

# Plasmas pour la destruction de l' $H_2S$ et des mercaptans

A. Czernichowski<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans  
Faculté des sciences, laboratoire des plasmas, 45067 Orléans Cedex 02 - France  
email: albin.czernichowski@wanadoo.fr

**Résumé** — Cet article passe en revue l'utilisation des plasmas comme milieu activateurs d'une oxydation de  $H_2S$  ou  $CH_3SH$  dilués dans l'air, le  $CO_2$  ou la vapeur d'eau, à fins de conversion en  $SO_2$  moins malodorant. Le produit peut être ensuite utilisé comme réactif dans un processus similaire à celui de Claus, en présence d'eau, ce qui permet de convertir deux fois plus de polluants initiaux en soufre élémentaire. Une attention particulière est portée aux décharges électriques glissantes (GlidArc). Ces décharges puissantes produisent un plasma non thermique qui active des réactions oxydatrices. La plupart des expériences ont été réalisées en utilisant les réacteurs GlidArc-I à un ou à quatre étages. Les sulfures dilués dans l'air dans des concentrations initiales atteignant jusqu'à 1 % ( $H_2S$ ) ou 0,1 % ( $CH_3SH$ ) ont été traités sous des flux jusqu'à 70 m<sup>3</sup>(n)/h d'air pollué et sous une puissance de 5 kW. Les essais ont été réalisés sous 1 atm. Une dépollution jusqu'à 100% a été obtenue moyennant un coût énergétique assez bas dépendant de la concentration initiale du polluant : environ 1000 kWh par kilogramme de soufre extrait pour 100 ppm de  $H_2S$  et seulement 10 kWh/kg pour 1% initial d' $H_2S$  dans l'air. Pratiquement les mêmes coûts ont été observés dans le cas de mélanges  $CH_3SH$ -air. En utilisant une très simple douche en recirculation d'eau qui lave les gaz sortants (l'eau se sature avec le  $SO_2$  et capture ainsi l' $H_2S$  non traité) nous avons divisé ces coûts d'énergie par trois, en évitant également l'émission de  $SO_2$  et en obtenant du soufre non toxique. Un nouveau principe (et réacteur) GlidArc-II est ensuite présenté ; il s'agit d'une "brosse" à décharges électriques. Nos premiers tests sont très prometteurs car dès à présent, nous divisons déjà la dépense énergétique par deux par rapport au GlidArc-I. L'échelle industrielle peut par conséquent être envisagée.

Mots-clés : plasma, décharges électriques, hydrogène sulfuré,  $H_2S$ , méthyle-mercaptan, dépollution, GlidArc.

**Abstract** — *Plasmas for Destruction of  $H_2S$  and Mercaptans* — Plasmas are reviewed as activation media for an oxidation of  $H_2S$  or  $CH_3SH$  diluted in air,  $CO_2$  or steam in order to convert them into less malodorous  $SO_2$ . The product can be then used as a reagent in a Claus-like process in presence of water to convert twice as much of initial pollutants into elemental sulfur. A particular attention is devoted to the gliding electrical discharges (GlidArc). These powerful discharges produce non-thermal plasma, which activates oxidation reactions. Most of experiments were performed using one and four-stage GlidArc-I reactors. Air-diluted sulfides at initial concentrations up to 1% ( $H_2S$ ) or 0.1% ( $CH_3SH$ ) were processed at up to 70 m<sup>3</sup>(n)/h flow rate and 5 kW power scale. The tests were done at 1 atm. Up to 100% clean-up was obtained at a quite low energy cost depending on initial pollutant concentration: roughly 1000 kWh per 1 kg of removed sulfur at 100 ppm of  $H_2S$ , but only 10 kWh/kg for 1% initial  $H_2S$  in air. Almost the same energies were needed in the case of  $CH_3SH$ -air mixtures. Using a very simple washing column in which water saturates with the produced  $SO_2$  and so captures unprocessed  $H_2S$  we cut these process energy by three, avoiding the  $SO_2$  emission and obtaining non-toxic sulfur. New development based on

GlidArc-II brush-like electric discharges is also presented. Preliminary tests are very promising as the energy expense is already cut down by a factor of two with respect to the GlidArc-I devices. Up to industrial scale tests can be therefore performed.

*Keywords: plasma, electric discharges, hydrogen sulphide, H<sub>2</sub>S, methyl-mercaptan, removal, GlidArc.*

## INTRODUCTION

Des mélanges gazeux contenant de faibles concentrations d'H<sub>2</sub>S (ou des mercaptans qui l'accompagnent assez souvent) sont de plus en plus condamnés à être épurés en raison des nuisances olfactives qu'ils occasionnent. Ces gaz sont issus d'effluents de différentes industries : centrales de géothermie, traitement des eaux usées de toutes sortes, usines de pâte à papier ou de viscose, installations de fermentation ou d'agro-alimentaire ou encore, comme gaz de queue issus des installations de désulfuration.

L'hydrogène sulfuré génère une odeur "d'œuf pourri" qui peut être détectée à environ 1 ppm dans l'air, alors que la limite de sa toxicité se situe à 10 ppm. Le méthyle-mercaptan CH<sub>3</sub>SH est encore plus toxique, encore plus malodorant. Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>, produit de l'oxydation de ces deux produits, est également toxique (à partir de 2 ppm) mais le nez ne le détecte qu'à partir de 3 ppm seulement. C'est pourquoi il est souhaitable, dans certains cas, à proximité de certaines sources d'émission polluante, d'éviter au moins une nuisance olfactive et de transformer l'H<sub>2</sub>S et/ou les mercaptans en SO<sub>2</sub> afin de rejeter préférentiellement ce produit dans l'atmosphère. Ces molécules d'H<sub>2</sub>S ou de mercaptans non traitées à la source subissent une oxydation naturelle mais le processus est assez lent : la période de demi-vie du H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère est d'environ 13 heures. De ce fait, avant la disparition par oxydation ou par dilution, les molécules fortement malodorantes auront toute probabilité d'être incommodantes.

Les composés soufrés sont tous (sauf SF<sub>6</sub>) connus comme étant des polluants dangereux à respirer. Ils provoquent en outre la formation de pluies acides. Lorsque, vu leur faible teneur en polluants, ces gaz ne peuvent plus être valorisés en soufre, une destruction oxydante vers SO<sub>2</sub> (suivie éventuellement d'un captage de ce produit) peut être obtenue par plusieurs méthodes : thermique, catalytique, biologique, chimique, photonique et autres encore. Les techniques à plasmas peuvent y être ajoutées, soit indépendantes, soit comme une assistance aux techniques "classiques".

## 1 PROCÉDÉS CLASSIQUES

Le procédé le plus utilisé pour traiter la pollution par l'H<sub>2</sub>S ou les mercaptans est la dilution par l'air frais. Un autre procédé du même genre commence à se développer : le masquage, où l'on introduit une odeur agréable pour couvrir celle désagréable en faisant attention au problème de la toxicité. Les procédés, déjà industrialisés pour la destruction de

ces molécules contenues en faible concentration dans les gaz, sont basés soit :

- sur une sorption physique ou chimique de l'H<sub>2</sub>S sur un sorbant liquide (amines) ou solide (charbons actifs, résines, tourbes) ce qui impose de retraiter ce sorbant ;
- sur des réactions d'oxydation en phase aqueuse (eau de Javel, dioxyde de chlore, hypochlorite, eau oxygénée, eau ozonée, permanganates) qui aboutissent à la formation d'eau et de soufre ou d'acide sulfurique et sels correspondants. Ces réactions doivent souvent être assistées par des catalyseurs spécifiques ;
- sur des réactions d'oxydation à la surface d'un solide, catalysées chimiquement, thermiquement (300 à 600 °C) ou biologiquement, ce qui aboutit également à la formation de la vapeur d'eau et de soufre ou d'acide sulfurique ;
- sur une oxydation thermique à 700 à 800 °C (mais la limite inférieure de flammabilité du H<sub>2</sub>S ou du CH<sub>3</sub>SH à 20 °C et 1 atm dans l'air est ~ 4 % : on est alors obligé d'ajouter un combustible qui contribuera à l'effet de serre) ;
- sur des réactions de réduction vers le soufre dans un milieu sans apport d'oxygène, par exemple via une biodégradation dans un milieu anaérobie.

Tous les procédés en phase liquide en présence de systèmes oxydo-réducteurs (Stretford, Ferrifloc, Sulfurex, Burner-Scrubber, Catalyst-Scrubber, Peabody-Xertic, EIC, Cuprosul, Ozone Process, Hydrogen Peroxide, Wackenroder, etc.) demandent des volumes importants d'appareillage soumis à une forte corrosion provoquée par des solutions agressives. Il en résulte un coût élevé d'investissement et de maintenance, sans parler de la consommation des réactifs chimiques divers et des problèmes d'environnement créés par le rejet des produits de fin de réaction. Par exemple, dans le procédé Stretford, le gaz à épurer est arrosé par une solution alcaline contenant le méta-vanadate de sodium jouant le rôle d'oxydant lequel, à son tour, est oxydé par l'air en présence de l'acide disulfonique de l'anthraquinone qui participe également aux réactions redox. Une présence de CO<sub>2</sub> dans le gaz provoque une consommation excessive du NaOH, nécessaire pour sauvegarder le milieu alcalin indispensable à la réaction. Le soufre ainsi produit, souvent contaminé par le vanadium, devient un déchet industriel qui doit être déposé dans des décharges protégées.

## 2 ASSISTANCE DES PLASMAS

Les études concernant un traitement oxydant de l'H<sub>2</sub>S par plasmas remontent probablement au début du siècle. Deux types de plasmas sont proposés ci-après.

- Les plasmas "thermiques", proches de l'équilibre thermodynamique ;
- les plasmas "non thermiques" ou "hors équilibre" où la notion de température n'est pas applicable et où l'oxydation est principalement basée sur la présence des espèces actives telles que les électrons, ions atomiques et moléculaires, radicaux, etc.

Pour éliminer l'H<sub>2</sub>S (et/ou les mauvaises odeurs) il est intéressant d'utiliser l'électricité qui est considérée comme une énergie propre (si produite de façon écologiquement correcte). Grâce à celle-ci, il devient possible de ne pas accroître les émissions de gaz à effet de serre (cas d'un chauffage aux hydrocarbures) ni de "déplacer" la pollution en créant d'autres produits toxiques (par exemple issus d'un traitement chimique). Dans cette optique, un des principaux avantages d'un réacteur plasmachimique alimenté en énergie électrique réside dans la compacité et la polyvalence des installations. On considère qu'une telle installation peut être beaucoup plus petite qu'une installation classique équivalente ; ceci peut également amener un coût moins élevé. Quelques-unes des nouvelles méthodes de génération de plasmas présentent également l'avantage de la simplicité, alliant ainsi la possibilité de traiter des polluants qu'il est difficile ou onéreux de traiter autrement. D'autres avantages sont : l'activation quasi catalytique par des espèces actives (sans présence d'autres catalyseurs très fragiles) ainsi qu'une souplesse de fonctionnement.

## 2.1 Plasmas thermiques

Historiquement, ce type de plasmas est plus connu pour ses performances thermiques que pour des aptitudes chimiques, car les plasmas thermiques sont généralement mal adaptés à la chimie des gaz, principalement en raison d'une zone réactive trop confinée. Donc, à pression atmosphérique (ou supérieure), une thermalisation physique ainsi que des températures de plusieurs milliers de degrés sont observées. Dans ces conditions, le traitement du gaz se résume à une dissociation thermique suivie par des recombinaisons dans les zones plus froides de l'écoulement. Un refroidissement rapide (trempe) peut donner des résultats chimiques intéressants, relatés dans de nombreuses publications, mais dont les applications industrielles sont rares, les dépenses énergétiques étant trop importantes.

## 2.2 Plasmas non thermiques

Dans la plupart des cas, notamment en raison de critères économiques, un procédé plasma se doit d'être non thermique. Ce plasma devrait être directement produit dans le gaz à traiter. En fonction des conditions, on peut mettre en œuvre diverses technologies de plasma de décharges : *silent*, *glow*, couronne, barrière, *short pulse*, micro-onde, radiofréquence ou décharges électriques glissantes (GlidArc). On peut encore ajouter à cette catégorie des techniques dans lesquelles

des espèces radicalaires (ou parfois même des plasmas hors équilibre) sont produites localement par des moyens comme : un rayonnement UV (Vasilevskii *et al.*, 1991, 1991a), un faisceau d'électrons (Paur *et al.*, 1990), ou une onde acoustique (Kotonarou *et al.*, 1992). D'une manière générale, toutes ces méthodes produisent, en laboratoire, des résultats très intéressants en matière de consommation énergétique, principalement en raison de la présence d'espèces très actives. Cependant les applications industrielles restent encore rares.

Les décharges silencieuses à basse pression (*glow*) sont simples et peu onéreuses. Le champ électrique permet d'obtenir un processus d'ionisation qui procure des électrons d'énergie relativement élevée, des ions, atomes et molécules excités. Ces espèces peuvent contribuer à des conversions chimiques sélectives. La puissance spécifique d'un tel réacteur est limitée par la transition "décharge vers arc" lorsque la température des espèces lourdes, initialement vers 1 kK, devient proche de 6 kK et que la température des électrons, initialement de l'ordre de 12 kK, s'abaisse à une valeur proche de celle du gaz. Dans ces conditions, la tension aux bornes de la décharge décroît brutalement, rendant nécessaire l'accroissement de l'intensité du courant pour maintenir (ou accroître) le niveau de puissance dissipée. Cette valeur élevée de l'intensité induit une thermalisation du milieu. En opérant à basse pression, on peut retarder ce phénomène mais cela complique l'industrialisation. Une étude de Harry et Yahya (1990) montre comment obtenir ce type de plasma à une pression relativement élevée (250 mbar) entretenue par une pompe mécanique à un seul étage. Jusqu'à maintenant, la seule application des décharges silencieuses réside dans les ozoniseurs.

