



Numéro d'ordre : D.U. 1330

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 335

THESE

Présenté pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Physique des Plasmas)

par

Damien VACHER

Diplômé d'Etudes Approfondies

**DETECTION, EN TEMPS REEL, D'ELEMENTS METALLIQUES PRESENTS
DANS LES REJETS ATMOSPHERIQUES INDUSTRIELS PAR TORCHE A
PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF**

Soutenue publiquement le 21 Décembre 2001, devant la commission d'examen

Président : M. HENRARD P.

Rapporteurs : M. FAUCHAIS P.
Mme GOMES A.M.

Examineurs : M. ANDRE P.
M. LACOUR A.
M. LEFORT A.
M. SARRETTE J.Ph.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT) CNRS UMR 6069 de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. Il a bénéficié du soutien financier du Conseil Régional d'Auvergne.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur A. LEFORT pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et permis d'effectuer mon travail de recherche dans les meilleures conditions. Je le remercie également pour sa participation au jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur P. HENRARD, Professeur au sein du Laboratoire de Physique Corpusculaire de Clermont-Fd, d'avoir accepté de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. FAUCHAIS du laboratoire SPCTS de Limoges, pour avoir bien voulu être rapporteur de ce travail. Je le remercie pour l'ensemble de ses remarques très constructives et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame A.M. GOMES, Maître de Conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour l'intérêt qu'elle a témoigné pour ce travail en acceptant d'être rapporteur. Je la remercie également pour ses conversations on ne peut plus fructueuses, sa disponibilité ainsi que sa bonne humeur communicative.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur P. ANDRE, Maître de Conférence au laboratoire, qui a dirigé mes travaux avec une très grande application et pour sa participation au jury. Sa haute compétence scientifique et son optimisme à toute épreuve ont contribué très fortement à la réalisation de ce travail.

Que Monsieur J.Ph. SARRETTE, Chargé de Recherche au Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications de Toulouse, soit remercié pour ses participations actives dans ce travail et dans le jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A. LACOUR, Maître de Conférence au CUST, pour sa participation au jury.

J'adresse également mes remerciements à Madame G. FAURE, Maître de Conférence au laboratoire, pour l'aide qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail.

Je tiens d'autre part à remercier Monsieur S. SHKOL'NIK, de l'Institut Physico-Technique de St-Petersbourg, pour ses conversations très instructives, ainsi que Monsieur V. RAT, Docteur, pour sa contribution à ce travail.

Que Messieurs R. PELLET et P. ANDRE, techniciens du laboratoire, soient également remerciés pour leur disponibilité et leur soutien quotidiens.

J'exprime toute ma sympathie à Messieurs W. BUSSIERE et E. DUFFOUR, Maître de Conférence au laboratoire, ainsi que D.(f.) ROCHETTE, Doctorant, pour leur gentillesse et leur humour sans limite.

Enfin, je salue tous les membres du laboratoire et je les remercie pour leur soutien qui m'a permis de réaliser ce travail dans les conditions les plus favorables.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
---------------------------	---

PARTIE I

1. Les plasmas thermiques	5
1.1 Définition	5
1.2 Généralités sur les plasmas thermiques	5
1.2.1 Notions d'équilibre thermodynamique	5
1.2.2 Enthalpie du plasma.....	9
1.3 Diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission	9
1.3.1 Définition de la température d'excitation	10
1.3.2 Méthode de mesure de la température d'excitation atomique.....	11
1.3.2.1 Détermination à partir de l'intensité absolue d'une raie.....	13
1.3.2.2 Méthode du rapport d'intensités de deux raies	13
1.4 Les différents types de production des plasmas thermiques	15
2. Les lits fluidisés et le phénomène d'élutriation	17
2.1 Introduction.....	17
2.2 Les régimes de fluidisation	17
2.3 La vitesse au minimum de fluidisation U_{mf}	18
2.4 Aptitudes des particules à la fluidisation : classification de Geldart.....	19
2.5 Le phénomène d'élutriation	20
2.5.1 Vitesse limite de chute d'une particule	20
2.5.2 Constante d'élutriation K	21
2.5.2.1 Calcul de K en fonction de U	24
2.5.2.2 Calcul de K en fonction de d	26
2.5.2.3 Influence de la nature du gaz fluidisant.....	27
2.6 Détermination des flux de particules E_p	29

PARTIE II

3. Description du système analytique	31
3.1 Le générateur Haute Fréquence.....	31
3.2 La torche à plasma ICP-T64.....	32
3.2.1 Fonctionnement du plasma à couplage inductif.....	33
3.2.2 Avantages et inconvénients du système.....	36
3.3 Système d'introduction de l'échantillon	36
3.3.1 Le nébuliseur pneumatique	37
3.3.2 Utilisation du lit fluidisé	37
3.4 Dispositif d'acquisition du rayonnement	38
3.4.1 Le spectromètre.....	39
3.4.2 Le détecteur CCD.....	39
3.4.2.1 Réponse spectrale du système	39
3.4.2.2 Fonction d'appareil.....	41
3.4.3 Discussion sur l'influence du tube de quartz lors d'acquisitions radiales	42

PARTIE III

4. Diagnostic de plasmas formés de mélanges N_2 / O_2	45
4.1 Dispositif expérimental	45
4.2 Etude radiale de l'intensité totale	47
4.3 Mesures de la température d'excitation atomique.....	50
4.4 Mesures de la température de rotation	51
4.5 Evaluation expérimentale du degré de déséquilibre thermique.....	53
4.6 Composition du plasma pour différents mélanges de N_2 et O_2	53
4.7 Evaluation des coefficients volumiques d'émissions des raies spectrales du cuivre	57
4.7.1 Méthode de Boltzmann	57
4.7.2 Méthode de Burton et Blades.....	57
4.7.3 Validité de la méthode de Burton et Blades dans le plasma d'air pur	58
4.8 Calcul de l'enthalpie massique.....	64
4.8.1 Influence d'une variation de débit du gaz plasmagène	64
4.8.2 Evaluation des températures.....	65
4.9 Conclusion.....	68

5. Suivi, en temps réel, d'un oxyde métallique (CuO)	71
5.1 Le dispositif expérimental	72
5.2 Caractérisation du phénomène de fluidisation	73
5.2.1 Vitesse au minimum de fluidisation.....	74
5.2.2 Vitesse limite de chute des particules	76
5.3 Principes de la méthode analytique	77
5.3.1 Acquisitions des spectres	77
5.3.1.1 Spectres observés dans le plasma d'argon.....	78
5.3.1.2 Spectres observés dans le plasma d'air.....	79
5.3.2 Evolution de l'intensité totale des raies spectrales.....	80
5.3.3 Etude de la température d'excitation atomique.....	83
5.3.4 Evolution du rapport d'intensités Cu / gaz plasmagène.....	86
5.3.5 Paramètres d'entrée dans le code de calcul de composition des plasmas	89
5.3.6 Détermination du débit massique, en fonction du temps, des particules de cuivre.....	92
5.3.6.1 Influence de la température.....	96
5.3.6.2 Influence du degré de déséquilibre thermique.....	97
5.4 Détermination du débit massique de particules à partir des propriétés des lits fluidisés	99
5.5 Confrontation des résultats issus des calculs d'élutriation et de composition des plasmas.....	102
5.6 Conclusion.....	105
 Conclusion générale	 107
 BIBLIOGRAPHIE	 109
ANNEXES	119
Annexe 1 : Inversion d'Abel.....	121
Annexe 2 : Décharge entre deux électrodes liquides dans l'air à la pression atmosphérique	125
Annexe 3 : Températures d'excitation atomique et de rotation dans des plasmas formés de mélanges N_2 et O_2 à la pression atmosphérique	127
 LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	 131

Introduction

Les analyses environnementales concernant les métaux lourds à l'état de traces sont conduites selon trois facteurs dominants :

- la détection d'éléments à des niveaux de concentrations toujours plus faibles ;
- l'intérêt croissant des études sur la spéciation des métaux ;
- la grande nécessité de minimiser les possibles contaminations.

Les rejets atmosphériques industriels émanant des processus de combustion (centrales thermiques) ou d'incinération (Unités d'Incinération des Ordures Ménagères), sont appelés très prochainement à être soumis à un contrôle régulier, spécialement pour les métaux lourds. Les réglementations sur la pollution imposent de satisfaire des limites de détection inférieures à $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ quel que soit l'élément métallique. C'est dans cette optique de recherche d'un outil analytique capable d'un suivi en temps réel des polluants atmosphériques que s'est organisé ce travail de recherche. En partenariat avec le conseil régional d'Auvergne, le Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT), disposant d'un four expérimental de combustion et d'un système d'analyse spectroscopique (torche à plasma à couplage inductif), s'est vu confier cette étude sur la mise en place d'un système de détection continu.

Pendant de longues années et encore actuellement, la technique classique de surveillance des rejets atmosphériques s'est basée sur l'analyse de filtres disposés dans les conduits de cheminées pour une période allant de 30 mn à 1 h. Une fois ces filtres prélevés, ceux-ci sont mis en solution par attaque acide pour être ensuite analysés par les techniques classiques de spectroanalyse. Le délai entre la prise d'échantillon et le résultat d'analyse excède alors souvent la journée rendant impossible une détection rapide d'un éventuel pic de pollution.

Des systèmes de suivi des effluents industriels offrent maintenant l'opportunité de mesurer les polluants en temps réel. La plupart de ces systèmes sont basés sur la spectroscopie d'émission atomique (AES). La source d'énergie utilisée est généralement un plasma à couplage inductif (ICP) [TRA-95 ; GOM-96 ; SEL-97], un plasma induit par micro-onde (MIP) [WOS-00], ou un laser pulsé (LIBS, LASS) [ZHA-01 ; PEN-95]. Cette

source décompose les particules et molécules en ions ou atomes excités. Ces derniers, retournant rapidement à leur état initial, émettent un rayonnement caractérisé par une longueur d'onde et une intensité. D'autres systèmes de détection utilisent la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), les techniques de fluorescence (AFS) ou encore la spectrométrie de masse [JAR-92].

La technologie ICP-AES, qui utilise l'argon ou l'air comme gaz plasmagène, montre la plus grande sensibilité pour la détection des métaux lourds (ordre de grandeur : ppb) [FRE-00]. Cependant, la technique d'étalonnage du système reste un point délicat qui nourrit les recherches actuelles.

Les processus de combustion ou d'incinération ont évolué au fil des années dans le but d'obtenir de meilleurs rendements et une baisse des rejets nocifs. Actuellement, la technologie des combustions par lit fluidisé a supplanté celle de la combustion classique. Cette technologie repose sur le passage d'un gaz au travers d'un distributeur poreux sur lequel est disposé le combustible mélangé à un matériau inerte (sable). C'est pourquoi un réacteur de type lit fluidisé a été conçu au sein du LAEPT [OND-98]. Ce dispositif expérimental autorise des simulations de rejets atmosphériques et offre les moyens d'utiliser les propriétés de la fluidisation dans l'objectif de la recherche.

Le travail présenté ici est organisé en deux grandes étapes. En premier lieu, un rappel est effectué sur les principales lois physiques gouvernant les différents systèmes expérimentaux : la torche à plasma à couplage inductif couplée à l'ensemble spectroscopique (ICP-AES) et le lit fluidisé. La torche ICP disponible au laboratoire offre l'avantage de fonctionner soit avec l'argon, soit avec l'air comme gaz plasmagène. D'un point de vue économique, le choix de l'air présente un avantage indéniable par rapport à celui de l'argon, et la source d'approvisionnement est inépuisable. La première étape du travail s'est donc focalisée sur la caractérisation complète d'un plasma d'air pur. La deuxième étape a consisté à mettre en oeuvre une méthode de détection, en temps réel, d'un oxyde métallique basée sur les rapports d'intensités de raies spectrales et sur un code de calcul de composition d'un plasma élaboré au laboratoire. Ce travail s'est alors axé sur la possibilité de s'affranchir de l'étape d'étalonnage en calculant directement les concentrations à partir des signaux relatifs aux intensités lumineuses reçues par le système analytique.

Le chapitre 1 présente les principales lois physiques régissant le fonctionnement d'un plasma, qui sont nécessaires à la compréhension du plasma en tant que système d'analyse.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude théorique de la fluidisation, en particulier, le phénomène d'élutriation qui définit l'entraînement de particules hors du lit fluidisé.

Le chapitre 3 décrit l'ensemble du système expérimental mis en œuvre pour ce travail : la torche ICP, les différents systèmes d'introduction de particules et le dispositif d'acquisitions spectrales.

Le chapitre 4 présente les études expérimentale et théorique menées sur des plasmas formés de différents mélanges de N_2 et O_2 , dont un correspond à l'air pur (N_2-O_2 80%-20%). Les températures des plasmas sont déterminées et une évaluation du degré de déséquilibre thermique dans les plasmas est proposée. Ces paramètres définissant l'état du plasma sont indispensables pour la suite de l'étude.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'étude de faisabilité de notre procédé de détection en utilisant l'argon et l'air pur comme gaz plasmagène. Les différentes étapes nécessaires à l'obtention finale du débit massique de particules, par l'intermédiaire des rapports d'intensités de raies spectrales, sont décrites. Une confrontation entre ces valeurs et celles issues des propriétés de fluidisation est proposée dans le but de valider notre méthode de mesures.

Chapitre 1

Les plasmas thermiques

1.1 Définition

Le plasma est un gaz ionisé constitué d'atomes, de molécules, d'ions et d'électrons, le tout étant supposé électriquement neutre.

Le terme plasma recouvre une très grande variété de situations avec un domaine de pression variant de 10^{-4} à 10^6 Pa. Les plasmas d'analyse appartiennent à la classe des plasmas dits thermiques ; ceux-ci fonctionnent au voisinage de la pression atmosphérique ($10^4 - 10^6$ Pa) et la température est comprise entre 5000 et 25000 K suivant le type de source [FAU-96].

1.2 Généralités sur les plasmas thermiques

1.2.1 Notions d'équilibre thermodynamique

D'une manière générale, un état d'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'absence de toute modification au cours du temps, par l'égalité des variables intensives en tout point du système et le minimum d'une fonction potentiel.

Dans le cas des plasmas thermiques, il convient de définir deux états d'équilibre, l'équilibre thermique et l'équilibre chimique. Lorsque les deux équilibres sont réalisés, le plasma est dit en équilibre thermodynamique.

L'équilibre chimique est atteint lorsque la concentration des espèces présentes au sein du plasma n'évolue plus au cours du temps. Chaque réaction chimique directe est compensée par la réaction chimique inverse.

L'état microscopique du plasma peut être décrit au moyen des variables macroscopiques (température) en utilisant les lois statistiques. L'état microscopique est caractérisé par des fonctions de distribution qui définissent des températures différentes :

- une distribution maxwellienne des vitesses de chaque espèce du plasma, qui définit une température de translation (T^tr) ;

- une distribution de Boltzmann, donnant la population des niveaux excités d'un atome, qui définit une température d'excitation atomique (T_{exc}^{at}). Dans le cas des molécules, les températures d'excitation diatomique (T_{exc}^{diat}), de rotation (T_{rot}) et de vibration (T_{vib}) interviennent ;
- l'équilibre des réactions d'ionisation-recombinaison et de dissociation-recombinaison donné par les lois d'action de masse (respectivement la loi de Saha et la loi de Guldberg-Waage), où intervient la température de réaction (T_{reac}) ;
- une distribution spectrale du rayonnement émis suivant la loi de Planck qui définit une température de radiation (T_{rad}).

Le plasma est dit en équilibre thermodynamique complet (ETC) lorsque toutes les fonctions de distribution sont définies par une température unique T . A l'ETC, toutes les températures énoncées précédemment sont identiques :

$$T^{tr} = T_{exc}^{at} = T_{exc}^{diat} = T_{rot} = T_{vib} = T_{reac} = T_{rad}$$

L'équilibre thermodynamique complet n'est en général pas applicable dans le cas des plasmas de laboratoire. Cet écart à l'ETC est principalement dû à la perte d'énergie de la décharge sous forme de radiations qui ne sont pas réabsorbées dans les limites du plasma. Ainsi, la loi de Planck n'est pas vérifiée. On définit alors un équilibre thermodynamique local (ETL) où toutes les lois de l'ETC, hormis celle de Planck, s'appliquent localement :

$$T^{tr} = T_{exc}^{at} = T_{exc}^{diat} = T_{rot} = T_{vib} = T_{reac} \neq T_{rad}$$

L'ETL requiert que ce soit les processus collisionnels (et non les processus radiatifs) qui gouvernent les transitions et les réactions dans le plasma. Il requiert aussi que les gradients locaux du plasma (température, densité, conductivité thermique) soient suffisamment faibles. La notion d'équilibre thermodynamique local partiel (ETLP) a également été introduite pour définir un état dans lequel les populations des niveaux excités peuvent dévier de la distribution idéale de Boltzmann [WAL-86 ; WAL-87 ; BUR-90]. Pour un plasma optiquement mince, les faibles niveaux d'énergie excités tendent à être sous-peuplés. On parle d'ETLP si toutes les autres conditions de l'ETL sont remplies.

Lors de collisions élastiques entre deux espèces, les échanges d'énergie cinétique sont proportionnels au rapport des masses des deux espèces et à la fréquence de collision. Un état d'équilibre est alors rapidement atteint si les masses sont voisines. Dans le cas du plasma, les électrons qui ont une masse nettement inférieure à celle des particules lourdes, accélérés par le champ électrique, vont transférer avec plus ou moins de facilité leur énergie cinétique (fraction d'énergie échangée égale à $2.m_e/m_l$). Il en résulte un milieu où l'on considère une température de translation pour les électrons ($T_{e^-}^{tr}$) et une température de translation pour les espèces lourdes (T_l^{tr}). La relaxation vers un état d'équilibre s'effectue en deux étapes [AUB-85] :

- dans un premier temps, les électrons et les particules lourdes relaxent séparément vers deux distributions de Maxwell :

$$T_{e^-}^{tr} = \frac{\overline{m_e v_e^2}}{3k} \quad T_l^{tr} = \frac{\overline{m_l v_l^2}}{3k} \quad (1.1)$$

où v_e et v_l sont respectivement la vitesse de l'électron et celle de l'espèce lourde ;

- les deux systèmes relaxent ensuite vers un équilibre thermodynamique si aucune force n'est appliquée au milieu.

