déterminer la vitesse par rapport au réactif B en tenant compte des coefficients stœchiométriques, évidemment au même instant t :

$$v_B = -\frac{dn_B}{dt} = -\frac{b}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{b}{a} v_A \quad [\text{Eq3.2}]$$

De la même façon, on trouve la vitesse rapportée à l'apparition des produits, par exemple pour le produit C:

$$v_C = +\frac{dn_C}{dt} = -\frac{c}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{c}{a} v_A = \frac{c}{d} v_D \quad [\text{Eq3.3}]$$

Comme C est un produit, le nombre de moles de C augmente donc au cours du temps ; C'est pour cette raison qu'on voit le signe « positif » dans l'expression de v_C .

- **vitesse spécifique :**

La vitesse spécifique est définie comme la valeur de la vitesse totale rapportée à l'unité de volume réactionnel.

Soit :

$$V_A = \frac{v_A}{V} = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad [\text{Eq3.4}]$$

Si la réaction se déroule à $v = \text{constant}$ (cas des réactions dans un solvant liquide en général et des réactions en phase gazeuse en autoclave) [FREMAUX - 1998], l'expression de la vitesse spécifique s'écrit sous forme suivante :

$$V_A = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{V} \right) = -\frac{dC_A}{dt} \quad [\text{Eq3.5}]$$

Où C_A est la concentration du réactif A dans le volume réactionnel.

- **Equation de vitesse – Loi de Guldberg et Waage**

Le but de la cinétique chimique est fondamentalement de trouver la relation entre la vitesse de la réaction et les paramètres caractérisant la réaction.

Après de nombreux travaux, c'est en 1867 que les Norvégiens Cato Gulberg (1836-1902) et Pierre Waage (1833-1900) ont trouvé une relation à température constante entre la vitesse et la concentration des réactifs :

$$V_A = k C_A^\alpha C_B^\beta = k C_A^\alpha \left(\frac{b}{a} C_A \right)^\beta = k \cdot \frac{b^\beta}{a^\beta} \cdot C_A^{\alpha+\beta} = k' C_A^{\alpha+\beta} \quad [\text{Eq3.6}]$$

Où k (ou k') est la constante de vitesse de la réaction ; α et β sont les ordres partiels de la réaction par rapport respectivement aux réactifs A et B ; la somme $\alpha+\beta=m$ est l'ordre global de la réaction considérée.

Autrement dit, on a:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^{\alpha+\beta} \quad [\text{Eq3.7}]$$

L'équation 3.7 est une équation différentielle à trois inconnues, qu'il est mathématiquement impossible de résoudre. Le seul moyen pour le rendre possible est d'étudier un système donné dans diverses conditions afin de réduire le nombre des inconnues.

Dans le cas de notre étude, de nombreux travaux ont montré que la cinétique de dégradation d'un composé donné (4-CP, 4-NP, AS) suit une loi de pseudo-premier ordre donnée par:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A \rightarrow -\frac{dC_A}{C_A} = k' dt \quad [\text{Eq3.8}]$$

Où C_A est la concentration de 4-CP, 4-NP ou AS. Ceci s'explique par le fait que l'oxydation du polluant est produite par des composés radicalaires intermédiaires ($^{\circ}\text{OH}$ par exemple) dont la concentration reste quasi-stationnaire au cours du temps. La vitesse de la réaction est directement fonction de la concentration du polluant.

L'intégration de l'équation différentielle 3.8 depuis C_{A0} jusqu'à C_A , correspondants aux temps *zéro* et t respectivement, donne :

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k' t \quad [\text{Eq3.9}]$$

Comme l'énergie déposée par les décharges est proportionnelle au temps, cette équation peut se réécrire, en remplaçant le temps par la quantité énergie déposée dans la solution, sous la forme suivante:

$$\ln \left[\frac{C}{C_o} \right] = -KW_{\text{accumulée}} \quad [\text{Eq3.10}]$$

Où C_o est la concentration initiale du polluant ; C sa concentration au temps de traitement t ; K la constante de vitesse ou cinétique de dégradation du polluant (en mol/J) et $W_{\text{accumulée}}$ l'énergie accumulée en J/mol.

On peut facilement déterminer la valeur de K en mesurant la variation de la concentration du polluant, par HPLC, en fonction du temps de traitement et donc de l'énergie accumulée dans la solution traitée. K est un paramètre global très important qui nous permettra de mesurer l'efficacité énergétique des différents procédés étudiés et de les comparer.

CHAPITRE 4: DEGRADATION DE POLLUANTS ORGANIQUES PAR TROIS TYPES DE DECHARGES ELECTRIQUES PULSEES

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus pour les trois types de décharges étudiés : « streamer » dans l'eau, arc transitoire dans l'eau et, décharge couronne pulsée dans l'air humide au-dessus du liquide à traiter. Pour chaque type de décharge, nous avons suivi la dégradation de trois polluants organiques modèles qui sont : le 4-chlorophenol (4-CP, composé facilement oxydable par tout procédé), le 4-nitrophenol (4-NP, composé oxydable mais pas photolysable) et, l'acide succinique (AS, composé réfractaire à l'oxydation par les procédés traditionnels, ozonation et photolyse UV). Les paramètres suivants ont été systématiquement mesurés en fonction du temps de traitement : pH, température et conductivité. Notons que les solutions de départ sont préparées avec de l'eau déminéralisée et distillée qui présentent un pH d'environ 6÷6.5 (conséquence de la dissolution du gaz carbonique). Les solutions ne sont pas tamponnées et le pH devient de plus en plus acide avec le temps de traitement jusqu'à atteindre des valeurs de pH de 3 à 4 suivant le type de décharge. Tous les traitements se produisent donc en solution acide dans la gamme de pH 6÷3.

Dans un premier temps, pour la décharge streamer, nous avons déterminé les conditions expérimentales pour lesquelles les pertes par effet Joule sont les plus faibles et donc les décharges les plus efficaces pour produire des radicaux et des espèces oxydantes.

Pour la décharge arc transitoire, nous avons mesuré les caractéristiques électriques principales de ces décharges et plus particulièrement l'effet de la distance entre les deux électrodes.

Nous avons également mesuré dans une solution sans polluant, la production d’ozone et de peroxyde d’hydrogène pour les décharges streamer et arc et la décharge couronne dans l’air car ces deux espèces peuvent jouer un rôle important dans le processus d’oxydation. Si la production de H_2O_2 est aussi importante que celle trouvée par certains auteurs, l’efficacité de l’oxydation pourrait être améliorée en utilisant la réaction de Fenton qui consiste à faire réagir H_2O_2 sur un sel ferreux pour produire des radicaux $^{\circ}OH$.

Nous avons ensuite étudié la cinétique de dégradation de chacun des trois polluants par HPLC et ceci, pour les trois types de décharges pulsées. L’efficacité énergétique de chaque procédé est ensuite calculée en connaissant l’énergie injectée pour la dégradation d’une molécule donnée, elle est exprimée en mole/J.

La minéralisation du polluant c'est-à-dire son oxydation ultime en CO_2 et H_2O a été finalement mesurée par la méthode du COT (carbone organique total). La comparaison des différents résultats (efficacités énergétiques déduites des mesures HPLC et COT pour les différents polluants et méthodes) nous permettra de mieux comprendre les mécanismes réactionnels ainsi que les sous produits générés durant les différents traitements.

Pour conclure, une analyse comparative avec les résultats obtenus par des méthodes traditionnelles (ozonation, UV, etc.) sera présentée.

4.1. EFFICACITE ENERGETIQUE

4.1.1. STREAMER

Comme nous l’avons montré dans le chapitre 2, plus la tension appliquée augmente, plus l’énergie dissipée pour produire le streamer devient importante par rapport à celle dissipée par conduction dans la cellule. Il faut cependant vérifier si l’augmentation de l’énergie dissipée dans les canaux sert réellement à augmenter la concentration d’espèces oxydantes et donc la vitesse de dégradation d’un polluant donné. Comme attendu, un accroissement de la tension induit une énergie fournie W_{imp} par impulsion plus élevée, et une augmentation de la vitesse de dégradation d’un polluant (figure 4.1a pour le 4-CP). La figure 4.1b présente le même résultat que la figure 4.1a mais en fonction de l’énergie accumulée $W_{accumulée}$ s’exprimant en J/mol. On remarque que pour les tensions de 30 et 40kV l’efficacité énergétique est similaire, par contre, elle est nettement plus faible pour la tension de 20kV. Ce résultat confirme la conclusion obtenue dans le chapitre 2 : à faible tension, l’efficacité énergétique est réduite car une importante proportion de l’énergie fournie est perdue par effet Joule. Aux tensions plus élevées (30kV, 40kV), l’essentiel de l’énergie fournie contribue au développement du streamer, et l’efficacité énergétique devient logiquement indépendante de la tension appliquée. Plus la tension est élevée, plus le processus de dégradation s’accélère car

on augmente l'énergie par impulsion (figure 4.1a), mais la cinétique de dégradation, exprimée en fonction de l'énergie accumulée $W_{\text{accumulée}}$, reste quasiment inchangée (figure 4.1b). Un résultat similaire a été obtenu avec le 4-NP.

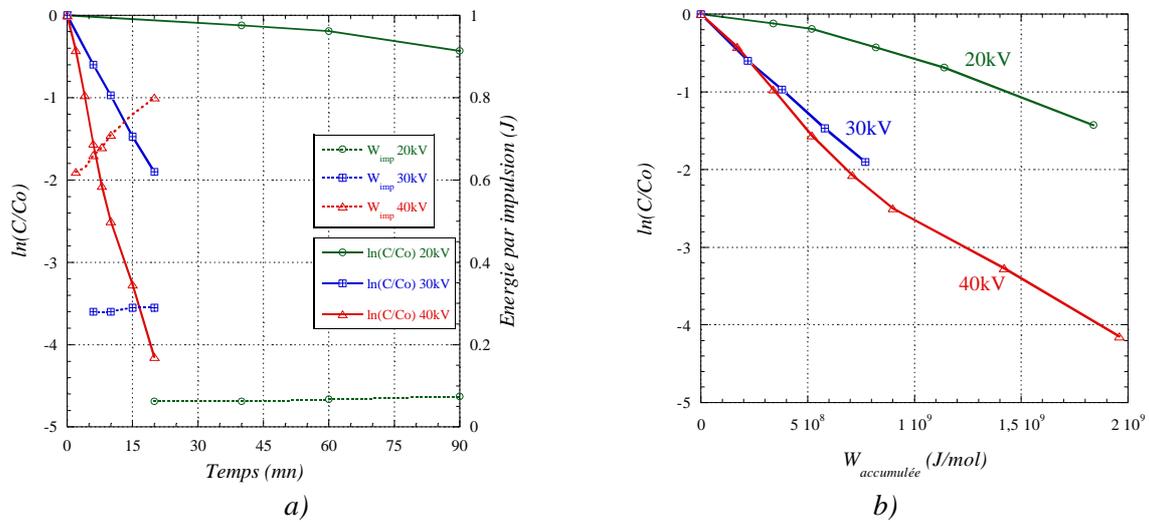


Figure 4.1 – Décharges streamers pour différentes tensions appliquées ; $\sigma_o = 103\mu\text{S/cm}$, $C_{o-4CP} = 100\mu\text{M}$ et $C_{o-FeCl_2} = 50\mu\text{M}$, $f = 50\text{ Hz}$
 a) Dégradation du 4-CP et variation de l'énergie par impulsion en fonction du temps
 b) Dégradation du 4-CP en fonction de l'énergie accumulée

En utilisant la spectroscopie d'émission, plusieurs auteurs ont montré [SUN B. - 1997] que la densité des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ augmente avec la tension appliquée. Ce résultat est en accord avec le nôtre si on considère que l'énergie servant à développer le streamer sert également à produire des espèces oxydantes dans les canaux comme $^{\circ}\text{OH}$.

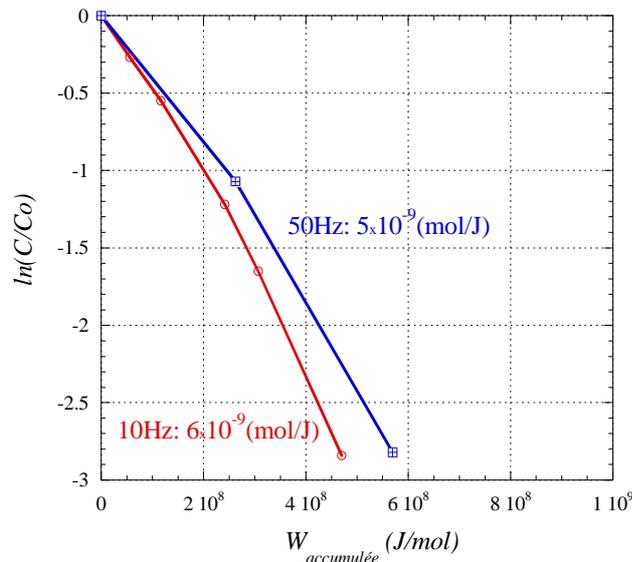


Figure 4.2 – Influence de la fréquence sur la cinétique de dégradation du 4-CP
 $U_{\text{app}} = 40\text{kV}$, $C_{o-4CP} = 100\mu\text{M}$, $\sigma_o = 100\mu\text{S/cm}$ avec NaCl

La cinétique de dégradation d'un polluant donné augmente avec la fréquence des impulsions car l'énergie accumulée augmente également avec cette fréquence. Par contre, si

les cinétiques de dégradation sont exprimées en fonction de $W_{\text{accumulée}}$, nous obtenons une nouvelle fois des cinétiques énergétiques pratiquement indépendantes de la fréquence des décharges (figure 4.2). Pour les décharges streamers, nous avons choisi de travailler à la fréquence de 50Hz qui est un compromis permettant une vitesse de dégradation élevée pour une faible élévation de température de la solution à traiter.

4.1.2. ARC ELECTRIQUE

D'après Malik [MALIK M.A. - 2001], la température dans les canaux de l'arc électrique est de l'ordre de 14000 – 15000K et ce type de décharge s'accompagne d'une forte radiation UV et d'une intense onde de choc. Lorsque la tension devient nulle, la décharge se refroidit et il se produit un transfert de l'énergie thermique à l'eau environnante. Ceci provoque la formation de bulles de vapeur dans lesquelles la température et la pression sont suffisamment élevées pour que l'eau environnante atteigne un état supercritique. D'après ce même auteur, une décharge de type arc électrique crée un milieu plus réactif qu'une décharge de type streamer. La forte émission UV, l'onde de choc et l'état supercritique de l'eau jouent un rôle essentiel sur la production des radicaux libres à l'intérieur et dans l'environnement immédiat des canaux de la décharge. Cependant, ces affirmations ne sont étayées par aucune expérience ou modélisation théorique ; nos résultats sur l'efficacité énergétique des différents types de décharges devraient indirectement nous permettre d'établir si l'arc électrique crée effectivement un milieu plus réactif que le streamer.

Les expériences sont réalisées en jouant sur les paramètres permettant de modifier les caractéristiques de l'arc électrique transitoire: la résistance en série R_2 , la conductivité de la solution, la distance d entre les électrodes, etc..

a) Influence de la distance inter-électrodes sur l'énergie fournie

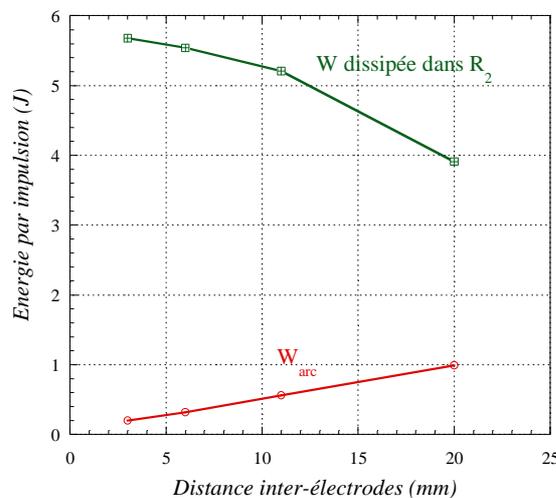


Figure 4.3 – Energie par impulsion en fonction de la distance entre les deux électrodes
 $U_{\text{app}} = 35\text{kV}$; $R_2 = 280\Omega$; $\sigma_{\text{eau}} = 370\mu\text{S/cm}$

La figure 4.3 montre tout l'intérêt d'utiliser la plus grande distance d possible entre les deux électrodes. L'énergie de l'arc transitoire augmente avec d alors que celle dissipée dans la résistance en série R_2 diminue. Rappelons que le rôle de cette résistance R_2 est de protéger l'interrupteur en cas de surcharge (figure 3.1 – chapitre 3).

b) Influence de la conductivité du liquide sur l'énergie fournie

Un arc électrique dans l'eau est la conséquence de la propagation d'un streamer de la pointe au plan. Une fois le plan atteint par la tête du streamer, le canal de streamer devient un canal d'arc si la tension est maintenue suffisamment longtemps. En conséquence, l'énergie totale mesurée comprend l'énergie de formation et de propagation du streamer et l'énergie de formation de l'arc transitoire. On distingue nettement sur l'enregistrement du courant (figure 3.3b), le courant correspondant à la phase streamer et la transition à l'arc représentée par une très forte augmentation du courant après que le streamer ait touché le plan.

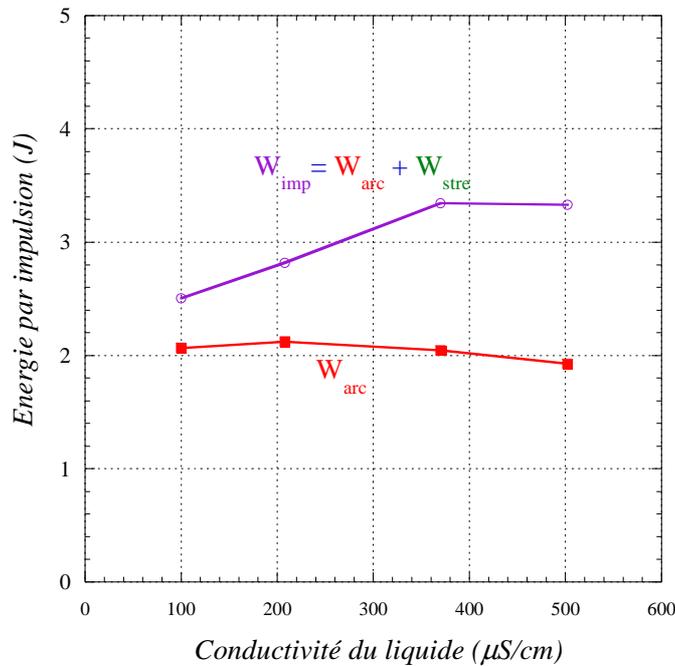


Figure 4.4– Energie par impulsion en fonction de la conductivité du liquide
 $U_{app} = 35\text{kV}$; $R_2 = 47\Omega$; $d = 24\text{mm}$

L'arc électrique étant toujours obtenu après le passage du streamer, nous avons déterminé la partie de l'énergie servant à développer le streamer (W_{stre}) et celle dissipée dans l'arc transitoire (W_{arc}). L'énergie totale de chaque impulsion W_{imp} , mesurée à partir des enregistrements à l'oscilloscope du courant et de la tension en fonction du temps de décharge, est égale à la somme : $W_{\text{imp}} = W_{\text{stre}} + W_{\text{arc}}$. L'énergie W_{stre} dépend surtout de la conductivité du liquide (voir chapitre 2), alors que W_{arc} dépend essentiellement du circuit extérieur. Ceci est bien démontré en effectuant des essais en fonction de la conductivité du liquide (figure 4.4). On trouve que l'énergie de l'arc W_{arc} reste relativement indépendante de la conductivité et

vaut environ 2J par impulsion alors que l'énergie totale W_{imp} augmente avec la conductivité de la solution. L'augmentation de l'énergie totale est la conséquence de l'augmentation de l'énergie pour propager le streamer lorsque la conductivité du liquide augmente.