Notre recherche bibliographique révèle quelques travaux intéressants issus d'un couplage de faibles quantités de l'H<sub>2</sub>S (ou des mercaptans) avec des décharges électriques :

- Uchigasaki *et al.* (1967) font jaillir une décharge couronne dans les gaz contenant du H<sub>2</sub>S et absorbent les produits d'un tel traitement par des liquides. Svetsov *et al.* (1968) observent une nette diminution de la dissociation des molécules telles que N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ou CO dans une *glow-discharge* sous vide (0,1 à 4 torr et 0,5 à 10 mA) en présence de l'H<sub>2</sub>S.
- Brunet (1972) applique des pulses électriques unidirectionnels créant des ions négatifs pour purifier l'air dans lequel se trouvent des molécules polluantes (dont l'H<sub>2</sub>S). Ce type de travaux se poursuit depuis le début du siècle ; souvenons-nous encore des purificateurs électriques de l'air dans les salles de cinémas ?!
- Wiseman et Douglas (1972) proposent de produire des molécules excitées d'oxygène pour oxyder l'H<sub>2</sub>S dans une décharge couronne.
- Kuliev *et al.* (1973) proposent une décharge couronne en présence du silicagel ou du kermesite pour décomposer en soufre l'H<sub>2</sub>S contenu dans les gaz naturels.

- Kinjo *et al.* (1977) proposent d'utiliser l'ozone pour désodoriser les gaz, l'O<sub>3</sub> étant principalement produit dans les décharges électriques.
- Shin Meiwa Industrie (1980) revendique une oxydation de l'hydrogène sulfuré dilué (à 2,5 %) dans le CO<sub>2</sub> mais à l'abri de l'oxygène libre. Une décharge du type étincelle de 10 kV provoque la décomposition du CO<sub>2</sub> en CO et en oxygène qui attaque l'H<sub>2</sub>S. En présence de l'eau, on obtient l'acide sulfurique ainsi que le gaz contenant CO (2,1 %), SO<sub>2</sub> (0,06 %) et seulement 2 ppm NO<sub>x</sub> provenant de 0,5 % de l'azote dans le gaz initial.
- Un autre brevet japonais (1980) mentionne l'oxydation des gaz ensulfurés en présence d'oxygène dans une décharge couronne.
- Miyoshi *et al.* (1980) cherchent probablement des origines de la vie en étudiant des décharges électriques ou un rayonnement UV dans les mélanges contenant des hydrocarbures, de l'ammoniac, de la vapeur d'eau et de l'H<sub>2</sub>S.
- El-Khazhab (1984) a étudié l'oxydation du méthylmercaptopan et de l'H<sub>2</sub>S dans un réacteur à décharge couronne.
- Helfritch (1993) a réalisé, dans une décharge couronne pulsée, la dissociation du H<sub>2</sub>S dilué dans l'hydrogène. Le meilleur résultat de cet auteur est 75 eV par molécule de H<sub>2</sub>S décomposée (1 eV/molécule = 96,5 kJ/mol), ceci quelle que soit la concentration initiale du H<sub>2</sub>S (0,25 ou 1,05 ou encore 2 %), ce qui donne 63 kWh par kg du soufre extrait de l'H<sub>2</sub>S.

Cette dernière valeur nous mène à la notion de "coût énergétique" (CE) qui présente une énergie (en kWh) pour précipiter 1 kg de soufre, ce qui revient à la destruction d'une quantité équivalente d'un polluant soufré dans le gaz à traiter. Nous allons également utiliser dans ce texte l'autre unité appelée "énergie spécifique" (ES) qui est définie comme l'énergie électrique (en kWh) dissipée dans 1 m<sup>3</sup>(n) d'un mélange gazeux contenant de l'H<sub>2</sub>S ; cela correspond également à la puissance de 1 kW agissant sur un débit de 1 m<sup>3</sup>(n)/h du gaz.

Parmi les laboratoires qui s'occupent actuellement de l'oxydation du H<sub>2</sub>S, des mercaptans, et/ou d'autres composés sulfurés de ce type dans des décharges électriques hors équilibre, on en relève quatre : Moscou (*Institut Kurchatov*), Karlsruhe (*Forschungszentrum*), Taïwan (*Université Nationale*) et Orléans (*Université*).

### 2.2.1 À Moscou

Au sein du groupe du professeur V. Rusanov, des recherches sont menées sur l'élimination directe du H<sub>2</sub>S présent en faibles quantités dans les hydrocarbures "ensulfurés". Les procédés proposés sont : un rayonnement d'UV ou des décharges électriques.

Un laser ArF de 193 nm a été utilisé pour dissocier l'H<sub>2</sub>S contenu dans le méthane ; différentes concentrations du polluant ont été étudiées (0,5 à 10 %, avec ou sans présence

de CO<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>), voir Vasilevski *et al.* (1991, 1991a). Dans un gaz stagnant, à pression atmosphérique, le taux de dépollution dépassait largement 99 %. Les auteurs ont mesuré un coût énergétique direct de l'opération égal à 6,2 eV (5,2 kWh/kg S) mais vu un très faible rendement quantique du laser, le vrai coût industriel devrait être multiplié par 100. Les mercaptans ne sont pas détectés dans les produits.

Une oxydation plasmachimique de l'H<sub>2</sub>S et/ou des mercaptans est également l'objet des travaux de l'institut (Abolentsev *et al.*, 1993). Il s'agit d'une décharge électrique pulsée en milieu hétérogène (l'eau) qui est en même temps une décharge de barrière ; l'appareillage est présenté sur la figure 1. La barrière diélectrique peut être simple ou double. Le gaz (air, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He ou CH<sub>4</sub>) contenant de 0,1 à 1 % d'H<sub>2</sub>S passe en contre-courant par rapport à l'eau. La concentration d'H<sub>2</sub>S est mesurée par l'absorption optique à 218 nm ou par la chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse. Une alimentation électrique est composée d'un transformateur et d'une diode VD donnant une tension rectifiée de 25 kV. Un circuit composé de condensateurs C et de selfs L est court-circuité par un thyristor T, donnant des oscillations amorties de fréquence de 1 kHz et de largeur 0,1 μs environ. Un très fort champ électrique sur les électrodes du réacteur provoque de fortes décharges électriques du type streamer se caractérisant par une température électronique élevée, entre 2 et 5 eV. En effet, ces décharges peuvent être assimilées à une très brève couronne pulsée de très haute tension, mais en présence d'eau, elle devient instable et se transforme en un arc pulsé de haute fréquence. Les résultats expérimentaux sont présentés ci-après.

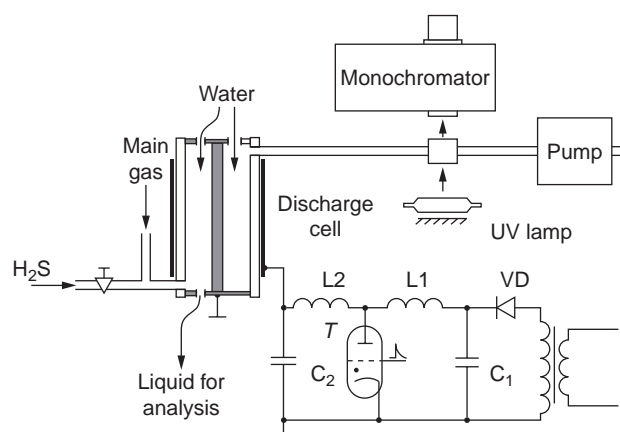


Figure 1

Schéma de l'expérience en couronne pulsée selon Abolentsev *et al.* (1993).

Schematic representation of the experimental pulsed barrier setup after Abolentsev *et al.* (1993).

- La conversion oxydante d' $H_2S$  (concentration initiale de 1% dans l'air sec) est très énergivore : 100 eV/molécule  $H_2S$ , soit 84 kWh/kg S pour un taux de disparition d' $H_2S$  entre 10 et 20 % seulement. Les auteurs observent un dépôt de soufre solide sur les parois du réacteur. Le coût énergétique d'oxydation n'est pas abaissé dans l'air humide, même proche de sa saturation (2 % d'eau), ceci à condition de ne pas faire apparaître l'eau sur les parois de la chambre.
- L'oxydation d' $H_2S$  dans toute la gamme de concentrations de 0,1 à 1 % en présence d'eau est beaucoup plus favorable: ~ 15 eV/molécule  $H_2S$  (soit 13 kWh/kg S) pour un taux d'épuration supérieur à 95 %. Cette eau coulant sur les parois intérieures du réacteur se charge progressivement en acide sulfurique jusqu'à une concentration de 30 % ; le coût de l'opération ne dépend cependant pas du pH du liquide. Le bilan de masse indique que, à 10 % près, le soufre initial s'oxyde vers  $H_2SO_4$ .
- La conversion du  $H_2S$  (concentration initiale de 1 % dans l'hydrogène ou dans l'azote secs) est encore plus énergivore: 200 eV/molécule  $H_2S$  pour un taux de disparition d' $H_2S$  entre 10 et 20 % seulement. Cependant, en présence de l'eau légèrement saturée en oxygène, on observe l'apparition des acides  $H_2SO_4$  et  $H_2SO_3$  qui mènent la conversion principale vers le soufre suspendu dans l'eau. Si l'eau désoxygénée est utilisée, les acides disparaissent alors et tout l' $H_2S$  se transforme en soufre et hydrogène. Ce soufre initialement dispersé arrive à s'agréger au bout d'un certain temps ; il est alors facile à séparer par une filtration. Dans tous les cas, le coût énergétique d'opération est de 15 eV environ par molécule  $H_2S$  décomposée et le taux d'épuration dépasse 95 %.
- La conversion du  $H_2S$  (concentration initiale de 1 % dans le méthane en présence de l'eau) est veine : environ 70 % de l' $H_2S$  initial se transforment vers le méthyle-mercaptan  $CH_3SH$  au prix de 40 eV/molécule. L'opération devient extrêmement intéressante lorsque les auteurs traitent un mélange de 1 %  $H_2S$  + 15 % air dans le méthane : pour une consommation de 30 eV/molécule, plus de 95 % d' $H_2S$  se transforment en  $H_2SO_4$  et l'analyse chromatographique ne révèle aucune présence de composés organiques de soufre. Le méthane n'est presque pas attaqué : on retrouve seulement environ 1 % de  $CO_2$  et moins de 0,02 % de méthanol !

Les auteurs expliquent ces résultats très encourageants comme suit. Bien que la décomposition directe d' $H_2S$  en HS et H soit possible via l'impact électronique, elle apparaît faible ; les électrons ont beaucoup plus de chances de réagir avec la matrice gazeuse. Toute énergie gagnée par les électrons est alors transmise au gaz principal, donc elle est mal utilisée. En présence d'eau, on peut cependant voir des réactions élémentaires à la suite desquelles chaque ion moléculaire  $M^+$  donne deux radicaux OH disponibles pour une oxydation des deux molécules de  $H_2S$ . Les auteurs font également remarquer que l'ozone ne provoque aucune oxydation

du  $H_2S$ . Elle serait faisable, au contraire, par l'atome d'oxygène, mais cet atome préfère s'attacher à la molécule d' $O_2$  en formant plutôt l'ozone. Il est alors perdu.

Nous avons également entendu parler d'un pilote industriel déjà en fonctionnement à Moscou dans une usine de poissons et un autre traitant des effluents de fermentation dans une usine pharmaceutique en Russie. Aucune information écrite n'a cependant été donnée jusqu'à présent.

### 2.2.2 À Karlsruhe

Le centre dispose d'un puissant canon à électron de 300 kV, 10 mA qui a été utilisé pour attaquer l'air contenant 138 mg/m<sup>3</sup>  $H_2S$  (91 ppm), voir Paur *et al.* (1990). En résultat, on a observé une diminution quasi linéaire de la concentration d' $H_2S$  en fonction de la dose avec une apparition du  $SO_2$  et  $H_2SO_4$  comme produits de l'oxydation. Une dépollution totale a été observée pour la dose de 10 kGy, ce qui correspondrait au coût énergétique de dépollution de 200 kWh/kg S.

### 2.2.3 À Taïwan

Les réacteurs à décharges à travers des barrières diélectriques sont connus comme générateurs performants d'ozone. Un de ces réacteurs de taille de laboratoire a été utilisé par Chang et Tseng (1996) pour étudier la destruction de l' $H_2S$  dilué dans un mélange  $O_2$  10,5 % (vol.) +  $N_2$  89,5 % à la température de 24°C et sous pression atmosphérique, éventuellement humidifié (jusqu'à 1,5 %). Le gaz passait, après avoir été pollué entre 11 et 300 ppm  $H_2S$ , par ce réacteur de volume actif de 240 cm<sup>3</sup> ; le débit de gaz a été maintenu constant au niveau de 1,5 l(n)/min. Les auteurs ont constaté une dépollution totale d' $H_2S$  à condition que la tension entre les électrodes ait dépassé 17 kV (sous 60 Hz). Curieusement, l'augmentation de l'humidité, source des espèces actives OH et  $HO_2$  d'oxydation du polluant, a provoqué un abaissement de taux de dépollution. La puissance dissipée dans le réacteur n'a pas pu être correctement déterminée, ce que rend impossible un calcul du coût énergétique du procédé.