Lorsque le temps caractéristique du deuxième processus de relaxation est très inférieur à tous les autres temps caractéristiques du milieu, l'ETL est atteint dans le plasma. Lorsque ceci n'est pas vérifié, le plasma est dit hors d'équilibre thermique (non-ETL) [DRE-77 ; TRA-84 ; BOU-87] et il se caractérise généralement par deux températures qui sont les températures de translation des électrons et des espèces lourdes. Les températures internes (vibration, excitation électronique, rotation) prennent généralement des valeurs intermédiaires entre ces deux températures. Le facteur $\theta = \frac{T_{e^-}^{tr}}{T_l^{tr}}$, qui est le rapport entre les deux températures de translation, détermine alors le degré de déséquilibre thermique du plasma.

Le plasma du laboratoire est formé à la pression atmosphérique. Par conséquent, les réactions chimiques se produisent à cette même pression. Différentes méthodes sont disponibles pour le calcul des concentrations dans un plasma à l'équilibre et hors d'équilibre thermique : la méthode liée à la loi d'action de masse, la méthode pseudo-cinétique et celle

se basant sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. A l'équilibre thermique et pour de faibles écarts de l'équilibre thermique ($\theta < 1,2$), les trois méthodes citées précédemment aboutissent au même résultat.

Un modèle collisionnel radiatif (CR) a également été développé [GOM-90 ; SAR-95] pour calculer la composition d'un plasma. L'ETL n'est pas valide quand les processus comme les pertes radiatives ou la diffusion des particules deviennent importants ou lorsque le transfert d'énergie collisionnelle entre les électrons et les particules lourdes est inefficace. Dans le modèle CR, tous les différents processus amenant à une déviation de l'état d'ETL sont explicitement considérés.

Dans le cadre de cette étude, le calcul de composition du plasma, à l'équilibre ou hors d'équilibre thermique, s'appuie sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs [AND1-95 ; AND-97 ; AUB-98]. Ce code de calcul de composition a été élaboré au sein du laboratoire par André [AND2-95]. Pour un plasma localement hors d'équilibre thermique, la formule de l'énergie libre de Gibbs est :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^0 + RT_i^{tr} \ln \left(\frac{n_i T_i^{tr}}{\sum_{i=1}^N n_i T_i^{tr}} \right) + RT_i^{tr} \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right) \quad (1.2)$$

où n_i définit la densité de l'espèce chimique i , μ_i^0 le potentiel chimique de l'espèce i à la pression référence P^0 .

Pour effectuer la minimisation de G , il est nécessaire en plus de la relation (1.2) de considérer deux autres relations, celle liée à la neutralité électrique (1.3) et celle liée à la loi de Dalton (1.4) :

$$\sum_{i=1}^N n_i q_i = 0 \quad (1.3)$$

$$P - \Delta P = \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (1.4)$$

où q_i est la charge électrique des espèces i et ΔP la correction en pression due à l'interaction coulombienne entre les particules chargées.

1.2.2 Enthalpie du plasma

L'existence d'une forte enthalpie confère au plasma thermique des atouts indéniables pour les études analytiques. Ainsi, si le temps de séjour de l'échantillon est suffisant, les espèces injectées dans un plasma vont être dissociées, excitées, ionisées.

Le calcul de l'enthalpie volumique s'effectue de la manière suivante :

$$H = \sum_{i=1}^N n_i h_i - \Delta H \quad (1.5)$$

où h_i est l'enthalpie spécifique calculée à partir des fonctions de partition et ΔH définit la correction d'enthalpie due à l'interaction Coulombienne entre les particules chargées. Elle est formulée par :

$$\Delta H = -\frac{V}{6\pi\epsilon_0 l_d} \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (1.6)$$

l_d représente la longueur de Debye corrigée pour prendre en compte les différentes températures du plasma si celui-ci est hors d'équilibre :

$$l_d = \left(\epsilon_0 R \sum_{i=1}^N \frac{T_i^{tr}}{q_i^2 n_i} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

1.3 Diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission

La spectroscopie optique est un ensemble de méthodes qui, à partir de l'étude du spectre du plasma, conduit aux grandeurs caractéristiques. Trois méthodes sont répertoriées : la spectroscopie d'émission, d'absorption et les techniques de fluorescence. La première méthode est celle utilisée dans ce travail.

La spectroscopie d'émission est une méthode non intrusive de mesures de températures. Les températures définies par la relation 1.1 correspondent à des collisions élastiques alors que les températures issues de la spectroscopie d'émission sont le reflet de processus internes qui résultent de collisions inélastiques. Ces dernières températures ne sont

donc pas nécessairement liées aux températures de translation $T_{e^-}^{tr}$ et T_l^{tr} et il conviendra de faire les bonnes hypothèses pour établir les liens entre les différentes températures.

1.3.1 Définition de la température d'excitation

La distribution de Boltzmann permet de définir le rapport des densités de population de deux niveaux d'excitation n et m , d'énergies respectives E_n et E_m , en fonction de la température qui est la température d'excitation T_{exc} :

$$\frac{n_m}{n_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{-\frac{E_m - E_n}{kT_{exc}}} \quad (1.8)$$

où g_m et g_n sont les poids statistiques respectivement des niveaux m et n .

Si la densité totale N de l'espèce considérée est prise en compte, on a :

$$\frac{n_m}{N} = g_m e^{-\frac{E_m}{kT_{exc}}} \frac{1}{Z_{INT}(T_{exc})} \quad (1.9)$$

avec $Z_{INT}(T_{exc})$ fonction de partition interne s'écrivant :

$$Z_{INT}(T_{exc}) = \sum_k g_k e^{-\frac{E_k}{kT_{exc}}} \quad (1.10)$$

Le plasma comportant aussi bien des espèces atomiques que moléculaires, on peut définir à partir de la loi de Boltzmann différentes températures d'excitation :

- les températures d'excitation atomique et moléculaire (distribution de populations entre niveaux atomiques) ;
- les températures rotationnelles (distribution de populations sur les niveaux rotationnels à l'intérieur de l'état vibrationnel d'une molécule) ;
- les températures vibrationnelles (distribution de populations sur les niveaux vibrationnels à l'intérieur d'un état électronique).

1.3.2 Méthodes de mesure de la température d'excitation atomique

Les méthodes de mesure de la température d'excitation se basent sur l'acquisition d'intensités spectrales. Il convient donc, dans un premier temps, de définir précisément ce que représente le terme *intensité* [FAU-79].

L'intensité spécifique (ou luminance énergétique spectrique) est définie comme l'énergie rayonnée dE_λ , dans l'intervalle de longueur d'onde $[\lambda, \lambda+d\lambda]$, passant par unité de temps à travers un élément de surface dA confiné dans l'angle solide dw (figure 1.1) :

$$I_\lambda = \frac{dE_\lambda}{\cos \theta \, dA \, dw \, d\lambda \, dt} \quad (1.11)$$

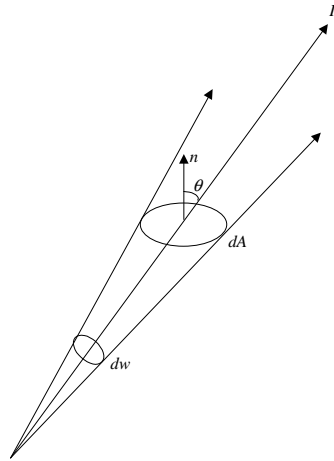


Figure 1.1 : Définition de l'intensité spécifique ($W.sr^{-1}.m^{-2}.nm^{-1}$).

Une raie n'est jamais parfaitement monochromatique et il convient de considérer une distribution du rayonnement autour de la longueur d'onde centrale (figure1.2). L'intensité totale d'une raie spectrale ($W.sr^{-1}.m^{-2}$) est alors donnée par la relation :

$$I = \int_{raie} I_\lambda \, d\lambda \quad (1.12)$$

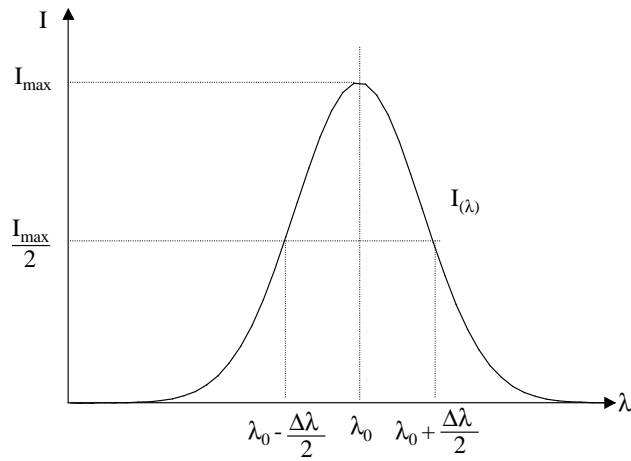


Figure 1.2 : Profil d'une raie spectrale.

En considérant maintenant un élément de volume dV à partir duquel est émise une énergie rayonnée dE_λ par unité de temps et dans l'angle solide dw , on définit le coefficient volumique d'émission ($W.sr^{-1}.m^{-3}.nm^{-1}$) par :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{dE_\lambda}{dV dw d\lambda dt} \quad (1.13)$$

où l'élément de volume dV est considéré optiquement mince. On définira de la même façon que précédemment le coefficient volumique total d'émission ($W.sr^{-1}.m^{-3}$) :

$$\varepsilon = \int_{raie} \varepsilon_\lambda d\lambda \quad (1.14)$$

A une profondeur l du plasma, l'intensité spécifique et le coefficient volumique d'émission sont reliés par :

$$I_\lambda(l) = \int_0^l \varepsilon_\lambda(x) dx \quad (1.15)$$

Pour une raie spectrale, ε_λ est donné par :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda_{mn}} A_{mn} N_m P_\lambda \quad (1.16)$$

où A_{mn} définit la probabilité de transition entre un niveau d'énergie m et un niveau inférieur n , N_m est la densité de population dans le niveau m par unité de volume, λ_{mn} est la longueur d'onde de la transition spectrale et P_λ le facteur de forme de la raie normalisé à 1.

Le terme $1/4\pi$ rend compte de l'émission dans 4π stéradians (le rayonnement est supposé isotrope).

L'expression du coefficient volumique total d'émission s'écrit :

$$\varepsilon = \int_{raie} \varepsilon_\lambda d\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda_{mn}} g_m A_{mn} \frac{N}{Z_{INT}(T)} e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (1.17)$$

On en déduit alors l'intensité totale I ($W.sr^{-1}.m^{-2}$) d'une raie :

$$I = \int_0^l \int_{raie} \varepsilon_\lambda(x) d\lambda dx \quad (1.18)$$

1.3.2.1 Détermination de la température à partir de l'intensité absolue d'une raie

Le coefficient volumique total d'émission ε défini par l'équation 1.17 correspond à l'intensité absolue d'une raie spectrale émise. Pour déterminer la température, il est nécessaire de connaître la densité totale de l'espèce considérée, de calculer les fonctions de partition et de supposer l'état d'équilibre du plasma. La valeur de l'intensité recueillie expérimentalement correspond à l'intensité totale définie par l'équation 1.18. L'inversion d'Abel (Annexe 1) est alors appliquée pour obtenir la valeur du coefficient volumique total d'émission [DEU-83 ; ANDA-78]. Le calcul de la valeur locale de la température d'excitation devient possible.

1.3.2.2 Méthode du rapport des intensités relatives de deux raies

En considérant les gradients thermiques au sein du plasma relativement faibles, il est possible d'exprimer le rapport entre les intensités totales I_1 et I_2 de deux raies d'émissions d'un même élément dans le même état d'excitation ou d'ionisation à partir de la relation 1.18 :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1 g_1 A_1}{\nu_2 g_2 A_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT_{exc}}\right) \quad (1.19)$$

Cette méthode présente les avantages suivants :

- le rapport ne dépend pas de la fonction de partition interne $Z_{INT}(T_{exc})$;
- le rapport ne dépend pas non plus de la densité totale N de l'espèce considérée. Il n'est donc lié ni à la pression ni à la composition du plasma ;
- les problèmes d'étalonnage en intensité sont réduits lorsque l'on travaille en valeur relative et le seront d'autant plus si les raies choisies sont dans un domaine spectral peu étendu.

L'expression de la température d'excitation atomique se déduit de la relation 1.19 :

$$T_{exc} = \frac{E_1 - E_2}{k \ln\left(\frac{I_1 A_2 \lambda_1 g_2}{I_2 A_1 \lambda_2 g_1}\right)} \quad (1.20)$$

Cette méthode implique cependant d'avoir un couple de raies ayant une différence d'énergie $E_1 - E_2$ suffisamment élevée, de l'ordre de 2 eV ($\approx 16000 \text{ cm}^{-1}$), car l'incertitude sur la température est inversement proportionnelle à cette différence d'énergie :

$$\Delta T = \frac{kT^2}{|E_1 - E_2|} \left(\frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2} + \frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2} \right) \quad (1.21)$$

Cette relation définit l'incertitude maximale sur la température d'excitation [BOU-87].

Les erreurs relatives aux poids statistiques et aux longueurs d'ondes sont généralement négligées. L'erreur la plus importante provient de la plus ou moins bonne connaissance des probabilités de transition.

1.4 Les différents types de production des plasmas thermiques

Trois grands principes de production de plasmas thermiques existent et un classement s'avère possible soit suivant le mode de couplage entre le générateur et le plasma, soit selon la forme du courant (continu ou alternatif à des fréquences élevées) :

- **les plasmas à courant continu (DCP) ou plasma-arcs.** Dans ce type de plasma, deux distinctions peuvent être faites : les plasmas porteurs de courant formés entre deux électrodes (arc classique) et les plasmas non porteurs de courant où la décharge est transférée par soufflage du plasma ou par une électrode auxiliaire hors de l'espace interélectrode.

Un type particulier de plasma-arc a été développé à l'Institut Physico-technique de Saint-Petersbourg. En effet, le plasma est créé entre deux électrodes recouvertes par un film d'eau (Discharge with Liquid Non Metallic Electrodes DLNME). Une vue globale du système est proposée en Annexe 2 [AFA-97 ; FAU-98 ; AND-99] ;

- **les plasmas radiofréquences** à l'intérieur desquels on peut définir trois grandes catégories classées suivant le mode de couplage entre le générateur HF et le plasma :

- le couplage capacitif (Capacitively Coupled Plasma, CCP). Ce type de couplage consiste en un cylindre creux entourant un tube de quartz et jouant le rôle d'une capacité, et d'une électrode coaxiale à la pointe de laquelle se crée la décharge. La fréquence de fonctionnement est de 27 MHz ;

- le couplage inductif (Inductively Coupled Plasma, ICP) [REE-61 ; BOU-85 ; ALL-77 ; MER-77]. Ce couplage s'effectue par un inducteur formé de plusieurs spires refroidies par eau ou air et reliées à un générateur haute fréquence. Les spires où circule le courant HF entourent le tube de quartz parcouru par le gaz plasmagène. Les fréquences d'utilisation varient de 1 à 64 Mhz ;

- le couplage mixte qui combine les deux couplages précédemment énoncés ;

- **les plasmas micro-ondes** où la fréquence utilisée est généralement 2450 MHz. Ici aussi, deux types de plasmas se distinguent selon le mode de transfert de l'énergie micro-onde :

- les plasmas micro-ondes capacitifs (Capacitively Microwave Plasma, CMP). Les micro-ondes sont produites par un magnétron puis conduites à travers un guide d'onde jusqu'à la pointe d'une électrode coaxiale ;

- les plasmas micro-ondes inductifs où l'énergie est couplée au flux gazeux qui circule à travers un tube de quartz isolant par l'intermédiaire d'une cavité externe.

Chapitre 2

Les lits fluidisés et le phénomène d'élutriation

2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier une propriété particulièrement intéressante du phénomène de fluidisation, l'élutriation, qui correspond à un entraînement des particules hors du lit. Le lit fluidisé peut alors être envisagé comme système d'injection directe de particules solides dans la torche ICP .

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'établissement des formules d'élutriation de particules. Toutes basées sur des relations semi-empiriques, ces formules doivent être utilisées avec précaution, et l'on doit toujours considérer les conditions expérimentales sous lesquelles elles ont été obtenues.

Après une caractérisation globale du phénomène de fluidisation, la liste des formules d'élutriation les plus courantes est établie et nous montrons comment il est possible de remonter au flux de particules sortant d'un lit fluidisé.

2.2 Les régimes de fluidisation

Le principe du lit fluidisé est basé sur le passage d'un gaz à travers une couche de particules solides isolées les unes par rapport aux autres. Le lit de particules repose sur un distributeur poreux sous lequel est injecté le gaz que l'on nomme gaz fluidisant.

Soit U_{mf} le terme désignant la vitesse au minimum de fluidisation. Plusieurs régimes de fluidisation sont définis en fonction du débit de gaz fluidisant U :

- $U < U_{mf}$: le gaz passe à travers le lit de particules qui restent immobiles. La pression au dessus du distributeur poreux augmente en fonction du débit. Le lit reste fixe ;
- $U = U_{mf}$: les forces de frottement générées par le gaz compensent exactement le poids des particules, celles-ci sont alors en suspension et le lit se comporte comme un fluide. On parle de lit fluidisé ;
- $U > U_{mf}$: au-delà de cette vitesse au minimum de fluidisation, plusieurs régimes vont se succéder au fur et à mesure que l'on augmente la vitesse du gaz. On observe tout d'abord le régime particulaire avec l'apparition de bulles, puis le régime de pistonage où la

dimension des bulles est similaire au diamètre de la colonne, et enfin le régime turbulent.