Pour une conductivité donnée, la figure 4.5 montre la variation, en fonction du temps de décharge, des énergies du streamer W_{stre} et de l'arc transitoire W_{arc} . On observe que les énergies W_{stre} et W_{arc} restent quasiment constantes durant toute la durée du traitement.

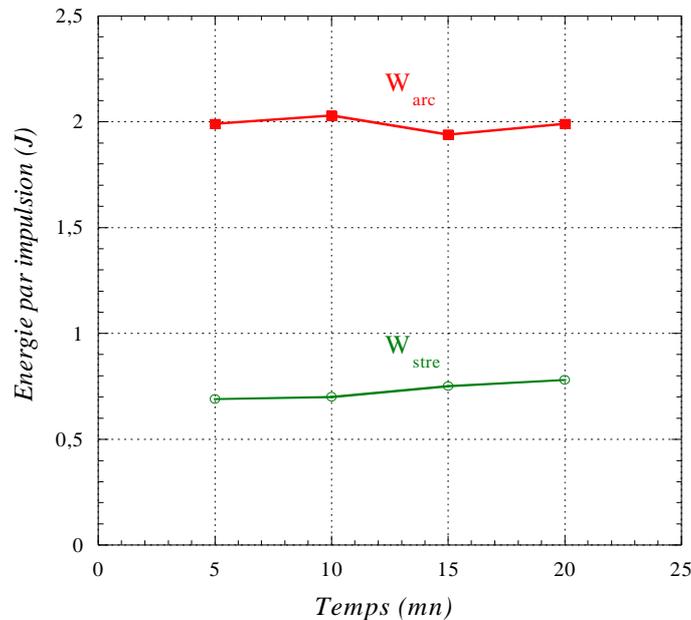


Figure 4.5 – Evolution des énergies par impulsion correspondant au streamer et à l'arc en fonction de la durée de l'expérience ; $U_{app} = 35kV$; $R_2 = 280\Omega$; $\sigma_{eau} = 100\mu S/cm$; $f = 2 Hz$

c) Influence de la résistance en série R_2 sur l'énergie fournie par impulsion

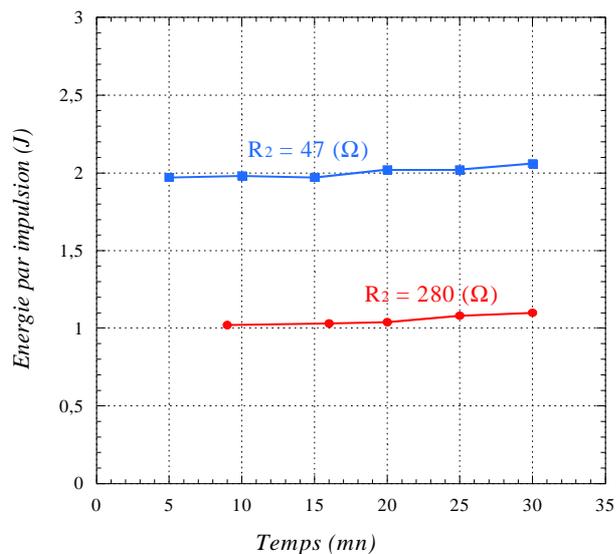


Figure 4.6 – Evolution de l'énergie par impulsion en fonction du temps de traitement pour deux valeurs différentes de la résistance R_2 ; $U_{app} = 35kV$; $d = 20mm$; $\sigma_{eau} = 100\mu S/cm$; $f = 2Hz$

L'énergie totale fournie par le générateur est limitée par ses caractéristiques propres (capacité de stockage et tension de charge). Pour obtenir une énergie par impulsion W_{imp} délivrée à la cellule la plus grande possible, il faut diminuer la partie de l'énergie W dissipée par la résistance R_2 (figure 3.1 – chapitre 3) et donc diminuer la valeur de cette résistance série. Dans nos essais, nous avons utilisé deux valeurs de R_2 : 47Ω et 280Ω . Les résultats expérimentaux montrent bien que l'énergie par impulsion délivrée à la cellule, pour une tension donnée, augmente lorsque la résistance R_2 est la plus faible (figure 4.6). La valeur de R_2 doit cependant garder une valeur suffisante pour pouvoir protéger l'interrupteur haute tension.

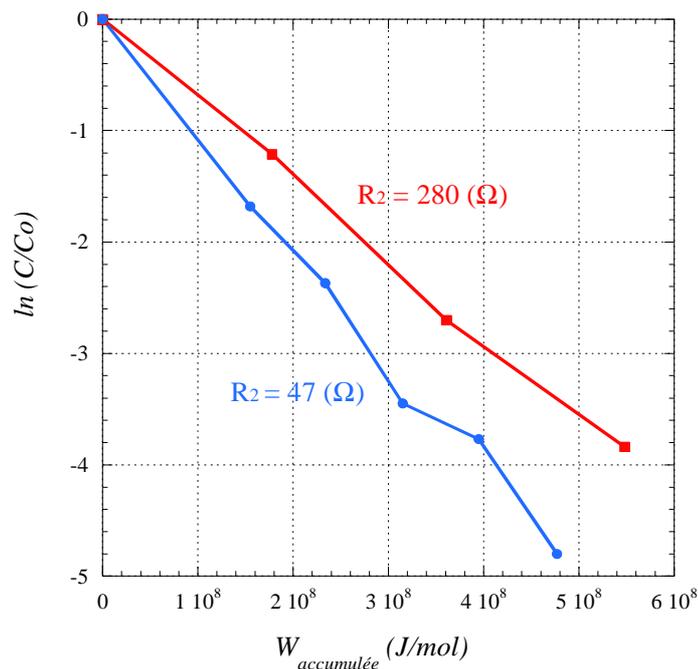


Figure 4.7– Dégradation du 4-CP pour deux valeurs de la résistance R_2 ;
 $U_{app} = 35kV$; $d = 20mm$; $\sigma_{eau} = 100\mu S/cm$; $f = 2Hz$

En augmentant W_{imp} (par la diminution de R_2) on augmente également W_{arc} par rapport à W_{stre} , ceci conduit à une meilleure efficacité pour la dégradation du polluant (figure 4.7). L'énergie déposée dans la phase d'arc semble donc plus efficace pour dégrader le 4-CP que celle correspondant à la phase streamer. Ce dernier point sera explicité plus précisément.

4.1.3. DECHARGE COURONNE PULSEE DANS L'AIR HUMIDE

Cette décharge fait partie des décharges de type « décharge à barrière diélectrique ». En effet dans notre expérience l'eau est le diélectrique qui isole et protège l'électrode plane. Pour produire des décharges couronne pulsées dans l'air humide, nous avons remplacé la pointe unique utilisée pour les décharges streamer, par une plaque de 41 pointes placée dans l'air à une distance de 10mm au-dessus de la surface du liquide à traiter (figure 3.2). La décharge se produit entre les pointes et la surface de l'eau sans pénétrer à l'intérieur du

liquide. Les espèces oxydantes sont ici produites dans l'air humide (radicaux, ozone, H₂O₂, oxydes d'azote, etc.) et leur concentration dans l'eau à traiter va dépendre de leur concentration en phase gazeuse et de leur constante de Henry. Par exemple, les constantes de Henry de O₃ et H₂O₂ valent respectivement 9.4×10^{-3} et 7.1×10^4 M/atm à 298K (tableau 4.1). Ceci indique que tout H₂O₂ formé par la décharge dans l'air se retrouvera dans la phase liquide alors que pour l'ozone la dissolution dans l'eau sera très faible.

<i>Substance</i>	<i>Constante de Henry [M/atm]</i>	<i>Référence</i>
Radical hydroxyle OH	2.5×10^1	[LELIEVELD J. - 1991]
Radical hydroperoxyde HO ₂	9×10^3	[CHAMEIDES W.L. - 1984]
Ozone O ₃	9.4×10^{-3}	[SEINFELD J.H. - 1986]
Peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	7.1×10^4	[R.MARTIN L. - 1981]
Acide nitreux HNO ₂	4.9×10^1	[CHAMEIDES W.L. - 1984]
Acide nitrique HNO ₃	2.1×10^5	[LELIEVELD J. - 1991]

Tableau 4.1 – Constantes de Henry à température ambiante

Par exemple, en prenant une concentration d'ozone dans l'air d'environ 2000ppmv [HOEBEN W. - 1999], on obtient une concentration d'ozone dans l'eau de seulement 1ppm. Dans nos conditions d'essais où l'ozone n'est pas introduit par bullage dans le liquide, l'ozone formé dans l'air agira donc surtout en surface du liquide.

4.1.4. DISCUSSION

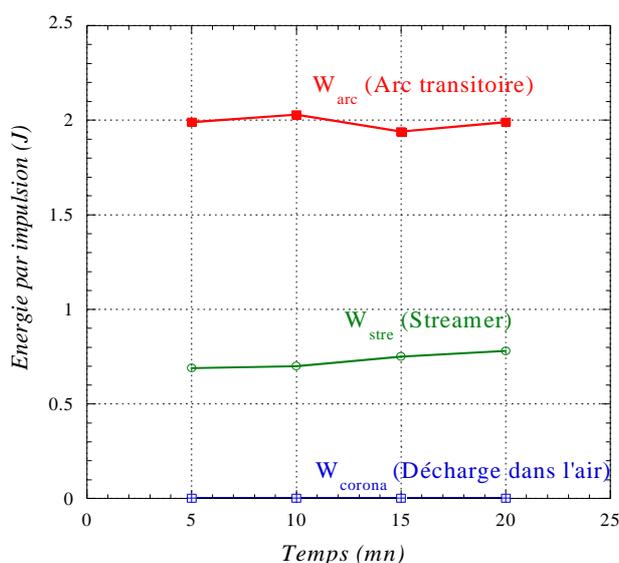


Figure 4.8 – Evolution, en fonction du temps de décharge, des énergies par impulsion produites par les 3 types de décharges; $\sigma_o = 100 \mu\text{S/cm}$ en présence de 10^{-4}M 4-CP et $5 \times 10^{-4} \text{M}$ FeCl₂

Une comparaison de l'énergie par impulsion injectée par les trois types de décharges est présentée sur la figure 4.8. L'énergie par impulsion du streamer (~0.7J) se trouve encadrée par celle de l'arc qui est la plus importante (~2J) et celle de la décharge couronne dans l'air humide la plus faible avec une valeur d'environ 0.003J. Plus l'énergie fournie par impulsion est importante, plus rapide sera la dégradation des polluants pour un type de décharge donné. Cependant un autre critère très important intervient, l'efficacité de la formation des espèces oxydantes pour un type de décharge donné. Elle déterminera les valeurs de l'efficacité énergétique de dégradation des polluants exprimée en mole de polluant dégradé/J. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter nos résultats de la dégradation des trois polluants en fonction du type de décharge.

4.2. PRODUCTION DES ESPECES ACTIVES DANS L'EAU SANS POLLUANT

La production des espèces actives par décharge électrique a été déterminée par plusieurs auteurs [SUN B. - 1998, LUKES P. - 2004, SUNKA P. - 1999, ...]. Les résultats publiés sont cependant très variables d'une expérience à l'autre et montrent l'influence de nombreux facteurs tels que le type de décharge, la configuration des électrodes, la durée de l'impulsion de tension, etc..

Rappelons que les espèces actives sont classées en 2 catégories : espèces instables et espèces stables, en se basant sur leur réactivité et leur durée de vie (tableau 4.2).

Les espèces instables comme $^{\circ}\text{OH}$, O° , etc. ont une durée de vie de quelques ns à μs ;

Les espèces stables comprennent les molécules neutres (H_2 , H_2O_2 , O_3 , etc.) formées à partir des radicaux et des espèces excitées. On peut aussi inclure dans cette catégorie les molécules métastables. Ce sont des molécules excitées qui ont la particularité de se désexciter par collision avec une autre molécule et non par émission d'un photon. Cette propriété confère à ces molécules une durée de vie beaucoup plus élevée (des μs à des ms suivant la fréquence des collisions et donc la densité du milieu) que celle se désexcitant par émission spontanée d'un photon.

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont des espèces stables dont la production est directement corrélée à la génération, dans la décharge, des espèces instables que sont $^{\circ}\text{OH}$ et O° . La production des différentes espèces (stables et radicalaires) doit dépendre du type de décharge mais également des caractéristiques physico-chimiques du liquide à traiter : pH, conductivité, température,

Espèces instables ou Espèces primaires	Espèces stables ou Espèces secondaires
<ul style="list-style-type: none"> - Espèces chargées (ions) - Fragments neutres de molécules (atomes, radicaux) - Molécules excitées (excitations vibrationnelle, rotationnelle et électronique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Molécules neutres - Métastables

Tableau 4.2 – Différents types d'espèces actives [DODET B. – 2005]

Pour restreindre les expériences, nous avons seulement mesuré la concentration, dans la solution traitée, du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone qui sont des espèces oxydantes stables. La production de ces espèces dans l'air humide étant bien connue [HOEBEN W. - 1999], nous n'avons effectué aucune mesure de leurs concentrations dans le gaz. Par exemple, Hoeben a mesuré une quantité d'ozone à la saturation d'environ 2000ppmv dans l'air humide soumis aux décharges pulsées.

4.2.1. PRODUCTION D'OZONE

Les mesures sont effectuées dans l'eau distillée et dans l'eau additionnée de NaCl pour obtenir des conductivités de 100 et 200 μ S/cm.

La concentration d'ozone est celle dissoute dans l'eau après différents temps de traitement. Nous n'avons mesuré qu'une très faible quantité ($\sim 0.1 \div 1$ ppm) d'ozone pour les trois types de décharge utilisés dans cette étude. On obtient le même résultat lorsqu'on fait varier la conductivité de l'eau. Dans le cas des décharges directement dans l'eau (streamer et arc), ce résultat est en accord avec celui publié par Lukes [LUKES P. - 2004]. La formation d'ozone s'effectue directement dans le liquide par des réactions faisant intervenir les produits de décomposition de l'eau ainsi que de l'oxygène dissous dans le liquide (la solution est saturée en air) par les électrons énergétiques. Les cinétiques de ces réactions sont cependant telles que l'ozone n'est produit qu'en très faible quantité. De plus, comme la teneur en ozone dans le liquide dépend aussi de la constante de Henry, elle ne peut être que très faible ($\sim 0.1 \div 1$ ppm) comme les résultats expérimentaux le montrent.

Pour la décharge dans l'air humide, l'ozone est produit dans le gaz. Comme nous avons repris le même dispositif expérimental que Hoeben [HOEBEN W. - 1999], nous pouvons utiliser ces mesures de concentration d'ozone dans l'air humide pour calculer la teneur d'ozone dans l'eau, soit environ 2000ppmv dans l'air pour $U = 30$ kV, ce qui conduit à une concentration dans l'eau d'environ 1ppm d'ozone, valeur conforme à nos mesures.

4.2.2. PRODUCTION DU PEROXYDE D'HYDROGENE

Comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant et c'est le composé le plus abondant produit par des décharges électriques dans l'eau. Grâce à sa stabilité et à sa constante de Henry (7.1×10^4 M/atm) il s'accumule dans le liquide même lorsqu'il est formé en phase gazeuse. La formation d' H_2O_2 provient principalement de la recombinaison des radicaux $^{\circ}OH$ (Eq4.2). Ces radicaux sont générés par la décomposition des molécules d'eau par l'impact d'électrons (Eq4.1) dans la zone de décharge.



Dans l'étude de Wen [Y.WEN-2005], la dégradation du 4-CP est étudié en fonction de la concentration de H_2O_2 en utilisant 250mg/L de 4-CP comme concentration initiale. Au bout de 14mn de décharge, en absence de H_2O_2 , seul 40% du 4-CP est converti tandis que la conversion est de 60% en présence de 100mg/L de H_2O_2 et de 90% pour 200mg/L de H_2O_2 . Ce résultat montre que la présence de H_2O_2 favorise l'efficacité de dégradation du polluant sous la décharge électrique. Par contre, lorsqu'on étudie la dégradation du 4-CP dans la même solution eau+ H_2O_2 mais en l'absence de décharge électrique, aucune dégradation n'est observé après 14mn de décharge. Ce résultat montre que le H_2O_2 seul ne peut pas oxyder le 4-CP pendant la durée de traitement de 14mn. En présence de décharges électriques, l'oxydation du polluant observée provient des oxydants formés par la décharge et, éventuellement, de la décomposition de H_2O_2 avec formation de radicaux $^{\circ}OH$. En effet, on trouve dans la littérature de nombreuses réactions permettant une production de $^{\circ}OH$ à partir de H_2O_2 . On peut citer : la décomposition catalytique par le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de cuivre CuO , la réaction de Fenton avec les ions ferreux Fe^{2+} , la décomposition par des photons UV, etc. Dans l'étude de Wen, on peut considérer que la décomposition de H_2O_2 provient certainement de l'action des photons UV émis par les décharges. De la même façon, l'efficacité de dégradation du phénol par des décharges streamer est fortement augmentée lorsqu'on ajoute des sels ferreux dans le liquide à traiter [GRYMONPRE D.R. - 2001].

La mesure des concentrations du H_2O_2 dans nos différents essais montre des valeurs importantes. Nous allons les détailler pour chaque type de décharge.

a) Décharge streamer dans l'eau

a1) influence de la conductivité

La conductivité du liquide a une influence sur les paramètres de la décharge, en particulier sur l'énergie mise en jeu. On considère que, pour un type de décharge donné

(streamer dans ce cas), la quantité d'espèces réactives formée varie proportionnellement avec l'énergie requise pour propager la décharge. La production des radicaux est limitée, à faible conductivité, par la faible intensité du courant de décharge. Quand la conductivité augmente la décharge devient progressivement plus intense, cela conduit à une plus forte production des radicaux. Cependant, une saturation sur la production des radicaux peut apparaître par l'intervention de réactions d'élimination (recombinaison). Pour les molécules stables, le même effet peut s'observer. Ainsi, une augmentation significative du rayonnement UV observé à conductivité élevée, conduit à une saturation de la concentration de H_2O_2 par une réaction de photolyse, comme le montrent les travaux de Lukes [LUKES P. - 2008].