### 2.2.4 À Orléans (anciens essais)

Le dispositif GlidArc, décrit précédemment (Czernichowski, 1998), est utilisé à l'*Université d'Orléans* pour étudier la faisabilité de destruction et/ou de conversion valorisante de toutes sortes de molécules polluantes, voir également Czernichowski (1994). Quelques essais ont également été menés en collaboration avec des industriels. En ce qui concerne l' $H_2S$  concentré, c'est à partir de 1986 que nous avons commencé à étudier sa décomposition pleinement valorisante en hydrogène et en soufre dans un arc contrôlé (Jørgensen *et al.*, 1987). Elles ont abouti à un procédé SulfArc A appliquant préférentiellement le GlidArc (Czernichowski *et al.* (1990).

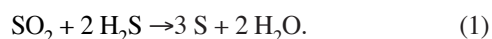
Ensuite, nous avons continué la recherche sur une assistance plasmachimique d'une valorisation partielle en soufre



seulement (SulfArc B) ; cela concernait des mélanges gazeux moins riches en H<sub>2</sub>S (Czernichowski *et al.*, 1989). Cette étude, menée depuis 1988 en collaboration avec le BRGM et avec l'appui logistique polonais (PAN, Cracovie), nous a permis d'approcher des mélanges assez pauvres en H<sub>2</sub>S, ceux caractérisés par des émanations de géothermie. À cette occasion et à notre initiative, nous avons entrepris quelques essais de destruction des mélanges encore plus pauvres en H<sub>2</sub>S et en méthyle-mercaptan dans la matrice d'air, de vapeur d'eau ou de CO<sub>2</sub>.

Tous ces essais ont été menés dans des réacteurs basés sur le GlidArc. Cette innovation (Lesueur *et al.*, 1988), permet aux différentes variantes du procédé SulfArc d'activer des réactions chimiques au moyen de décharges électriques transitoires de haute tension et de faible courant. La majeure partie de l'énergie électrique est directement utilisée pour produire un "déséquilibre thermique" qui rend le milieu très réactif et très propice au traitement chimique des gaz.

Lors de nos premières expérimentations à l'échelle du laboratoire (Czernichowski *et al.*, 1991 ; Czernichowski, 1993), nous avons utilisé un réacteur de 1,5 l (Czernichowski, 1998, fig. 4) pour traiter des gaz typiques de la géothermie. Par exemple, nous avons simulé un gaz issu du dernier condenseur d'une suite des turbines de Larderello (Italie). L'analyse du gaz sec donne : CO<sub>2</sub> 98 %, H<sub>2</sub>S 1,3 %, air 0,7 % avec la proportion entre le gaz non condensable et la vapeur d'eau de 3,2 ou 2,3. Ainsi le mélange entrant dans notre réacteur à 105-110 °C était très proche du mélange industriel. Rappelons encore que ce réacteur GlidArc mono-étage était basé sur trois électrodes alimentées en courant alternatif de 50 Hz ; la tension à vide était de 4,2 kV pour une puissance dissipée dans le réacteur pouvant atteindre 8 kW. Bien que ce type de traitement ait déjà été attribué à celui partiellement valorisant, la surproduction mondiale de soufre préconisée par l'écologie nous fait considérer ce produit solide et non toxique comme un moyen pour stabiliser l'H<sub>2</sub>S, les mercaptans et d'autres molécules organo-soufrées. Reprenons donc nos résultats d'essais présentés auparavant (Czernichowski, 1998), pour souligner que dans ces essais, nous avons déjà remarqué qu'une partie de l'H<sub>2</sub>S subit une suroxydation plasmachimique vers le SO<sub>2</sub> à cause d'un large excès de CO<sub>2</sub> qui se décompose en CO et en oxygène *in statu nascendi* très actif. Cet excès de SO<sub>2</sub> peut nous servir car, en milieu humide, nous remarquons la réaction de Claus :



Ainsi chaque molécule SO<sub>2</sub> peut lier deux molécules H<sub>2</sub>S non traitées. Nous ne sommes donc pas obligés de traiter, par plasma, tout gaz contenant l'H<sub>2</sub>S ; nous pouvons ne traiter de façon complète qu'un tiers du débit. Nous pouvons aussi traiter tout le débit mais avec un taux de suroxydation de 33 %, ou encore, appliquer toutes voies médianes entre ces deux cas. C'est ainsi que pour détruire 1 m<sup>3</sup> de gaz de Larderello, il faudrait ne dépenser que 0,08 kWh en énergie électrique, ce qui représente un coût de 6 kWh/kg S seulement. Par contre, pour

oxyder vers SO<sub>2</sub> quelque 95 % d'H<sub>2</sub>S de ce même gaz non condensable mais sec, il faudrait consommer 0,85 kWh/m<sup>3</sup>(n) (48 kWh/kg S) ou bien 0,40 kWh/m<sup>3</sup>(n) si l'on accepte le taux de dépollution de seulement 70 % (31 kWh/kg S). En profitant de la présence du SO<sub>2</sub> ainsi créé dans un étage de lavage en aval de l'étage plasmachimique, on pourrait abaisser ces coûts énergétiques respectivement jusqu'à 16 ou 10 kWh/kg S. D'autres essais préalables effectués à cette époque à Orléans peuvent être résumés ci-dessous :

- Ce même dispositif triphasé a été utilisé pour détruire (et partiellement valoriser) l'H<sub>2</sub>S présent dans le gaz carbonique dans un rapport de concentrations égal à 1/40. Nous avons pu transformer l'H<sub>2</sub>S à plus de 99,8 % moyennant une dépense énergétique de 0,60 kWh par m<sup>3</sup>(n) de mélange (donc 17 kWh/kg S ou éventuellement 5,7 kWh/kg S si le traitement est suivi par un étage de lavage par l'eau).
- Ce même gaz acide (H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> = 1/40), mais dilué dans la vapeur d'eau de façon à ce que la concentration de H<sub>2</sub>S soit de 0,1 % (ce qui correspond à une vapeur géothermale dite "haute énergie"), a été traité dans le même dispositif. Nous sommes parvenus à une destruction quasi complète du H<sub>2</sub>S avec une puissance électrique de 0,8 kW pour un débit de 4,2 m<sup>3</sup>/h, ce qui équivaut à un coût énergétique de traitement de l'ordre de 200 kWh/kg S. Nous n'avons pas fait l'analyse du contenu résiduel de SO<sub>2</sub> dans le condensat après ce traitement ; peut-être en reste-t-il encore pour être disponible au traitement de la vapeur initiale, ce qui pourrait abaisser le coût énergétique du procédé.
- Pour un débit de 2,5 kg/h de la vapeur d'eau à 110 °C polluée par 500 à 700 ppm H<sub>2</sub>S et accompagnée par 30 à 40 fois plus de CO<sub>2</sub> (la simulation d'une vapeur géothermale aux États-Unis), nous avons obtenu une destruction du H<sub>2</sub>S allant de 92 à 100 % pour une puissance injectée de 0,7 à 1,5 kW. Le coût énergétique est alors élevé : entre 400 et 1400 kWh/kg S (ou inférieur car nous n'avons pas fait l'analyse du contenu résiduel de SO<sub>2</sub> dans le condensat après ce traitement). Mais si un tel système de dépollution est installé avant la turbine à vapeur, pourrait-on récupérer une partie de cette énergie ?
- Les trois exemples suivants montrent (tableau 1) la faisabilité d'incinération complète de mélanges H<sub>2</sub>S ou de méthyle-mercaptan dans un excès d'air sec (Czernichowski *et al.*, 1991 ; Czernichowski, 1993). Cet air pollué entrant dans un réacteur à 6 électrodes, triphasé, 50 Hz, 10 kV en circuit ouvert. La température des gaz entrants était de 15 °C et les débits entre 4 et 16 m<sup>3</sup>(n)/h.

Les analyses des gaz entrants et sortants étaient basées sur les tubes spécifiques calibrés pour l'H<sub>2</sub>S ou pour le méthyle-mercaptan. Il était très vraisemblable que l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S irait jusqu'au SO<sub>2</sub> (non analysé) et que ce dioxyde pourrait agir dans les zones postplasma avec le gaz contenant encore l'H<sub>2</sub>S non traité. Peut-être restait-il encore du SO<sub>2</sub> disponible pour le traitement du gaz initial, ce qui pourrait encore abaisser le coût énergétique du procédé.

TABLEAU 1

Résultats du traitement par GlidArc-I des gaz pollués par les composés soufrés

*Results of some sulphur-polluted gas cleaning using the GlidArc-I reactor*

Composition du gaz entrant (en % vol.)	Coût énergétique		Température à la sortie du réacteur (°C)
	kWh/m <sup>3</sup> (n)	kWh/kg S	
0,7 % H <sub>2</sub> S dans l'air	0,14	14	525
1,2 % H <sub>2</sub> S + 66 % CO <sub>2</sub> + 33 % air	0,11	6,4	380
0,12 % CH <sub>3</sub> SH dans l'air	0,062	36	230

### 3 NOUVEAUX ESSAIS ORLÉANAIS

Le dispositif "GlidArc" a bien évolué depuis sa mise au point en 1988 à l'université et actuellement, il est la base de toute une famille des générateurs de plasmas hors équilibre thermodynamique. Certaines informations sur sa construction et ses multiples applications se trouvent dans la littérature (Czernichowski, 1994, 1996, 1998, 1998a).

Rappelons seulement que ce très simple dispositif comporte au moins deux électrodes parmi lesquelles nous développons une décharge électrique glissante sous l'action d'une différence de potentiel de quelques kV. La décharge s'amorce dans un fort courant de gaz, de manière spontanée ou forcée, à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible. Le petit volume de gaz ionisé est aussitôt soufflé par le jet du même gaz (interdisant l'établissement d'un régime d'arc de fort courant électrique) et la colonne de plasma ainsi formée s'allonge en même temps que croît la tension aux bornes de la décharge. Cette décharge se coupe à l'extrémité des électrodes et le cycle recommence. Le GlidArc présente, par rapport à un arc électrique classique, des tensions relativement élevées (quelques kV) et des courants plus faibles (quelques ampères). Ainsi, pour une même puissance électrique, les courants ont des intensités beaucoup plus faibles que dans une torche à plasma. Une augmentation en tension est réalisée à la suite d'un allongement du canal de la décharge, dû à la forte turbulence du milieu dans lequel se développe la décharge, à l'éloignement des électrodes l'une par rapport à l'autre, et à la façon non thermique de la conduction du courant. Les caractéristiques courant-tension relevées mettent bien en évidence le fonctionnement turbulent et discontinu de ces décharges. C'est justement ce type de fonctionnement qui permet d'obtenir un plasma relativement froid (ou tiède) étant profondément hors équilibre thermodynamique.

Différentes alimentations électriques du dispositif GlidArc peuvent être appliquées : continue, redressée, alternative mono-, tri- ou polyphasée. Le nombre d'électrodes d'un réacteur n'est pas limité. Du point de vue électrique et/ou de l'écoulement du gaz, les électrodes et/ou groupes d'électrodes peuvent être connectés en série, en parallèle ou en série-parallèle. Plusieurs types d'alimentations (allant jusqu'à la taille d'un pilote industriel de 300 kVA) ont été expérimentées. Elles sont basées sur les transformateurs énergétiques

haute tension tout à fait classiques, groupes électrogènes ou transformateurs à fuite.

Un seul passage du fluide à traiter à travers la zone de décharges peut être suffisant, surtout qu'une injection rapide du fluide entre les électrodes provoque un phénomène de recirculation multiple des réactifs dans le volume du réacteur.

Le courant électrique étant bas, la zone de la chute électrode n'est pas très énergétique, ce qui limite la fuite d'énergie vers les électrodes. Ceci les rend donc moins chaudes et plus résistantes à l'érosion thermique et à la corrosion chimique. De plus, la forme fine des électrodes permet de ne pas les exposer au rayonnement optique du plasma, ce qui améliore également leur tenue thermique, sans parler d'un autre bénéfice important : le rayonnement peut pénétrer dans une zone périphérique et éventuellement participer au traitement du fluide. Des espèces réactives créées dans le plasma peuvent également pénétrer dans le gaz à traiter sans se heurter à la surface désactivante des électrodes.