2.3 Détermination de la vitesse au minimum de fluidisation U_{mf}

Pour un lit fixe, la perte de charge par unité de longueur subie par le gaz est fonction de la vitesse et elle est définie par la relation d'Ergun [ERG-52] :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \mu_g (1-\varepsilon)^2}{(\Psi d)^2 \varepsilon^3} U + \frac{1,75 \rho_g (1-\varepsilon)}{\Psi d \varepsilon^3} U^2 \quad (2.1)$$

où L représente la hauteur du lit de particules, Ψ le facteur de sphéricité de la particule, d le diamètre effectif des particules, μ_g et ρ_g sont respectivement la viscosité et la masse volumique du gaz. ε définit le degré de vide ce qui correspond à la proportion de gaz par rapport au solide dans le lit. Au minimum de fluidisation, le degré de vide est formulé par :

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{4 m}{L_{mf} D_c^2 \pi \rho} \quad (2.2)$$

où m est la masse de la couche fluidisée, D_c le diamètre de la colonne et L_{mf} la hauteur du lit au minimum de fluidisation.

Lorsque le lit est fluidisé (hauteur L_f), la force exercée par le fluide compense le poids des particules :

$$\Delta P S = S L_f (1-\varepsilon) (\rho - \rho_g) g \quad (2.3)$$

d'où :

$$\frac{\Delta P}{L_f} = (1-\varepsilon) (\rho - \rho_g) g \quad (2.4)$$

Le minimum de fluidisation correspond à la transition entre l'état fixe et l'état fluidisé. Cet état est obtenu lorsque les expressions des relations 2.1 et 2.4 sont égales. La vitesse U_{mf} est déterminée ainsi par la résolution de l'équation suivante :

$$\frac{1,75}{\Psi \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d U_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150 (1-\varepsilon_{mf})}{\Psi^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d U_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right) = \frac{d^3 \rho_g (\rho - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (2.5)$$

De nombreuses corrélations ont été proposées pour l'évaluation de U_{mf} [GOG-95 ; THO-81 ; BRO-75 ; WEN-66 ; BEN-60 ; LEV-56 ; BOU-68 ; DAV-66 ; BAE-74]. Nous ne

les exposons pas dans ce chapitre au profit d'une méthode expérimentale. Cette méthode, connue sous le nom de méthode de Richardson, consiste à suivre l'évolution des valeurs de la perte de charge par défluidisation progressive. L'allure générale de $\Delta P(U)$ conduit à la valeur de la vitesse au minimum de fluidisation (figure 2.1).

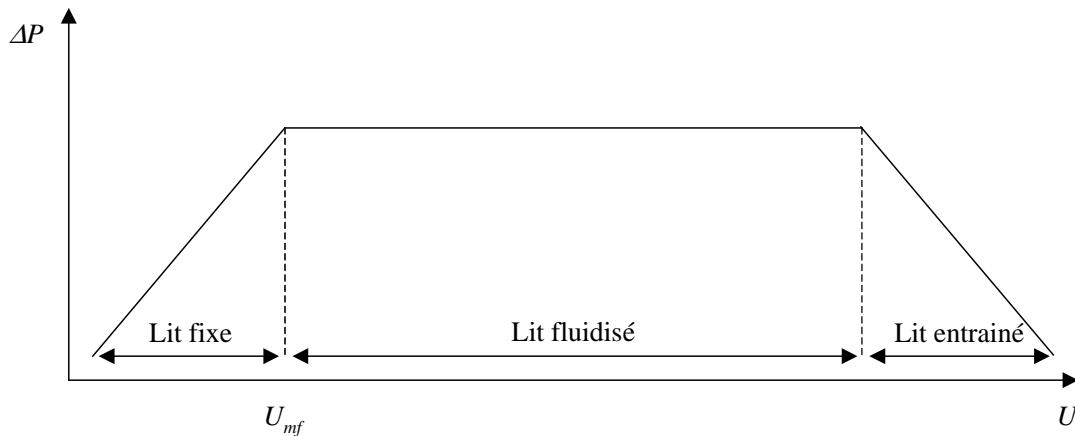


Figure 2.1 : Représentation de la variation de pression dans le lit en fonction de la vitesse du gaz fluidisant.

2.4 Aptitudes des particules à la fluidisation : classification de Geldart

Le phénomène de fluidisation ne s'applique pas à toutes les sortes de particules. Geldart [GEL-86] a élaboré une classification des poudres selon leur taille et leur masse volumique en fonction de leur comportement en lit fluidisé :

- les particules de **Classe A** ont un diamètre compris entre 20 et 100 μm et leur masse volumique n'excède pas 1400 $kg.m^{-3}$. Pour cette classe, la fluidisation est aisée ;
- les particules de **Classe B** ont un diamètre compris entre 40 et 500 μm . Leur masse volumique peut varier de 1400 à 4000 $kg.m^{-3}$. La fluidisation est également aisée pour cette catégorie ;
- les particules de **Classe C** ont un diamètre inférieur à 30 μm . Cette classe correspond aux poudres où la fluidisation est très difficile ;
- les particules de **Classe D** ont un diamètre supérieur à 600 μm et/ou une densité élevée. La fluidisation est possible pour ce genre de particules.

2.5 Le phénomène d'élutriation

L'élutriation définit le phénomène d'entraînement des particules hors du lit fluidisé.

A partir de 1960, l'étude des processus d'élutriation des particules solides s'est progressivement développée, non seulement à cause de l'intérêt croissant pour la technique des lits fluidisés mais aussi en raison de l'avantage de ce phénomène concernant la séparation des particules. En effet, l'élutriation conduit à l'obtention d'un flux de particules de taille connue .

2.5.1 Vitesse limite de chute d'une particule

Les particules éjectées du lit fluidisé sont soumises principalement à deux forces :

- la force de traînée du gaz fluidisant ;
- l'accélération de la pesanteur.

La vitesse limite de chute U_t d'une particule correspond donc à la valeur issue de la résolution du système décrivant l'équilibre entre les deux forces.

La force de traînée exercée par le gaz sur les particules a pour expression :

$$F_t = 0,5 \rho_g U_t^2 s Cd \quad (2.6)$$

où ρ_g est la masse volumique du gaz, s la surface d'une particule sphérique et Cd le coefficient de traînée.

La force de pesanteur est décrite par :

$$F_p = m g = V (\rho_p - \rho_g) g \quad (2.7)$$

où m , V et ρ_p sont respectivement la masse, le volume et la masse volumique de la particule solide.

La relation d'équilibre entre ces deux forces amène donc à l'expression de la vitesse limite de chute d'une particule :

$$U_t = \left(\frac{4 g d (\rho_p - \rho_g)}{3 \rho_g Cd} \right)^{0,5} \quad (2.8)$$

Le coefficient Cd , qui est fonction du type de particules et de fluide, a été déterminé expérimentalement par Clift [CLIF-78]. Celui-ci a montré que Cd peut s'exprimer en fonction du nombre de Reynolds Re : $Cd = f(Re) = f(\rho_g, d, U, \mu_g)$.

La connaissance de la vitesse limite de chute d'une particule est essentielle pour la détermination de la constante d'élutriation qui est directement dépendante de celle-ci.

2.5.2 Constante d'élutriation K

Les premiers travaux sur l'élutriation ont été entrepris par Leva [LEV-56] qui a suggéré que le taux d'élutriation dans un système est proportionnel à la concentration des fines particules restantes dans le lit. Ceci est analogue à une réaction du premier ordre utilisée en réaction chimique. Le phénomène d'élutriation sera donc généralement décrit par la relation :

$$-\frac{dm_e}{dt} = K A \frac{m_e}{m} \quad (2.9)$$

où K est la constante d'élutriation, A la section du lit, m la masse totale du lit et m_e la masse de particules élutriables restante dans le lit au temps t .

Le calcul de K étant fondé sur des relations semi-empiriques, les travaux de différents auteurs ont conduit à de nombreuses corrélations pour cette valeur. Les plus fréquemment utilisées sont résumées ci-dessous :

- formule de Yagi et Aochi [YAG-55] :

$$K = (0,0015 \text{ Re}^{0,6} + 0,01 \text{ Re}^{1,2}) \left(\frac{\mu_g (U - U_t)^2}{g d^2} \right) \quad (2.10)$$

- formule de Baeyens et al. [BAE-92] :

$$K = 5,4 \cdot 10^{-5} \rho_p \left(\frac{U}{0,2} \right)^{3,4} \left(1 - \frac{U_t}{U} \right)^2 \quad \text{pour } d < d_{crit} \quad (2.11)$$

avec $d_{crit} = 10325 \rho_p^{-0,725}$.

d_{crit} représente le diamètre critique des particules en dessous duquel les forces d'adhésion dominent la force de gravitation.

- formule de Zenz et Weil [ZEN-58] :

$$\frac{K}{\rho_g U} = 1,26 \cdot 10^7 \left(\frac{U^2}{g d \rho_p^2} \right)^{1,88} \quad \text{quand } \frac{U^2}{g d \rho_p^2} < 3 \cdot 10^{-4} \quad (2.12)$$

$$\frac{K}{\rho_g U} = 4,31 \cdot 10^4 \left(\frac{U^2}{g d \rho_p^2} \right)^{1,18} \quad \text{quand } \frac{U^2}{g d \rho_p^2} > 3 \cdot 10^{-4}$$

- formule de Geldart et al. [GEL-86] :

$$K = \rho_g U 23,7 \exp\left(-5,4 \frac{U_t}{U}\right) \quad (2.13)$$

- formule de Wen et Hashinger [WEN-60] :

$$K = \mu_g (U - U_t)^2 1,7 \cdot 10^{-5} \left(\frac{(U - U_t)^2}{g \cdot d} \right)^{0,5} \text{Re}^{0,725} \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \right)^{1,15} \left(\frac{U - U_t}{U_t} \right)^{0,1} \quad (2.14)$$

- formule de Wen et Chen [WEN-82] :

$$K = \rho_p (1 - \varepsilon) (U - U_t) \quad (2.15)$$

$$\text{où } \varepsilon = \left(1 + \frac{\lambda (U - U_t)^2}{2 g d} \right)^{-1/4,7}$$

λ est obtenu à partir des relations suivantes :

$$\frac{\lambda \rho_p}{d^2} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g} \right)^{2,5} = 5,17 \text{Re}_p^{-1,5} D^2 \quad \text{pour } \text{Re}_p \leq \text{Re}_{pc}$$

$$\frac{\lambda \rho_p}{d^2} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g} \right)^{2,5} = 12,3 \text{Re}_p^{-2,5} D \quad \text{pour } \text{Re}_p \leq \text{Re}_{pc}$$

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_g (U - U_t) d}{\mu_g} ; \text{Re}_{pc} = \frac{2,38}{D} ; \text{ où } D \text{ est le diamètre du lit.}$$

- formule de Li et Kato [LI-01] :

$$K = 6,64 \cdot 10^6 C_{ps} \left(\frac{\rho_g U g}{\rho_p} \right)^{2,64} \quad \text{pour } d < d_{crit} \quad (2.16)$$

$$\text{avec } C_{ps} = \begin{cases} 1 & \text{pour } d \leq 60 \mu m \\ \left(\frac{200-d}{150} \right)^\alpha + \left(\frac{d-60}{150} \right)^\alpha \left(\frac{d}{d_{crit}} \right)^{1,4} & \text{pour } 60 \mu m \leq d \leq 200 \mu m \\ \left(\frac{d}{d_{crit}} \right)^{1,4} & \text{pour } d \geq 200 \mu m \end{cases}$$

$$\alpha = \left(\frac{d_{crit}}{d} \right)^{0,3} \quad \text{et} \quad d_{crit} = \frac{1,01 \cdot 10^5}{\rho_p g^{0,731}}$$

- Formule de Ma et Kato [MA-98] :

$$K = \rho_g (U - U_l) 5,38 \left(\frac{d (U - U_l) \rho_g}{\mu} \right)^{2,22} \left(\frac{C}{\rho_p d g} \right)^{-0,15} \quad (2.17)$$

où C désigne la constante de cohésion de la poudre qui a une valeur caractéristique de 4 N/m^2 lorsque le diamètre des particules est inférieur à $100 \mu m$.

Ces résultats ont la plupart du temps été obtenus en utilisant des particules de classe A ou B. Pour les particules de classe C, les forces d'adhésion entre particules (forces de Van der Waals) ne sont plus négligeables. Certains auteurs ont considéré ce phénomène, comme Baeyens et al. [BAE-92], Li et Kato [LI-01], Ma et Kato [MA-98], en définissant un diamètre critique ou une constante de cohésion des poudres. Colakyan et al. [COL-81] ont défini une constante d'attrition. Le terme attrition est utilisé pour définir le processus par lequel les fines particules collées aux plus grosses et les agglomérats entre particules fines sont dispersés par l'action des forces hydrodynamiques. Rodriguéz et al. ont étudié le phénomène d'attrition [ROD-00 ; SAN-99] et ont proposé une corrélation pour K qui se rapproche, en forme, de la formule de Yagi et Aochi.

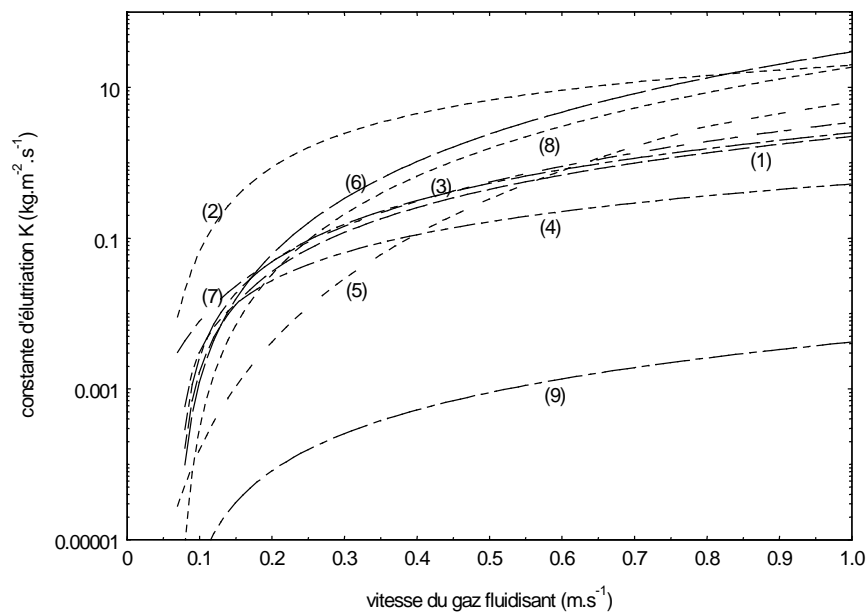
La constante d'élutriation, dont l'unité est le $kg.m^{-2}.s^{-1}$, dépend donc principalement de la taille des particules et de la vitesse du gaz fluidisant. Les conditions opératoires sous lesquelles ont été obtenues les corrélations précédentes pour K sont résumées dans le tableau 2.1.

	$d_{g.p.} (\mu m)$	$d_{f.p.} (\mu m)$	$U (m.s^{-1})$
Yagi et Aochi	310 - 1640	85 - 500	0,92 – 1,62
Baeyens et al.	30 – 77,8	10,1 – 13,9	0,2 – 0,7
Zenz et Weil	-	20 - 150	0,3 – 0,72
Geldart et al.	150 - 355	38 - 327	0,6 – 3,0
Wen et Hashinger	100 - 280	41 -147	0,22 – 1,32
Wen et Chen	- 3400	37 -	0,1 – 10
Li et Kato	69 - 650	12 - 91	0,3 – 0,7
Ma et Kato	331	9,5 - 88	0,3 – 0,9
Rodriguez et al.	149 - 210	< 74	0,19 – 0,38

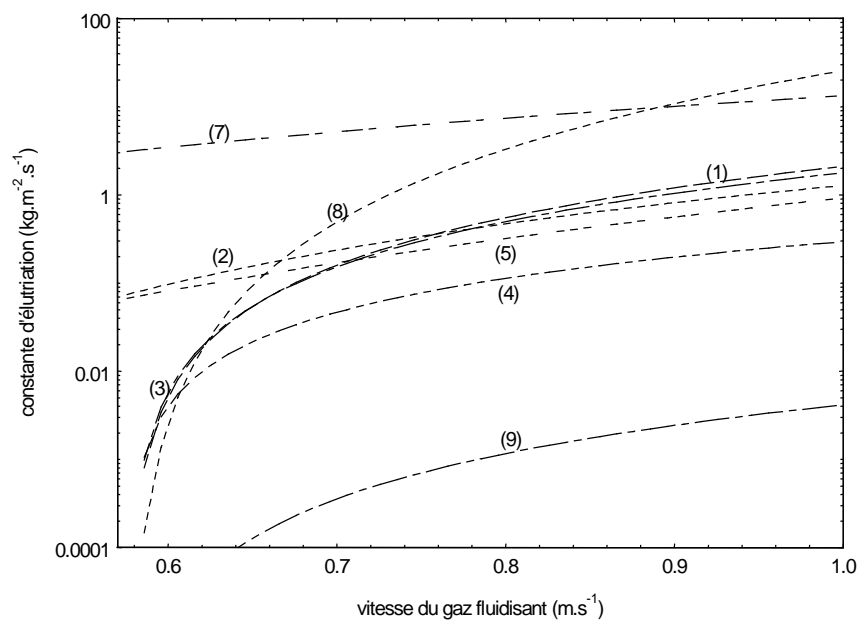
Tableau 2.1 : Conditions expérimentales des différentes corrélations pour la constante d'élutriation K . $d_{g.p.}$, $d_{f.p.}$ et U définissent respectivement le diamètre des grosses et fines particules et la vitesse du gaz fluidisant.