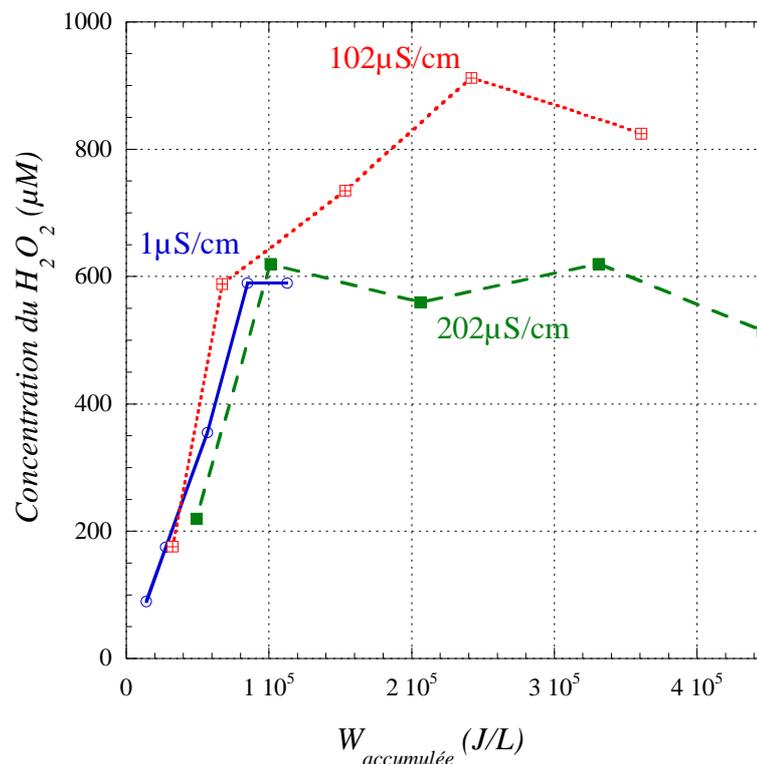


Figure 4.9 – Production de H_2O_2 par les streamers en fonction de l'énergie pour différentes conductivités de la solution; $U_{app} = 40kV$

Dans notre expérience, la production de H_2O_2 , mesurée à trois conductivités différentes, est présentée sur la figure 4.9 en fonction de l'énergie accumulée. Au début, à faible énergie, la production d' H_2O_2 augmente avec une vitesse indépendante de la conductivité de l'eau. Cette augmentation est proportionnelle à l'énergie $W_{accumulée}$. Ensuite, une saturation (fonction de la conductivité) apparaît. Le maximum de concentration en H_2O_2 est observé pour la conductivité initiale de $102 \mu S/cm$. En étudiant la production de H_2O_2 , Sato [SATO M. - 1996] et Malik [MALIK M.A. - 2001] trouvent également que le maximum de concentration en H_2O_2 est obtenu lorsque la conductivité du liquide est de l'ordre de 10 à $100 \mu S/cm$. D'après ces auteurs, la formation du H_2O_2 vient principalement des réactions de recombinaison de $^{\circ}OH$ qui est produit *in-situ* dans la décharge.

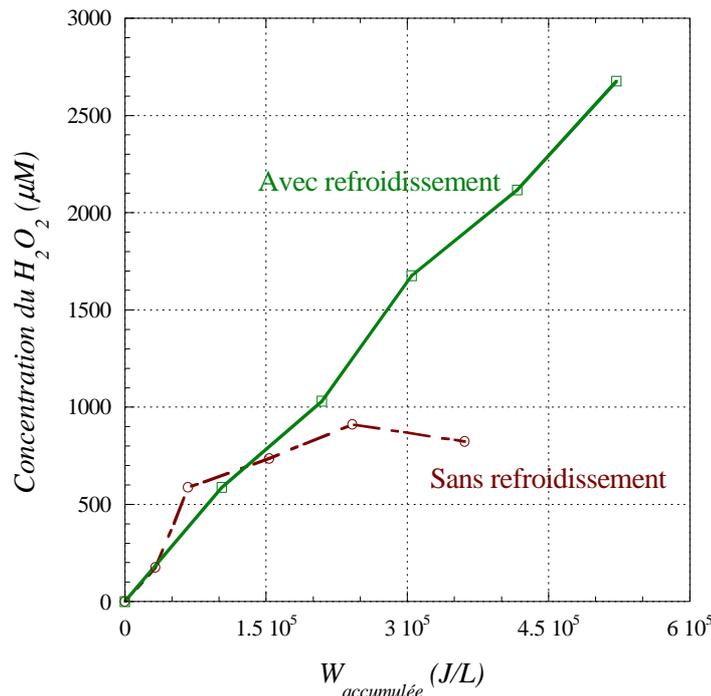
a2) influence de la température

Figure 4.10 – Production de H_2O_2 par les streamers en fonction de l'énergie accumulée avec et sans système de refroidissement. $U_{app} = 40kV$

Pour évaluer l'influence de la température sur la production d' H_2O_2 , les mesures ont été effectuées avec et sans système de refroidissement. Sans refroidissement, la température du liquide augmente sensiblement pour atteindre $60^\circ C$ au bout de 60mn, tandis qu'elle reste quasiment constante avec refroidissement durant le même temps. On observe dans le cas où $T=18^\circ C$, une augmentation de la production d' H_2O_2 , proportionnelle à l'énergie accumulée, sans l'apparition d'une saturation (figure 4.10). La saturation observée dans les essais sans refroidissement du liquide est donc à imputer à l'élévation de température et non à un effet de photolyse (décomposition de H_2O_2 par les UV produits dans la décharge).

b) Comparaison avec la décharge couronne pulsée dans l'air humide et l'arc

La figure 4.11 montre la production de peroxyde d'hydrogène pour les 3 types de décharges. Tous les essais sont effectués à la même conductivité initiale de $\sigma_0 \approx 100\mu S/cm$. La vitesse de production initiale de H_2O_2 semble relativement indépendante du type de décharge et la concentration d' H_2O_2 augmente proportionnellement à l'énergie accumulée. Si on définit $G_{H_2O_2}$ comme le nombre de mole d' H_2O_2 produit par 1J d'énergie injectée, on trouve une pente initiale d'environ $6\pm 8 \times 10^{-9}$ mol/J. Ensuite, la concentration du H_2O_2 a tendance à saturer à une valeur qui dépend du type de décharge: $900\mu M$, $300\mu M$ et $400\mu M$ pour streamer, arc et décharge dans l'air respectivement. Rappelons que la saturation pour la décharge streamer est due à l'élévation de température du liquide pendant la durée des

décharges. Par contre, pour la décharge arc transitoire et la décharge couronne dans l'air humide, comme aucune élévation de température du liquide traité n'a été observée, la saturation en H_2O_2 implique d'autres phénomènes. Pour l'arc transitoire où l'émission de lumière est bien plus forte que pour le streamer, l'effet de photolyse est certainement à prendre en compte. Pour la décharge couronne dans l'air humide, plusieurs auteurs [DODET B. - 2005] ont montré que la formation de H_2O_2 s'effectue dans le gaz et qu'un phénomène de saturation apparaît dans le liquide au contact de la décharge du fait de réactions de dégradations de H_2O_2 en phase gazeuse. Nous retrouvons bien ce résultat.

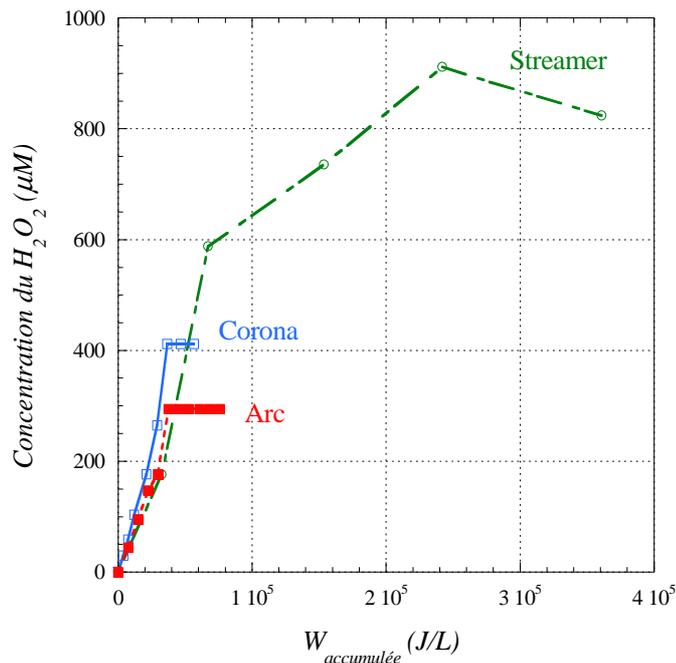


Figure 4.11 – Production de H_2O_2 en fonction de l'énergie accumulée pour les 3 types de décharge; $\sigma_o = 100 \mu S/cm$

c) Influence des ions chlorure

Avant la saturation, $G_{H_2O_2}$ est égale à $6,8 \times 10^{-9} mol/J$ (figure 4.9), cette valeur est indépendante de la conductivité de l'eau, donc de la teneur en NaCl présent dans la solution. Dans la littérature, les ions chlorures sont connus comme capteurs des radicaux $^{\circ}OH$ en milieu acide par la réaction (Eq4.3) suivante:



Durant la décharge électrique cette réaction devrait conduire à une diminution en $^{\circ}OH$ et donc en H_2O_2 . La cinétique de formation de H_2O_2 devrait donc dépendre de la teneur en Cl^- , mais nos résultats ne montrent pas d'effet sensible de ce paramètre. Ce résultat est en accord avec ceux de Thomas [THOMAS J.S. - 1955] qui a montré que l'influence mesurable des ions chlorures sur la production de H_2O_2 apparaît pour des concentrations en Cl^- supérieures à $10^{-3} M$. Dans notre cas la concentration en NaCl n'a jamais dépassée $8 \times 10^{-4} M$. Daneshvar

[DANESHVAR N. - 2007] a également observé une légère diminution de la vitesse de dégradation du 4-NP lorsque 1g/L ($=1.7 \times 10^{-2}$ M) de NaCl est ajouté dans la solution à traiter.

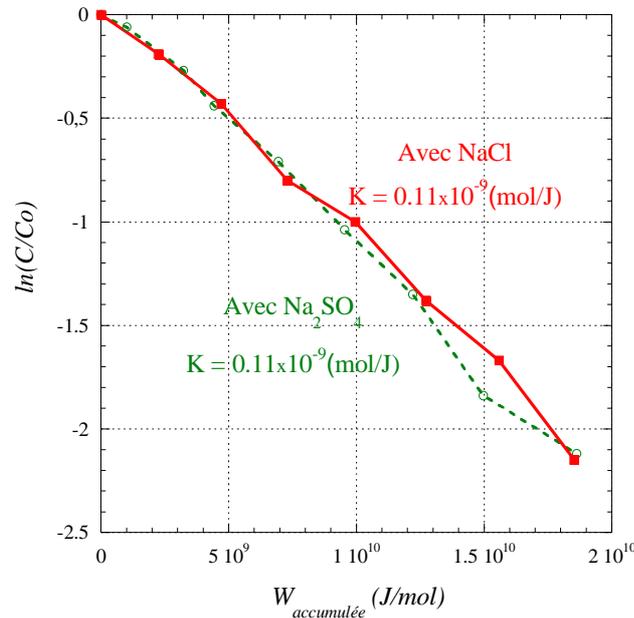


Figure 4.12 – Dégradation du 4-CP par la décharge streamer, en fonction de l'énergie déposée en utilisant les sels Na_2SO_4 et NaCl ($C_o = 100 \mu M$; $\sigma_o = 100 \mu S/cm$; $U_{app} = 40 kV$; $f = 50 Hz$)

Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé deux séries d'expériences en utilisant deux sels différents Na_2SO_4 et NaCl pour ajuster la conductivité initiale de la solution. Les cinétiques obtenues étant indépendantes de la nature du sel (figure 4.12) nous pouvons affirmer que les ions chlorures, aux concentrations que nous avons utilisées, n'ont aucune influence sur la production de H_2O_2 .

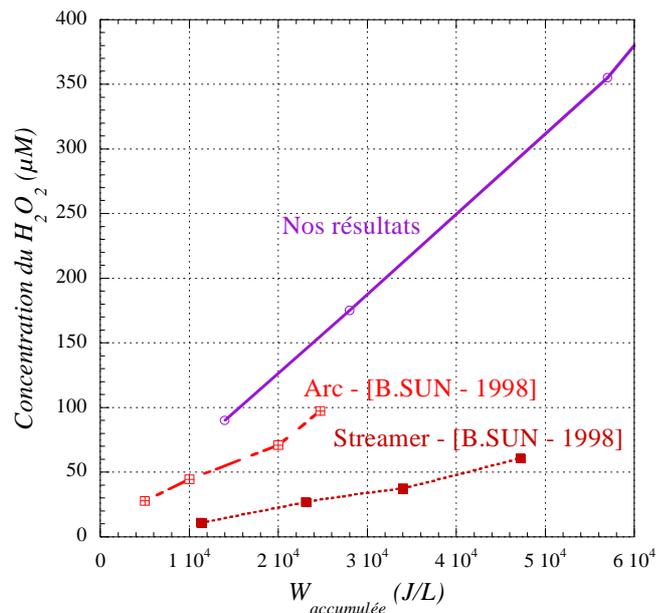


Figure 4.13 - Production de H_2O_2 en fonction de l'énergie déposée dans l'eau pure (sans addition de sel) en comparaison avec les résultats de Sun et al [SUN B. - 1998]

Il s'avère très difficile de comparer nos résultats (i.e. $G_{H_2O_2}$) avec ceux trouvés dans la littérature. En effet, les conditions opératoires comme la conductivité de la solution, l'énergie par décharge, etc. ne sont pas toujours précisées. L'utilisation d'un système à éclateur tournant pour produire la décharge de type streamer ou arc semble conduire soit à une efficacité énergétique plus faible par rapport à notre méthode utilisant un interrupteur électronique (figure 4.13 avec les mesures de Sun et *al.* [SUN B. - 1998]), soit à des valeurs comparables ($8 \div 10 \times 10^{-9} \text{ mol/J}$ à $150 \mu\text{S/cm}$ [GRYMONPRE D.R. - 2001]). Notons que pour la décharge de type streamer ou arc, la valeur que nous avons obtenue pour $G_{H_2O_2}$ est environ 10 fois plus faible que celle obtenue par l'irradiation directe de l'eau par un faisceau d'électrons ($70 \times 10^{-9} \text{ mol/J}$ [SONNTAG C.V. - 1991]).

c) pH et conductivité

Dans nos expériences, la température du liquide sous traitement reste généralement constante (environ $20 \div 25^\circ\text{C}$) sauf dans le cas de la décharge streamer effectuée sans refroidissement, où la température augmente jusqu'à 60°C au bout de 60mn de décharge.

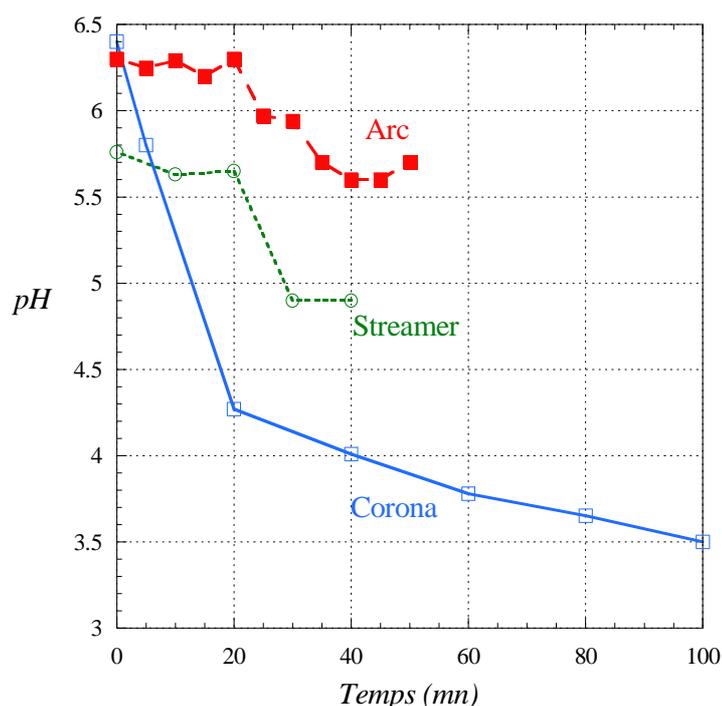


Figure 4.14 – Variation du pH en fonction du temps de décharge pour les méthodes streamer, arc transitoire et décharge couronne dans l'air humide; $\sigma_o \approx 100 \mu\text{S/cm}$ sans polluant organique

Le pH et la conductivité de la solution pouvant jouer un rôle important sur l'efficacité du traitement des polluants, nous avons mesuré l'évolution de ces paramètres en fonction du temps de décharge dans la solution eau/NaCl, sans polluant organique ajouté, pour une conductivité initiale de $100 \mu\text{S/cm}$. Les variations du pH et de la conductivité du liquide en fonction du temps, sont montrées, pour nos 3 types de décharge, sur les figures 4.14 et 4.15. La valeur initiale du pH est d'environ 6. Au cours du traitement, le pH diminue d'abord

rapidement puis, plus lentement jusqu'à atteindre une valeur qui dépend du type de décharge et de sa durée. Simultanément, la conductivité de la solution augmente. Les variations les plus importantes du pH et de la conductivité sont observées dans le cas des décharges couronne dans l'air au contact de la solution.

La diminution du pH avec le temps de décharge montre qu'il y a production d'ions H^+ et donc d'acides. Dans le cas des décharges dans l'air humide où la production d'ions H^+ est la plus élevée, l'explication est évidente. Dans l'air humide, les décharges produisent des oxydes d'azote puis des acides nitrique et nitreux [OHNEDA H. - 2002, FUJII T. - 2001] qui, après dissolution dans l'eau, vont fortement acidifier la solution. Il faut cependant noter que l'augmentation de la concentration en ions H^+ n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation simultanée de la conductivité. Par exemple, après 100mn de décharge dans l'air, la conductivité passe de 100 à 516 $\mu S/cm$ et le pH varie de 6.4 à 3.5 dans le même temps. L'augmentation de la teneur en ions H^+ et en ions nitrate devrait conduire tout au plus à une augmentation de conductivité d'environ 40% par rapport à celle observée.