#### 3.1 Expériences dans un nouveau réacteur monoétage

##### 3.1.1 Réacteur et son alimentation électrique

Un nouveau réacteur tubulaire GlidArc (préparé à Orléans par nos soins, schématisé sur la figure 2) comportait une enceinte cylindrique en verre Pyrex transparent permettant de résister aux températures élevées et aux agressions chimiques, tout en laissant la possibilité d'observer distinctement les décharges électriques prenant naissance entre les électrodes. Ce réacteur plasmachimique était constitué de trois électrodes principales, d'une électrode d'allumage, d'un tube en Pyrex, d'une bride portant ces quatre électrodes et faisant en même temps un raccordement de l'entrée du gaz, et d'une bride de sortie des produits. Le volume total du réacteur était de 3 l environ. Voici quelques détails :

- hauteur du réacteur 60 cm (dont 50 cm de Pyrex), diamètre intérieur 80 mm, épaisseur du tube 5 mm ;
- trois électrodes principales en acier inox disposées à 120° et profilées en forme de tuyère qui laissaient au niveau du col de la tuyère un espace de 5 mm de diamètre, chaque électrode ayant une forme de couteau d'épaisseur 2 mm, de hauteur 15 cm et de surface d'environ 25 cm<sup>2</sup> ;

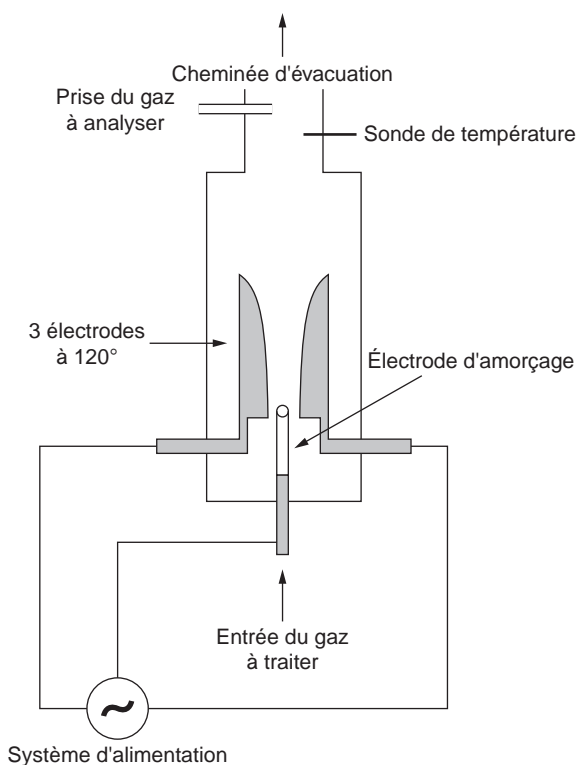


Figure 2

Schéma du réacteur GlidArc monoétage pour l'incinération de l' $H_2S$  et du méthyle mercaptan.

*Schematic view of one-stage GlidArc reactor for  $H_2S$  and  $CH_3SH$  incineration.*

– une électrode d'allumage constitué d'un anneau de 4 mm de diamètre, située dans l'axe du réacteur et à la base de trois autres électrodes.

L'alimentation électrique du GlidArc est basée sur une pure électrotechnique (Janowski et Stryczewska, 1994) : trois transformateurs 50 Hz monophasés alimentent les électrodes principales du GlidArc en courant élevé jusqu'à environ 2 kV. Des condensateurs et des selfs sont montés à l'amont de l'alimentation pour limiter le courant d'appel et pour corriger le facteur de puissance. À la suite d'une saturation magnétique des transformateurs et d'une connexion spécifique entre eux, on retrouve une tension à fréquence triple (150 Hz) qui est transformée à un niveau de 12 kV. C'est cette tension, appliquée à la quatrième électrode, qui amorce une faible décharge de préionisation à l'endroit où les trois électrodes principales de puissance sont le plus rapprochées. À cet instant, les tensions, issues des transformateurs principaux, assurent le relais en fournissant l'énergie pour maintenir les puissantes décharges qui se développent entre les électrodes principales, selon la rotation du champ électrique. Les décharges sont progressivement soufflées le long des électrodes par le gaz introduit à leur base.

### 3.1.2 Métrologie

La métrologie des puissances réellement dissipées dans le réacteur s'est faite en continu du côté primaire de l'alimentation électrique par un compteur analogique triphasé. Lors d'une série de manipulations avec la même alimentation électrique nous avons vérifié, sur le même réacteur, l'exactitude de nos mesures en les comparant avec un wattmètre de très haute précision manipulé par une équipe métrologique d'EDF. Les indications des appareils étaient en accord à 1 % près. La mesure de la puissance du côté primaire de l'alimentation électrique est certes utile pour établir le vrai coût énergétique d'incinération d'une quantité unitaire d'un polluant. Cependant, il est également intéressant de savoir dans quelle mesure il est possible de diminuer ce coût, non seulement par une optimisation du procédé, mais également par une amélioration du rendement de la transformation de l'énergie électrique entre le réseau et le réacteur. Cette étude du rendement réel de l'alimentation électrique a été faite, avec le plus grand soin, dans notre laboratoire, en mesurant la puissance totale consommée au réseau et en déduisant les pertes du bloc d'alimentation par une méthode calorimétrique. Comme résultats nous obtenons un rendement de 76 %.

Le débit du gaz entrant dans le réacteur a été mesuré, également de façon continue, par un débitmètre massique disposant de quatre voies. La fonction régulatrice de cet instrument assurait une stabilité de débits voulus pour chaque expérience. Il était également possible de préparer des mélanges gazeux de façon dynamique à partir des bouteilles de gaz pur ou prémélangés. Ainsi, sachant précisément la puissance dissipée dans le réacteur GlidArc et en variant le débit connu du gaz passant par le réacteur, nous avons pu modifier largement l'énergie spécifique (exprimée en kWh par  $1\text{ m}^3$ (n) du gaz passant par le réacteur) déposée dans l'effluent.

La température du gaz sortant du réacteur a été mesurée à l'aide d'un thermomètre analogique (jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ ) ; le gaz entrant à la température ambiante de notre laboratoire.

Les analyses chimiques à l'entrée et à la sortie du réacteur ainsi qu'à la sortie d'un postréacteur ont été effectuées par nos propres moyens :

- des sondes électrochimiques étalonnées jusqu'à 2000 ppm du  $H_2S$  ;
- différents tubes spécifiques quantitatifs alimentés par  $100\text{ cm}^3$  de gaz analysé par une pompe ; ces tubes de différents calibrages couvrent toute une gamme de concentrations du  $H_2S$  allant d'une fraction de ppm jusqu'à 100 % (ceci sans être gêné par les  $NO_x$  et/ou  $SO_x$ ) ;
- un chromatographe couplé à un détecteur à photométrie de flamme sensible au rayonnement d'émission (394 nm) provenant de la molécule  $S_2$  excitée par une flamme  $H_2$ /air ; nous pouvons analyser suffisamment bien nos gaz entrants et sortants avec la quantité minimale de détection du  $H_2S$  d'environ 0,1 ppm et celle maximale de 7000 ppm.



### 3.1.3 Postréacteur

Suite à nos propres observations expérimentales et à quelques références bibliographiques sur le rôle de l'eau ajoutée lors d'un traitement plasmachimique d'H<sub>2</sub>S ou après un tel traitement, nous avons ajouté au réacteur GlidArc, donc à l'aval du réacteur à plasma. Son rôle était de prolonger le séjour des effluents sortant du GlidArc pour compléter une action des espèces activées dans le plasma mais surtout de mettre en contact trois corps : l'H<sub>2</sub>S non réagi, le SO<sub>2</sub> provenant de la sur-oxydation du H<sub>2</sub>S, et l'eau. Ce postréacteur (fig. 3) est fait d'un tube vertical en PVC de 1,8 m de hauteur et de 8 cm de diamètre. Le tube est rempli de morceaux de petits cylindres en PVC jouant un rôle de "raschig". Une petite quantité d'eau (environ 2 l), initialement celle du robinet, a été envoyée en circuit fermé au sommet de la tour par une petite pompe de recirculation, le gaz à laver traversant la tour de bas en haut, à contre-courant. Par ce moyen simple, nous réalisons la réaction de Claus en phase liquide et ainsi nous captions une quantité supplémentaire du H<sub>2</sub>S par le SO<sub>2</sub> (ou plutôt sa solution aqueuse formant ainsi de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

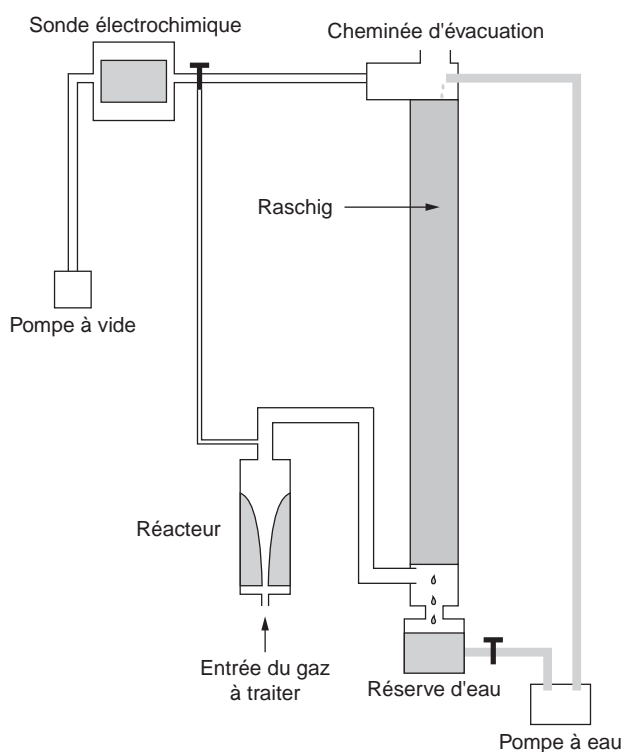


Figure 3

Schéma du réacteur GlidArc couplé à une colonne de lavage.  
Schematic view of the GlidArc reactor coupled with a washing column.

## 3.2 Résultats d'expériences avec l'H<sub>2</sub>S

### 3.2.1 Réacteur monoétage

Quatre séries d'expériences ont été faites. La première série a été basée sur les analyses de H<sub>2</sub>S par des tubes spécifiques permettant des mesures jusqu'à 200 ppm sans être gênés par le NO<sub>x</sub>, l'O<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>O dans la gamme de concentrations propres à nos conditions. Le gaz à dépolluer provenait d'un système de deux débitmètres/régulateurs massiques, chacun dosant précisément un gaz riche en H<sub>2</sub>S ou l'air comprimé. Une bouteille de H<sub>2</sub>S concentré (7,8 % H<sub>2</sub>S + 92,1 % N<sub>2</sub>) sous pression a été préparée par nos soins à partir de gaz purs. L'humidité relative (HR) de l'air était de 20 %. Les résultats de tests 1 à 6 sont présentés dans le tableau 2.

Suite au changement de l'alimentation électrique (même principe mais les transformateurs un peu moins puissants) nous avons poursuivi l'étude pour un plus important débit traité d'air assez sec (HR ~ 20 % marqué "s") ou d'air saturé (HR = 100 % marqué "h"). Les résultats de tests 7h à 11s sont présentés dans le même tableau 2.

Dans les tests 12 à 23e, nous avons mesuré le rendement de dépollution de faibles concentrations du H<sub>2</sub>S pour une puissance quasi constante (~ 1,2 kW pris au réseau) en variant les débits et donc les valeurs de l'énergie spécifique (ES). Nous avons utilisé l'air sec (HR ~ 20 %) pour les tests 12 à 20 et nous avons ajouté un brouillard d'eau (~ 1 g/min) pour les tests 21e et 23e. Nous avons abandonné la colonne de lavage. Les résultats sont présentés dans le même tableau 2.

Dans les tests 24 à 36, nous avons éloigné la buse d'injection de l'air pollué d'une vingtaine de cm. La zone de décharge initiale n'étant plus trop soufflée, ceci nous a permis d'augmenter le débit de gaz passé par le réacteur pour une puissance quasi constante (~ 1,2 kW pris au réseau) jusqu'à 155 l(n)/min. Nous avons utilisé l'air sec (HR ~ 20 %) mais dans certaines expériences (e) nous avons ajouté un brouillard d'eau à cocourant (~ 9 g/min). La colonne de lavage n'a pas été utilisée. Les résultats sont présentés dans le même tableau 2.

En complément d'information :

- Pour le gaz entrant à la température ambiante, la température de sortie du réacteur (non isolé thermiquement) était de 160° à 225 °C (sauf pour les tests 21e et 23e à respectivement 155 et 115 °C).
- Pour le pH initial de l'eau de lavage de 6,4 à 7,4, sa valeur s'abaissait de 3 unités pour se stabiliser entre 3,3 et 4,1 après le contact avec les gaz sortants ; pour les tests 8h à 11s nous avons gardé toujours le même liquide de lavage provenant du test 7h (et ceux successifs) et alors le pH s'est stabilisé vers 2,6 à 3,3 unités.
- Après l'arrêt du GlidArc, la destruction du H<sub>2</sub>S dans la colonne de lavage continuait pendant quelques minutes encore ; cette forte acidification de l'eau de lavage nous laisse supposer que nous disposons d'un excès de SO<sub>2</sub> qui peut encore servir à traiter une quantité supplémentaire de H<sub>2</sub>S.