2.5.2.1 Calcul de la constante d'élutriation en fonction de U

La figure 2.2 décrit l'influence de la vitesse du gaz fluidisant (air) sur la constante d'élutriation K . Nous considérons des particules de silice de classe A ($100 \mu m$) et de classe C ($10 \mu m$), dont la masse volumique est $2650 kg.m^{-3}$.



(a)



(b)

Figure 2.2 : Evolution de la constante d'élutriation en fonction de la vitesse du gaz fluidisant et des différentes corrélations pour deux tailles de particules de silice : (a) : $10 \mu\text{m}$; (b) : $100 \mu\text{m}$. (1) Wen et Hashinger [WEN-60] ; (2) Geldart [GEL-86] ; (3) Yagi et Aochi [YAG-55] ; (4) Wen et Chen [WEN-82] ; (5) Zenz et Weil [ZEN-58] ; (6) Baeyens et al. [BAE-92] ; (7) Li et Kato [LI-01] ; (8) Ma et Kato [MA-98] ; (9) Rodríguez et al. [ROD-00].

Que l'on travaille avec des particules appartenant à la classe A de Geldart ou avec celles de la classe C, les corrélations pour la constante d'élutriation K donnent des valeurs pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, il est essentiel de connaître

précisément les conditions opératoires sous lesquelles une corrélation a été obtenue pour avoir le droit de l'utiliser.

Quelle que soit la formule considérée, la constante d'éluvation K est très sensible à la vitesse du gaz fluidisant, et la dépendance entre ces deux valeurs se met généralement sous la forme $K \propto U^m$. Une valeur précise de l'exposant m ne peut être donnée ; celle-ci est comprise entre 2 à 4 suivant le système.

2.5.2.2 Calcul de la constante d'éluvation en fonction du diamètre des particules

En prenant toujours l'exemple de la silice, la figure 2.3 montre l'évolution générale de la constante d'éluvation suivant le diamètre de la poudre. La vitesse du gaz fluidisant (air) est fixée à 0.5 m.s^{-1} .

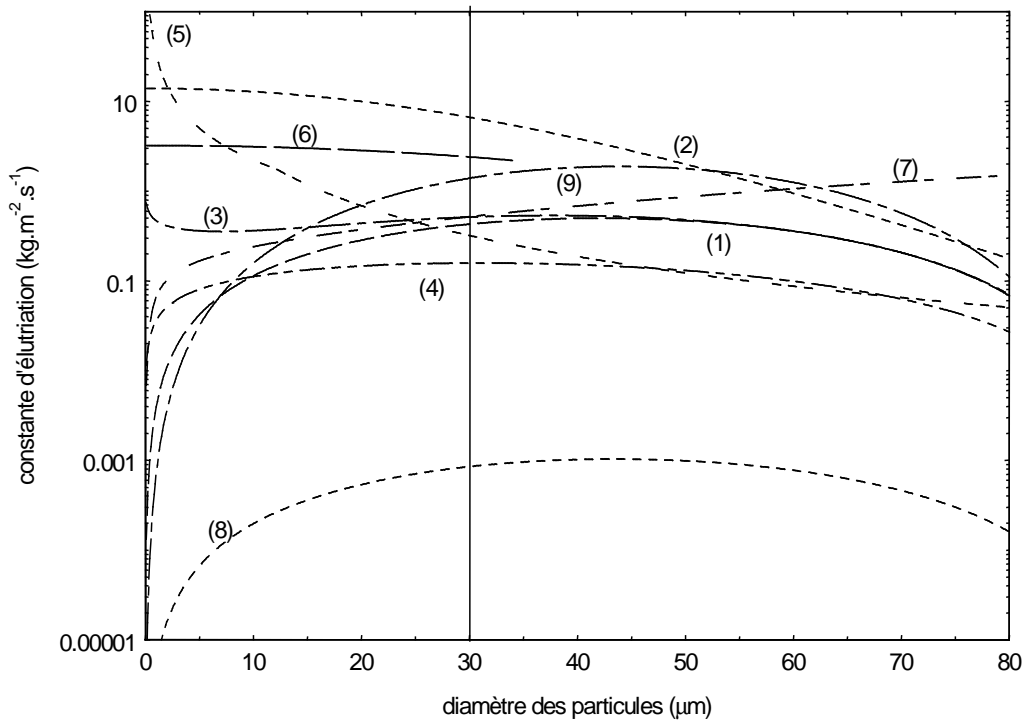


Figure 2.3 : Evolution de la constante d'éluvation en fonction du diamètre des particules pour une vitesse de gaz fluidisant égale à $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. (1) Wen et Hashinger [WEN-60] ; (2) Geldart [GEL-86] ; (3) Yagi et Aochi [YAG-55] ; (4) Wen et Chen [WEN-82] ; (5) Zenz et Weil [ZEN-58] ; (6) Baeyens et al. [BAE-92] ; (7) Li et Kato [LI-01] ; (8) Rodríguez et al. [ROD-00] ; (9) Ma et Kato [MA-98].

Les particules de classe C ont un diamètre inférieur à $30 \mu\text{m}$. Pour une vitesse donnée, certaines corrélations pour K concernant ce type de particules ne peuvent être prises

en considération, principalement celles qui ne tiennent pas compte des forces interparticulaires.

Plus la taille des particules est faible, plus les forces d'adhésion entre les particules augmentent. Les conséquences liées à l'apparition de ces forces se présentent sous deux formes. D'une part, les fines particules vont avoir tendance à former des agglomérats pour constituer une particule plus grosse qui ne sera pas éluée. D'autre part, les fines particules vont adhérer aux autres particules plus grosses présentes dans le lit. Ainsi, dans le domaine des très fines particules, la constante d'éluée va avoir tendance à augmenter avec la taille puisque les forces d'adhésion diminuent et autorisent donc un plus grand nombre de particules à sortir du lit.

Concernant les particules de classe A où les forces d'attraction entre particules deviennent négligeables, les corrélations de K tendent relativement vers une même valeur.

2.5.2.3 Influence de la nature du gaz fluidisant

Il vient d'être montré que la vitesse du gaz fluidisant et le diamètre des particules sont des paramètres de premier ordre dans la détermination de la constante d'éluée. La masse volumique et la viscosité propres à chaque gaz fluidisant interviennent dans les formules des constantes d'éluée. Si l'air est majoritairement employé en tant que gaz fluidisant, d'autres gaz sont susceptibles d'être choisis lors d'expériences.

L'influence de la nature du gaz (argon et air) sur l'éluée de particules d'oxyde de cuivre (classe C) est reportée sur la figure 2.4. Les paramètres de chaque gaz, à température ambiante, sont résumés dans le tableau 2.2 :

	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (PI)
Argon	1,783	$1,82.10^{-5}$
Air	1,205	$2,23.10^{-5}$

Tableau 2.2 : Propriétés des gaz fluidisants à la température ambiante (20 °C).

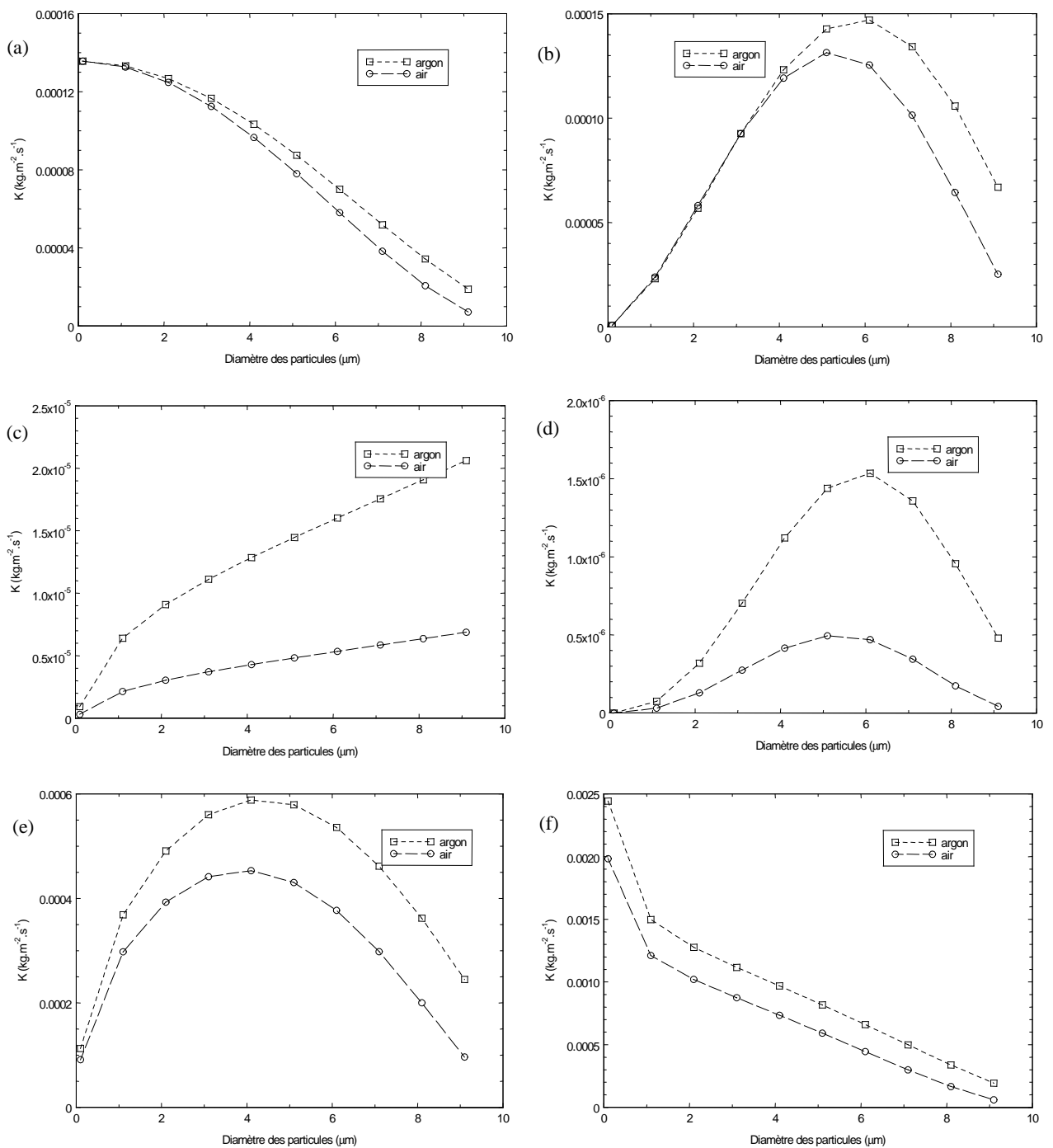


Figure 2.4 : Evolution de la constante d'élutriation en fonction du diamètre des particules et de la nature du gaz fluidisant. Exemple de particules de CuO pour une vitesse de gaz fluidisant égale à $0,02 \text{ m.s}^{-1}$. (a) formule de Baeyens et al. [BAE-92] ; (b) formule de Wen et Hashinger [WEN-60] ; (c) formule de Li et Kato [LI-01] ; (d) formule de Ma et Kato [MA-98] ; (e) formule de Wen et chen [WEN-82] ; (f) formule de Yagi et Aochi [YAG-55].

La valeur de la constante d'élutriation diffère pour une même vitesse de gaz fluidisant. La viscosité des deux gaz étant différente, les forces de frottement ne sont pas les

mêmes. De plus, l'écart observé pour la valeur de la constante d'éluatriation entre les deux gaz varie en fonction de la corrélation considérée.

2.6 Détermination des flux de fines particules E_p

La connaissance de la constante d'éluatriation K rend possible l'évaluation du flux massique des particules. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la masse cumulée de particules éluatriées $M(t)$ en fonction du temps. Trois relations ressortent de la littérature suivant la composition du lit fluidisé :

- l'éluatriation des particules est calculée sur la base de la masse totale du lit [TAS-98] :

$$M(t) = m_{e,0} \left(1 - \exp\left(-\frac{K A t}{m}\right) \right) \quad (2.18)$$

où $m_{e,0}$ définit la masse initiale de particules éluatriables et m la masse totale du lit ;

- l'éluatriation est calculée sur la base de la masse des particules éluatriables uniquement [ROD-00] :

$$M(t) = m_{e,0} \left(1 - \exp\left(-\frac{K A t}{m_{e,0}}\right) \right) \quad (2.19)$$

- dans le cas des très fines particules (classe C) , Rodriguez et al. [ROD-00] ont inséré la constante d'attrition R_a dans les formules :

$$M(t) = \left(m_{e,0} - \frac{R_a m_{e,0}}{K A} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{K A t}{m_{e,0}}\right) \right) + R_a t \quad (2.20)$$

R_a se détermine de manière purement expérimentale. Les résultats ont montré que leur corrélation était similaire à celle de Yagi et Aochi [YAG-55], en forme, pour l'éluatriation des fines particules [ROD-00].

Les formules précédentes correspondent à l'éluatriation d'une taille particulière de particules. Pour la présence simultanée de plusieurs tailles, la masse totale éluatriée est égale à la somme des masses éluatriées pour chaque taille de particule.

L'expression du flux massique de fines particules E_p ($kg.s^{-1}$) se met sous la forme :

$$E_p = K A X \quad (2.21)$$

où X est la fraction massique de fines particules (%), dans le lit fluidisé.

La fraction massique de fines particules évoluant au cours du temps, l'expression générale du flux massique E_p est :

$$E_p = K A \frac{m_{e,0} - M(t)}{m - M(t)} \quad (2.22)$$

Les allures générales des courbes liées à la masse cumulée éluée et au flux massique de particules, en fonction du temps, sont reportées dans le chapitre 5 lorsque tous les paramètres de calculs sont définis (§5.4).

Chapitre 3

Description du système analytique

Les principaux éléments du système analytique sont le générateur Haute-Fréquence, la torche à plasma construits par la société Défi Systèmes [DEF], et le système d'introduction d'échantillon. Un dispositif d'acquisition du rayonnement est couplé à ce système.

3.1 Le générateur Haute-Fréquence

Le générateur HF crée et entretient, à la pression atmosphérique, le plasma de type inductif. Ce générateur à lignes accordées (figure 3.1) qui délivre un courant alternatif Haute Fréquence fonctionne à 64 MHz.

La fréquence f de l'oscillateur est fixée par la longueur des lignes anodiques (lignes quart d'onde) suivant la relation :

$$f = v / 4L$$

où v est la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans un milieu matériel.

La fréquence est donc très stable. En sortie de générateur, l'interconnexion entre le circuit oscillant HF et l'inducteur se fait au moyen de lignes de couplage adaptées. La bobine d'induction est montée en parallèle avec une capacité d'accord.

La présence de cette ligne d'accord constitue un transformateur adaptateur d'impédance. Ceci est nécessaire car l'impédance de charge n'est pas la même lorsque le plasma est absent ou présent. La capacité d'accord assure alors la régulation du circuit oscillant de l'unité de couplage à la résonance (fréquence imposée par le générateur) et permet un transfert maximal de puissance vers le plasma. De plus, cela permet de travailler avec un nombre de spires élevé pour l'inducteur.

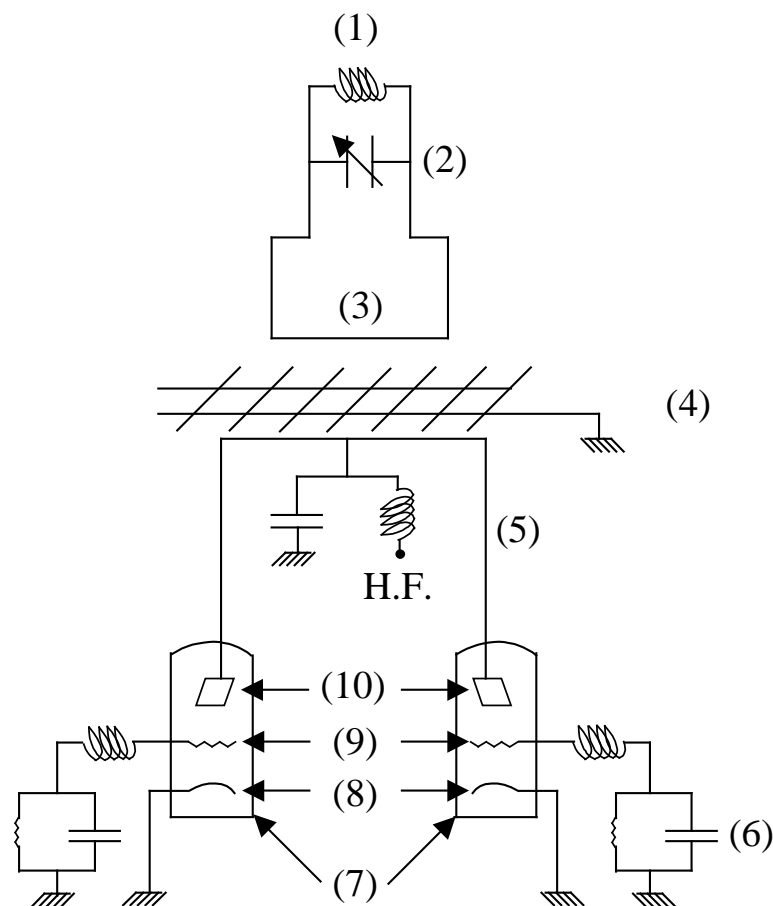


Figure 3.1 : Schéma du générateur à lignes accordées. (1) inducteur ; (2) capacité de réglage de l'accord du circuit oscillant ; (3) lignes de couplage ; (4) grille arrêtant le champ électrique ; (5) lignes anodiques ; (6) circuit d'entretien des oscillations ; (7) triodes ; (8) plaques anodiques ; (9) grilles ; (10) cathodes.