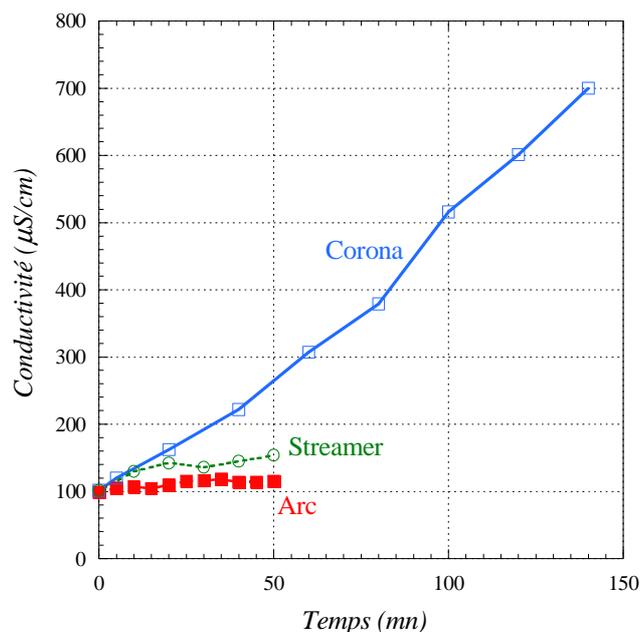
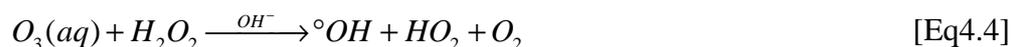


Figure 4.15– Variation de la conductivité en fonction du temps pour les 3 types de décharge dans la solution sans polluant organique à $\sigma_0 \approx 100\mu S/cm$

Pour les décharges streamer et arc in-situ, les variations du pH et de la conductivité en fonction du temps sont plus faibles, surtout dans le cas de la décharge arc. Ces types de décharge produisent une excitation, une ionisation et une dissociation des molécules d'eau. En utilisant les résultats publiés sur les cinétiques des réactions de la radiolyse pulsée de l'eau saturée en air, nous obtenons des variations du pH et de la conductivité plus faibles que celles mesurées dans nos expériences. Par exemple, notre calcul conduit à une valeur du pH de 5.2 alors que la valeur mesurée pour le même temps de traitement est de 4.4. Il semble que les variations du pH et de la conductivité observés nécessitent de faire également intervenir des

réactions se produisant dans la phase gazeuse transitoire produite par chaque décharge dans l'eau.

Notons cependant que la variation du pH dans l'intervalle observé (~6 à ~4) n'a aucun effet mesurable sur la vitesse de dégradation des polluants organiques [HOANG L.V. - 2009]. Des réactions particulières apparaissent en milieu basique, par exemple la réaction Eq4.4 qui met en jeu le peroxyde d'hydrogène et l'ozone avec la production des radicaux °OH très oxydants [LUKES P. - 2004]. Mais dans nos expériences en milieu acide, cette réaction n'intervient pas.



4.3. DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES

La production d'espèces oxydantes a été mise en évidence pour les trois types de décharge choisis. Dans cette partie, nous allons suivre la dégradation de composés organiques par nos trois types de décharge pulsée, à la température ambiante. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, les trois polluants organiques utilisés sont 4-CP, 4-NP et AS.

a) Oxydation des molécules organiques et génération de sous-produits

L'analyse par HPLC permet de mesurer la concentration du composé organique en fonction du temps de traitement. Les concentrations relatives des sous-produits formés par l'oxydation du polluant sont également suivies en fonction du temps. Ces sous-produits peuvent être identifiés par leur temps d'élution sur la colonne utilisée. Seul l'hydroquinone a été identifié, il correspond au pic apparaissant au temps $t = 6.3\text{mn}$.

Un résultat typique de l'évolution des concentrations des différents composés (polluant initial et sous-produits détectés par la colonne utilisée) est montré sur la figure 4.16. Dans les conditions de traitement correspondant à cette figure, on observe la dégradation complète du 4-chlorophénol et la formation puis la destruction des sous-produits formés au cours du traitement.

Le nombre de pics, et donc de sous produits apparaissant au cours du traitement, dépend bien sûr du composé organique initial mais également du type de décharge utilisé. Avec la colonne HPLC utilisée, le plus petit nombre de sous produit est observé pour la décharge streamer dans l'eau, et le plus grand nombre pour la décharge dans l'air humide. L'étude détaillée des différentes réactions d'oxydation des composés organiques ainsi que l'identification des sous produits formés étant hors de notre propos, nous indiquons rapidement quelques résultats publiés sur l'oxydation des chloro et nitro phénols utilisés dans notre étude.

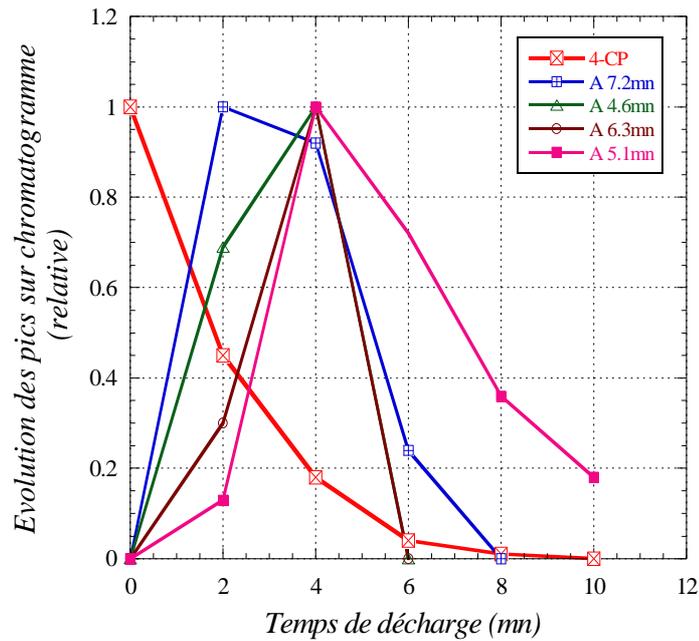
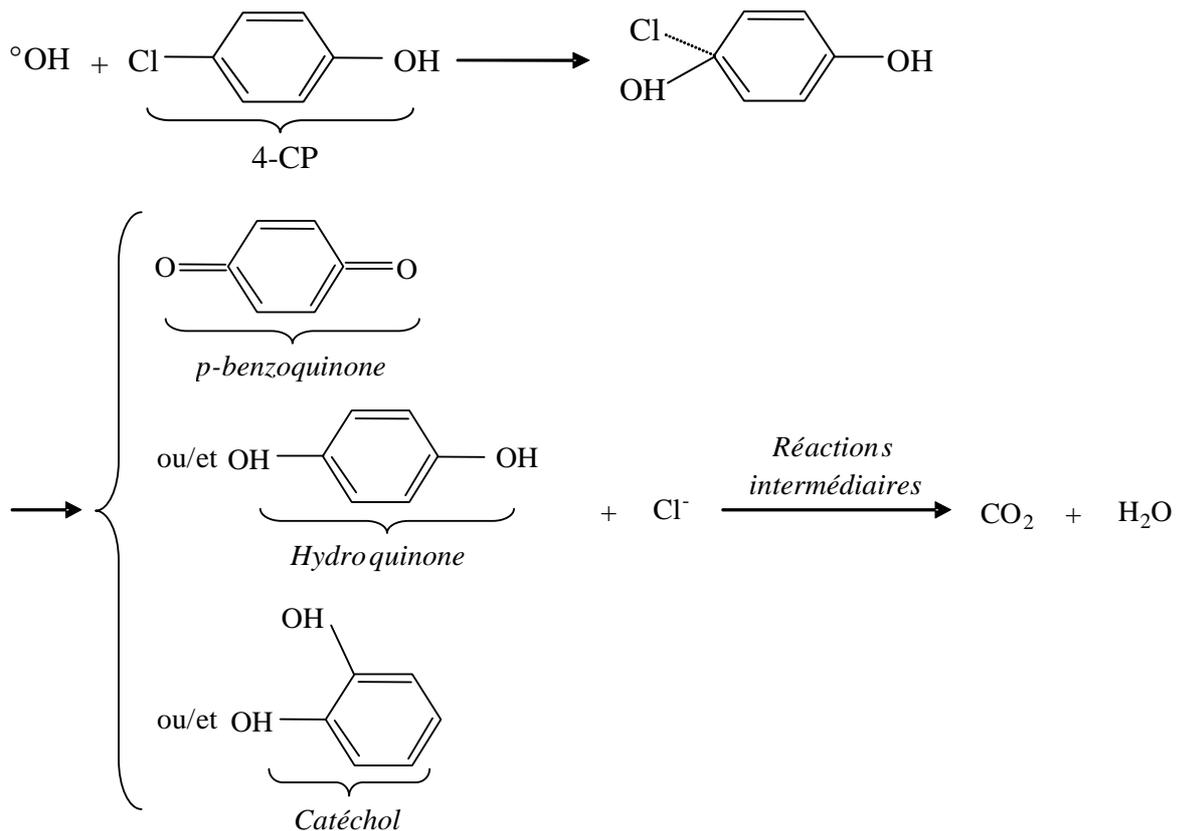


Figure 4.16 – Evolution des concentrations relatives du 4-CP et des sous produits durant le traitement par décharge streamer, $C_{o-4CP} = 100\mu M$, $C_{o-FeCl_2} = 500\mu M$, $\sigma_o = 103\mu S/cm$ avec NaCl



Pour le 4-chlorophénol. Les premières étapes de l'oxydation conduisent à la formation de polyhydroxybenzènes (hydroquinone, p-benzoquinone, catéchol) [SINGER P.C. - 1983]. Ce sont ces produits d'oxydation du phénol qui sont détectés dans la plupart des procédés comme l'ozonation [GUROL M.D. - 1987], la photolyse UV [PERAL J. - 1988], l'oxydation dans l'air humide [JOGLEKAR H.S. - 1991] et, par décharge pulsée comme dans

notre étude. Ceci semble montrer que l'oxydation du 4-CP commence par l'action du radical $^{\circ}\text{OH}$ selon le schéma en-dessus.

Ces sous produits sont, à leur tour, attaqués par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ pour produire des aldéhydes et des acides organiques après ouverture du cycle aromatique (acides muconique, fumarique, oxalique, formique, etc.). Ces composés ne sont pas détectables par notre colonne de séparation. Des étapes d'oxydation ultérieures peuvent conduire à la formation ultime de CO_2 (minéralisation).

Pour le 4-Nitrophénol. L'oxydation initiale est semblable au schéma précédent avec la formation d'hydroquinone et, plus spécifiquement, du nitro-4 catéchol [DANESHVAR N. - 2007; HOANG L.V. - 2009]. Par la suite des ions nitrate et nitrite ont été détectés [GARCIA EINSCHLAG F.S. - 2003].

b) Réaction de Fenton



Nous avons précédemment montré que les décharges pulsées in situ (streamer et arc) produisent des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ qui, en l'absence de polluant, réagissent entre eux pour former du H_2O_2 . Les premiers résultats de l'oxydation du 4-chlorophénol et 4-nitrophénol par les décharges streamers ont cependant montré une efficacité très faible (figure 4.17), comme si les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ formés par la décharge pulsée n'avaient pas le temps d'oxyder le polluant avant leur recombinaison en H_2O_2 . Ceci nous a conduit à essayer d'utiliser la réaction de Fenton (Eq4.5) pour générer des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ secondaires à partir du peroxyde d'hydrogène initialement formé par les décharges.

Cette méthode de production des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ par addition d' H_2O_2 et d'un sel ferreux en milieu acide a été très étudiée et largement utilisée pour dégrader de nombreux composants organiques tels que des herbicides, pesticides, etc., dans l'industrie du traitement de l'eau.

Dans nos expériences, nous avons additionné un sel ferreux (FeCl_2 ou FeSO_4) à la solution à traiter, le peroxyde d'hydrogène étant formé par les décharges.

La figure 4.17a présente la vitesse de dégradation du 4-CP dans la solution sans et avec différentes concentrations de FeCl_2 . En présence de ce dernier, la cinétique de dégradation augmente considérablement. Le rendement énergétique K déduit des courbes de la figure 4.17a passe ainsi de 0.13×10^{-9} mol/J pour la solution sans FeCl_2 à 3.3×10^{-9} et 5.4×10^{-9} mol/J pour 50 et $500 \mu\text{M}$ de FeCl_2 respectivement. Pour le 4-nitrophénol l'effet est encore plus marqué (figure 4.17b), K passant de 0.03×10^{-9} mol/J sans FeCl_2 à 3.4×10^{-9} mol/J avec $50 \mu\text{M}$ de FeCl_2 . En faisant varier la concentration de FeCl_2 , la cinétique de dégradation passe par une

valeur maximale pour une concentration d'environ 400-500 μ M de FeCl₂ (tableau 4.1). Des résultats similaires ont été obtenus par quelques auteurs utilisant des décharges électriques pulsées pour dégrader un composé semblable (le phénol) [GRYMONPRE D.R. – 2001, SUNKA P. - 1999]. Le passage par une efficacité de dégradation maximale pour un certain rapport [Fe²⁺]/[H₂O₂] a toujours été observé lors de l'étude de la dégradation de polluants organiques mettant en jeu la réaction de Fenton [DUTTA K. - 2001, GALLARD H. - 2001].

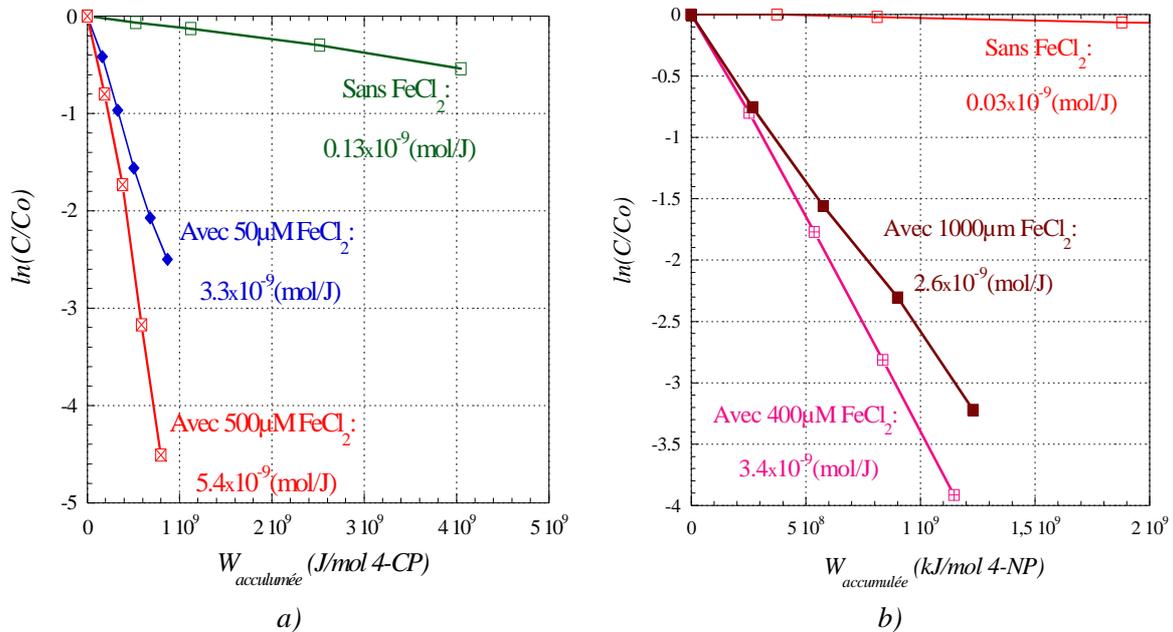


Figure 4.17 – Influence du FeCl₂ sur la dégradation du 4-CP (a), et du 4-NP (b)
Décharge streamer, $\sigma_o = 100 \mu$ S/cm, $C_o = 200 \mu$ M

FeCl ₂ (μ M)	$K_{4-CP} \times 10^9$ (mol/kJ)	$K_{4-NP} \times 10^9$ (mol/J)
0	0.13	0.03
50	3.3	
100		2.6
400		3.4
500	5.4	
1000		2.6
50 μ M Fe(ClO ₄) ₃	4.2	2.1

Tableau 4.3 - Cinétique de dégradation du 4-CP et du 4-NP.
Décharge streamer, $C_o = 100$ et 200μ M, $\sigma_o = 100 \mu$ S/cm

Les mélanges sels ferriques et peroxyde d'hydrogène en milieu acide sont également une source de radicaux $^{\circ}$ OH qui permettent l'oxydation de composés organiques [GALLARD H. – 2001]. Les ions ferriques jouent un rôle de catalyseur sur le processus de décomposition de H₂O₂ selon la réaction Eq4.6 pour former des radicaux HO₂ $^{\circ}$ et des ions ferreux.



Les ions ferreux ainsi formés peuvent ensuite réagir sur H_2O_2 pour produire des $^{\circ}OH$ selon la réaction de Fenton (réaction Eq4.5).

Nous avons vérifié l'action des sels ferriques par l'addition de $50\mu M$ de $Fe(ClO_4)_3$ dans nos solutions contenant du 4-CP ou du 4-NP. On obtient des valeurs du rendement énergétique K très proches de celles obtenues par l'addition de $500\mu M$ de $FeCl_2$ (tableau 4.3).

Dans la suite de cette étude, dont l'objectif est de mieux caractériser les mécanismes de dégradation des polluants organiques suivant le type de décharge utilisé, nous comparerons systématiquement les résultats obtenus par les 3 types de décharges pulsées sur des solutions à traiter sans $FeCl_2$ ou contenant $500\mu M$ de $FeCl_2$. La conductivité initiale des solutions est fixée à $100\mu S/cm$ par l'addition de $NaCl$.

4.3.1. STREAMER

a) Solutions sans $FeCl_2$ ($\sigma_0 \cong 100\mu S/cm$)

Pour la décharge de type Streamer, la variation du pH et de la conductivité en fonction du temps est quasiment indépendante de la concentration et de la nature du polluant (figure 4.18), sauf dans le cas de l'acide succinique (AS) où le pH et la conductivité initiales sont évidemment modifiés par la teneur en acide.