TABLEAU 2

Résultats de tests d'incinération d'H<sub>2</sub>S assistée par un plasma du type GlidArc ; réacteur monoétage ; ES est la densité d'énergie injectée dans l'air traité ; CE est le coût énergétique de destruction du polluant sans tenir compte d'une destruction supplémentaire dans le tour de lavage

Results of H<sub>2</sub>S incineration tests in GlidArc type plasma; one-stage reactor; ES is the energy density injected into polluted air; CE is the energetic cost of the pollutant destruction without taking into account a supplementary destruction in the washing tower

Test	Débit d'air m <sup>3</sup> (n)/h	ES kWh/m <sup>3</sup> (n)	Concentration H <sub>2</sub> S (ppm)			Destruction (%)	CE MWh/kg S
			avant	après	sortie laveur		
1	6,0	0,35*	65	0	0	100	3,7*
2	6,0	0,33*	120	20	6	83	1,7*
3	6,0	0,33*	50	2	0	96	4,6*
5	4,8	0,46*	90	2	0	98	3,7*
6	3,6	0,58*	60	2	0	97	7,0*
7h	6,0	0,23*	60	5	3	92	2,6*
8h	9,0	0,20*	70	16	1	77	2,0*
9s	9,0	0,19*	117	23	4	80	1,2*
10s	11	0,13*	92	30	7	67	1,1*
11s	6,0	0,23*	174	70	12	54	1,0*
12	3,8	0,60	5,2	<0,4		>92	44
13	4,2	0,27	12	0,5		96	16
14	4,2	0,29	44	1,6		96	4,8
15	4,2	0,29	56	1,7		97	3,7
16	4,9	0,25	9,6	0,1		99	18
17	4,9	0,26	42	1,7		96	4,5
18	4,9	0,23	53	2,0		96	3,6
19	6,0	0,22	40	2,1		95	4,5
20	6,0	0,19	53	1,4		97	2,6
21e	6,0	0,20	54	0		100	2,6
22	6,0	0,22	54	1,5		97	2,9
23e	4,9	0,25	54	0		100	3,2
24	7,6	0,15	20	0,25		99	5,3
25	7,6	0,17	48	0,20		99	2,5
26e	7,6	0,16	54	3,9		96	2,2
27e	7,6	0,17	104	0,22		100	1,2
28	8,4	0,14	49	0,55		99	2,0
29	8,5	0,14	20	0,20		99	4,9
30	9,3	0,13	19	0,20		99	4,8
31	9,3	0,14	55	1,2		98	1,8
32	9,3	0,13	56	1,05		980	1,7
33e	9,3	0,12	101	0,15		100	0,83
34	9,3	0,13	103	8,5		92	0,96
35	9,3	0,12	104	2,4		98	0,82
36	9,3	0,13	110	7,5		93	0,89

\* signifie les valeurs brutes telles que vues par le réseau électrique primaire.

- Une production importante des NO<sub>x</sub> a été observée (> 3000 ppm pour le test 1 ou 3300 ppm pour le test 6).
- Le fonctionnement du réacteur et de la colonne de lavage n'a posé aucun problème ; une expérience durait au moins 1 heure.

En premières observations nous soulignerons :

- une forte destruction du H<sub>2</sub>S dans le seul réacteur à plasma, entre de 54 à 100 % ;
- une influence très positive de la tour de lavage à l'eau qui contribue à la dépollution encore plus profonde, de 92 à 100 % ;

- un coût d'incinération du H<sub>2</sub>S plus bas pour des concentrations initiales plus fortes et pour des plasmas à l'ES plus basse (donc plus proches à l'état de "décharge").

Il n'est pas facile de faire une comparaison directe entre les expériences au cours desquelles trop de variations de paramètres interviennent en même temps. Cependant, quelques conclusions peuvent être tirées :

- Nous constatons un échauffement modéré des gaz sortants après le traitement plasmachimique ; la température est de 170 à 225 °C en fonction de l'ES appliquée au gaz entrant à la température ambiante. Sachant que 1 kWh d'énergie

dissipée dans 1 m<sup>3</sup>(n) de l'air doit faire augmenter sa température de 2780 K, nous devons plutôt observer des températures de 290 à 850 °C pour les ES de 0,10 à 0,30 kWh/m<sup>3</sup>(n). Mais notre réacteur est non isolé thermiquement et nous perdons beaucoup d'énergie qui pourrait être utilisée pour un préchauffage du gaz entrant. Nous pouvons ainsi espérer abaisser nos consommations énergétiques (CE) comme cela a été observé (Czernichowski et Ranaivosoloarimanana, 1996) dans le cas du traitement (par GlidArc) de l'air pollué par des vapeurs diluées de xylène où le coût énergétique diminuait quand la température de l'air entrant augmentait.

- La colonne de lavage à l'eau contribue fortement à la dépollution pour deux raisons. D'abord, elle permet d'utiliser le SO<sub>2</sub> créé par l'incinération plasmachimique du H<sub>2</sub>S pour capter des quantités supplémentaires d'H<sub>2</sub>S (passant "à côté" de la décharge électrique) ou provenant d'ailleurs. Ensuite, le SO<sub>2</sub> créé est également capté par le H<sub>2</sub>S. Nous évitons ainsi une émission du SO<sub>2</sub> (bien que très faible) dans l'atmosphère et le seul produit du procédé est le soufre solide, non toxique. Rappelons aussi, pour justifier la thèse d'une action réciproque de H<sub>2</sub>S et de SO<sub>2</sub>, qu'après l'arrêt du GlidArc, la destruction de H<sub>2</sub>S dans la colonne de lavage continuait encore pendant quelques minutes. Le GlidArc pourrait remplacer un procédé classique Burner-Scrubber ou Jefferson-Lake de dépollution des effluents de la géothermie où une partie du soufre produit par l'unité de désulfuration est brûlée pour obtenir le SO<sub>2</sub> nécessaire à capter l'H<sub>2</sub>S dans le gaz à dépolluer.
- La production des NO<sub>x</sub> observée dans les premières expériences devrait diminuer pour les expériences suivantes où les ES sont moins importantes. Cependant, il ne faudrait pas négliger le rôle positif de ces forts oxydants en phase gazeuse et en phase liquide de la tour de lavage où une chimie intéressante peut se développer en contact avec les composés soufrés.
- Une forte destruction d'H<sub>2</sub>S dans le réacteur à plasma est constatée ; même sans lavage supplémentaire, elle approche facilement 100 %. De nouveau, soulignons que cette destruction semble être trop importante car il suffirait de transformer seulement un tiers de l'H<sub>2</sub>S (ou un peu plus) pour disposer d'une quantité suffisante de SO<sub>2</sub> afin de capter l'H<sub>2</sub>S non traité, ceci grâce à la réaction (1) de Claus.
- Nous remarquons que le CE d'incinération de l'H<sub>2</sub>S est beaucoup plus bas pour des concentrations initiales plus fortes et pour des plasmas à l'ES plus basse (donc plus proches de l'état de "décharge électrique" plutôt que de l'arc). Ce point très important est illustré sur la figure 4 où nous avons mis tous les points expérimentaux (sauf les tests 1 à 6 préliminaires et le test 11s où nous traitons l'air à 174 ppm d'H<sub>2</sub>S, donc hors de la gamme). Nous établissons ainsi une loi expérimentale liant le coût énergétique de

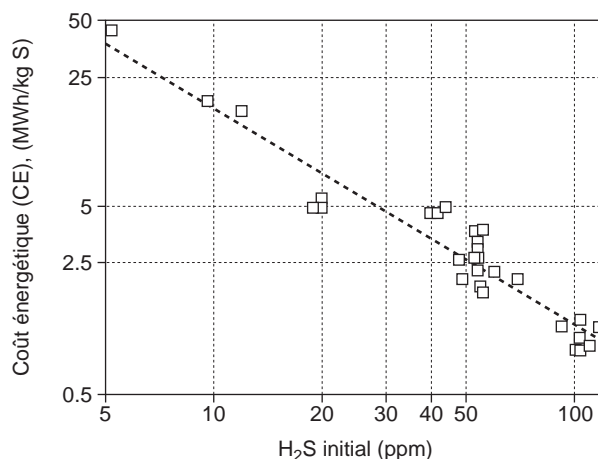


Figure 4

Coût énergétique (en MWh dissipés dans le réacteur) d'incinération du H<sub>2</sub>S dans un GlidArc monoétage (sans colonne de lavage à l'eau) en fonction de la concentration initiale du H<sub>2</sub>S dans l'air à température ambiante.

*Energetic cost (in MWh injected to the reactor) of the H<sub>2</sub>S incineration in one-stage GlidArc (without water washing tower) as a function of the initial concentration of H<sub>2</sub>S in ambient temperature air.*

dépollution en fonction de la concentration initiale du composé et en fonction de l'énergie spécifique fournie au gaz pollué (échelle log-log). La droite tracée sur la figure 4 peut être probablement extrapolée vers des concentrations initiales plus importantes du H<sub>2</sub>S; nous obtiendrons donc CE ~ 70 kWh/kg S pour 0,1 %, ~ 20 kWh/kg S pour 0,25 % et ~ 3,5 kWh/kg S pour 1 %. Ces valeurs nous permettent de faire une première comparaison avec les résultats de Abolentsev *et al.* (1993) dans une couronne pulsée : 84 kWh/kg S (pour un taux de disparition du H<sub>2</sub>S entre 10 et 20 % seulement dans le cas de la conversion oxydante de H<sub>2</sub>S, initialement de 1 % dans l'air humide) ou 13 kWh/kg S dans toute la gamme de 0,1 à 1 % en présence de l'eau liquide (disparition quasi totale du H<sub>2</sub>S). Nos anciens résultats obtenus dans un autre réacteur à GlidArc (14 kWh/kg S pour 0,7 % H<sub>2</sub>S dans l'air ou 6,4 kWh/kg S pour le mélange de 1,2 % H<sub>2</sub>S + 66 % CO<sub>2</sub> + 33 % air) ne sont pas très loin de cette extrapolation ! Le même constat, concernant une énorme influence de la concentration initiale d'un polluant sur le coût énergétique d'opération, a été fait à l'occasion de nos travaux sur l'incinération des hydrocarbures (Czernichowski et Ranaivosoloarimanana, 1996). Des recommandations importantes s'imposent donc pour toute notre technologie d'incinération assistée par le GlidArc :

- Concentrer les effluents au maximum légal (jusqu'à 25 % de la limite inférieure d'explosion LIE) en évitant des entrées intempestives d'air dans toute l'installation émettant l'H<sub>2</sub>S (et autres polluants organiques en phase gazeuse).

– Faire circuler le gaz dans l'installation (four, étuve, réacteur, décanteur, etc.), ne pas chercher une épuration profonde de tout effluent mais seulement son "écrémage" pour tenir tout gaz au-dessous d'une limite de concentration de polluants ; dans ce cas, une quantité de gaz relativement minime sortant dans l'atmosphère (à la place d'un apport d'air frais pour amener de l'oxygène) devrait être traitée plus profondément. Peut-on envisager l'explosion d'un effluent peu concentré (< 25 % de LIE) si déjà, en un point accessible à tout gaz, nous allumons une décharge électrique qui ne peut pas être éteinte et qui entretient à l'intérieur un feu électrique violent pour éventuellement amorcer une combustion de façon totalement contrôlée ?

- Nous voyons une amélioration de la dépollution du  $H_2S$  en présence d'un brouillard d'eau (voir les tests comparatifs 21e et 20 ou 22, 33e et 34-36). L'air humide est légèrement plus difficile à traiter que l'air sec, mais nous ne disposons pas assez de tests pour valider cette observation.
- Soulignons encore que le réacteur GlidArc (et la colonne de lavage à l'eau pour certaines expériences voulues) ainsi que l'alimentation électrique du GlidArc ont fonctionné sans aucun problème durant des heures entières.

### 3.2.2 Réacteur multiétage

Un pilote tubulaire a été préparé à Orléans pour des essais industriels à une plus grande échelle (jusqu'à environ  $200\text{ m}^3/\text{h}$ ). Il comporte quatre étages réactionnels mis en série, (fig. 5). Ce réacteur plasmachimique est constitué de 16 électrodes et porte-électrodes, 4 tubes en Pyrex d'une longueur de 50 cm, 5 brides intermédiaires et 1 bride de raccordement. Le volume total du réacteur est de 11,5 l. Chaque étage est identique à celui déjà utilisé pour le "petit" réacteur représenté sur la figure 2. Des piquages de gaz à analyser et des thermomètres ont été installés à chaque pièce portant les électrodes et à la sortie du pilote. Des pièces coniques d'engorgement et de mise en vitesse (en acier) remplacent l'injecteur de gaz utilisé précédemment ; deux diamètres différents (30 et 50 mm) permettent ainsi de régler le débit de l'effluent à traiter.

L'alimentation électrique est également identique à celle décrite auparavant. Elle comporte donc quatre alimentations indépendantes, chacune étant connectée à trois électrodes principales et à une électrode d'allumage pour chaque étage. Nous avons changé le débit de gaz passant par le réacteur pour une puissance fixe maximale alimentant tous les étages du réacteur (quatre alimentations en route) ou seulement en alimentant des étages choisis du réacteur (donc pour une puissance totale réduite). La puissance électrique totale dissipée dans le réacteur pendant les expériences a été mesurée à l'aide du même compteur d'énergie.

Des mesures chimiques quantitatives du gaz ont été effectuées au cours des expériences au niveau de l'entrée et de la sortie de notre dispositif. Les gaz traités dans le réacteur ainsi

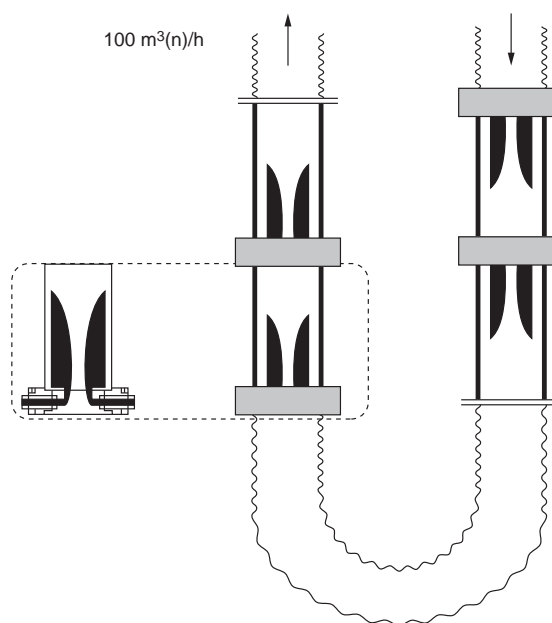


Figure 5

Schéma du pilote GlidArc à quatre étages réactionnels.