3.2 La torche à plasma ICP-T64

La torche à plasma ICP-T64 (figure 3.2) a la possibilité de fonctionner soit avec de l'argon, soit avec de l'air. Selon la nature du gaz plasmagène, différents inducteurs, en inconel (80% Nickel, 14% Chrome, 6% Fer), sont utilisés. De par la nature du gaz plasmagène, un inducteur de sept spires est requis pour l'air (gaz moléculaire) alors qu'il suffit d'un inducteur de cinq spires dans le cas de l'argon (gaz atomique).

La torche est principalement constituée d'un tube concentrique en quartz facilement démontable. Le choix du quartz réside dans son insensibilité aux chocs thermiques ainsi que dans sa bonne transparence aux proches UV ($> 200 \text{ nm}$). Ce tube délimite la zone du plasma. Un tube intermédiaire, en céramique, sert à guider le gaz plasmagène. A l'intérieur du tube intermédiaire se situe l'injecteur.

Deux flux de gaz principaux sont utilisés: le flux d'alimentation destiné à la formation du plasma, qui fait aussi office de gaz de refroidissement des parois du tube de quartz, et le flux d'injection qui sert au transport d'échantillons et les introduit dans la zone axiale du plasma.

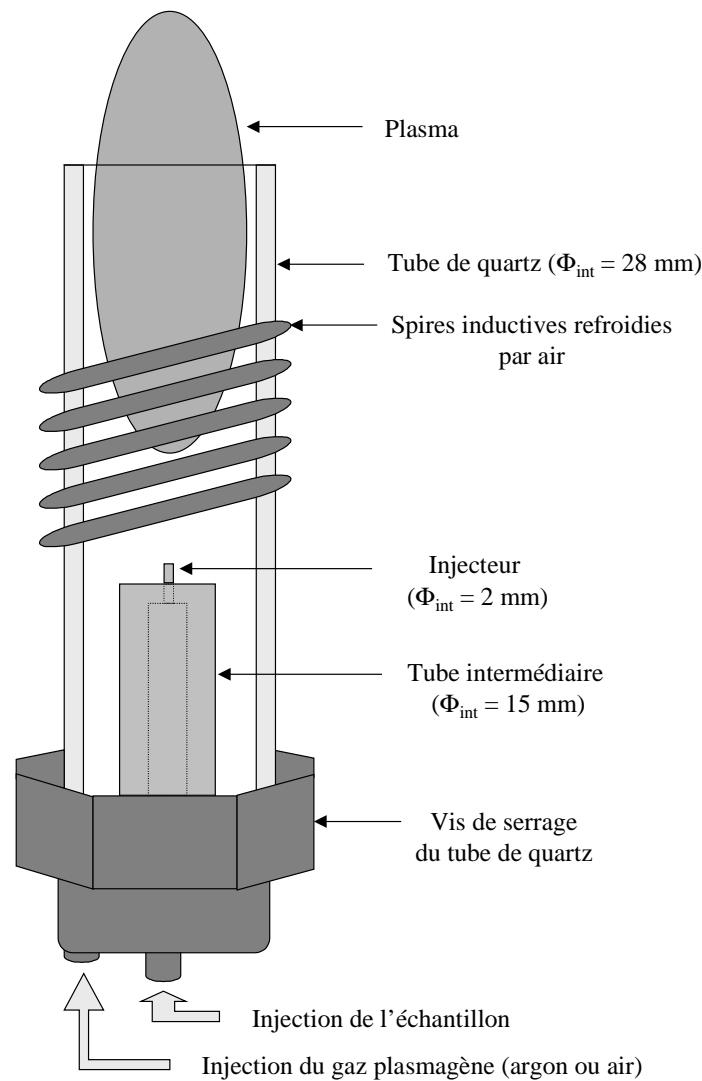


Figure 3.2 : Schéma de principe de la torche à plasma (Φ_{int} : diamètre interne).

3.2.1 Fonctionnement du plasma à couplage inductif

Au moment de l'allumage du plasma, le générateur HF ne fournit pas une énergie suffisante pour créer l'ionisation directement à partir du gaz plasmagène. L'ionisation initiale est créée par décharge thermo-ionique : une pointe de graphite est plongée à l'intérieur de la torche près de l'inducteur puis retirée immédiatement après l'amorçage. Les électrons ainsi libérés sont accélérés par le champ HF et engendrent la réaction plasma par

collision avec les atomes du gaz plasmagène. Le plasma est ensuite maintenu au moyen du chauffage du gaz par induction.

Le premier transfert d'énergie s'effectue entre le champ électrique et le plasma. Le champ électrique dans un inducteur est nul sur l'axe, la dissipation d'énergie s'effectue donc dans la zone annulaire du plasma, zone où le champ électrique est le plus intense. La conductibilité électrique du plasma étant relativement élevée, le champ électromagnétique oscillant ne peut pénétrer le plasma, spécialement aux hautes fréquences. Ce phénomène est quantifié en introduisant la notion d'effet de peau [BOU-94]. Dans le plasma comme dans un métal chauffé par induction, les courants induits, qui circulent dans le sens opposé au courant primaire de l'inducteur, le sont dans la coquille externe de la charge. L'épaisseur de peau, qui est fonction de la fréquence, a pour expression :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0 \sigma f_g}} \quad (3.1)$$

où f_g est la fréquence de l'oscillateur, σ la conductibilité électrique moyenne de la charge et μ_0 la perméabilité de la charge supposée égale à celle du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$).

L'épaisseur de peau étant dépendante de la conductibilité électrique, celle-ci est susceptible d'évoluer en fonction de la température mais aussi du degré de déséquilibre thermique. Le développement des calculs des coefficients de transport hors d'équilibre thermique [RAT-01] permet de montrer l'évolution de l'effet de peau dans un plasma à partir de l'évolution de la conductibilité électrique. Les figures 3.3a et 3.3b reportent ces évolutions dans le cas d'un plasma d'argon fonctionnant à la pression atmosphérique.

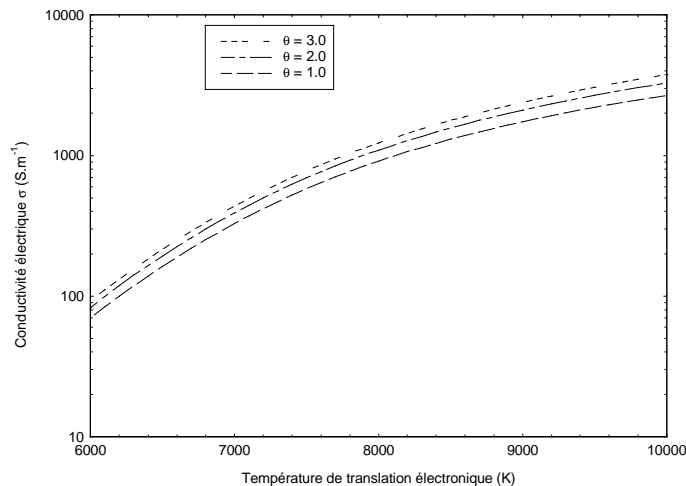


Figure 3.3a : Evolution de la conductivité électrique dans un plasma d'argon en fonction de la température de translation électronique et sous différents degrés de déséquilibre thermique.

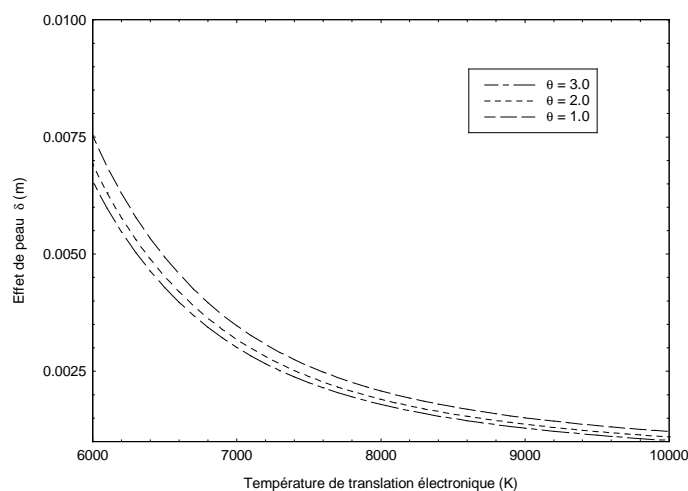


Figure 3.3b : Evolution de l'épaisseur de peau dans un plasma d'argon en fonction de la température de translation électronique et sous différents degrés de déséquilibre thermique.

En prenant l'exemple d'un plasma d'argon, supposé à l'équilibre thermique, maintenu par le générateur H.F. fonctionnant à 64 MHz, l'épaisseur de peau est égale à 2 mm pour une température de 8000 K.

Les échanges entre la zone annulaire où s'effectue l'apport d'énergie et la zone axiale où l'échantillon est injecté se font essentiellement par des processus thermiques (conduction, convection) et dépendent par conséquent des gradients de température et de la conductivité thermique de la charge.

Il en résulte un milieu où la température est maximale en dehors de l'axe de la décharge. Ce type de décharge, dont le fonctionnement est réellement inductif, est dénommé de type "H" (cas du plasma d'argon). Le plasma d'air présente une allure générale différente de celle du plasma d'argon. Il forme un canal lumineux dans l'axe du plasma entouré d'une zone de décharge diffuse. Cette configuration correspond au type de décharge "E" qui est partiellement capacitif. Une valeur élevée de la fréquence conduit à un déphasage important entre les spires de l'inducteur. Ce déphasage crée une différence de potentiel correspondant à une composante axiale du champ électrique responsable de l'aspect de la décharge.

Le rendement thermique d'une torche ICP peut varier de 40 à 60 %. Les pertes principales se situent d'une part au niveau de la source génératrice de fréquence, et d'autre part au niveau du couplage entre les spires et la charge plasma, celui-ci étant fonction du rapport entre le rayon du plasma (lié à la nature du gaz plasmagène) et le rayon de la spire. Le meilleur couplage est obtenu lorsque ce rapport est le plus élevé possible. Enfin, il

convient de considérer les pertes relatives à l'énergie transférée à la paroi du tube de confinement du plasma.

3.2.2 Avantages et inconvénients du système

Par rapport aux autres types de plasmas thermiques, le système du laboratoire présente les avantages et inconvénients suivants en ce qui concerne l'analyse d'échantillons :

- le plasma étant confiné dans le tube de quartz, le phénomène de pollution par usure des électrodes est inexistant. On obtient alors un milieu très pur essentiel pour toute analyse de traces ;
- le générateur HF fonctionne à 64 MHz. Cette valeur de fréquence élevée, en comparaison avec les valeurs usuelles 40,68 MHz et 27,12 MHz, confère au plasma deux caractères intéressants d'un point de vue spectroscopique [TRA-84 ; ROB-94] :
 - un meilleur rapport signal sur bruit est obtenu ;
 - un meilleur confinement de l'échantillon dans l'axe du plasma est observé.

Par contre, l'augmentation des fréquences entraîne une légère diminution de la température d'excitation du plasma. Une explication sur cette baisse de la température est possible en faisant intervenir l'épaisseur de peau. La relation 3.1 montre que cette épaisseur est inversement proportionnelle à la fréquence ce qui implique que δ diminue lorsque la fréquence d'oscillation augmente. Les transferts d'énergies sont donc moindres, d'où une valeur de la température d'excitation plus faible.

3.3 Systèmes d'introduction des particules

Les espèces introduites dans un plasma peuvent être soit sous forme gazeuse, soit sous forme de liquides ou solides finement divisés. Le diamètre de ces particules ne doit pas excéder la dizaine de microns sous peine d'obtenir seulement une volatilisation partielle des éléments. Le système disponible pour fournir au plasma un échantillon très fin est le nébuliseur pneumatique de type Meinhard. Par la suite, nous verrons qu'il est possible d'employer le lit fluidisé comme système d'introduction.

3.3.1 Le nébuliseur pneumatique

Le nébuliseur de type Meinhard est le plus répandu pour l'introduction de solutions aqueuses dans le plasma [TRA-84]. Associé à une chambre cyclonique (figure 3.4) pour éliminer les plus grosses gouttes de l'aérosol, ce type de nébuliseur concentrique entièrement en verre permet d'obtenir un aérosol relativement fin et régulier ($\approx 10 \mu m$).

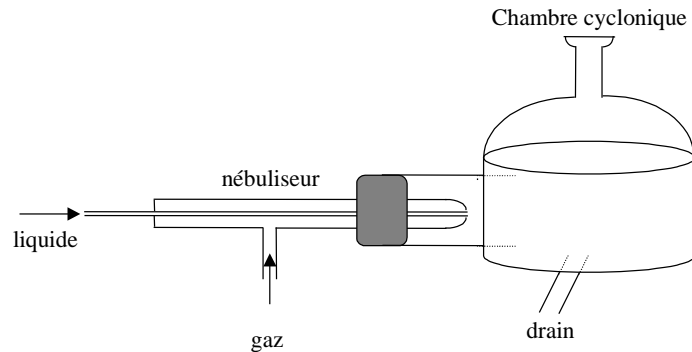


Figure 3.4 : Chambre de nébulisation.

Le débit volumique de nébulisation, qui correspond au débit de gaz, est mesuré par l'intermédiaire d'un débitmètre à flotteur. Le paramètre essentiel du nébuliseur est le débit massique de solution effectivement introduite dans le plasma. Celui-ci est évalué par différence entre la quantité de solution prélevée et la quantité recueillie au drain de la chambre cyclonique. On déduit alors un rendement du nébuliseur qui équivaut au rapport de la quantité effectivement introduite dans le plasma par la quantité de solution prélevée.

3.3.2 Utilisation du lit fluidisé

Le lit fluidisé (figure 3.5), en raison de ses propriétés, peut servir de système d'introduction de particules solides dans le plasma par le biais de l'élutriation [GUE-86 ; NIM-86 ; NIM-90 ; GUE-91].

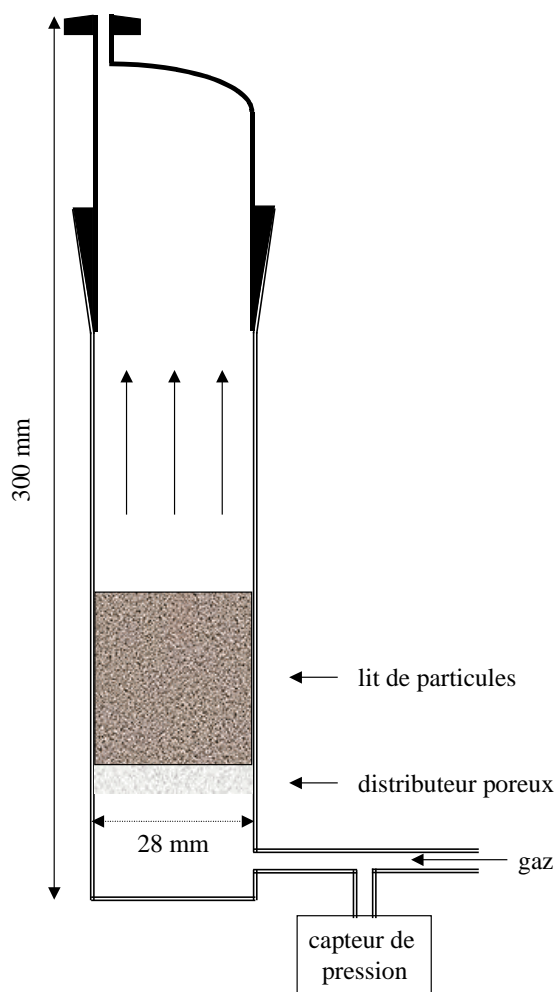


Figure 3.5 : Schéma du lit fluidisé.

Le capteur de pression de marque *Scaime*, employé pour l'évaluation de la perte de charge dans le lit, utilise la technologie piézorésistive. La plage d'utilisation de ce capteur se situe entre 0 et $1,013 \cdot 10^4 Pa$.

Le débit volumique de gaz est mesuré par un débitmètre à flotteur.

3.4 Dispositif d'acquisition du rayonnement

Une fraction du rayonnement émis par le plasma est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique et d'une lentille. Un détecteur CCD (Charged Coupled Device) associé au système dispersif et relié au PC de contrôle, assure le traitement de l'information lumineuse.

3.4.1 Le spectromètre

Le spectromètre utilisé au laboratoire est de type Czerny-Turner, de focale 0,5 m. Le CHROMEX 500IS est composé des éléments suivants :

- un obturateur mécanique ;
- une fente d'entrée de largeur réglable [10 - 2000] μm ;
- un adaptateur de fibre optique (OFA), focalisant le rayonnement incident sur la fente d'entrée du spectromètre ;
- trois réseaux de diffraction montés sur une tourelle mécanique : 600 *traits/mm*, 1200 *traits/mm* et 1800 *traits/mm*. Le domaine spectral observable pour ces trois réseaux est respectivement 90 nm, 42 nm et 28 nm.

3.4.2 Le détecteur CCD

Le détecteur CCD est constitué d'une matrice 1152 pixels \times 1242 pixels, sensible depuis l'ultraviolet (200 nm) jusqu'à 1,1 μm . Cette matrice est composée d'un ensemble de capacités MOS qui correspondent aux pixels. Elles se comportent comme des condensateurs dont le rôle est d'emmagasiner une charge électrique proportionnelle à l'intensité du rayonnement incident. Un contrôleur de type ST-138 gère le traitement des signaux de la matrice CCD ainsi que la régulation de la température de fonctionnement (- 40 °C) de cette matrice. Le logiciel WINSPEC assure le réglage des différents paramètres d'acquisition.

3.4.2.1 Réponse spectrale du système

La figure 3.6 représente la réponse spectrale d'un pixel de la matrice (en unité arbitraire) soumis à une source lumineuse étalon avec le réseau 1200 *traits/mm*. Ce réseau est utilisé par la suite pour les différentes études spectroscopiques en raison de son domaine spectral adéquat pour la visualisation de plusieurs raies atomiques. La réponse spectrale des autres pixels de la matrice est similaire à celle du pixel étudié. La figure 3.7 donne la luminance énergétique spectrique ($\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) de la lampe étalon (lampe OSRAM à ruban de tungstène) fournie par le certificat d'étalonnage. Un défaut du réseau est observable dans le domaine [620 – 660] nm. Ce défaut n'apparaît pas pour les deux autres réseaux et il convient d'effectuer un étalonnage rigoureux lors d'acquisitions dans cet intervalle de longueurs d'ondes.