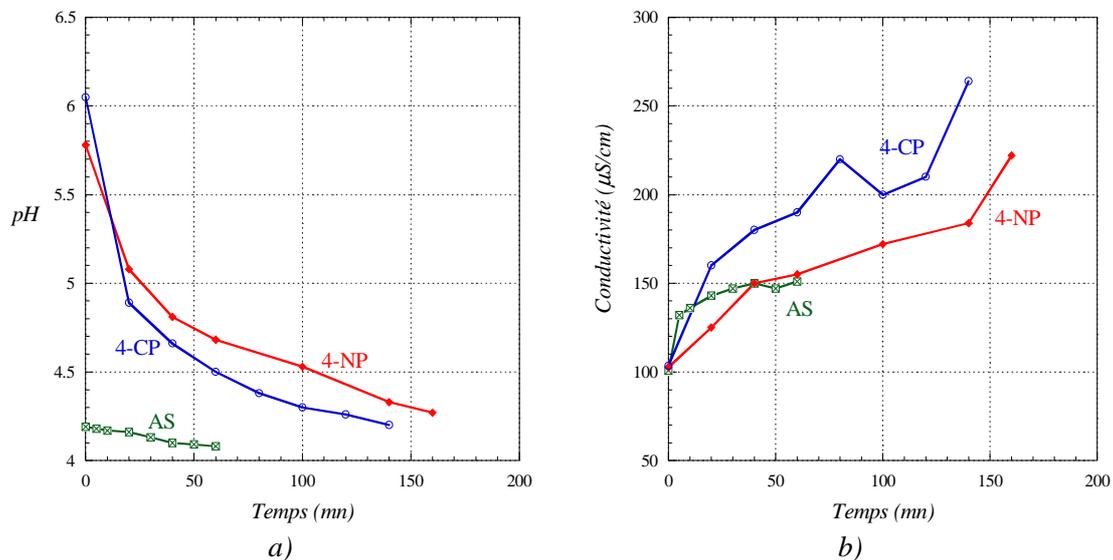


Figure 4.18 – Variation du pH (a) et de la conductivité (b) de la solution à traiter en présence du polluant, sans $FeCl_2$. Décharge **Streamer**, $C_o = 100\mu M$, $\sigma_o = 100\mu S/cm$

Par rapport aux résultats dans les solutions sans polluant (figures 4.14 et 4.15) on remarque que, pour la même énergie déposée, la diminution du pH est plus importante (environ 4.5 au lieu de 5) en présence de 4-CP ou 4-NP. Ceci indique une formation d'ions H^+

plus importante lorsque la solution traitée contient le polluant. De même la conductivité augmente plus en présence de polluant (figures 4.15 à comparer à la figure 4.18).

Tout d’abord, nous présentons l’étude de la dégradation des trois polluants dans les solutions sans $FeCl_2$ (figure 4.19). La dégradation du 4-CP est 6.7 et 4 fois plus efficace que celle du 4-NP et de l’AS, respectivement. D’après les résultats trouvés dans la littérature, le 4-CP est beaucoup plus facilement dégradé par les radiations UV que le 4-NP et l’AS . Cela suggère que dans nos décharges streamer, l’émission de lumière par les décharges joue certainement un rôle sur la vitesse de dégradation plus rapide du 4-CP.

Pour l’acide succinique, nous avons de plus réalisé une analyse du carbone organique total (COT) afin de déterminer l’avancement de la minéralisation (formation de CO_2). Aucune minéralisation significative n’est détectée (COT $\cong 100\%$) même après une accumulation d’énergie de 5×10^9 J/mol. Ce résultat est conforme à ceux publiés par de nombreux auteurs qui montrent que la minéralisation n’intervient que lorsque le produit initial a été très fortement dégradé. Dans notre cas, il reste encore 80% du polluant initial (mesurée par HPLC) dans la solution pour une énergie déposée de 5×10^9 J/mol.

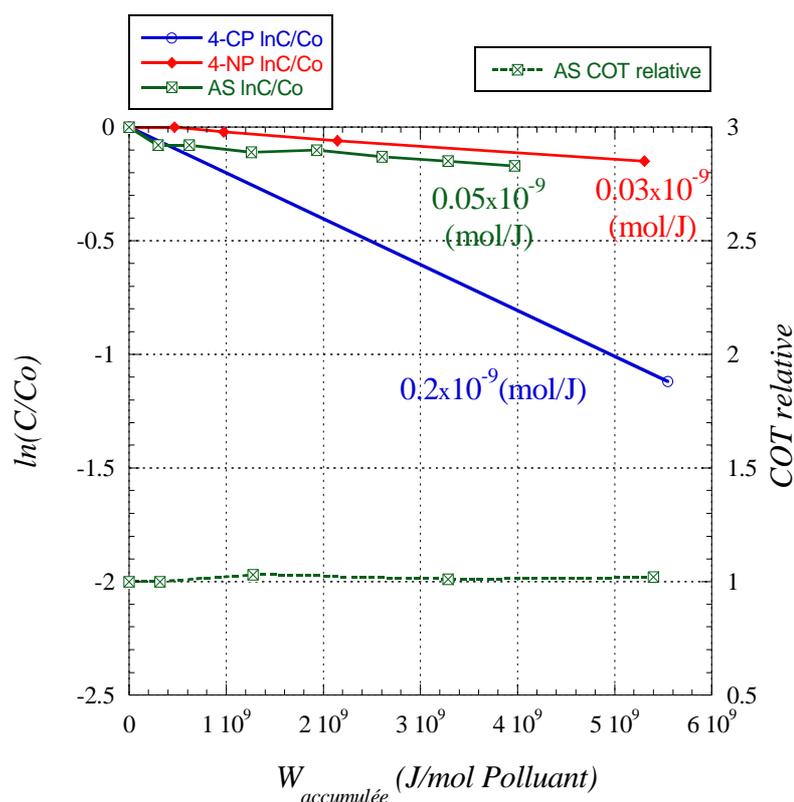


Figure 4.19 – Dégradation des 3 polluants mesurée par HPLC et évolution du COT pour l’AS en fonction de l’énergie accumulée par les décharges *Streamer*. Cas des solutions sans $FeCl_2$

b) Solutions contenant $500\mu M$ de $FeCl_2$ ($\sigma_0 \cong 100\mu S/cm$)

En ajoutant 500 μ M de FeCl₂ dans la solution tout en gardant la même conductivité initiale d'environ 100 μ S/cm, toutes les vitesses (et donc les rendements énergétiques de dégradation) augmentent fortement (figure 4.20). Les valeurs du rendement énergétique sont de 5 $\times 10^{-9}$, 2.7 $\times 10^{-9}$ et 1.3 $\times 10^{-9}$ mol/J pour respectivement le 4-CP, le 4-NP et le AS. Ainsi, les valeurs de K sont multipliées par 25 pour le 4-CP, par 90 pour le 4-NP, et par 26 pour le AS par rapport aux cinétiques observées sans addition de FeCl₂. De telles augmentations des cinétiques, quel que soit le type de polluant (résistant ou non aux UV ou aux oxydants classiques), mettent bien en évidence une dégradation essentiellement provoquée par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ produits par la réaction de Fenton.

La faible efficacité de dégradation par les décharges de type streamer sans addition de FeCl₂ peut être expliquée par la recombinaison rapide des radicaux OH générés par la décharge. En effet, nous avons mis en évidence qu'un streamer dans l'eau est constitué d'un grand nombre de canaux gazeux dont la pression interne est très élevée au moment où ils se propagent (probablement plusieurs centaines de bar, voir chapitre 2), et où l'ionisation, la dissociation, l'excitation des molécules, etc., intervient. La densité étant forte, la vitesse de recombinaison des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ (formation de H₂O₂) sera plus élevée que leur vitesse de diffusion dans le volume du liquide, et l'attaque des molécules du polluant par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ « primaires » produits par la décharge sera très limitée. En présence du FeCl₂, le peroxyde d'hydrogène produit après avoir diffusé dans le liquide sera décomposé en radicaux $^{\circ}\text{OH}$ « secondaires » par les ions ferreux. Ces radicaux pourront oxyder les molécules du polluant, ce qui explique l'augmentation très importante des rendements énergétiques dans les solutions contenant du FeCl₂.

L'évolution de la minéralisation (=transformation ultime en CO₂) des trois polluants est présentée sur la figure 4.20. La valeur relative du COT diminue lentement pour atteindre des valeurs de seulement 0.3-0.4 aux plus fortes durées de traitement testé. Pour les mêmes durées de traitement, la minéralisation était pratiquement nulle (COT \cong 1) pour les solutions sans FeCl₂. Ces durées sont 2 à 3 fois plus longues que celles nécessaires pour dégrader entièrement les molécules initiales (mesuré par HPLC). La minéralisation des carbonés organiques par la décharge streamer est donc très lente, même assistée par la réaction de Fenton. La dégradation du composé initial est rapide, mais la minéralisation des sous produits organiques formés semble présenter une cinétique lente. Les résultats publiés sur l'analyse des sous produits formés par les décharges [HOEBEN W. - 2000] montrent que l'oxydation conduit à l'ouverture du cycle aromatique, puis à la formation d'acides organiques comme les acides glyoxylique, oxalique, etc., qui sont difficilement dégradables [SINGER P.C. - 1983]. Ces acides, non détectables par notre colonne d'HPLC, sont cependant mis en évidence de façon indirecte par l'augmentation plus importante de la teneur en ions H⁺ dans les solutions avec polluant par rapport aux solutions sans polluant ($\times 2 \div 3$ suivant les essais).

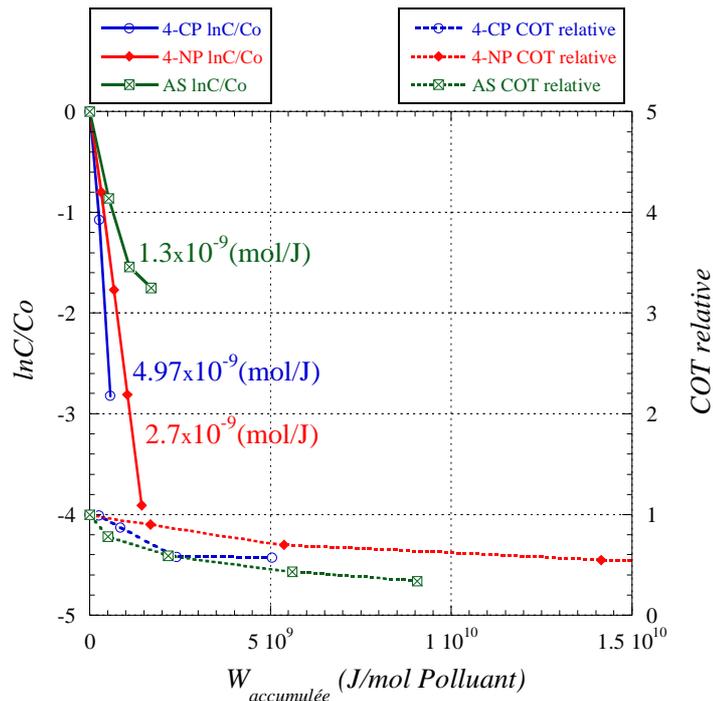


Figure 4.20 - Dégradation et évolution du COT des trois polluants testés en fonction de l'énergie accumulée dans les solutions avec $FeCl_2$ pour la décharge de type **Streamer**

4.3.2. ARC TRANSITOIRE

a) Solutions sans $FeCl_2$ ($\sigma_0 \cong 100 \mu S/cm$)

Pour ce type de décharge pulsée, les variations du pH et de la conductivité de la solution contenant un polluant sont également plus importantes que dans le cas sans polluant (figure 4.21 à comparer aux figures 4.14 et 4.15). De plus, les variations observées sont plus fortes que dans le cas de la décharge streamer dans les mêmes conditions (figures 4.21 et 4.18). A titre d'exemple, pour une énergie déposée $W_{accumulée} = 3 \times 10^5 J/litre$, le pH et la conductivité valent 6 et $115 \mu S/cm$ dans le liquide sans polluant au lieu de 3.7 et $246 \mu S/cm$ dans le liquide contenant $100 \mu M$ de 4-CP. Ce résultat montre une formation plus importante d'ions H^+ (et donc d'acides organiques) par l'arc transitoire, que dans le cas de la décharge streamer.

La dégradation des polluants par la décharge arc transitoire, dans des solutions sans $FeCl_2$ se révèle plus efficace que celle observée avec les streamers, et ceci pour les trois polluants testés (figure 4.22 à comparer à la figure 4.19). Les valeurs du rendement énergétique sont de 10×10^{-9} , 1×10^{-9} et $0,74 \times 10^{-9}$ mol/J pour respectivement le 4-CP, le 4-NP et le AS. Par rapport aux cinétiques observées dans les mêmes conditions avec la décharge streamer, les valeurs de K sont multipliées par 50 pour le 4-CP, par 30 pour le 4-NP, et par 15 pour le AS. Ce résultat semble indiquer que les radicaux $^{\circ}OH$ primaires dégradent plus le polluant que dans le cas du streamer, c'est-à-dire que leur recombinaison est moins importante

dans l'arc que dans le streamer. Une explication probable de ce résultat est que l'arc se développe dans le canal gazeux précédemment créé par le streamer, dont la densité a déjà baissé en comparaison de celle existant dans la tête du streamer qui se propage dans le liquide. La durée de l'arc plus longue par rapport au streamer (figure 3.3), favorise également la détente du canal. On peut donc supposer que la densité des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ étant plus faible, leur taux de recombinaison sera moindre et qu'ils pourront diffuser dans le liquide pour ensuite réagir avec le polluant.

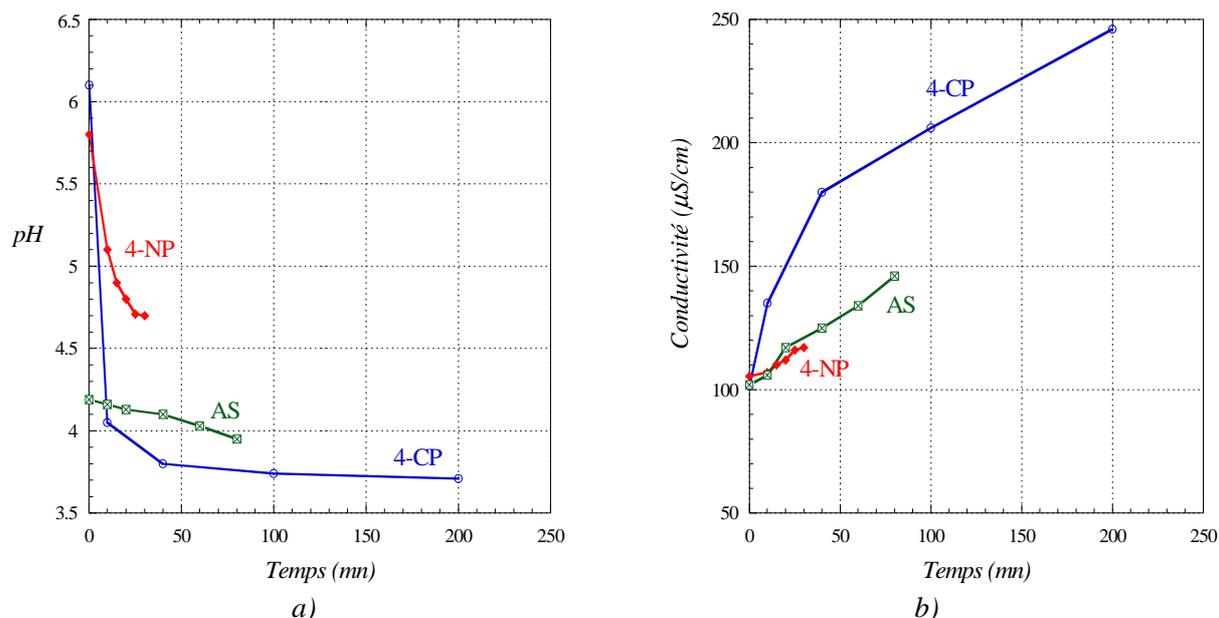


Figure 4.21 – Variation du pH (a) et de la conductivité (b) des solutions traitées, sans FeCl_2 , en présence de polluant. Décharge Arc, $C_o = 100\mu\text{M}$, $\sigma_o = 100\mu\text{S/cm}$

Par ailleurs, la décharge de type arc s'accompagne d'une très forte intensité de lumière émise (UV, visible), ce qui explique que la dégradation du 4-CP (composé photolysable), est plus rapide que celle du 4-NP ou du AS. La valeur de K pour le 4-CP est de $10 \times 10^{-9} \text{ mol/J}$ alors que celle du 4-NP est de seulement $1 \times 10^{-9} \text{ mol/J}$ et celle de AS de $0.74 \times 10^{-9} \text{ mol/J}$.

L'évolution de la minéralisation du 4-CP est présentée sur la figure 4.22. La valeur relative du COT diminue très lentement pour atteindre une valeur de 0.6 à la plus forte durée de traitement testé. Cette durée correspond à un temps environ 4 fois plus long que celui nécessaire pour dégrader entièrement la molécule initiale (mesuré par HPLC). Pour l'acide succinique nous obtenons un résultat inexploitable (le COT relatif augmente) qui s'explique très probablement par une pollution accidentelle des échantillons avant la mesure du COT. Comme pour la décharge streamer, le processus de minéralisation des carbonés organiques est très lent.

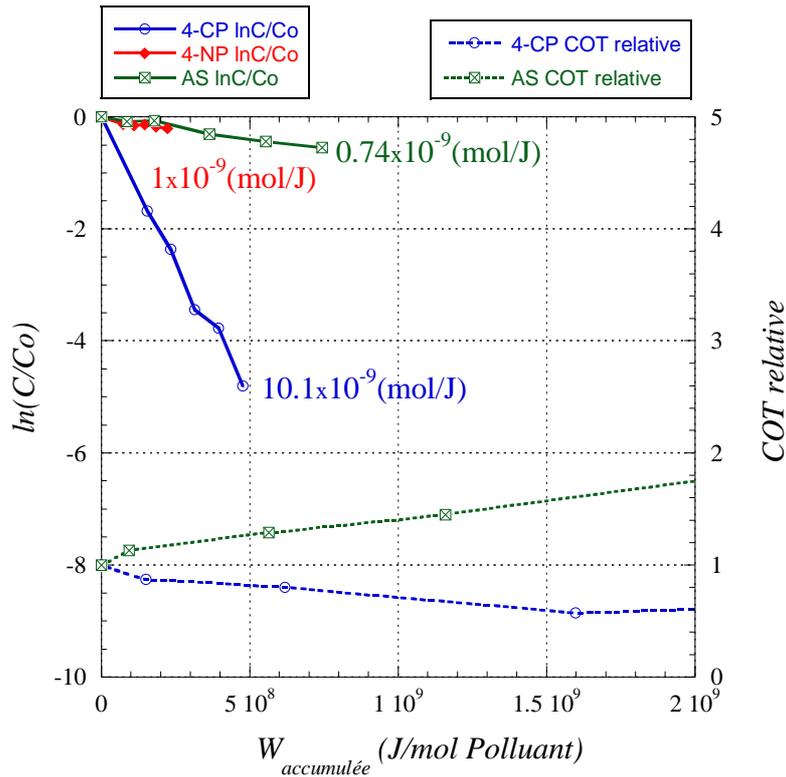


Figure 4.22 - Dégradation et évolution du COT des polluants sans $FeCl_2$ en fonction de l'énergie accumulée pour la décharge de type Arc

b) Solutions contenant $500\mu M$ de $FeCl_2$ ($\sigma_0 \cong 100\mu S/cm$)

Pour la décharge de type arc, nous avons montré la formation de H_2O_2 dans la solution sans polluant (environ $300\mu M$ à saturation). L'addition de $FeCl_2$ devrait donc permettre la génération de $^{\circ}OH$ secondaires par la réaction de Fenton, et donc améliorer les cinétiques de dégradation.