Schematic view of the GlidArc pilot with four stages.

que les gaz non traités ont été aspirés dans les seringues en verre et aussitôt analysés par chromatographie en phase gazeuse (avec le photomètre de flamme). Nous avons également mesuré la température d'entrée du gaz dans le réacteur, ainsi que celle de sortie. Les mesures de débits provenaient des mesures chromatographiques de dilution d'une quantité contrôlée de  $H_2S$  comme marqueur de dilution ; il nous était nécessaire de connaître sa concentration à l'entrée.

En créant une différence de pression sur le réacteur (quelques cm d'eau), en engorgeant le passage du gaz (pièces coniques de diamètres différents du réacteur), en jouant sur un clapet à l'entrée du ventilateur poussant de l'air, puis en réglant la vitesse de rotation de celui-ci (4 positions), nous avons pu contrôler correctement le débit de l'effluent passant par le pilote.

#### Tests sur de l'air pollué par l' $H_2S$

Avec ce pilote GlidArc à 1, 2, 3 ou 4 étages actifs, nous avons effectué une vingtaine de tests. La durée d'un test était d'environ 30 min pour permettre de préchauffer tout le réacteur jusqu'à sa température maximale. En effet, le pilote n'étant pas thermiquement isolé, nous avons observé assez rapidement un plateau de températures correspondant à un équilibre entre l'énergie apportée et celle évacuée avec le gaz sortant et qui est ensuite perdue par convection naturelle. Nous avons préféré ne pas isoler notre pilote pour pouvoir facilement observer les zones de plasma (n'oublions pas que c'est un premier pilote travaillant avec l' $H_2S$  sous un grand débit). Il n'y a cependant

pas eu de panne et l'arrêt de l'expérience pouvait ainsi, intervenir après son accomplissement total.

La température du gaz entrant dans le réacteur était de 24 à 27 °C. À ces températures, nous avons relevé l'humidité relative de l'air dans une fourchette de 66 à 72 %. La température à la sortie du 4<sup>e</sup> étage du réacteur était de 65 à 215 °C ; elle dépendait du nombre d'étages mis en opération, du débit du gaz dans le réacteur et de la concentration initiale de l'H<sub>2</sub>S.

L'air ambiant, poussé par un ventilateur, entrainé dans le système après avoir étéensemencé de façon homogène par une quantité contrôlée (via un débitmètre massique soigneusement calibré) du polluant gazeux pur pris dans une bouteille pressurisée. Le mixage du H<sub>2</sub>S avec de l'air se faisait bien en amont du pilote pour avoir une bonne homogénéité du gaz. L'air ainsi pollué de façon contrôlée a été immédiatement analysé avant et après son passage dans le réacteur (via l'aspiration dans les seringues à gaz). Nous avons déterminé sa composition exacte via l'analyse chromatographique en phase gazeuse à l'aide du détecteur à photomètre de soufre. Le système a été soigneusement calibré chaque jour à l'aide du gaz étalon commercial ayant une composition connue. Nous avons alors accès non seulement à la composition des gaz mais également à leur débit exact. Lors de nos essais, nous avons décidé de garder le débit de gaz à traiter à une valeur quasi constante. Le tableau 3 présente quelques variables et résultats de ces expériences.

Les informations complémentaires et les premières conclusions sur l'incinération de l'H<sub>2</sub>S sont les suivantes :

- Un échauffement de l'air traité est modéré, entre 40 à 190 °C tandis que pour un réacteur thermiquement isolé, nous devons observer une augmentation en température de 45 à 270 °C pour les ES appliquées de 0,016 à 0,079 kWh/m<sup>3</sup>(n), la chaleur de combustion du H<sub>2</sub>S également prise en compte. L'énergie calorifique emportée par le gaz et celle perdue par la convection, pourraient être utilisées pour un préchauffage du gaz entrant. Nous pouvons ainsi espérer diminuer nos consommations énergétiques.
- Nous avons vu un fort pic chromatographique provenant de SO<sub>2</sub> dans les effluents après le traitement. Il est juste de penser que presque tout l'H<sub>2</sub>S transformé se trouve sous la forme de SO<sub>2</sub> pouvant servir comme capteur d'H<sub>2</sub>S non transformé. Dans nos tests (voir également la fig. 6) nous approchons la barre de 33 % de destruction du H<sub>2</sub>S, ce qui constitue la valeur idéale. Une colonne de lavage à l'eau (qui cette fois n'a pas été utilisée) devrait alors nous permettre de diviser par trois le CE du traitement.
- Nous remarquons de nouveau que le coût d'incinération d'H<sub>2</sub>S (CE) est beaucoup plus bas pour des concentrations initiales plus fortes (voir fig. 7 où toutes nos expériences sont présentées et comparées avec nos anciens essais). Les conseils que nous nous permettons de donner sont donc les mêmes que ceux cités auparavant : préconcentrer, écrémer, faire recirculer.

TABLEAU 3

Quelques variables et résultats de l'incinération de l'H<sub>2</sub>S dans le réacteur multiétage GlidArc ; dans la notation "xx/n" le nombre de sections actives est "n" ("37/1" indique la première section active, celle en amont par rapport à l'entrée du gaz, "40/2" indique les deux premières sections allumées, "39/3", les trois premières et "38/4", toutes).

*Some input and output data on H<sub>2</sub>S incineration in multi-stage GlidArc pilot; in "xx/n" the number of active stages is "n" ("37/1" means the first up-flow stage is working, "40/2" means the two up-flow stages are active, "39/3", three first stages are active, and "38/4", all stages running).*

Test	Débit m <sup>3</sup> (n)/h	Puissance kW	ES Wh/m <sup>3</sup> (n)	Concentration		Destruction (%)	CE kWh/kg S
				avant	après		
37/1	64	1,2	18	94,5 ppm	90,6 ppm	2	3300
38/4	61	4,6	74	98,4	72,2	27	2000
39/3	63	3,6	57	96,0	73,2	24	1800
40/2	64	2,3	36	94,9	82,1	13	2000
41/1	64	1,0	16	0,0103 %	0,0101 %	2	650
42/4	57	4,5	79	0,113	0,00825	27	180
43/3	59	3,7	62	0,110	0,00945	14	290
44/2	60	2,2	37	0,107	0,00988	8	310
45/4	64	4,6	72	0,999	0,613	39	13
46/3	64	3,5	55	0,996	0,743	23	17
47/2	67	2,2	34	0,963	0,813	16	16
48/1	64	1,0	16	0,995	0,870	13	9

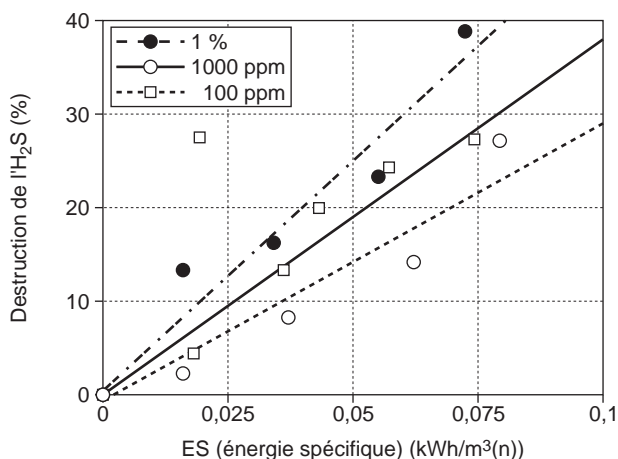


Figure 6

Taux de destruction de H<sub>2</sub>S dans le pilote multiétage GlidArc pour trois concentrations initiales en fonction de l'énergie spécifique ES dissipée dans l'air pollué.

*H<sub>2</sub>S destruction rate in multistage GlidArc pilot for three initial concentrations as a function of the specific energy ES dissipated in the polluted air.*

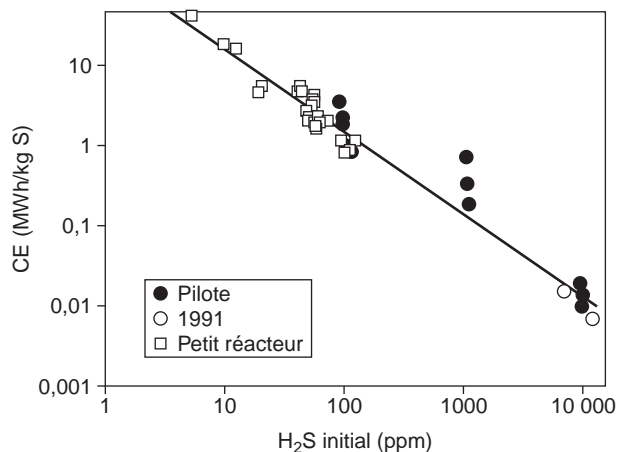


Figure 7

Coût énergétique (CE) de destruction de H<sub>2</sub>S (pour les énergies spécifiques ES confondues) en fonction de la concentration initiale du polluant ; les résultats de nos différentes expériences sont mis à la même échelle.

*Energetic cost (CE) of H<sub>2</sub>S destruction (for all confound specific energies ES) as a function of initial concentration of pollutant; all results of our tests are put on the same scale.*

• Par contre, nous n'observons plus la grande influence de l'ES déposée dans le gaz à traiter sur le coût d'incinération d'H<sub>2</sub>S comme le montre la figure 8. Ceci est un signe encourageant, car, comme nous le voyons sur la figure 6, nous nous trouvons dans la gamme de valeurs où le taux de destruction d'H<sub>2</sub>S croît fortement en fonction de l'ES.

*Tests sur de l'air pollué par le CH<sub>3</sub>SH*

Avec le pilote GlidArc à 1, 2, 3 ou 4 étages actifs nous avons effectué une dizaine d'essais. Toute la procédure expérimentale était identique à celle employée pour l'H<sub>2</sub>S. La température du gaz entrant dans le réacteur était de 25 à 27 °C et celle à la sortie du 4<sup>e</sup> étage du réacteur de 70 à 180 °C (en fonction du nombre d'étages mis en opération et de la concentration initiale du mercaptan, pour un débit quasi constant de l'air à dépolluer). L'air ambiant entrant dans le système après avoir étéensemencé de façon homogène, par une quantité contrôlée de polluant gazeux pur, pris dans une bouteille pressurisée contenant un mélange CH<sub>3</sub>SH/azote. Nous avons établi la composition exacte de l'air à dépolluer via l'analyse chromatographique en phase gazeuse à l'aide du photomètre de soufre. Le système a été soigneusement calibré chaque jour à l'aide du gaz étalon commercial ayant une composition connue. Par conséquent, nous avons eu accès non seulement à la composition des gaz mais également à leur débit exact. Le tableau 4 présente quelques variables et résultats de ces expériences.

Des informations complémentaires, une discussion ainsi que les premières conclusions sur l'incinération de CH<sub>3</sub>SH sont les données ci-après.

• De nouveau, l'échauffement de l'air traité est modéré, entre 45 à 150 °C. L'énergie calorifique emportée par le gaz et celle perdue par la convection, pourraient être utilisées pour un préchauffage du gaz entrant. Nous pouvons ainsi espérer abaisser nos consommations énergétiques.

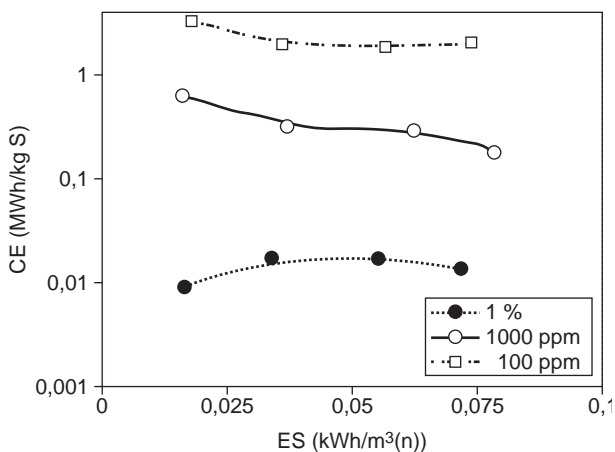


Figure 8

Coût énergétique de destruction de H<sub>2</sub>S (CE) dans le pilote multiétage GlidArc pour trois concentrations initiales et en fonction de l'énergie spécifique ES dissipée dans le gaz.

*Energetic cost (CE) of H<sub>2</sub>S destruction in multistage GlidArc pilot for three initial concentrations as a function of the specific energy ES dissipated in the gas.*



TABLEAU 4

Quelques variables et résultats de l'incinération de CH<sub>3</sub>SH dans le réacteur multiétage GlidArc ; la notation "xx/n" est celle du tableau 3.