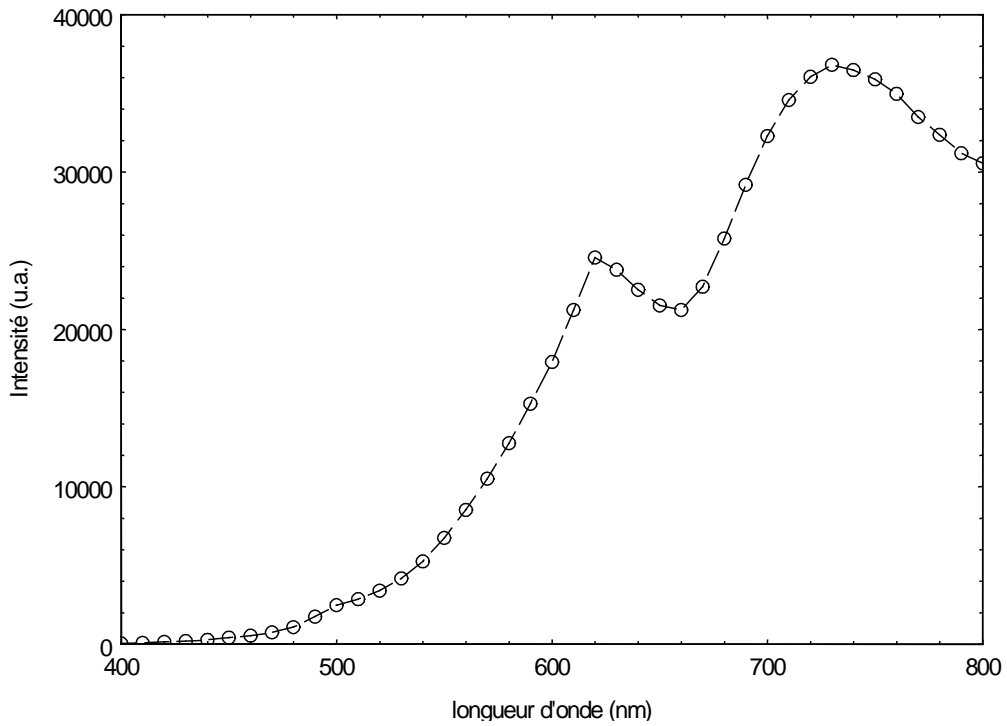


Figure 3.6 : Réponse spectrale du pixel 600 en fonction de la longueur d'onde pour le réseau 1200 *traits/mm*.

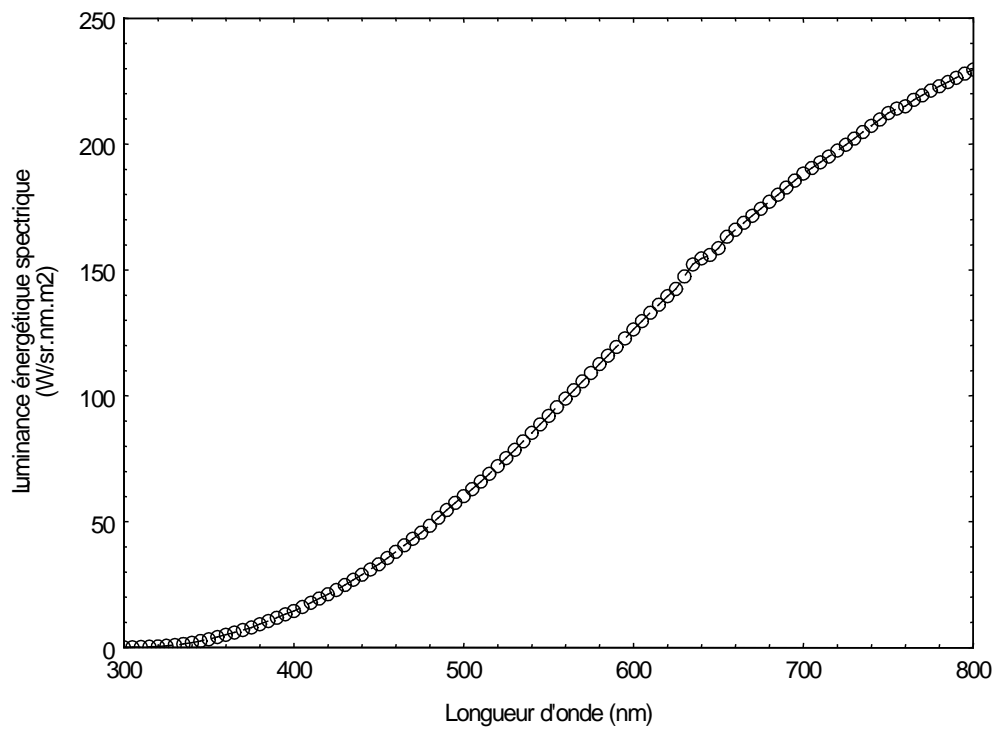


Figure 3.7 : Caractéristique de la lampe étalon OSRAM fournie par le certificat d'étalonnage.

3.4.2.2 Fonction d'appareil

La fonction d'appareil est une caractéristique du système spectroscopique. Elle définit la réponse du système à une radiation parfaitement monochromatique et elle est représentée généralement par une gaussienne. On quantifie cette fonction par la largeur à mi-hauteur du profil de raie.

La fonction d'appareil va dépendre de plusieurs paramètres : la largeur de la fente d'entrée du spectromètre, la largeur du pixel de la matrice, les phénomènes de diffraction et les aberrations optiques.

L'acquisition de spectres moléculaires, formant une succession de raies très rapprochées, nécessite une fonction d'appareil dont la valeur est la plus petite possible. Une valeur trop élevée conduit à une perte d'information [BON-97].

L'évolution de la fonction d'appareil selon l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre est reportée sur la figure 3.8. Une lampe étalon Mercure-Cadmium, supposée émettre des raies spectrales infiniment fines, est utilisée. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur obtenues sont comprises dans le domaine $[0,12 - 0,15] \text{ nm}$.

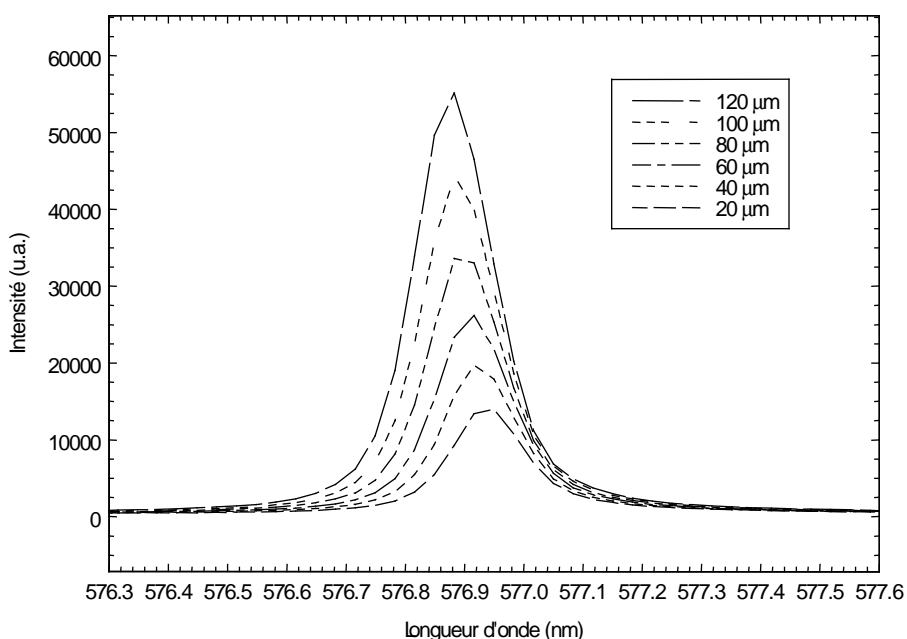


Figure 3.8 : Fonction d'appareil d'une raie mercure à $576,96 \text{ nm}$ pour le réseau 1200 traits/mm selon l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre. Le temps d'acquisition des spectres est égal à 2 s .

3.4.3 Discussion sur l'influence du tube de quartz lors d'acquisitions radiales

La géométrie cylindrique du tube de quartz de la torche ICP nous amène à considérer une éventuelle influence de ce tube sur la récupération de l'information lumineuse. On peut supposer que le tube de quartz joue un rôle non négligeable dans le cas des mesures radiales, spécialement sur les bords du plasma.

Une étude sur la trajectoire des rayons lumineux émis du plasma et arrivant sur le système optique a été menée. Trois indices de réfraction sont considérés pour le système :

- l'indice du quartz égal à 1,46 ;
- les indices de l'air et du plasma sont approximés à la valeur unité.

On suppose que l'émission lumineuse est émise normalement par rapport à l'axe du plasma. L'étude consiste à déterminer les angles de sortie des rayons lumineux une fois que le tube de quartz, dont l'épaisseur est 2 mm, est traversé. On regarde alors si le système optique reçoit, pour chaque mesure radiale, l'information lumineuse effectivement issue de l'endroit où la visée est réalisée. Un exemple est reporté sur la figure 3.9.

Au-delà d'une position de 6 mm en dehors de l'axe du plasma, les calculs montrent que l'information lumineuse récupérée ne correspond plus à l'endroit où s'effectue la visée, ceci étant provoqué par la géométrie du tube de quartz.

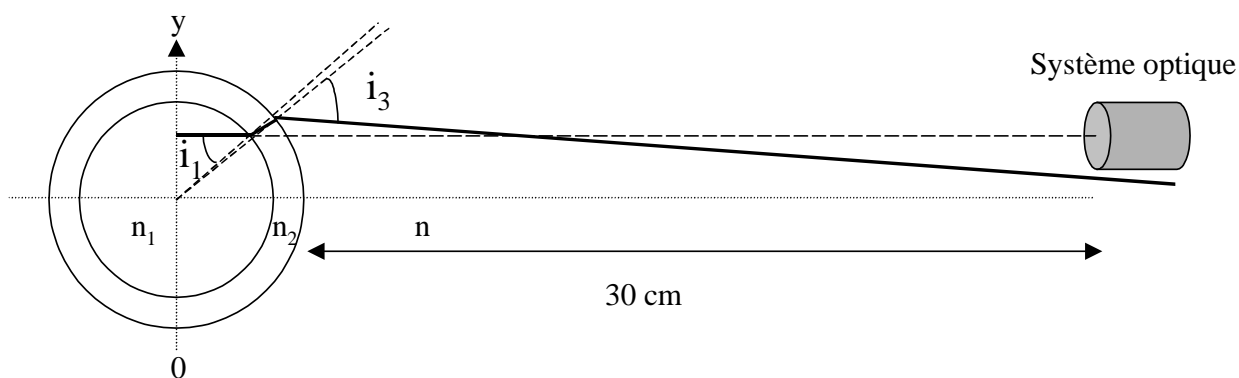


Figure 3.9 : Trajectoire lumineuse lors d'une mesure radiale. n_1 , n_2 et n sont respectivement les indices du plasma, du quartz et de l'air.

Les angles sont déterminés à partir des relations suivantes (Loi de Descartes) :

$$i_1 = \sin^{-1}\left(\frac{y}{r}\right) \quad (3.2)$$

où y est la position radiale et r le rayon du tube de quartz,

$$i_3 = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n} \sin i_2'\right) \quad \text{avec } i_2' = i_2 = \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2} \frac{y}{r}\right). \quad (3.3)$$

On suppose que l'angle de déviation du rayon relatif à la traversée de la première paroi du tube de quartz (i_2) est égal à l'angle d'incidence du rayon arrivant sur la deuxième paroi du tube (i_2'). Les calculs montrent que l'angle de sortie i_3 des rayons lumineux est sensiblement égal à l'angle i_1 qui définit l'angle d'incidence du faisceau sur le tube de quartz de la torche à plasma.

Cette étude a montré que l'influence du tube concentrique n'est pas négligeable dès lors que l'on s'éloigne trop de l'axe du plasma (à partir de 6 mm). Par conséquent, il conviendra d'être prudent sur les valeurs des intensités radiales dans la zone périphérique du tube de quartz, nécessaires notamment pour l'application de l'inversion d'Abel.

Chapitre 4

Diagnostic de plasmas formés de mélanges N_2/O_2

Ce chapitre est consacré au diagnostic de plasmas formés de différents mélanges de N_2 et O_2 fonctionnant à la pression atmosphérique. Avant toute utilisation du système analytique pour la détection de polluants, il est nécessaire de définir la densité électronique et la (ou les) température(s) du plasma qui influent directement sur l'intensité des raies spectrales émises par un élément donné. Par le biais de la spectroscopie d'émission, les températures d'excitation atomiques et de rotation sont déterminées pour trois plasmas formés de différents mélanges de N_2 et O_2 , dont un correspondant au plasma d'air pur. Une comparaison des résultats avec ceux issus du code calcul de composition est réalisée pour confirmer ou non l'existence d'un déséquilibre thermique au sein du plasma d'air pur.

4.1 Dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental et les conditions opératoires sont reportés respectivement sur la figure 4.1 et le tableau 4.1. les trois différents mélanges de N_2 et O_2 , en pourcentage molaire, utilisés pour former le plasma sont désignés pour la suite de l'étude par les appellations suivantes :

- mélange 1 : N_2-O_2 40 % - 60 %,
- mélange 2 : N_2-O_2 49,6 % - 50,4 %,
- mélange 3 : N_2-O_2 80 % - 20 % (air pur).

Une solution, composée de sulfate de cuivre ($CuSO_4, 5H_2O$) distillé dans 100 ml d'eau, est introduite dans la torche à plasma par le système de nébulisation pour la mesure des températures d'excitation atomique. Les caractéristiques des raies spectrales sélectionnées pour le calcul sont résumées dans le tableau 4.2. Le choix s'est orienté sur les trois raies atomiques du cuivre, à l'état neutre, pour plusieurs raisons. D'une part, ces raies ne se dés excitent pas vers le niveau fondamental et présentent donc peu d'auto-absorption. D'autre part, les trois raies peuvent être observées simultanément. Enfin, les probabilités de transition sont connues avec une précision satisfaisante. D'autres auteurs se sont servis de ces raies de cuivre pour faire le diagnostic de plasmas [ANDA-79 ; CHE-83 ; SAS-94].

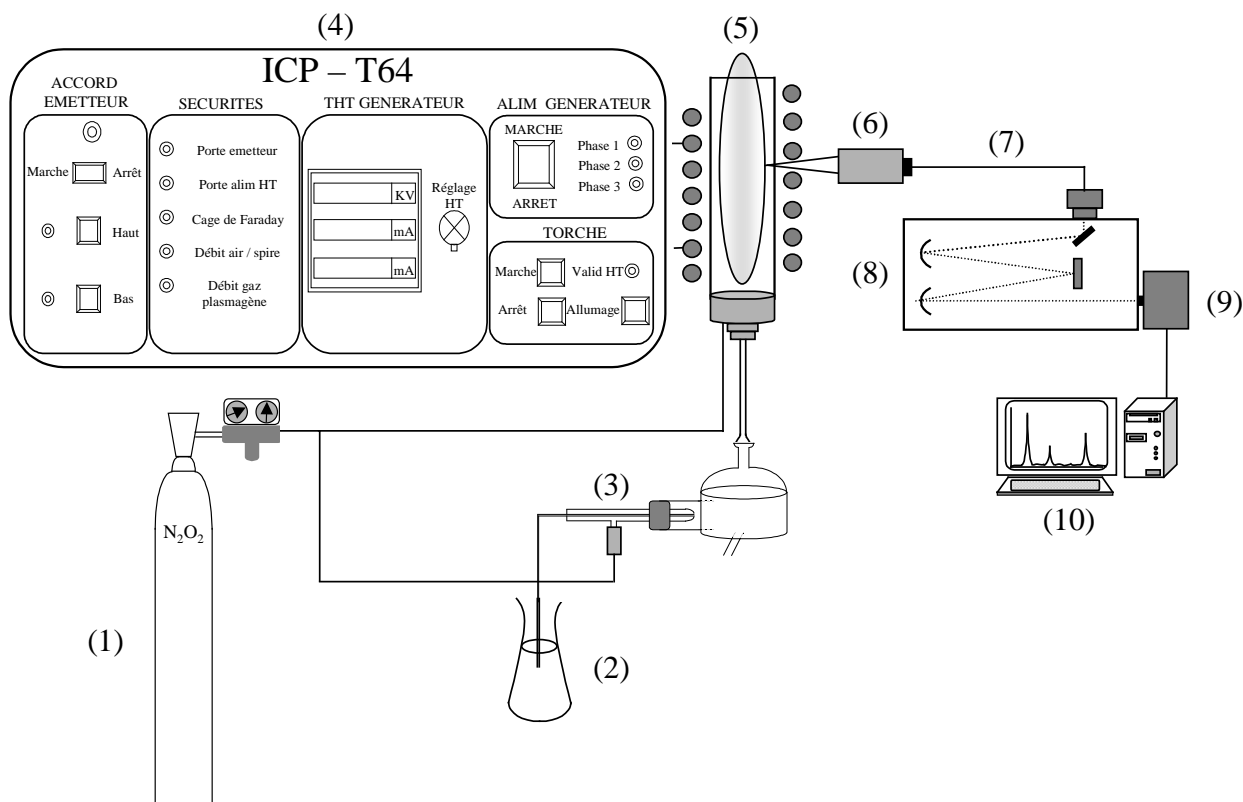


Figure 4.1 : Schéma du dispositif expérimental pour le diagnostic des plasmas N_2-O_2 . (1) bouteille de N_2-O_2 (3 mélanges sont disponibles : 80%-20%, 49,6%-50,4%, 40%-60%) ; (2) solution aqueuse de sulfate de cuivre ($CuSO_4, 5H_2O$) ; (3) nébuliseur Meinhard associé à une chambre cyclonique ; (4) générateur Haute-Fréquence ; (5) plasma ; (6) système optique ; (7) fibre optique ; (8) spectromètre ; (9) détecteur CCD ; (10) PC d'acquisition.