Effectivement, l'addition de $FeCl_2$ aux solutions entraîne une accélération des cinétiques de dégradation mais d'un facteur beaucoup plus faible que dans le cas des décharges streamers (figure 4.23). On observe une augmentation des cinétiques de dégradation d'un facteur de seulement 1.5 pour le 4-CP, et de 6.8 pour le 4-NP. L'effet est donc plus important pour le 4-NP, ce qui est cohérent avec l'explication suivante : les radicaux $^{\circ}OH$ secondaires générés par l'action des ions ferreux jouent un rôle plus important sur la dégradation du 4-NP sur lequel les UV n'ont pas d'action sensible comparé au 4-CP. Nous n'avons malheureusement pas pu étudier la dégradation de l'acide succinique dans ces conditions de décharge.

Avec l'addition de $FeCl_2$, on observe une diminution des valeurs du COT jusqu'à atteindre des valeurs d'environ 0.5 comme pour le cas de la décharge streamer dans les mêmes conditions. La variation du COT du 4-NP présente une diminution puis une augmentation en fonction du temps. Ici encore, une pollution accidentelle des échantillons

prélevés est très certainement en cause. En effet, nous avons utilisé de l'eau purifiée chimiquement mais pas biologiquement pour nos mesures. Certains échantillons prélevés au cours des différents essais ont été ensuite gardés de un à deux mois avant la mesure du COT à l'Université de Poitiers. Le développement de micro organismes pendant ce temps ne peut pas être exclu.

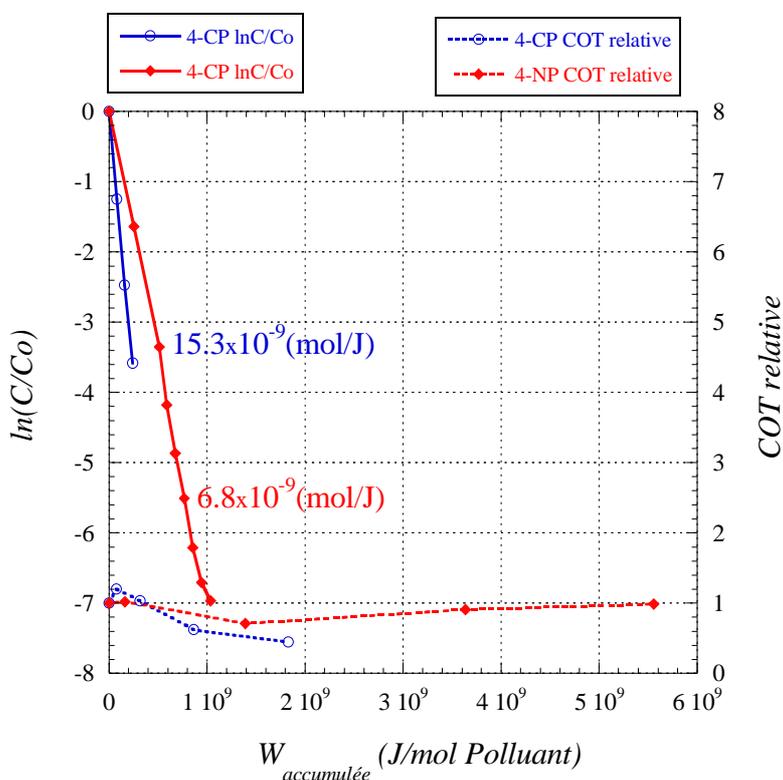


Figure 4.23 - Dégradation et évolution du COT des polluants avec $FeCl_2$ en fonction de l'énergie accumulée pour la décharge de type Arc

4.3.3. DECHARGE COURONNE PULSEE DANS L'AIR HUMIDE

Ce type de décharge se déroule dans l'air atmosphérique entre l'électrode à haute tension et la surface de l'eau. La décharge induit la formation d'espèces excitées et radicalaires comme O, OH, H, N ... avec une durée de vie très courte de quelques nanosecondes, puis après diverses réactions, il se forme des espèces stables comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, des oxydes d'azote, etc. [DODET B. - 2005]. Du fait des constantes de Henry (voir paragraphe 4.1.3, tableau 4.1), H_2O_2 qui est formé principalement dans l'air [DODET B. - 2005], sera entièrement dissous dans la solution alors que l'ozone restera principalement dans le gaz. Les oxydes d'azote formeront des acides nitreux et nitriques qui se dissoudront rapidement dans la solution car ils possèdent des constantes de Henry élevées. Dans ces conditions, l'oxydation des polluants est produite principalement par l'ozone et éventuellement par les espèces radicalaires (O° , $^\circ OH$, ...) produites près de la surface de la solution à traiter. Suivant les résultats obtenus pour la dégradation de l'acide succinique (non

oxydable par l’ozone), nous pourrions évaluer qualitativement si les radicaux formés par la décharge interviennent dans les processus d’oxydation des polluants.

a) Solutions sans $FeCl_2$ ($\sigma_0 \cong 100\mu S/cm$)

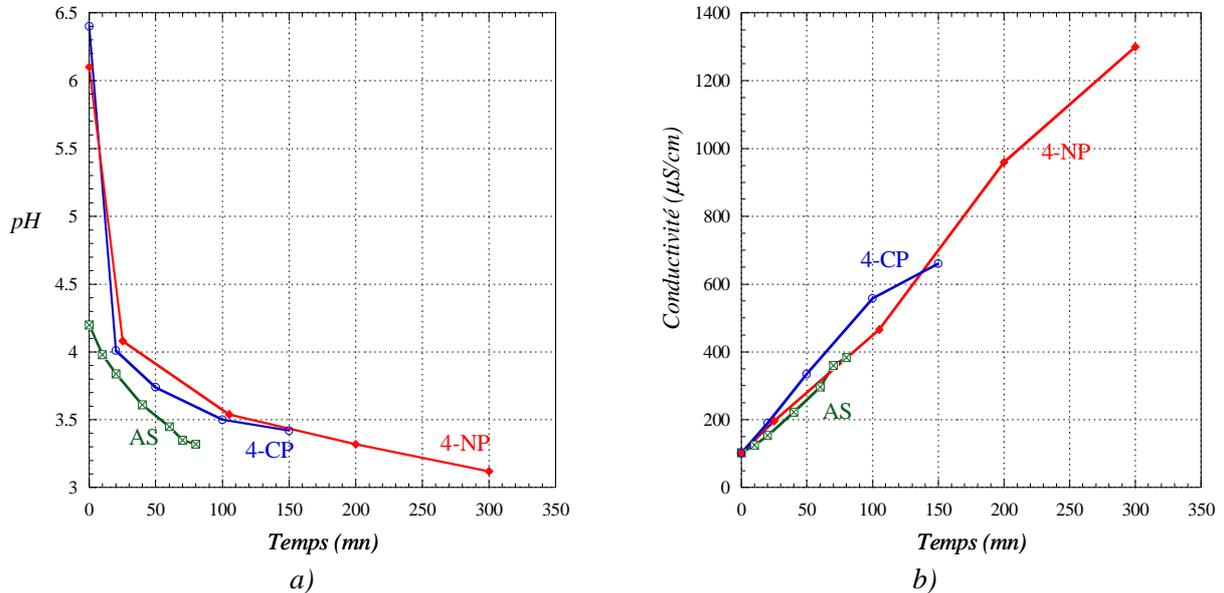


Figure 4.24 – Variation du pH (a) et de la conductivité (b) de la solution traitée, sans $FeCl_2$, en présence des différents polluants. **Corona dans l’air**, $C_o = 100\mu M$, $\sigma_o = 100\mu S/cm$

Tout d’abord, nous avons suivi les variations du pH et de la conductivité en fonction du temps de décharge dans les solutions sans $FeCl_2$ (figure 4.24). Comme attendu, la diminution du pH et l’augmentation de la conductivité sont importantes du fait de la dissolution des acides nitreux et nitrique (tableau 4.1). Ces variations sont pratiquement indépendantes du polluant et de leur concentration, sauf évidemment pour le pH des solutions contenant de l’acide succinique où le pH initial est plus faible (par exemple 4.2 pour $100\mu M$), mais sa variation avec le temps de décharge est semblable.

Sur la figure 4.25, nous avons tracé les cinétiques de dégradation par la décharge dans l’air humide des 3 polluants sans $FeCl_2$. Les valeurs des rendements énergétiques K sont les suivants : 25×10^{-9} mol/J pour le 4-CP, 32×10^{-9} mol/J pour le 4-NP et 1.2×10^{-9} mol/J pour l’AS. On remarque immédiatement que les valeurs de K sont les plus élevées des 3 types de décharge utilisés. Pour les deux polluants 4-CP et 4-NP qui sont facilement oxydables par l’ozone, les valeurs de K sont les plus fortes. Par contre pour l’acide succinique, la valeur de K (1.2×10^{-9} mol/J) est proche de celle mesurée pour la décharge de type arc (0.74×10^{-9} mol/J). Ceci montre que l’espèce oxydante principale dans la décharge couronne dans l’air humide est l’ozone et que l’oxydation par les $^{\circ}OH$ est secondaire.

Cependant, la minéralisation des polluants par la décharge dans l’air humide (figure 4.25) n’est pas plus importante que pour les autres types de décharge. Ce résultat est en

accord avec ceux trouvés dans la littérature [[HOANG L.V. – 2008, 2009] concernant la dégradation des polluants par l’ozone. En effet, l’oxydation par l’ozone des composés organiques conduit toujours à une minéralisation faible.

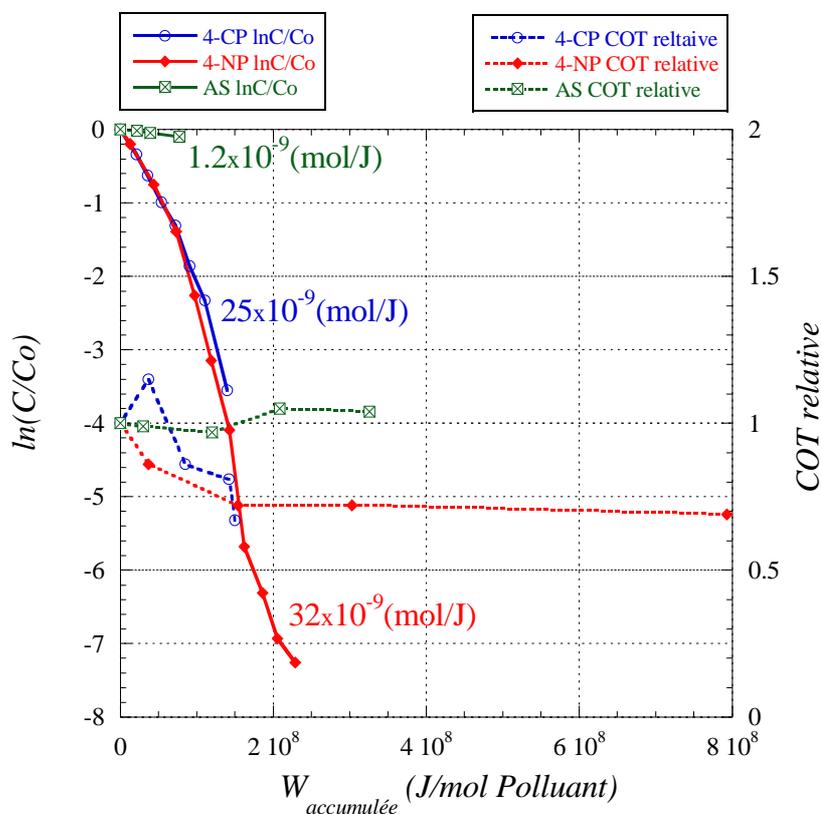


Figure 4.25 - Dégradation et évolution de COT des polluants sans $FeCl_2$ en fonction de l'énergie accumulée pour la décharge de type Corona dans l'air

b) Solutions contenant $500\mu M$ de $FeCl_2$ ($\sigma_0 \cong 100\mu S/cm$)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la décharge couronne dans l'air humide conduit à la dissolution de peroxyde d'hydrogène dans l'eau à une concentration d'environ $400\mu M$ à la saturation dans nos conditions. Nous avons donc ajouté du $FeCl_2$ aux solutions pour vérifier si la réaction de Fenton va modifier les cinétiques de dégradation, en particulier celle de l'acide succinique.

Sur la figure 4.26, on obtient bien une augmentation des vitesses de dégradation des 3 polluants, mais d'un facteur très faible : $\times 1.4$ pour le 4-CP, $\times 1.3$ pour le 4-NP, et $\times 5.7$ pour l'AS. Ce résultat confirme que l'oxydant principal dans ces décharges est bien l'ozone. Rappelons que l'ozone, en solution acide dans nos conditions, agit directement sans faire intervenir la formation de radicaux $^{\circ}OH$ comme cela intervient en solution basique via la réaction Eq4.4.

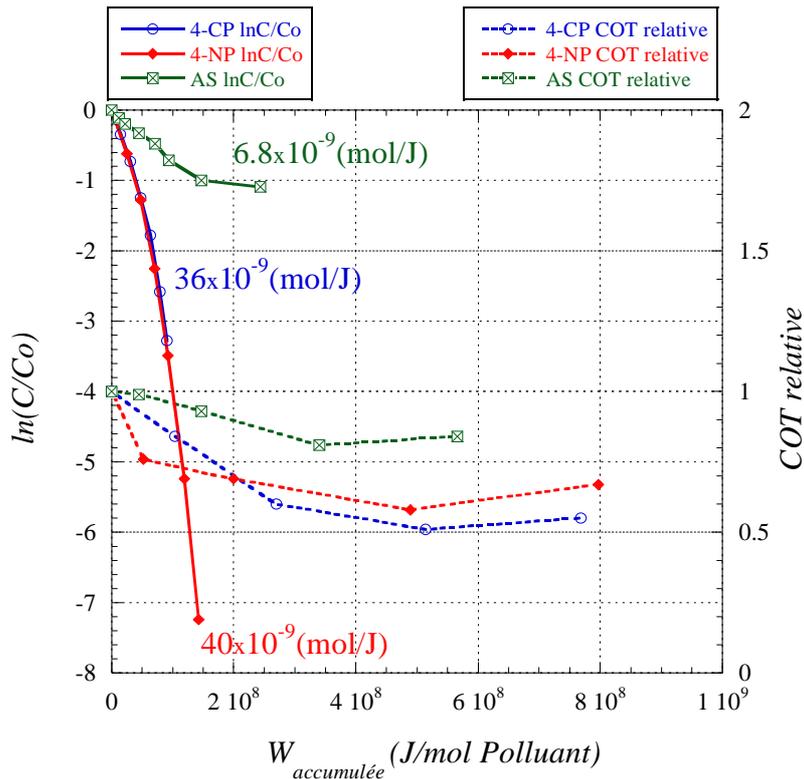


Figure 4.26 - Dégradation et évolution du COT des polluants avec $FeCl_2$ en fonction de l'énergie accumulée pour la décharge de type **Corona** dans l'air

La minéralisation des polluants par la décharge dans l'air humide et avec l'addition de $FeCl_2$ (figure 4.26) est relativement faible (>0.5) mais toujours supérieure à celle obtenue sans $FeCl_2$. Pour l'acide succinique, la minéralisation est nulle pour la solution sans $FeCl_2$ alors que l'addition de ce sel conduit à une minéralisation mesurable (environ 20%). Ceci met en évidence une contribution des radicaux $^{\circ}OH$ secondaires aux processus d'oxydation en présence de sel ferreux.

4.3.4. DISCUSSION

Nous rappelons tout d'abord les différences essentielles entre ces types de décharge. La décharge dans l'air humide nécessite une tension et un courant beaucoup plus faibles que ceux requis dans le cas de la décharge produite directement dans l'eau. Dans nos conditions expérimentales, chaque impulsion de tension conduite à une énergie déposée de $\sim 3mJ/pulse$ pour la décharge couronne dans l'air, de $\sim 0.7J/pulse$ pour le streamer et de $\sim 2J/pulse$ pour l'arc. C'est la conséquence des propriétés de l'eau (densité, permittivité et conductivité) qui impose une injection très forte d'énergie pour y produire des décharges en comparaison des gaz.

Comme observé par d'autres auteurs, le rendement énergétique (en mol/J) pour la formation du peroxyde d'hydrogène ou pour la dégradation des polluants organiques ne dépend que de l'énergie totale déposée. Les paramètres expérimentaux tels que la conductivité

de la solution, la tension appliquée, la fréquence, peuvent modifier l'énergie par impulsion et donc la cinétique de dégradation (en s^{-1}) mais, ils n'ont aucune influence sensible sur le rendement énergétique. La seule exception est apparue lorsque, pour la décharge streamer, la contribution de l'effet Joule est importante par rapport à l'énergie totale de l'impulsion, ce qui se produit à des tensions faibles (<30kV dans nos conditions). De même, la concentration du polluant dans la solution à traiter modifie le temps de traitement mais conduit toujours à un rendement énergétique indépendant de cette concentration, du moins dans la gamme de concentration que nous avons étudié (50÷500 μ M).

a) Comparaison des résultats obtenus avec les 3 types de décharges pulsées.

Sur le tableau 4.4 nous avons rassemblé l'ensemble des résultats obtenus avec la décharge streamer, l'arc transitoire et la décharge couronne dans l'air humide. Le rendement énergétique dépend du type de décharge mais aussi du type de polluant.

Quel que soit le polluant, les plus grandes valeurs du rendement énergétique K sont obtenues avec la décharge couronne dans l'air humide au dessus de la surface de l'eau. Du point de vue expérimental, ce procédé est le plus facile à mettre en oeuvre. En comparaison avec le streamer ou l'arc dans l'eau, la décharge dans l'air humide nécessite un courant beaucoup plus faible, elle est plus stable, et l'érosion des pointes est négligeable. L'oxydant principal produit par ces décharges est l'ozone, ceci est mis en évidence par le fait que l'acide succinique (pas sensible à l'ozonation en milieu acide) présente une valeur de K bien plus faible que celle mesurée pour les composés oxydables par l'ozone comme le 4-CP et le 4-NP.

K (mol/J) $\times 10^9$		Streamer	Arc	Décharge dans l'air
4-CP	sans FeCl ₂	0.2	10	25
	avec FeCl ₂	5	15	36
4-NP	sans FeCl ₂	0.03	1	32
	avec FeCl ₂	2.7	7	40
AS	sans FeCl ₂	0.05	0.8	1.2
	avec FeCl ₂	1.3	Pas de mesure	6.8
C_{max}H₂O₂ (μM) Pour $\sigma_0=100\mu$S/cm		$\propto W_P$ (Atteint des mM)	300	400

Tableau 4.4 - Cinétique de dégradation des trois types de polluants : 4-CP, 4-NP et AS pour les décharges Streamer, Arc, et Couronne dans l'air

D'autre part, comme l'acide succinique n'est oxydable que par les radicaux °OH (l'oxydation catalytique n'intervient pas dans nos conditions), les valeurs de K obtenues pour ce composé sont significatives de la formation de ces radicaux. Pour la décharge couronne,

cette production est très faible devant celle d’ozone, mais pour les décharges arc et streamer, elle est significative par rapport à l’ensemble des oxydants produit dans ces décharges.