*Some input and output data of CH<sub>3</sub>SH incineration in multistages GlidArc reactor; "xx/n" meaning as in Table 3.*

Test	Débit m <sup>3</sup> (n)/h	Puissance kW	ES Wh/m <sup>3</sup> (n)	Concentration (ppm)		Destruction %	CE kWh/kg S
				avant	après		
49/4	67	4,2	62	898	598	33	140
50/3	65	3,5	53	923	659	29	130
51/2	65	2,1	33	932	806	14	170
52/1	65	1,1	17	929	864	7	170
53/3	48	3,4	72	127	45	65	610
54/2	51	2,1	42	119	77	36	690
54/1	49	1,1	22	122	95	22	570
55/4	60	4,4	81	110	43	61	840

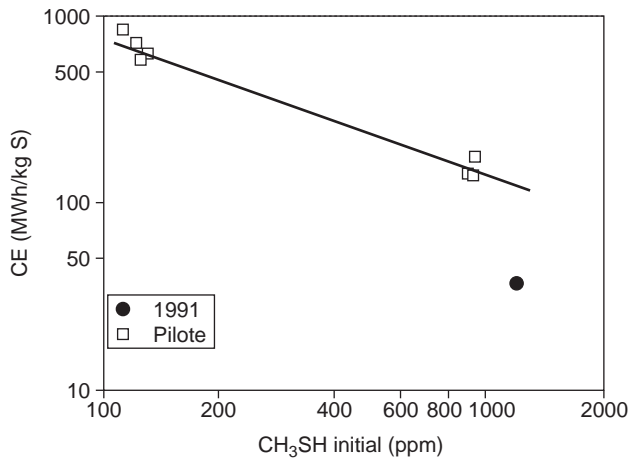


Figure 9

Coût énergétique (CE) de destruction de CH<sub>3</sub>SH (pour les énergies spécifiques ES confondues) en fonction de la concentration initiale du polluant ; nous présentons ici également les résultats de notre expérience de 1991 (à la même échelle).

*Energetic cost (CE) of CH<sub>3</sub>SH destruction (for all confound specific energies ES) as a function of initial concentration of pollutant; the result of our 1991 test is put here on the same scale.*

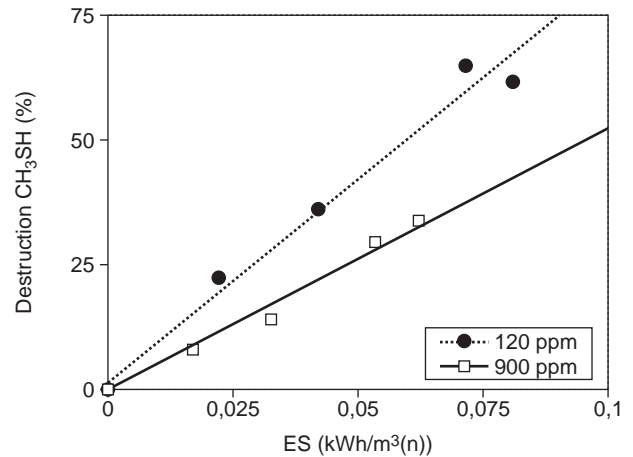


Figure 10

Taux de destruction de CH<sub>3</sub>SH dans le pilote multiétage GlidArc pour deux concentrations initiales et en fonction de l'énergie spécifique dissipée dans le gaz (ES).

*CH<sub>3</sub>SH destruction rate in multistage GlidArc pilot for two initial concentrations as a function of the specific energy ES dissipated in the polluted air.*

- De nouveau, nous voyons un fort pic chromatographique provenant du SO<sub>2</sub> dans les effluents après le traitement. Le SO<sub>2</sub> créé disponible dans l'effluent, après le traitement plasmachimique, pourrait-il réagir avec le mercaptan non traité dans une colonne de lavage, ceci pour abaisser le coût énergétique du traitement ?
- Nous remarquons de nouveau que le coût d'incinération de CH<sub>3</sub>SH est beaucoup plus bas pour des concentrations initiales plus fortes (voir fig. 9 où toutes nos expériences sont présentées et comparées avec nos anciens essais de 1991). Les conseils que nous nous permettons de donner sont, là encore, les mêmes que dans le cas d'H<sub>2</sub>S : préconcentrer, écrémer, faire recirculer !
- Le taux de destruction de CH<sub>3</sub>SH dans le pilote multiétage GlidArc dépend de l'énergie spécifique dissipée dans le gaz (ES) comme ceci est montré sur la figure 10 pour deux concentrations initiales différentes.
- Par contre, nous ne voyons plus une grande influence de l'énergie spécifique déposée (ES) dans le gaz à traiter sur le coût d'incinération de mercaptan (CE) comme le présente la figure 11. Ceci est de nouveau un signe encourageant, car, comme nous le constatons sur la figure 10, nous nous trouvons dans le cas de la gamme de valeurs de l'ES où le taux de destruction du CH<sub>3</sub>SH croît fortement en fonction de l'ES.

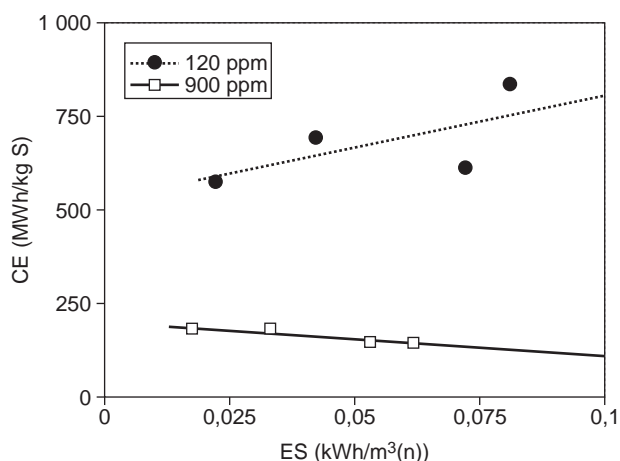


Figure 11

Coût énergétique de destruction de  $\text{CH}_3\text{SH}$  (CE) dans le pilote multiétage GlidArc pour deux concentrations initiales et en fonction de l'énergie spécifique dissipée dans le gaz (ES).

*Energetic cost (CE) of  $\text{CH}_3\text{SH}$  destruction in multi-stage GlidArc pilot for two initial concentrations as a function of the specific energy ES dissipated in the gas.*

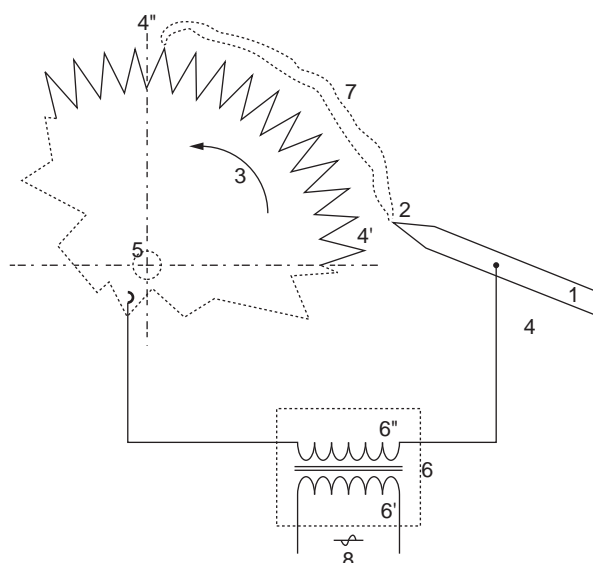


Figure 12

Schéma du réacteur GlidArc-II (explication détaillée dans le texte).

*Schematic view of GlidArc-II reactor (detailed explanations in the text).*

#### 4 NOUVEAU REACTEUR GLIDARC-II

Un nouveau dispositif à décharges électriques "froides" de haute tension a récemment été mis au point à Orléans pour traiter des gaz afin de les purifier et/ou les convertir. Ce dispositif permet d'améliorer certaines fonctions du dispositif précédent GlidArc (appelé GlidArc-I).

En traitant de forts débits de gaz dans les "anciens" réacteurs, nous devons organiser le déplacement rapide du gaz à la proximité des électrodes immobiles de façon à pousser les pieds de décharges à une vitesse locale de 10 m/s au minimum. Dans cette structure, seule une partie du gaz à traiter venait en contact avec les espèces actives produites dans la décharge, et le rendement de l'opération s'en ressentait. Aussi, pour augmenter l'ES injectée dans le gaz traité, il fallait mettre en série un nombre de modules, chacun accompagné d'un système d'accélération du gaz à la proximité des électrodes. En tenant compte de ces observations, nous avons imaginé un principe nouveau de décharges électriques qui glissent sur des électrodes mobiles.

Le nouveau dispositif, appelé GlidArc-II, est basé sur les décharges électriques qui glissent sur au moins deux électrodes dont une au minimum est mobile. La figure 12 représente un mode de réalisation du dispositif. Une décharge de haute tension et d'assez faible intensité est établie entre l'extrémité 2 d'une électrode fixe 1 et un point 4' d'une seconde électrode 3. La tension appliquée entre les électrodes 1 et 3 est celle du secondaire 6'' du transformateur 6 dont le primaire 6' est relié en 8 au réseau. Le pied de la décharge 4' est écarté à très grande vitesse de l'extrémité 2 de l'électrode 1, de façon à

allonger rapidement la décharge et à déplacer le pied de décharge mobile en 4''. Ce déplacement rapide s'obtient, par exemple, par rotation de l'électrode 3 autour de l'axe 5. La décharge 7 est ainsi étirée sur une grande longueur et balaie la zone périphérique de l'électrode mobile. Lorsque le courant a atteint sa valeur maximale, la décharge entre dans sa phase de déséquilibre thermique. Durant cette phase, la température des électrons est considérablement supérieure à la température des particules lourdes du gaz ; jusqu'à 80 % d'énergie y sont injectés, ce qui s'avère particulièrement intéressant pour stimuler des réactions chimiques. Lorsque la longueur de la décharge atteint son maximum (déterminé par l'alimentation électrique), la décharge s'éteint et le cycle recommence. À titre d'exemple, sur une électrode 3 de 15 cm de diamètre tournant à une vitesse comprise entre 50 et 1000 rad/s, la zone affectée par la décharge diffuse peut s'étendre sur plus de 2 rad à partir de l'extrémité 2 de l'électrode 1.

Le gaz à traiter ne doit plus, comme dans le cas du GlidArc-I, servir à entraîner la décharge. On peut donc, soit remplir de gaz l'espace annulaire du réacteur, compris entre le disque tournant et la paroi du réacteur, puis traiter un certain volume de gaz pendant un temps déterminé, soit introduire un débit désiré de gaz en continu dans le réacteur. Le gaz circule donc de façon quasi indépendante par rapport à la structure des électrodes, par exemple le long d'une des électrodes ou dans un sens perpendiculaire au mouvement de l'électrode mobile. Le flux de gaz peut également participer au déplacement de pieds d'accrochage de la décharge qui, par exemple, glisse le long d'une des électrodes. Les décharges actives ainsi créées dans le dispositif GlidArc-II

peuvent balayer presque tout le flux gazeux, sans qu'il soit nécessaire d'accélérer ce flux de gaz à proximité des électrodes. La vitesse de déplacement de la décharge glissante est donc indépendante du débit et de la vitesse du gaz. À la suite d'une diffusion rapide et de turbulences aérodynamiques, des espèces actives, engendrées dans la décharge et ayant un temps de vie relativement long, arrivent en plus à parsemer l'espace qui n'est pas directement touché par les décharges. Ces phénomènes contribuent également à l'activité extraordinaire de ces nouvelles décharges. Ceci permet d'atteindre l'effet chimique recherché.

Les nouveaux réacteurs pourront être utilisés pour le traitement des grands débits de gaz dans les systèmes à multi-étages, sans que ces gaz soient obligatoirement comprimés entre les étages ou bien poussés/tirés par des compresseurs et/ou des pompes coopérant avec des buses interétage de mise en vitesse. Les gaz peuvent être traités dans les structures de GlidArc-II contenant un certain nombre de décharges concomitantes et successives entre des électrodes. La figure 13 présente le schéma d'un réacteur à 4 étages identiques. Chaque étage comporte un disque  $d$  et 3 électrodes fixes décalées de  $120^\circ$  repérées  $r$ ,  $s$ , et  $t$ , chaque électrode étant reliée à une phase d'un transformateur polyphasé, le disque étant connecté au point neutre du transformateur. Cette partie tournante peut être connectée à la masse, ce qui élimine les problèmes d'isolation électrique de la partie en mouvement. Le gaz est introduit tangentiellement en  $k$  à la partie inférieure du réacteur et extrait en  $l$ . Le mouvement de rotation de l'électrode mobile peut être assuré par un moteur électrique ou un moteur à gaz comprimé ou encore par le gaz à traiter lui-même. L'électrode tournante peut être constituée par un empilement de disques identiques  $d_1$  à  $d_4$ , être une brosse conductrice ou encore être de forme hélicoïdale. La paroi intérieure du réacteur lui-même peut être simplement cylindrique ou munie de déflecteurs afin de guider l'écoulement gazeux, par exemple de façon tourbillonnaire. De la même manière, chaque électrode tournante peut être munie de pales assurant un brassage très énergique du gaz à traiter, éventuellement chargé de particules solides ou liquides. Il n'est pas nécessaire de faire appel à un système de refroidissement des électrodes, car les intensités mises en œuvre sont limitées et en règle générale inférieures à 5 A. À titre d'exemple, la puissance développée dans un système triphasé peut atteindre  $3 \cdot 5 \text{ A} \cdot 2 \text{ kV} = 30 \text{ kW}$  par étage, ce qui permet, avec un empilement de 4 étages comme représenté à la figure 13, de développer 120 kW sur un réacteur d'environ 0,3 m de diamètre et 0,5 m de hauteur, soit un volume annulaire de la chambre intérieure d'environ  $0,03 \text{ m}^3$  pour un diamètre d'électrode tournante de 0,2 m. En traitement de dépollution d'air, il faut injecter environ  $0,05 \text{ kWh}$  par  $\text{m}^3$  d'air. Grâce à ce réacteur, il est donc possible de traiter  $2400 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Plusieurs tests préliminaires de dépollution et/ou de conversion de différents gaz ont déjà été effectués dans nos réacteurs expérimentaux GlidArc-II. Celui utilisé pour

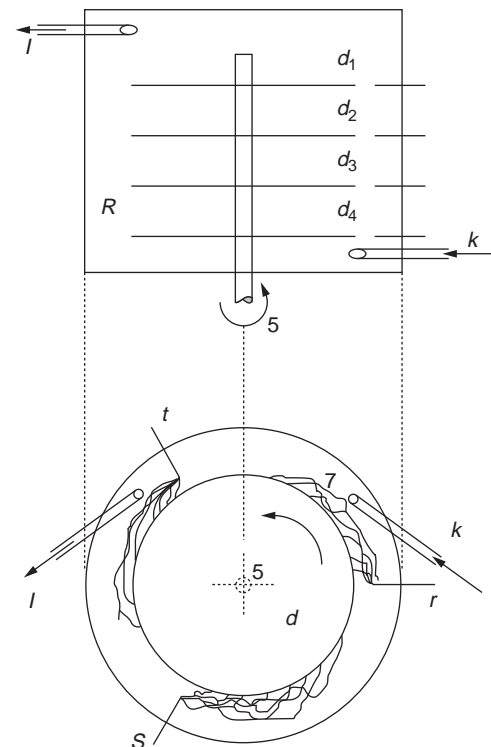


Figure 13

Schéma du réacteur GlidArc-II à quatre étages.