Torche ICP-T64 (air)	Puissance : 2.5 kW Débit gaz plasmagène : 16.5 $l.min^{-1}$
Nébuliseur	Débit de nébulisation : 0.18 $l.min^{-1}$ Débit de solution prélevée : 0.75 $ml.min^{-1}$
Acquisition Chromex 500 IS	Fente d'entrée : 100 μm Réseau : 1200 traits/mm Temps d'acquisition : 1 s Nombre d'acquisitions : 20

Tableau 4.1 : Résumé des conditions expérimentales.

Longueur d'onde (nm)	Transition	g_m	Energie E_m (cm^{-1})	A_{mn} (10^8 s^{-1})	Précision (%)
CuI 510,554	$^2D_{5/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	4	30783,686	0,02	12
CuI 515,323	$^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^2D_{3/2}$	4	49935,200	0,60	12
CuI 521,820	$^2P_{3/2}^0 \rightarrow ^2D_{5/2}$	6	49942,057	0,75	12
OI 777,1944	$^5S_2^0 \rightarrow ^5P_3$	7	86631,454	0,34	10
OI 777,4166	$^5S_2^0 \rightarrow ^5P_2$	5	86627,778	0,34	10
OI 777,5388	$^5S_2^0 \rightarrow ^5P_1$	3	86625,757	0,34	10
NI 746,8312	$^4P_{5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^0$	4	96750,84	0,161	25

Tableau 4.2 : Propriétés physiques des transitions atomiques du cuivre Cu I ($E_i = 7,7264$ eV), de l'oxygène et de l'azote [HAN-96 ; COR-70 ; ANDA-79].

Comme on peut le voir sur la figure 4.1, le choix de visée pour l'acquisition des raies spectrales est situé entre la quatrième et cinquième spire. C'est dans cette zone où le maximum d'intensité pour l'élément cuivre est observé. Les débits sont suffisamment faibles pour considérer l'équilibre chimique atteint dans cette zone du plasma.

4.2 Etude radiale de l'intensité totale

La figure 4.2 représente le spectre de cuivre, dans le domaine spectral centré sur 515 nm, pour les trois différents mélanges de N_2 et O_2 . Pour le mélange 3, les trois raies spectrales du cuivre apparaissent clairement. Ceci n'est pas le cas avec les deux autres mélanges où le signal de la raie CuI 515,323 nm est très faible. Celle-ci ne sera donc pas considérée pour la détermination de la température d'excitation atomique.

Les mesures de la température d'excitation atomique se basent sur le rapport d'intensités, en valeurs relatives, des raies spectrales du cuivre. Ici, l'intensité totale, que l'on exprime en unité arbitraire, est assimilée à l'intensité maximale. Celle-ci correspond au pic d'intensité auquel on retranche le fond continu. Une étude sur l'influence de l'inversion d'Abel a été menée en approximant la courbe de l'intensité le long du rayon par un polynôme d'ordre 3. Elle n'a pas révélé de différence significative quant aux valeurs de la température d'excitation atomique obtenues sans inversion, au centre du plasma.

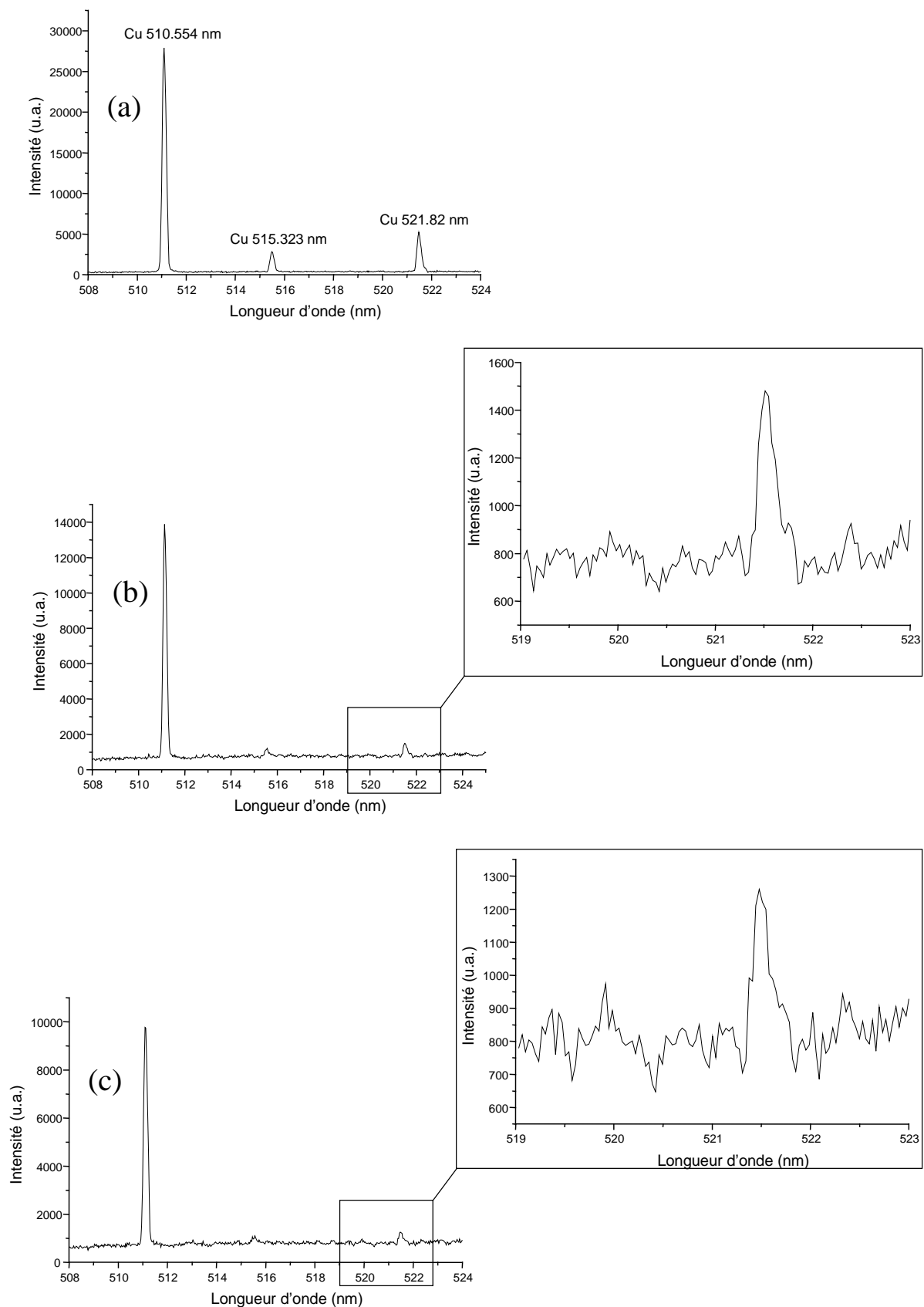


Figure 4.2 : Spectres atomiques du cuivre (CuI 510, CuI 515 et CuI 521 nm) dans un plasma de N_2-O_2 . (a) mélange 3 ; (b) mélange 2 ; (c) mélange 1.

De plus, les trois raies de cuivre appartiennent au même intervalle spectral, réduisant par la même les erreurs liées à la procédure d'étalonnage en intensité (§ 3.4.2.1).

L'évolution radiale des intensités totales des raies CuI 510 et CuI 521 nm, est représentée sur la figure 4.3 :

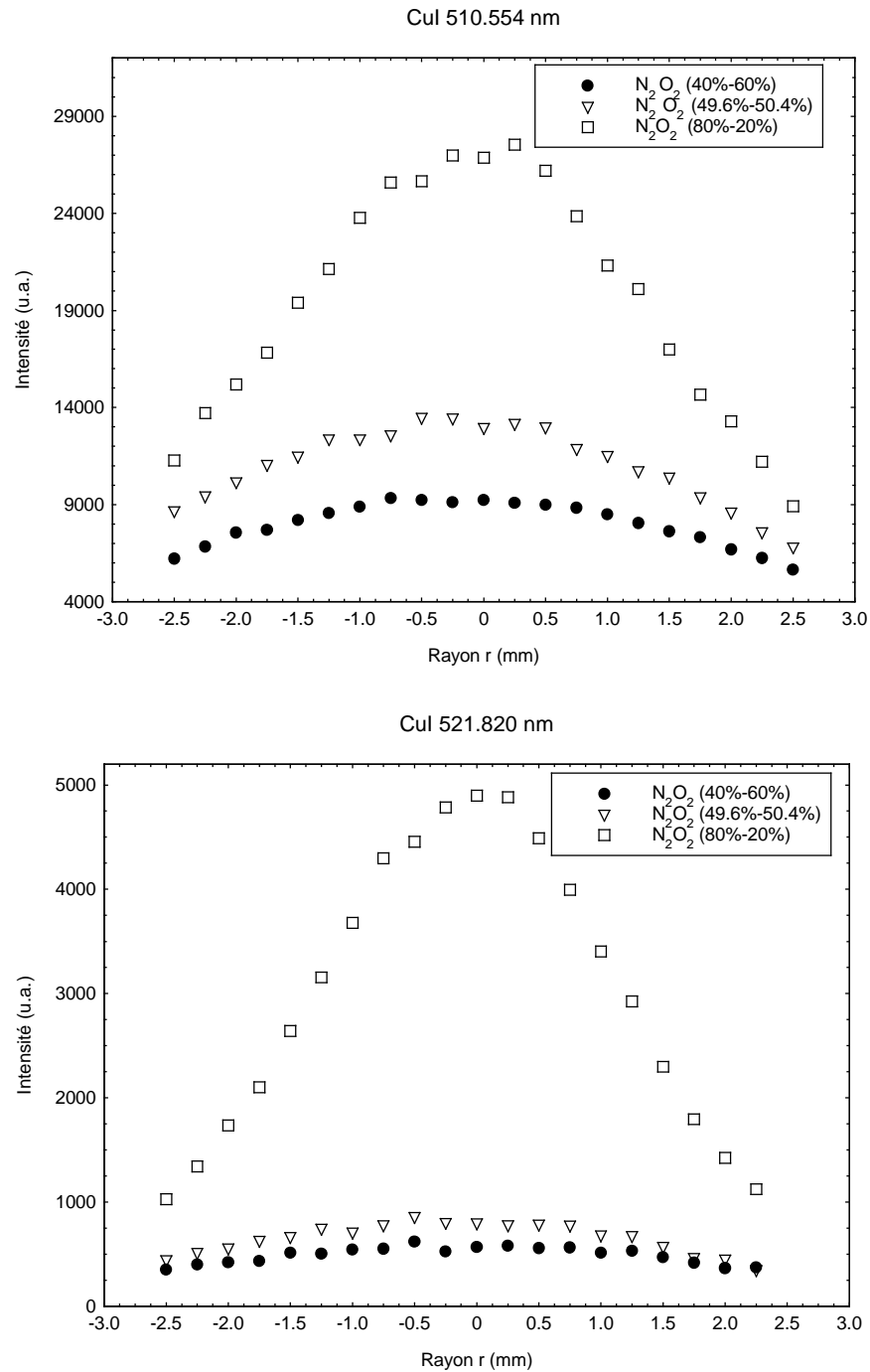


Figure 4.3 : Profil radial des intensités totales respectivement des raies CuI 510 nm et CuI 521 nm pour les différents mélanges de N_2 et O_2 .

Les intensités des raies du cuivre présentent toutes un maximum dans la zone axiale du plasma. C'est dans cette région que sont effectuées les mesures spectroscopiques pour étudier les limites de détection d'un élément.

4.3 Mesures de la température d'excitation atomique

La figure 4.4 représente le profil radial de la température d'excitation atomique pour les trois mélanges de N_2 et O_2 calculée à partir du rapport de raies CuI 521 nm / CuI 510 nm. Les incertitudes maximales relatives aux températures expérimentales sont déterminées à partir de la relation 1.21.

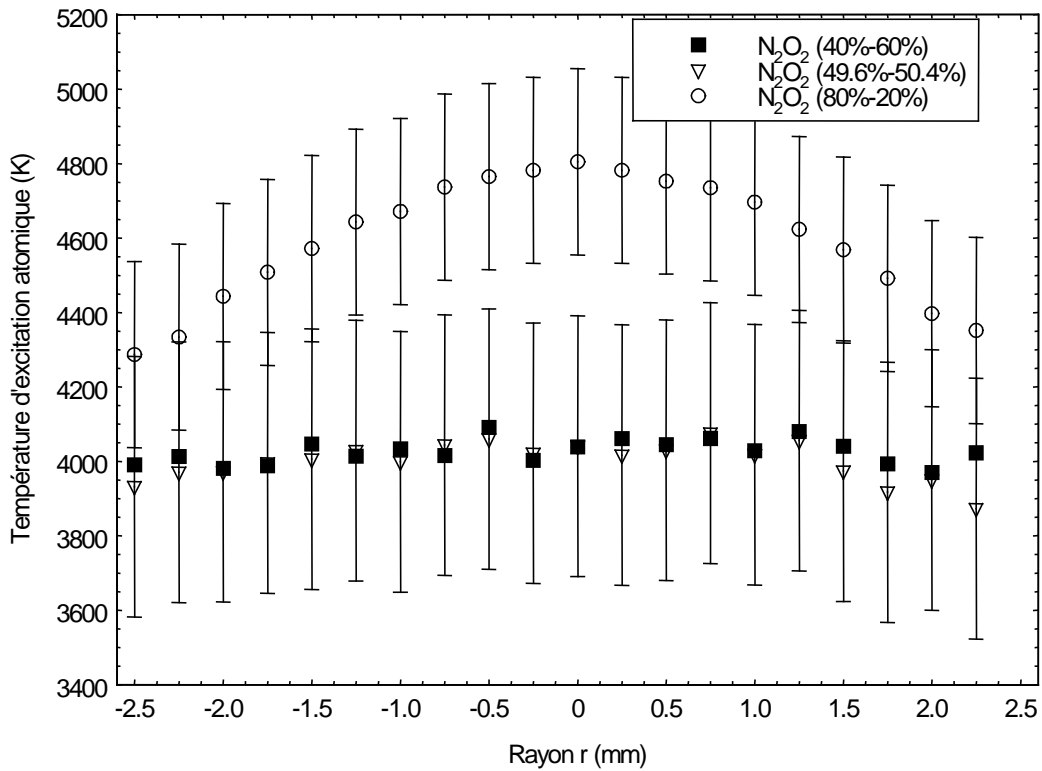


Figure 4.4 : Profil radial de la température d'excitation des différents mélanges de gaz plasmagènes.

En considérant toujours la zone centrale du plasma, une température de 4800 K est obtenue pour le mélange 3, relatif au plasma d'air pur. Pour les deux autres mélanges, les températures d'excitation avoisinent 4000 K. Les erreurs faites sur les températures pour le mélange 3 et les deux autres mélanges sont respectivement de plus ou moins 250 K et 350 K. La valeur d'incertitude plus importante pour les mélanges 1 et 2 s'explique par la relative mauvaise définition de la raie spectrale CuI 521 nm.

4.4 Mesures de la température de rotation

Des acquisitions dans le domaine spectral 600-630 nm ont révélé l'existence d'un spectre moléculaire, correspondant à de l'oxyde de cuivre (CuO), dans les différents plasmas étudiés (Figure 4.5). L'utilisation de la fibre optique, qui coupe le rayonnement UV, ne permet pas d'enregistrer de spectres moléculaires, tels que OH, NO, NH et N₂, situés dans l'intervalle [200-350 nm].

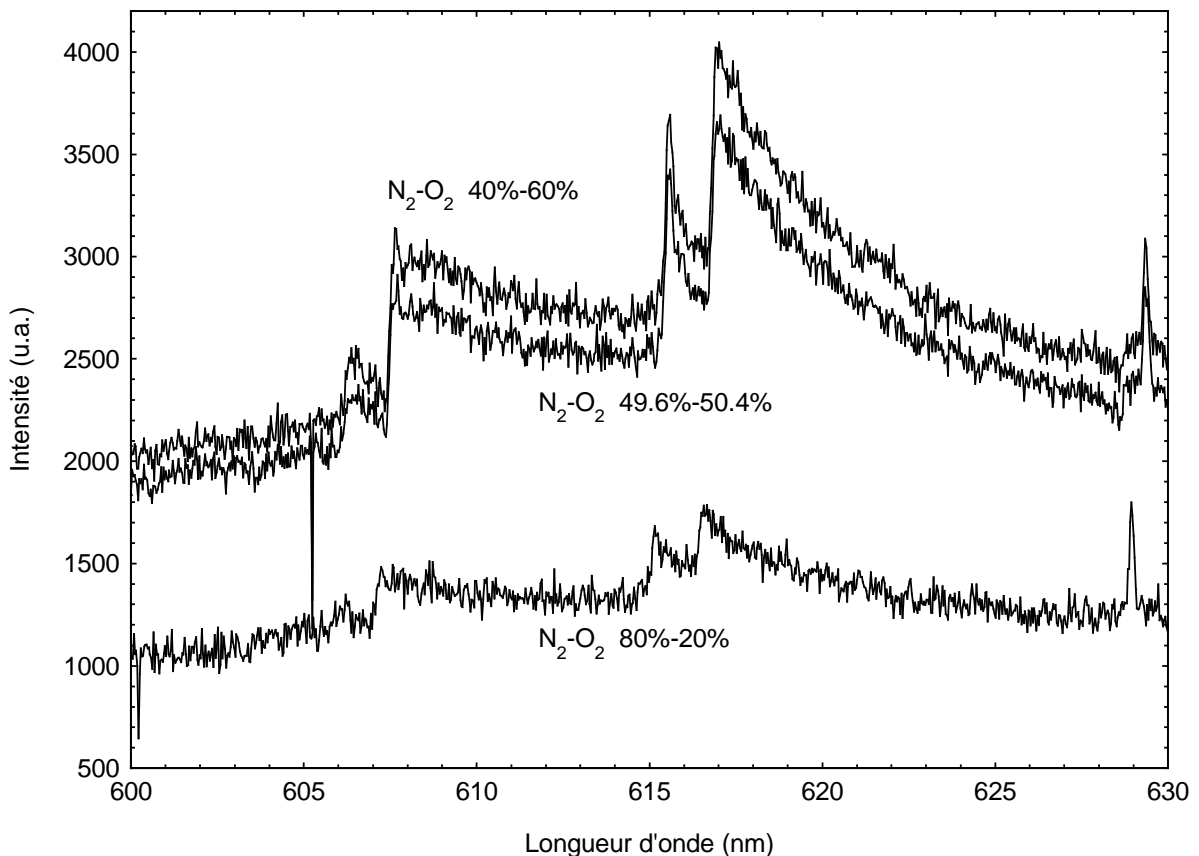


Figure 4.5 : Spectre expérimental du système de bande orange-rouge du CuO.