L’utilisation de la décharge de type arc conduit à des valeurs de K toujours inférieures à celles de la décharge dans l’air et toujours supérieures à celles du streamer. La différence importante entre les valeurs de K du 4-CP et du 4-NP s’explique par l’action des UV produits par l’arc. L’addition de FeCl_2 , et donc la production de $^{\circ}\text{OH}$ secondaires à partir du H_2O_2 , introduit une augmentation des rendements énergétiques lors du traitement par l’arc, mais d’une façon plus réduite qu’avec la décharge streamer. Ce résultat peut s’expliquer par des teneurs en H_2O_2 produit très différentes suivant le type de décharge ; $>\text{mM}$ pour le streamer et $300\mu\text{M}$ avec saturation pour l’arc. Pour conclure, l’arc transitoire dégrade les composés organiques par l’action des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ primaires (mis en évidence par la dégradation du AS), des radiations UV (expliquant la différence entre la dégradation du 4-CP et du 4-NP), et par d’autres oxydants non identifiés (ozone, O° , ...).

La dégradation des composés par la décharge de type streamer conduit à des rendements énergétiques plus faibles qu’avec les 2 autres types de décharge. Par contre, du fait de la production la plus importante de H_2O_2 par la décharge streamer ($>\text{mM}$) par rapport aux autres décharges, l’addition de FeCl_2 provoque une très forte augmentation de K et ceci pour les 3 composés étudiés. Ces résultats s’expliquent qualitativement par la recombinaison très rapide des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ primaires générés dans les canaux de décharges à haute pression pour former du H_2O_2 , avant qu’ils ne puissent diffuser dans le liquide pour oxyder le polluant. Le peroxyde d’hydrogène ne pouvant pas oxyder directement la molécule organique, le rendement énergétique est faible. D’autre part, nos résultats montrent que la production d’autres espèces oxydantes (par ex. O_3) formées par la décharge est également peu importante.

Pour les 3 procédés et les 3 composés organiques testés, un pourcentage de minéralisation conséquent ($\sim 50\%$) n’est atteint que pour des temps de traitement beaucoup plus longs ($>2\text{-}3$ fois) que ceux requis pour la dégradation complète (mesurée par HPLC) du composé initial. Lorsque la minéralisation est conséquente, le rendement énergétique calculé à partir de la mesure du COT est toujours d’environ 5 à 20 fois plus faible que celui déduit de la dégradation du composé initial mesuré par HPLC. Par exemple, pour le 4-CP, la décharge streamer produit une dégradation avec $K_{\text{HPLC}} = 5 \times 10^{-9}$ mol/J et une minéralisation avec $K_{\text{COT}} = 0.2 \times 10^{-9}$ mol/J. De même pour la décharge dans l’air humide, on a obtenu $K_{\text{HPLC}} = 25 \times 10^{-9}$ mol/J et une minéralisation avec $K_{\text{COT}} = 2 \times 10^{-9}$ mol/J. Les sous produits formés au cours du traitement deviennent difficilement dégradables. En particulier, les acides organiques dont la formation est montrée par la valeur plus faible du pH des solutions contenant le polluant par rapport aux solutions sans polluant, sont connus pour être difficilement oxydables, mêmes par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$.

b) Comparaison avec des résultats publiés

b.1. Comparaison avec d'autres procédés électriques.

Pour comparer nos résultats avec les résultats publiés utilisant des procédés semblables, nous avons dû calculer le rendement énergétique G_{50} , ce paramètre étant utilisé par plusieurs auteurs. Celui-ci est défini comme l'énergie déposée pour faire disparaître 50% du produit initial. Notons que si la cinétique de dégradation suit bien une loi de pseudo premier ordre (i.e. $\ln(C/C_0) = -KW_{accumulée}$), $G_{50} = K$. G_{50} s'exprime également en mole/Joule.

Tous les résultats sont rassemblés sur le tableau 4.5 et concernent des solutions acides (pH variant d'environ 6 à environ 3) non tamponnées, à l'exception du résultat de Hoang [HOANG L.V. - 2009] qui concerne une solution tamponnée à pH = 6. Ce tableau est repris de la publication de Hoeben [HOEBEN W. - 1999] avec l'addition de nos données et celles de Hoang. La majorité des résultats publiés concerne la dégradation du phénol. On remarque que lorsque les procédés de décharge utilisés sont très semblables (décharge dans l'air humide, décharge streamer avec des durées d'impulsion équivalentes), on trouve des rendements énergétiques peu différents entre le phénol et le 4-CP et des valeurs de G_{50} similaires (en bleu sur le tableau).

	Dégradation du phénol					Dégradation du 4-CP								
	Streamer dans l'eau (interrupteur à éclateur)		Décharge pulsée dans l'air		Décharge DC dans l'air	Streamer		Arc		Décharge dans l'air		Arc (pH=6)		
Référence	SUNKA P. 1999		JOSHI A.A. 1995		HOEBEN W. 1999	HOEBEN W. 1999	MIZERACZYK J. 2006		Nos mesures				HOANG L.V. 2009	
C_o polluant (mM)	1		0.03		1	0.1	0.027		0.1-0.2		0.1		0.1	
C_{FeCl2} (mM)	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0	
t_{imp} (μs)	~15		~1		~0.1	~0.1	DC		0.8		1		0.8	1000
W_{imp} (mJ)	4000		1750		10	7	700		2000		3		588 J	
f (Hz)	50		60		100	100	50		2		500		0.05	
G_{50} (mol/J)x10 ⁹	0.2	3	0.0073	18	14	0.35	0.2	5-6	10	15	21	36	3.4	

Tableau 4.5 - Comparaison des rendements G_{50} de dégradation des polluants phénol et 4-CP par différentes méthodes électriques

b.2. Comparaison avec d'autres procédés de traitement.

Nous présentons sur le tableau 4.6 nos résultats, obtenus par des procédés électriques, en comparaison avec ceux de Hoang [HOANG L.V. - 2009] qui a utilisé différents procédés physico-chimiques pour dégrader les composés 4-CP, 4-NP et AS en solution tamponnée à pH = 6. Ces procédés sont : l'ozonation, la photolyse UV à 254nm, le couplage UV/H₂O₂, le couplage O₃/H₂O₂, l'ozonation catalytique et la photocatalyse.

Méthode $K (\mu\text{mol/kJ}) = K(\text{mol/J}) \times 10^9$	4-CP		4-NP		AS		Phenol
	K_{HPLC}	K_{COT}	K_{HPLC}	K_{COT}	K_{HPLC}	K_{COT}	K_{HPLC}
Streamer+FeCl ₂	5	0.2	2.7	0.04	1.3	0.5	-
Arc +FeCl ₂	15	0.5	7	0.2	Pas mesuré	Pas mesuré	-
Décharge pulsée air +FeCl ₂	36	1.5	40	0.5-5	6	0.5	-
Résultats L.V. Hoang (tamponnée pH=6)							[GUROL M.D. - 1987] [HOEBEN W. - 1999]
Ozonation	140	*	100	*	@	*	52
Photolyse UV	19	*	@	*	@	*	
Couplage UV/H ₂ O ₂	120	6	70	*	#	4-9	
Couplage O ₃ /H ₂ O ₂	100	*	100	4	@	*	
Ozonation catalytique	130	*	80	*	5	1.4	
Photocatalyse	7	*	5	*	5-8	1	

* La minéralisation se produit à une vitesse trop faible pour pouvoir évaluer le K_{COT}

@ Le polluant n'est pas dégradé de façon mesurable par le procédé mis en jeu

La méthode de HPLC n'est pas utilisable pour suivre la dégradation du composé par le procédé utilisé

Tableau 4.6 - Comparaison des rendements de dégradation et de minéralisation des polluants 4-CP, 4-NP et AS par différentes méthodes

Les rendements énergétiques, K_{HPLC} , obtenus avec les procédés électriques sont toujours plus faibles que ceux obtenus avec les procédés physico-chimiques. Ainsi pour le 4-chlorophénol, la valeur de K_{HPLC} pour le meilleur procédé électrique (décharge pulsée dans l'air) est de 36 $\mu\text{mol/kJ}$ et celle du procédé par ozonation directe est de 140 $\mu\text{mol/kJ}$. Pour le 4-nitrophénol, les valeurs mesurées pour les différents procédés montrent des différences sensiblement plus faibles (40 $\mu\text{mol/kJ}$ au lieu de 100 $\mu\text{mol/kJ}$). Par contre pour l'acide succinique, les rendements énergétiques sont faibles quel que soit le procédé utilisé et les écarts observés entre les procédés électriques et les procédés physico-chimiques qui dégradent le produit, sont peu importants.

On remarque également que pour tous les procédés étudiés, la minéralisation est soit non mesurable soit elle se produit avec un rendement énergétique (déduit de la mesure du

COT) beaucoup plus faible ($\sim 1 \mu\text{mol/kJ}$). Les rendements mesurés K_{COT} présentent peu de variation d'un procédé à l'autre.

L'acide succinique est, comme attendu, le plus difficile à dégrader car il nécessite la production de radicaux $^{\circ}\text{OH}$. Les procédés AOP du type UV/ H_2O_2 et les procédés électriques donnent des valeurs de rendements similaires. Les procédés électriques induisent bien la formation de radicaux $^{\circ}\text{OH}$ qui réagissent directement sur le polluant dans le cas de l'arc transitoire et de la décharge pulsée dans l'air humide ou indirectement via la réaction de Fenton pour la décharge streamer.

CONCLUSION & PERSPECTIVE

Dans ce travail nous avons analysé l'utilisation de méthodes électriques pour purifier des solutions aqueuses contenant des polluants organiques en mettant en jeu un procédé d'oxydation avancé "électrique". Les décharges électriques produisent en effet toutes les conditions pour un procédé POA: formation de radicaux ($^{\circ}\text{OH}$, $^{\circ}\text{OH}_2$, O° , etc.), de molécules oxydantes (H_2O_2 , O_3), de rayonnement UV etc. Trois méthodes électriques ont été analysées : streamer dans l'eau, arc transitoire dans l'eau et décharge couronne dans l'air humide au-dessus de la surface de l'eau.

Tout d'abord, du fait d'un manque de connaissance sur le comportement des streamers dans l'eau, nous avons entrepris une caractérisation électrique systématique de ces streamers en fonction de la conductivité du liquide ($0.05\div 1000\mu\text{S}/\text{cm}$). Cette étude a ainsi permis de mettre en évidence quelques faits nouveaux intéressants.

1. Deux types de streamer ont été identifiés dans l'eau, à faible tension ($<15\text{kV}$) le streamer de type I dont la vitesse de propagation est d'environ $0.5\text{-}1\text{km}/\text{s}$ et, aux plus fortes tensions, le streamer rapide de type II qui s'accompagne d'un courant et d'une émission de lumière très élevés. La vitesse de propagation du streamer de type II reste remarquablement constante à une valeur de $30\text{km}/\text{s}$ quelle que soit la conductivité de la solution. Ainsi connaissant la distance entre les électrodes, il suffit de choisir un palier de tension d'une durée inférieure au temps de transit du streamer pour éviter tout claquage ;
2. A conductivité élevée, le courant transitoire du streamer devient proportionnel à la conductivité, l'énergie dissipée dans le streamer augmente fortement produisant une augmentation du volume de gaz créé, de l'intensité des ondes de choc et de la quantité de lumière émise;
3. Par simulation du courant de conduction et du champ en géométrie pointe/plan, nous avons mis en évidence que le mécanisme de conduction dans la région de champ très élevée à lui seul permet de volatiliser le liquide en un temps très court, et donc participer au mécanisme de génération du streamer ;
4. La permittivité élevée de l'eau conduit à une amplification très forte du champ dans les cavités, susceptible de provoquer directement leur ionisation, et à l'existence d'une pression électrostatique très élevée (plusieurs kbar) s'exerçant sur ces cavités ;
5. La production d'espèces réactives provient uniquement du développement du streamer. Hors, l'énergie totale fournie au système comprend l'énergie de charge de la

cellule, l'énergie dissipée par effet Joule et l'énergie pour générer et développer le streamer. Après analyse du bilan d'énergie, nous avons évalué l'énergie fournie au développement du streamer, elle est proportionnelle à U^4 . Ceci nous montre que pour minimiser les pertes par effet Joule et donc optimiser la production d'espèces oxydantes et ainsi l'efficacité énergétique du procédé électrique, il faut utiliser la tension la plus élevée possible.

Nous avons ensuite comparé les trois types de décharges utilisés. La décharge dans l'air humide nécessite une tension et un courant beaucoup plus faibles que ceux requis dans le cas de la décharge produite directement dans l'eau. Dans nos conditions expérimentales, chaque impulsion de tension conduite à une énergie déposée de $\sim 3\text{mJ/pulse}$ pour la décharge couronne dans l'air, de $\sim 0.7\text{J/pulse}$ pour le streamer et de $\sim 2\text{J/pulse}$ pour l'arc. C'est la conséquence des propriétés de l'eau (densité, permittivité et conductivité) qui impose une injection très forte d'énergie pour y produire des décharges en comparaison des gaz. Nous avons ensuite mesuré la concentration dans l'eau sans polluant des espèces stables (H_2O_2 et O_3) formées par ces décharges. La concentration en ozone est toujours très faible ($<1\text{ppm}$) alors que celle de H_2O_2 dépend du type de décharge et son rendement énergétique (en mol/J) ne dépend que de l'énergie totale déposée.

Puis nous avons analysé l'efficacité de dégradation, par ces procédés électriques, de 3 types de polluant 4-CP, 4-NP et AS. La dégradation du polluant en fonction du temps de décharge est suivie par HPLC et sa minéralisation (mesures effectuées au LCEE de Poitiers par Hoang) par la mesure du COT. Les principaux résultats sont les suivants.

1. Comme observé par d'autres auteurs, le rendement énergétique pour la dégradation des polluants organiques ne dépend que de l'énergie totale déposée. De même, la concentration du polluant dans la solution à traiter modifie le temps de traitement mais conduit toujours à un rendement énergétique indépendant de cette concentration;
2. Le rendement énergétique dépend du type de décharge mais aussi du type de polluant;
3. La dégradation des composés par la décharge streamer conduit à des rendements énergétiques plus faibles qu'avec les 2 autres types de décharge. Par contre, du fait de la production la plus importante de H_2O_2 par la décharge streamer ($>\text{mM}$) par rapport aux autres décharges, l'addition de FeCl_2 provoque une très forte augmentation de K et ceci pour les 3 composés étudiés. Ces résultats s'expliquent qualitativement par la recombinaison très rapide des radicaux $^\circ\text{OH}$ primaires générés dans les canaux de décharges à haute pression pour former du H_2O_2 , avant qu'ils ne puissent diffuser dans le liquide pour oxyder le polluant. Le peroxyde d'hydrogène ne pouvant pas oxyder directement la molécule organique, le rendement énergétique est alors faible;

4. La décharge de type arc conduit à des valeurs de K toujours inférieures à celles de la décharge dans l'air et toujours supérieures à celles du streamer. La différence importante entre les valeurs de K du 4-CP et du 4-NP s'explique par l'action des UV produits par l'arc. L'addition de FeCl_2 , et donc la production de $^{\circ}\text{OH}$ secondaires à partir du H_2O_2 , introduit une augmentation des rendements énergétiques lors du traitement par l'arc, mais d'une façon plus réduite qu'avec la décharge streamer. Ce résultat peut s'expliquer par des teneurs en H_2O_2 produites très différentes suivant le type de décharge ; $> \text{mM}$ pour le streamer et $300 \mu\text{M}$ avec saturation pour l'arc. Pour conclure, l'arc transitoire dégrade les composés organiques par l'action des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ primaires (mis en évidence par la dégradation du AS), des radiations UV (expliquant la différence entre la dégradation du 4-CP et du 4-NP), et par d'autres oxydants non identifiés (ozone, O° , ...);
5. Quel que soit le polluant, les plus grandes valeurs du rendement énergétique K sont obtenues avec la décharge couronne dans l'air humide au dessus de la surface de l'eau. L'oxydant principal produit par ces décharges est l'ozone, ceci est mis en évidence par le fait que l'acide succinique (pas sensible à l'ozonation en milieu acide) présente une valeur de K bien plus faible que celle mesurée pour les composés oxydables par l'ozone comme le 4-CP et le 4-NP;
6. L'acide succinique n'étant oxydable que par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$, les valeurs de K obtenues pour ce composé sont significatives de la formation de ces radicaux. Pour la décharge couronne, cette production est très faible devant celle d'ozone, mais pour les décharges arc et streamer, elle est significative par rapport à l'ensemble des oxydants produits dans ces décharges;
7. Pour les 3 procédés et les 3 composés organiques testés, un pourcentage de minéralisation conséquent ($>50\%$) n'est atteint que pour des temps de traitement beaucoup plus longs ($>2-3$ fois) que ceux requis pour la dégradation complète (mesurée par HPLC) du composé initial. Lorsque la minéralisation est conséquente, le rendement énergétique calculé à partir de la mesure du COT est toujours d'environ 5 à 20 fois plus faible que celui déduit de la dégradation du composé initial mesuré par HPLC.

Nos résultats sont comparables à ceux publiés utilisant des procédés électriques semblables. Par contre si on les compare aux résultats obtenus avec des procédés physico-chimiques (ozonation, photolyse UV, couplage UV/ H_2O_2 , couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, ozonation catalytique et photocatalyse), les rendements énergétiques obtenus avec les procédés électriques sont toujours plus faibles que ceux obtenus avec les procédés physico-chimiques. Ainsi pour le 4-chlorophénol, la valeur de K_{HPLC} pour le meilleur procédé électrique

(décharge pulsée dans l'air) est de 36 $\mu\text{mol/kJ}$ et celle du procédé par ozonation directe est de 140 $\mu\text{mol/kJ}$. Pour le 4-nitrophénol, les valeurs mesurées pour les différents procédés montrent des différences sensiblement plus faibles (40 $\mu\text{mol/kJ}$ au lieu de 100 $\mu\text{mol/kJ}$). Par contre pour l'acide succinique, les rendements énergétiques sont faibles quel que soit le procédé utilisé et les écarts observés entre les procédés électriques et les procédés physico-chimiques qui dégrade le produit, sont peu importants. On remarque également que pour tous les procédés étudiés, la minéralisation est soit non mesurable soit elle se produit avec un rendement énergétique (déduit de la mesure du COT) beaucoup plus faible ($\sim 1 \mu\text{mol/kJ}$). Les rendements mesurés K_{COT} présentent peu de variation d'un procédé à l'autre.