Schematic view of four-stage GlidArc-II reactor.

l'incinération de l' $H_2S$  ou du méthyle-mercaptan dilués (présenté schématiquement sur la figure 13) est composé de quatre disques dentés en acier de diamètre 14 cm et de douze électrodes fixes. Ces dernières, également en acier, sont placées symétriquement (chacune décalée de  $120^\circ$ ), trois par étage, autour des disques montés sur le même axe en rotation rapide. À chaque étage du réacteur, chacune des trois électrodes fixes est reliée à une des phases d'un transformateur triphasé de 5 kV (50 Hz) et le disque est connecté au point neutre du transformateur. Il y a quatre transformateurs identiques, un par étage. Toutes les électrodes mobiles et fixes sont placées à l'intérieur d'un tube réfractaire de diamètre intérieur de 20 cm et d'une longueur de 30 cm. Le tube est fermé de chaque côté par des couvercles réfractaires qui logent le système de fixation et d'entraînement de l'axe par un petit moteur électrique, les hublots en verre réfractaire, l'entrée et la sortie du gaz à traiter, et quelques sondes (pression, température). Le réacteur est étanche et permet d'obtenir, à l'intérieur, un vide partiel ou une surpression. Le réglage de la puissance électrique du réacteur s'effectue en activant une, deux ou trois électrodes fixes par étage (chacune injectant le courant limité de 0,12 A ou 0,25 A). La puissance électrique maximale du réacteur est de 4 kW. Les tout premiers résultats d'un traitement de l'air pollué par de faibles concentrations d' $H_2S$ , nous indiquent un CE beaucoup plus intéressant (facteur d'environ 2 !) que celui obtenu dans le GlidArc-I classique. Ce coût est

quasi identique pour les polluants concentrés ou dilués : en disposant 1 kWh d'énergie électrique, nous pouvons dépolluer complètement environ 20 m<sup>3</sup> d'air contenant entre 1 ppm et 1 % vol. d'H<sub>2</sub>S. Les valeurs pour le CH<sub>3</sub>SH sont très voisines. Nos observations indiquent également que les molécules organiques, de plus en plus lourdes, s'oxydent de plus en plus facilement en présence de cette décharge catalytique. Les autres sulfures organiques devraient donc être détruits encore plus facilement. Nous poursuivons nos tests...

## CONCLUSION

Des conditions sont réunies pour avancer vers un nouveau procédé d'épuration des effluents par GlidArc-I ou -II ; nous avons démontré que cela est possible en laboratoire ainsi qu'à l'échelle pilote de 70 m<sup>3</sup>(n)/h. Un pilote quasi identique a fait ses preuves dans des conditions industrielles à l'occasion d'un autre objectif (VOC), voir Czernichowski et Ranaivosoloarimanana (1996). L'extrapolation de ces réacteurs pour traiter des grands débits est aisée.

Dans cet article, nous avons déjà proposé des conclusions ainsi que des suggestions. En résumé, rappelons que les procédés à décharges électriques glissantes se singularisent par une approche très appliquée. Les avantages potentiels de ces méthodes sont les suivants :

- utilisation de l'électricité comme unique source d'énergie ; lors d'un traitement dépolluant, les gaz de sortie ne comportent donc aucun ballast de gaz ajouté augmentant leur volume, ce qui rend plus facile les opérations du traitement final des gaz ;
- production de composés finaux non toxiques et non polluants (H<sub>2</sub>O, soufre, CO<sub>2</sub>) ;
- pas d'utilisation de réactifs chimiques (sauf l'eau et l'air) ni de catalyseurs (sauf ceux générés spontanément par la décharge électrique) ;
- capacité de traitement polyvalente (nature et quantité) car le procédé ne dépend pas de la composition chimique ni de la pureté des produits à traiter,
- coût énergétique de traitement des polluants peu élevé.

Nous devons à nouveau souligner une facilité de mise en œuvre de réacteurs très compacts et de maintenance aisée ; aucune difficulté n'a été notée lors des expériences. Les réacteurs GlidArc (-I ou -II) n'ont pas d'inertie thermique et peuvent donc répondre très vite aux signaux de contrôle. Ces réacteurs ont une bonne résistance des matériaux à une température élevée ainsi qu'à la corrosion, une bonne étanchéité, une bonne isolation électrique, une bonne rigidité mécanique de l'ensemble (surtout la structure de GlidArc-II dont la longueur totale est réduite par facteur de 5). Ajoutons encore que leur fabrication mécanique est aisée (pas de difficulté de l'usinage, pièces disponibles). On ne peut donc pas imaginer un réacteur plasmachimique avec son alimentation au moyen d'éléments plus simples et par conséquent si peu onéreux.

## RÉFÉRENCES

- Abolentsev, V.A., Korobtsev, S.V., Medvedev, D.D., Rusanov, V.D. et Shiryaevsky, V.L. (1993) Laboratory Studies of Plasmochemical Oxidation Process Energized by Pulsed Streamer discharges *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Part B : Electron Beam and Electrical Discharge Processing, NATO ASI Series G: Ecological Sciences, ed. par B.M. Penetrante et S.E. Schultheis, Springer Verlag, **34(B)**, 139-147.
- Brevet japonais* (1980) Deodorizing of waste gases n° 56/108511 (selon CA 96(14):109482s).
- Brunet, R. (1972) Electric Apparatus for Treatment of Polluted Air; *Brevet français* n° 72.26934 [selon CA 80(22):124250c].
- Chang, M.B. et Tseng, T.D. (1996) Gas-Phase Removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> with Dielectric Barrier Discharges *J. Environmental Engineering*, **122**,1, 41-46.
- Czernichowski, A., Lesueur, H., Czernichowski-Lauriol, I., Fouillac et C., Chapelle, J. (1989) Procédé de traitement électrochimique d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. *Brevet français* n° 2.646.099.
- Czernichowski, A., Jörgensen, P., Lesueur, H., Chapelle, J. et Meguernes, K. (1990) Destruction et valorisation complète de l'hydrogène sulfuré H<sub>2</sub>S par des procédés plasmachimiques *Colloque de Physique, Supplément au Journal de Physique*, **51**, 18, C5/65-C5/71.
- Czernichowski, A., Lesueur, H., Czech, T. et Chapelle, J. (1991) Plasma Assisted Gas or Steam Depollution from Hydrogen Sulfide or Mercaptans. *10th Int. Symp. on Plasma. Chem.*, Bochum, Allemagne, No. 3.2.22.
- Czernichowski, A. (1993) Gliding Discharge Reactor for H<sub>2</sub>S Valorization or Destruction. *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing, NATO ASI Series G: Ecological Sciences, éd. par B.M. Penetrante et S.E. Schultheis, Springer-Verlag, **34(B)**, 371-387.
- Czernichowski, A. (1994) Gliding Arc. Applications to Engineering and Environment Control. *Pure and Applied Chemistry*, **66**, 6, 1301-1310.
- Czernichowski, A., Ranaivosoloarimanana, A. (1996) Zapping VOCs with a Discontinuous Electric Arc. *Chemtech*, **26**, 4, 45-49.
- Czernichowski, A., (1996) Plasma Assisted Removal of H<sub>2</sub>S and Methyl-Mercaptan. *2nd North American Conf. "Clean Air '96"*, Orlando, Florida. (CD-edition).
- Czernichowski, A. (1998) Plasmas pour valorisation totale ou partielle des gaz contenant de l'H<sub>2</sub>S. *Revue de l'Institut français du pétrole*, **53**, 2, 163-179.
- Czernichowski, A. (1998a) Electrically Assisted Conversion of Natural Gas into Syngas. *Gas-To-Liquids Processing Int. Conf.*, San Antonio, Texas.
- El-Khazhab, M.I. (1984) Oxidation of Methyl Mercaptan and Hydrogen Sulfide in a Flow Reactor with Corona Discharge. *Dissertation* (selon CA 102(10):85062u).
- Harry, J.E. et Yahya, A.A. (1990) Chemical Synthesis and Waste Destruction Using High Power Glow Discharges. *Plasma for Industry and Environment Technical Conf.*, Oxford, United Kingdom, n° 7.3.
- Helfritch, D.J. (1993) Pulsed Corona Discharge for Hydrogen Sulfide Decomposition. *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing, NATO ASI Series G: Ecological Sciences, éd. par B.M. Penetrante et S.E. Schultheis, Springer-Verlag, **34(B)**, 211-221.
- Janowski, T. et Stryczewska, H.D. (1994) Zasilacz plazmotronu do prowadzenia reakcji chemicznych. *Brevet polonais* P-301836.

- Jørgensen, P., Czernichowski, A., Chapelle, J. et Meguernes, K. (1987) Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré en hydrogène et en soufre et appareillage pour la mise en œuvre de ce procédé. *Brevet français* n° 2.620.436.
- Kinjo, Y., Hayata, M., Matsui, S., Okamoto, M. et Sato, Y. (1977) Deodorization with Ozone. *Brevet japonais* n° 53/149165 (selon CA 91(4):26529h).
- Kotonarou, A., Mills, G. et Hoffmann, M.R. (1992) Oxidation of Hydrogen Sulfide in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation. *Environmental Science & Technology*, **26**, 12, 2420-2428.
- Kuliev, A.M., Rasulov, A.M., Teimurova, F.A., Nasirova, Kh. Ya. et Dzhamalova, S.T. (1973) Removal of Hydrogen Sulfide from Natural Gas. *Brevet URSS* n° 587975 (selon CA 88(18):123626h).
- Lesueur, H., Czernichowski, A. et Chapelle J. (1988) Dispositif de génération de plasmas basse température par formation de décharges électriques glissantes. *Brevet français* n° 2.639.172.
- Miyoshi, E., Ebisawa, H., Shirai, T. et Yanagisawa, S. (1980) Studies on Chemical Reactions in Excited States. 4. Products in an Electric Discharge or in Ultraviolet Irradiation of the Hydrocarbon-Ammonia-Water Vapor-Hydrogen Sulfide system. *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 1120-1125 (selon CA 94(7):42851z).
- Paur, H.R., Jordan, S. et Mätzig, H. (1990) Abluftreinigung Durch Elektronen-Bestrahlung. *Chem.-Ing.-Tech.*, **62**, 4, 321-323.
- Shin Meiwa Industrie (1980) Treatment of Hydrogen Sulfide-Containing Gases. *Brevet japonais* n° 57/24618 (selon CA 97(20):165506k).
- Svetsov, V.I., Maksimov, A.I., Sokolov, V.F., Belonogova, E.K. et Sirotkin, G.D. (1968) Glow-Discharge Dissociation of Diatomic Gases. *Trudy Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst.*, 114-119 (selon CA 73(10):48673f).
- Uchigasaki, K., Asano, K., Sugawara, M., Takamatsu, T. (1967) Absorption of Gases in Liquid with Corona Discharge. *Kagaku Kagaku*, **31**, 9, 878-886 (selon CA 68(8):31547s).
- Vasilevskii V.V., Gutsevitch E.I., Potapkin B.V., Rusanov, V.D. et Fridman A.A. (1991) Selektivnaia fotodissociacia serovodoroda v smes'ah s metanom v potoke gaza. *Khimia Vysokikh Energii*, **25**, 283-284.
- Vasilevskii V.V., Gutsevitch E.I., Potapkin B.V., Rusanov, V.D. et Fridman A.A. (1991a) O vozmozhnosti selektivnoi dissociicii serovodoroda na vodorod i elementarnyiu seru v smes'ah s uglevodorodami pod deistviem ultrafiol'ttovogo izluchenia. *Khimia Vysokikh Energii*, **25**, 5, 455-460.
- Wiseman, N. et Douglas, W.J.M. (1972) Oxidation of Hydrogen Sulfide in a Corona Discharge. *AIChE Symp. Ser.*, **68**, 126, 297-301 (selon CA 78(24):150184t).

Manuscrit final reçu en avril 1999