L'acide succinique est, comme attendu, le plus difficile à dégrader car il nécessite la production de radicaux $^{\circ}\text{OH}$. Les procédés POA du type UV/ H_2O_2 et les procédés électriques donnent des valeurs de rendements similaires. Les procédés électriques induisent bien la formation de radicaux $^{\circ}\text{OH}$ qui réagissent directement sur le polluant dans le cas de l'arc transitoire et de la décharge pulsée dans l'air humide ou indirectement via la réaction de Fenton pour la décharge streamer.

En résumé, la décharge couronne dans l'air humide représente le procédé électrique le plus efficace. De plus, d'un point de vue expérimental, sa mise en œuvre est beaucoup plus simple, elle nécessite une tension faible et l'érosion des pointes est négligeable.

En ce qui concerne les problèmes qui resteraient à résoudre pour avoir une connaissance plus approfondie des phénomènes de décharge ainsi que des mécanismes de dégradation des polluants, il faudrait mieux caractériser la décharge couronne dans l'air humide, identifier les sous produits au cours de la purification pour les 3 types de décharge et, optimiser les cellules de travail surtout celles concernant les décharges de type arc transitoire et couronne dans l'air.

D'autres approches seraient également à envisager comme la décharge couronne dans l'argon humide au lieu de l'air ce qui permettrait de générer essentiellement des radicaux OH et donc certainement un rendement énergétique plus élevé pour la dégradation de l'acide succinique. La décharge couronne dans l'oxygène humide permettrait aussi d'augmenter la teneur en ozone dans le gaz et donc le rendement énergétique pour l'élimination de composés sensibles à l'ozone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AKIYAMA H. - 2000] H.AKIYAMA, "*Streamer Discharges in Liquids and their Applications*", Dielectric and Electrical Insulation - IEEE Transactions on, Vol.7, I.5, P.646 - 653, **2000**.
- [AN W. - 2007] W.AN, K.Baumung & H.Bluhm, "*Underwater Streamer Propagation Analysed from Detailed Measurements of Pressure Release*", J. Appl. Phys., Vol.101, **2007**.
- [BAERDEMAEKER F.D. - 2007] F.D.BAERDEMAEKER, M.Simek, C.Leys, "*Efficiency of Hydrogen Peroxide Production by AC Capillary Discharge in Water Solution*", J. Phys. D: Appl. Phys. , Vol.40, P.2801-2809, **2007**.
- [BEROUAL A. - 1998] A.BEROUAL, M.Zahn, A.Badent, K.Kist, A.J.Schwabe, H.Yamashita, *et al.*, "*Propagation and Structure of Streamers in Liquid Dielectrics*", Electrical Insulation Magazine - IEEE, Vol.14, I.2, P.6-17, **1998**.
- [CHADBAND W.G. - 1988] W.G.CHADBAND, "*The Ubiquitous Positive Streamer*", Electrical Insulation - IEEE Transactions on, Vol.23, I.4, P.697-706, **1988**.
- [CHAMEIDES W.L. - 1984] W.L.CHAMEIDES, "*The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud*", Journal of Geophysical Research Atmospheres, Vol.89(D3), P.4739-4755, **1984**.
- [CLEMENTS J.S. - 1987] J.S.Clements, R.H.Davis, "*Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water*", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol.IA-23, I.2, P.224 - 234, **1987**.
- [DANESHVAR N. - 2007] N.DANESHVAR, M.A.Behnajady & Y.Z.Asghary, "*Photooxidative Degradation of 4-Nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ Process: Influence of Operational Parameters and Reaction Mechanism*", Journal of Hazardous Materials, Vol.139, I.2, P.275-279, **2007**.
- [DEVINS J.C. - 1981] J.C.DEVINS, S.J.Rzad & R.J.Schwabe, "*Breakdown and Prebreakdown Phenomena in Liquids*", J. Appl. Phys., Vol.52, I.7, P.4531-4545, **1981**.
- [DODET B. - 2005] B.DODET, "*Etude des Propriétés oxydantes de Mélanges Gazeux Activés par Décharge Electrique à Pression Atmosphérique. Interaction avec un Matériel Biologique*", Université Paris XI, 205, **2005**.
- [DUMITRESCU L. - 2001] L.DUMITRESCU, O.Lesaint, N.Bonifaci, A.Denat & P.Notingher, "*Study of Streamer Inception in Cyclohexane with a Sensitive Charge Measurement Technique under Impulse Voltage*", J. Electrostatics, Vol.53, I.2, P.135-146, **2001**.
- [DUTTA K. - 2001] K.DUTTA, S.Mukhopadhyay, S.Bhattacharjee & B.Chaudhuri, "*Chemical Oxidation of Methylene Blue Using a Fenton-like Reaction*", Journal of Hazardous Materials, Vol.B84, P.57-71, **2001**.
- [FISCHER C.H. - 1986] C.H.FISCHER, E.J.Hart, A.Henglein, "*H/D Isotope Exchange in the D₂-*

- H₂O₂ System under the Influence of Ultrasound*", Journal Physic Chemistry, Vol.90, P.222-224, **1986**.
- [FREMAUX B. - 1998] B.FREMAUX, "*Eléments de cinétique et de catalyse*", Technique and Documentation, Paris, P.234, **1998**.
- [FUJII T. - 2001] T.FUJII, Y.Aoki, N.Yoshioka & M.Rea, "*Removal of NO_x by DC Corona Reactor with Water*", J.Electrostatics, Vol.8, P.51-52, **2001**.
- [GALLARD H. - 2001] H.GALLARD & J.D.Laat, "*Kinetics of Oxidation of Chlorobenzenes and Phenyl-Ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of Reduction and Oxidation Reactions of Intermediates by Fe(II) or Fe(III)*", Chemosphere, Vol.42, P.405-413, **2001**.
- [GARCIA EINSCHLAG F.S. - 2003] F.S.GARCIA EINSCHLAG, L. Carlos & A L Capparelli, "*Competition Kinetics Using the UV/H₂O₂ Process: A Structure Reactivity Correlation for the Rate Constants of Hydroxyl Radicals Toward Nitroaromatic Compounds*", Chemosphere, Vol.53, I.1, P.1-7, **2003**.
- [GARCIA EINSCHLAG F.S. - 2003] F.S.GARCIA EINSCHLAG, L.Carlos & A.L.Capparelli, "*Competition Kinetics Using the UV/H₂O₂ Process: A Structure Reactivity Correlation for the Rate Constants of Hydroxyl Radicals Toward Nitroaromatic Compounds*", Chemosphere, Vol.53, I.1, P.1-7, **2003**.
- [GAVRILOV I.M. - 1994] I.M.GAVRILOV, V.R.Kukhta, V.V.Lopatin & P.G.Petrov, "*Dynamics of Prebreakdown Phenomena in a Uniform Field in Water*", Dielectris and Electrical Insulation - IEEE Transaction on, Vol.1, I.3, P.496-502, **1994**.
- [GOURNAY P. - 1994] P.GOURNAY, O.Lesaint, "*On the Gaseous Nature of Positive Filamentary Streamers in Hydrocarbon Liquids. II: Propagation, Growth and Collapse of Gaseous Filaments in Pentane*", J. Phys. D: Applied Physics, Vol.27, P.2117-2127, **1994**.
- [GRYMONPRE D.R. - 2001] D.R.GRYMONPRE, A.K.Sharma, W.C.Finney & B.R.Locke, "*The Rôle of Fenton's reaction in Aqueous Phase Pulsed Streamer Corona Reactors*", Chemical Engineering Journal, Vol.82, P.189-207, **2001**.
- [GUPTA S.B. - 2007] S.B.GUPTA, "*Investigation of a Physical Disinfection Process Based on Pulsed Underwater Corona Discharge*", Institut Für Hochleistungsimpulsund Mikrowellentechnik, 135, **2007**.
- [GUROL M.D. - 1987] M.D.GUROL & R.Vatistas, "*Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone + UV Radiation: a Comparative Study*", Water Research Vol.21, I.8, P.895-900, **1987**.
- [HOANG L.V. - 2008] L.V.HOANG & B Legube, "*Degradation of 4-chlorophenol by Pulsed Arc Discharge in Water – Estimation of the Energy Consumption*", Dielectric Liquids, ICDL 2008, IEEE International Conference on, P.1-4, **2008**.
- [HOANG L.V. - 2009] L.V. HOANG, "*Comparaison des Rendements Energétiques de Dégradation de Trois Composés Organiques par Plusieurs Procédés d'Oxydation Avancés en Milieu Aqueux*", Université de Poitiers, Poitiers, 162, **2009**.
- [HOEBEN W. - 1999] W.HOEBEN, E.Veldhuizen, W.Rutgers, G.Kroesen, "*Gas Phase Corona Discharges for Oxidation of Phenol in an Aqueous Solution*", J. Phys.

- D:Appl. Phys., Vol.32, P.L133 - L137, **1999**.
- [HOEBEN W. - 2000] W.HOEBEN, E.Veldhuizen, W.Rutgers, C.Cramers, G.Kroesen, "*The Degradation of Aqueous Phenol Solution by Pulsed Positive Corona Discharges*", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.9, P.361 - 369, **2000**.
- [JOGLEKAR H.S. - 1991] H.S.JOGLEKAR, S.D.Samant & J.B.Joshi, "*Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenol*", Water Research, Vol.25, I.2, P.135-145, **1991**.
- [JOSHI A.A. - 1995] A.A.JOSHI, P;Arce, W.C.Finney, "*Formation of Hydroxyl Radicals, Hydrogen Peroxide and Aqueous Electrons by Pulsed Streamer Corona Discharge in Aqueous*", Journal of Hazardous Materials, Vol.41, P.3 - 30, **1995**.
- [KATSUKI S. - 2002] S.KATSUKI, H.Akiyama, A.Abou-Ghazala & K.H.Schoenbach, "*Parallel Streamer Discharges between Wire and Plane Electrodes in Water*", Dielectris and Electrical Insulation - IEEE Transaction on, Vol.9, P.498-506, **2002**.
- [KATTAN R. - 1989] R.KATTAN, A.Denat & O.Lesaint, "*Generation, Growth, and Collapse of Vapor Bubbles in Hydrocarbon Liquids under a High Divergent Electric Field*", Vol.66, I.9, P.4062-4066, **1989**.
- [KURAHASHI M. - 1997] M.KURAHASHI, S.Katsura, A.Mizuno, "*Radical Formation due to Discharge inside Bubble in Liquid*", Journal of Electrostatics, Vol.42, P.93 - 105, **1997**.
- [LELIEVELD J. - 1991] J.LELIEVELD & P.J.Crutzen, "*The Role of Clouds in Tropospheric Photochemistry*", Journal of Atmospherie Chemistry, Vol.12, I.3, P.229-267, **1991**.
- [LESAIN O. - 1991] O.Lesaint, P.Gournay and R.Tobazeon, "*Investigations on Transient Currents Associated with Streamer Propagation in Dielectric Liquids*", Electrical Insulation - IEEE Transactions on, Vol.26, p.699-707, 1991.
- [LESAIN O. - 1994] O.LESAINT, P.Gournay, "*On the Gaseous Nature of Positive Filamentary Streamers in Hydrocarbon Liquids. I: Influence of the Hydrostatic Pressure on the Propagation*", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.27, I.10, P.2111-2116, **1994**.
- [LESAIN O. - 1996] O.LESAINT, "*Propagation of positive discharges in long liquid gaps*", Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids (ICDL'96), 12th Internatinal Conference on, I.15 - 19, P.161 - 166, **1996**.
- [LUKES P. - 2004] P.LUKES, A.T.Appleton, B.R.Locke, "*Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hydrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors*", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol.40, I.1, P.60 -67, **2004**.
- [LUKES P. - 2005] P.LUKES, "*Plasmachemical Oxidation Processes in a Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor*", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.38, P.4074 - 4081, **2005**.
- [LUKES P. - 2008] P.LUKES, M.Clupek, V.Babicky & P.Sunka, "*Ultraviolet Radiation from the Pulsed Corona Discharge in Water*", Plasma Sources Sci. Technol,

- Vol.17, P.11, **2008**.
- [MALIK M.A. - 2001] M.A.Malik, A.Ghaffar & S.A.Malik, "*Water Purification by Electrical Discharges*", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.10, P.82 - 91, **2001**.
- [MARTIN J.C. - 1996] J.C.MARTIN, "*J.C.Martin on Pulsed Power* ", Plenum Publishing Corporation, P.572, **1996**.
- [MARTIN L.R. - 1981] L.R.MARTIN & D.E.Damschen, "*Aqueous Oxidation of Sulfur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH*", Atmospheric Environment, Vol.15, I.9, P.1615-1621, **1981**.
- [MASSALA G. - 1998] G.MASSALA & O.Lesaint, "*Positive Streamer Propagation in Large Oil Gaps. Electrical Properties of Streamers*", Dielectric and Electrical Insulation - IEEE Transactions on, Vol.5, I.3, P.371-381, **1998**.
- [MATTHEW T.A. - 2003] T.A.MATTHEW, "*Chemical Degradation Methods For Wastes And Pollutants : Environmental And Industrial Applications Environmental Science And Pollution Control Series* ", Crc, **2003**.
- [MIZERACRYK J. - 2006] J.MIZERACRYK, M.Dors, E.Metel & Y.S.Mok, "*Gas Phase Corona Discharge for Phenol Oxidation in Water*", ISNTPT-5, 2nd session, 2A2, **2006**.
- [NIEMEYER L. - 1983] L.NIEMEYER & F.Pinnekamp, "*Quantitative Model of Breakdown in SF6 in Inhomogeneous Gaps*", J. Phys. D: Applied Physics, Vol.16, P.1293-1302, **1983**.
- [NIETO-SALAZAR J. - 2003] J.NIETO-SALAZAR, O.Lesaint & A.Denat, "*Etude de Décharge Electrique dans l'Eau: Caractérisation Expérimentale de Streamer Positifs et Claquage dans l'Eau sous Tension Impulsionnelle*", Conférence des Jeunes Chercheurs en Génie Electrique (JCGE), **2003**.
- [NIETO-SALAZAR J. - 2004] J.NIETO-SALAZAR, N.Bonifaci, A.Denat & O.Lesaint, "*Pulsed Discharge in Water: A Spectroscopic Study of Positive Streamer*", 5th EHD International Workshop, August 30-31, **2004**.
- [OHNEDA H. - 2002] H.OHNEDA, A. Harano, M. Sadakata & T Takarada, "*Improvement of NO_x Removal Efficiency Using Atomization of Fine Droplets into Corona Discharge*", J. Electrostatics, Vol.321, P.55, **2002**.
- [PERAL J. - 1988] J.PERAL, J.Casado & J.Domenech, "*Light-induced Oxydation of Phenol over ZnO Powder*", Journal of photochemistry and photobiology. A: Chemistry Vol.44, I.2, P.209-217, **1988**.
- [POINTU - 1980] POINTU, "*Décharge Electrique*", Technique Ingénieur, Vol.D322, P.22, **1980**.
- [SATO M. - 1996] M.SATO, T.Ohgiyama & J.S.Clements, "*Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water*", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol.32, I.1, P.106-112, **1996**.
- [SECU L. - 2007] L.SECU, M.Magureanu, N.B.Mandache, V.I.Parvulescu, "*Decomposition of Methylène Blue in Wate by Corona Discharges*", 28th ICPIG, Prague, Czech

Republic, **2007**.

- [SEINFELD J.H. - 1986] J.H.SEINFELD, "*Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*", Editeur: John Wiley and Sons, Inc., Somerset, New Jersey, **1986**.
- [SINGER P.C. - 1983] P.C.SINGER & M.D.Gurol, "*Dynamics of the Ozonation of Phenol*", Pergamon Press, Vol.17, I.9, P.1163-1171, **1983**.
- [SONNTAG C.V. - 1991] C.V.SONNTAG, H.P.Schuchmann, "*The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods*", *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol.30, I.10, P.1229-1253, **1991**.
- [SUN B. - 1997] B.SUN, J.C.Clements, "*Optical Study of Active Species Produced by a Pulsed Streamer Corona Discharge in Water*", *Journal of Electrostatics*, Vol.39, P.189 - 202, **1997**.
- [SUN B. - 1998] B.SUN, M.Sato, A.Harano & J.S.Clements, "*Non-Uniform Pulse Discharge-Induced Radical Production in Distilled Water*", *J. Electrostatics*, Vol.43, P.115-126, **1998**.
- [SUN B. - 1999] B.Sun, J.C.Clements, "*Use of a Pulsed High-Voltage Discharge for Removal of Organic Compounds in Aqueous Solution*", *Journal Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.32, P.1908 - 1915, **1999**.
- [SUNKA S. - 1999] P.SUNKA, V.Babicky, M.Clupek et al, "*Generation of Chemically Active Species by Electrical Discharges in Water*", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol.8, P.258 - 265, **1999**.
- [THOMAS J.S. - 1955] J.S.THOMAS, "*Yields of Hydrogen Peroxide in the Decomposition of Water by Cobalt Radiation*", *Radiation Research*, Vol.2, P.26-32, **1955**.
- [TOBAZEON R. - 1997] R.TOBAZEON, "*Préclaquage et Claquage des Liquides Diélectriques*", *Techniques de l'Ingénieur*, Vol.D2-450, P.28, **1997**.
- [WEN Y. - 2005] Y.WEN, H.Liu, W.Liu & X.Jiang, "*Degradation of Organic Contaminants in Water by Pulsed Corona Discharge*", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.5, I.2, P.137-146, **2005**.
- [WINANDS G.J.J. - 2007] G.J.J.WINANDS, "*Efficient Streamer Plasma Generation*", Thèse, Eindhoven University of Technology, 203, **2007**.

PUBLICATIONS REALISEES A PARTIR DE CE TRAVAIL (Mars 2010)

- [LESAINT O. - 2006] O.LESAINT, J.N.Salazar, T.H.Dang, N.Bonifaci & A.Denat, "*A Study of Filamentary Positive Streamers in Water*", Conférence: ISNTPT-5 June 2006; Oléron Island, France, **2006**.
- [DANG T.H. - 2008 (1)] T.H.DANG, A.Denat, O.Lesaint & G.Teissedre, "*Degradation of Organic Molecules by Streamer Discharges in Water: Coupled Electrical and Chemical Measurements*", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.17, I.2, 8pp, **2008**.
- [DANG T.H. - 2008 (2)] T.H.DANG, A.Denat, O.Lesaint, "*Degradation of Organic Molecules by Streamer and Spark Discharges in Water: A Measurement of The Energetic Efficiency*", Conférence: International Conference on Dielectric Liquids (ICDL-2008), June 30th–July 4th, Poitiers, France, **2008**.
- [DANG T.H. - 2009] T.H.DANG, A.Denat, O.Lesaint & G.Teissedre, "*Pulsed Electrical Discharges in Water for Removal of Organic Pollutants: A Comparative Study*", The European Physical Journal - Applied Physics, Vol.47, 22818, 7pp, **2009**.