La résolution des spectres moléculaires est réalisée au sein du laboratoire par Faure [BON-97]. Une simulation de spectre (figure 4.6) [HUB-79 ; APP-74 ; APP-75] est comparée avec le spectre expérimental dans le but d'obtenir des informations sur la fonction de distribution rotationnelle des états excités de la molécule CuO. Le spectre d'émission du système de bande orange-rouge du CuO a été enregistré dans le domaine 600-630 nm. Les bandes rouges correspondent à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$. La structure des bandes est inhabituelle en raison de la valeur élevée de la constante de couplage spin-coupling (0.2 cm^{-1}

¹) de l'état électronique fondamental ($X^2 \Pi_i$). Ce terme est dû aux interactions entre un ou plusieurs états électroniques. Chaque sous bande ($^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$) est constituée de six branches. Les bandes vibrationnelles étudiées dans le cadre de cette étude sont la (0 – 0) et la (1 – 1). Les têtes de bandes considérées pour la simulation du spectre sont les suivantes : 604,0 ; 606,0 ; 614,8 et 616,3 nm.

L'étude du spectre a montré qu'il n'est pas possible de déterminer la température de vibration, par contre, une évaluation de la température de rotation est possible. Le meilleur agrément entre le spectre expérimental et simulé donne une température de rotation approximativement égale à 3900 K pour le mélange 3 et 3300 K pour les mélanges 1 et 2. La précision des résultats est cependant très mauvaise avec des incertitudes pour le mélange 3 et les mélanges 1, 2 respectivement de 700 et 1000 K. Ces valeurs relativement élevées de l'incertitude résultent de plusieurs effets. Du point de vue expérimental tout d'abord, les signaux ne sont pas de bonne qualité, surtout pour le mélange 3 où l'émission est relativement faible.

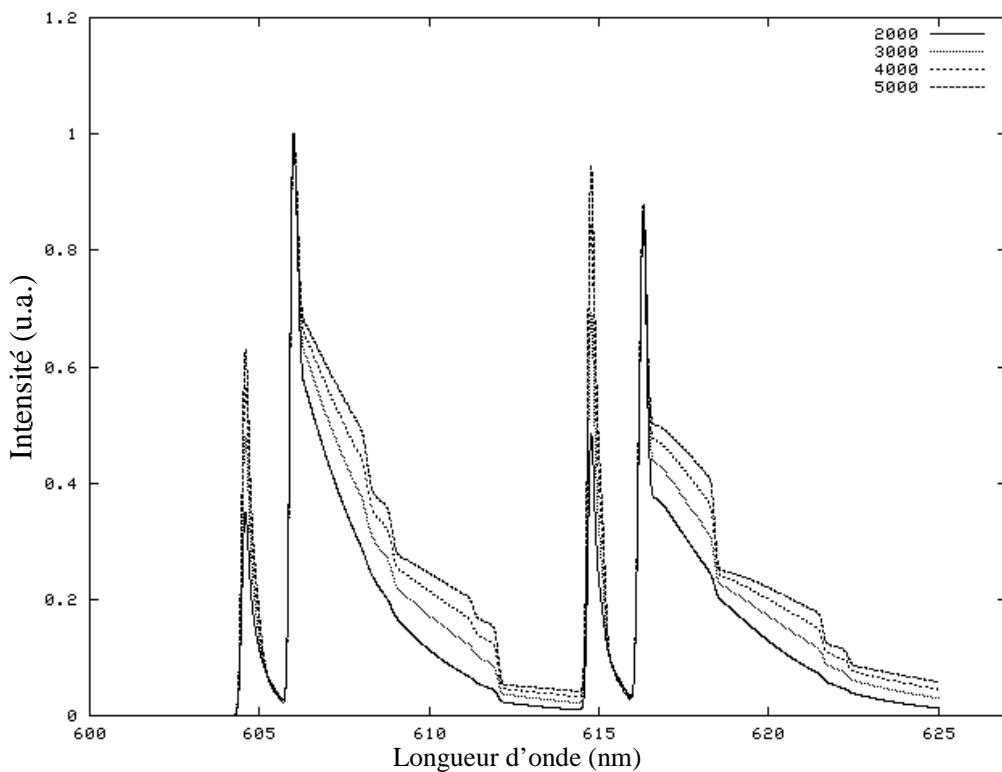


Figure 4.6 : Spectre simulé du système de bande orange-rouge du CuO pour quatre températures.

Du point de vue des données théoriques, certains facteurs tels que les facteurs de Franck-Condon, ne sont pas connus de manière précise. Seule une évaluation est possible par le biais du calcul des fonctions d'ondes de vibration [MOR-29] et de l'intégrale de

recouvrement [MAT-93]. Les valeurs de la température de rotation sont donc à prendre avec précaution.

4.5 Evaluation expérimentale du degré de déséquilibre thermique θ

Une première évaluation du facteur θ est possible avec les valeurs expérimentales de la température d'excitation atomique et la température de rotation. En faisant l'hypothèse pour laquelle la température d'excitation atomique correspond à la température électronique de translation et la température de rotation à celle des espèces lourdes, une valeur moyenne du degré de déséquilibre thermique θ égale à 1,2 est obtenue (Tableau 4.3). Cependant, compte tenu des incertitudes de mesures, spécialement pour la température de rotation, il est difficile de valider cette valeur du déséquilibre thermique.

Nous allons voir dans la partie suivante que d'autres hypothèses sur les températures peuvent être posées.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
Température d'excitation atomique (K)	4040 ± 350	4040 ± 350	4805 ± 250
Température de rotation (K)	3300 ± 700	3300 ± 700	3900 ± 1000
Degré de déséquilibre thermique θ	1,22	1,22	1,23

Tableau 4.3 : Détermination expérimentale du degré de déséquilibre thermique.

4.6 Composition du plasma pour les différents mélanges de N_2 et O_2

Le code de calcul de composition du plasma réalisé par André [AND-95] est basé sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Nous avons vu au chapitre 1 qu'un plasma hors d'équilibre thermique pouvait être défini par deux températures qui sont les températures de translation des électrons et des espèces lourdes. Les températures internes (excitation atomique et diatomique, rotation, vibration) déterminées par la spectroscopie d'émission relaxent vers l'une des deux températures de translation. Plusieurs hypothèses sur les températures peuvent être choisies. Dans le cadre de cette étude, deux hypothèses de travail, que nous nommerons hypothèse 1 et hypothèse 2, sont prises en considération :

- hypothèse 1 :

$$T_{rot} = T_l^{tr}$$

$$T_{e^-}^{tr} = T_{vib} = T_{exc}^{at} = T_{exc}^{mol} = \theta T_l^{tr}$$

Cette hypothèse est généralement la plus utilisée. La température de rotation est supposée égale à la température de translation des espèces lourdes [LAG-81 ; MED-81]. La température de translation électronique est similaire à la température d'excitation atomique et moléculaire en considérant que les bas niveaux d'énergie des espèces s'équilibrent rapidement avec le niveau fondamental. Dans les plasmas d'air, les rapides transferts d'énergie entre les mouvements translationnels et vibrationnels respectivement des électrons et des molécules amènent à supposer que la température de vibration est égale à la température de translation électronique [GOM-95] ;

- hypothèse 2 :

$$T_{exc}^{at} = T_{ex}^{mol} = T_{rot} = T_l^{tr}$$

$$T_{e^-}^{tr} = T_{vib} = \theta T_l^{tr}$$

Des mesures de températures rotationnelle et d'excitation atomique ont montré que ces deux températures étaient proches [MER-74 ; TRA-84]. On peut alors supposer que la température d'excitation atomique est similaire à la température de translation des espèces lourdes. Il reste admis que la température de vibration est équivalente à la température de translation électronique, les autres températures internes relaxant vers la température de translation des espèces lourdes.

Les influences de ces deux hypothèses de températures sur la caractérisation des plasmas formés des mélanges N_2 et O_2 sont étudiées.

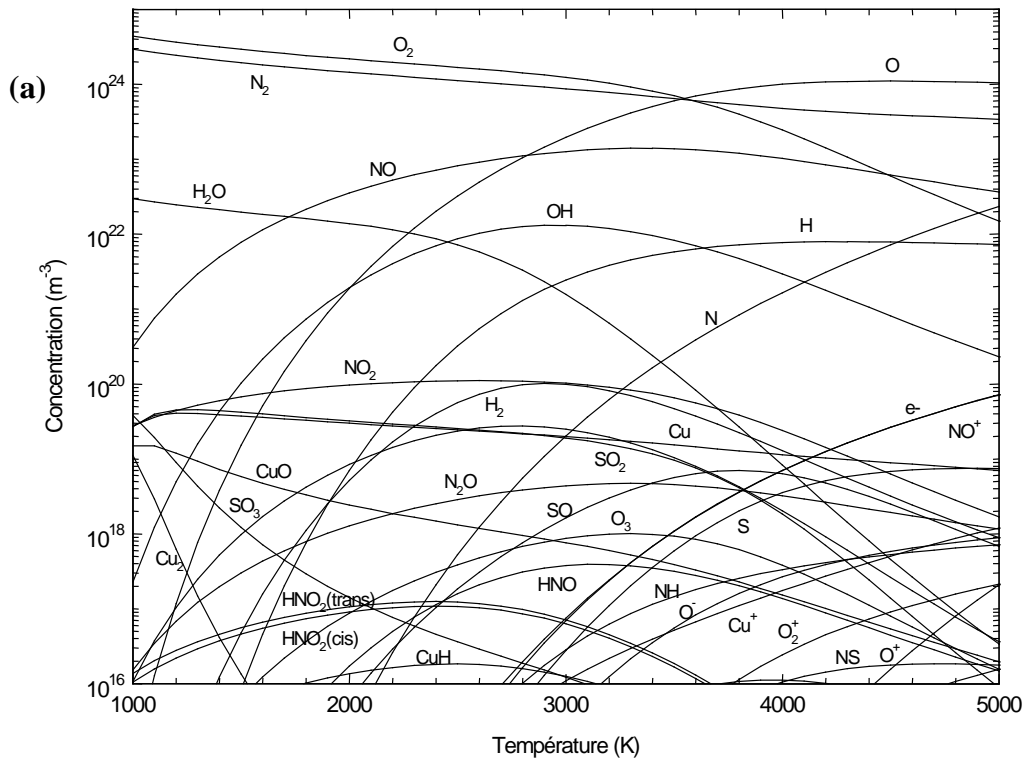
Le plasma étudié est composé d'un mélange N_2 et O_2 formant le gaz plasmagène dans lequel a été introduit une solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Les différentes espèces prises en compte dans le calcul de composition sont les suivantes :

- 18 espèces monoatomiques : H^+ , H , H^- , O^+ , O , O^- , O^{2+} , N , N^+ , N^{2+} , Cu^- , Cu , Cu^+ , Cu^{2+} , S^- , S , S^+ , S^{2+} ;
- les électrons : e^- ;

- 32 espèces diatomiques : H_2^- , H_2 , H_2^+ , N_2 , N_2^- , N_2^+ , NH , NH^+ , NH^- , NO , NO^- , NO^+ , O_2 , O_2^- , O_2^+ , OH , OH^- , OH^+ , Cu_2 , CuH , CuO , CuS , NS , NS^+ , S_2 , S_2^+ , S_2^- , SH , SH^+ , SH^- , SO , SO^+ ;
- 32 espèces polyatomiques: H_2N , H_2O , H_2S , HNO , HO_2 , N_2O , N_2O^+ , N_3 , NO_2 , NO_2^- , O_2S , O_3 , OS_2 , S_3 , H_2N_2 , H_2O_4S , H_3N , H_3O^+ , H_4N_2 , HNO_2 (cis), HNO_2 (trans), HNO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3 , O_3S , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 .

Les concentrations des espèces chimiques, à l'équilibre thermique ($\theta = 1,0$), pour les trois plasmas sont reportées sur la figure 4.7.

Dans les trois cas de mélanges étudiés, la neutralité électrique est réalisée entre les électrons et les ions NO^+ . La concentration de cuivre est relativement constante dans le domaine de température considéré.



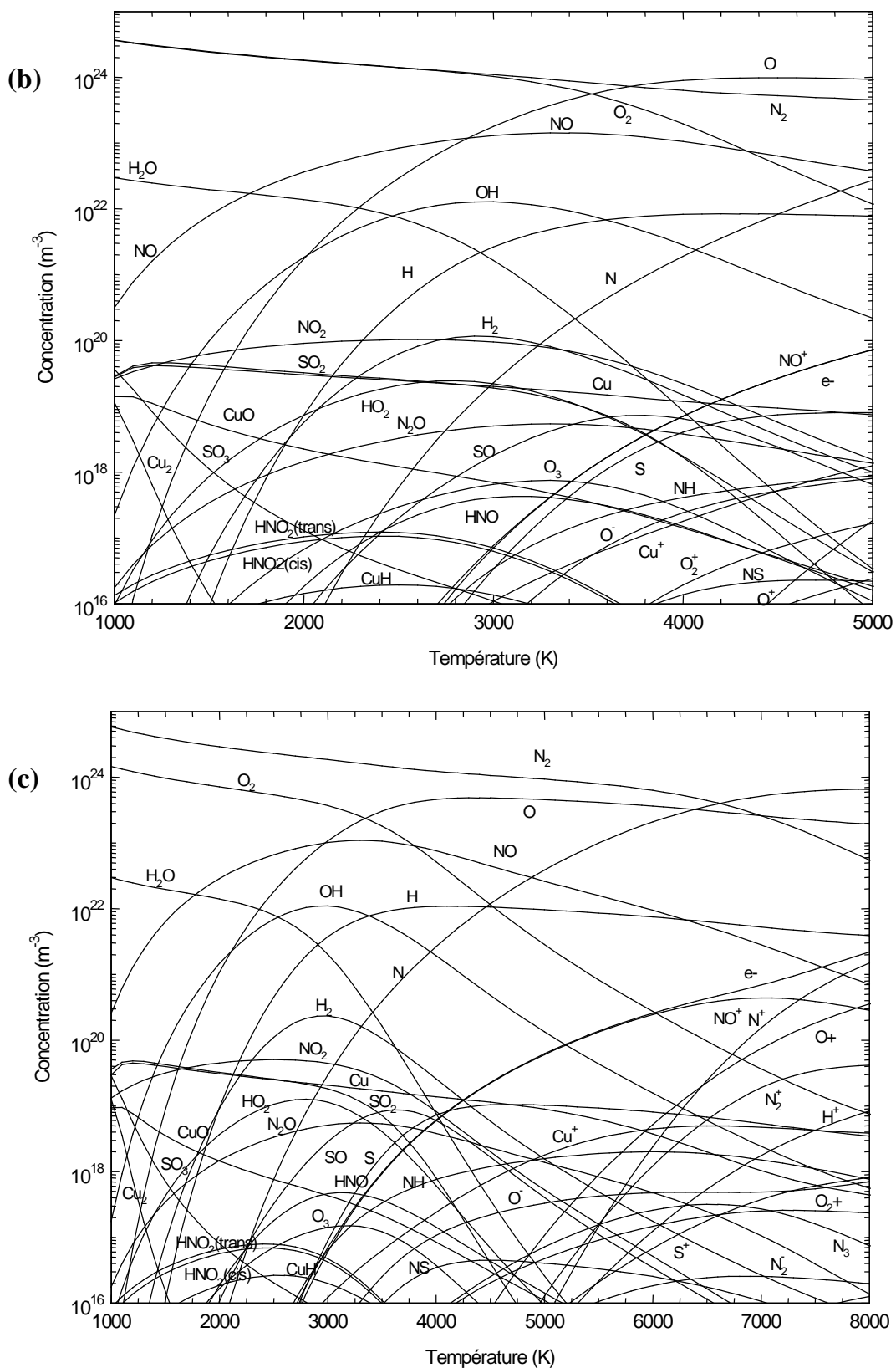


Figure 4.7 : Composition du plasma à l'équilibre thermique et à la pression atmosphérique en fonction de la température. (a) 99,6% de mélange 1 et 0,4% d'aérosol ; (b) 99,6% de mélange 2 et 0,4% d'aérosol ; (c) 99,6% de mélange 3 et 0,4% d'aérosol.

4.7 Evaluation des coefficients volumiques d'émission des raies spectrales du cuivre

A partir du calcul de concentration des espèces au sein du plasma, il est possible d'évaluer le coefficient volumique d'émission des raies spectrales des éléments qui nous concernent, en l'occurrence le cuivre, l'azote et l'oxygène. Deux types de calcul sont proposés avec la méthode de Boltzmann et la méthode de Burton et Blades.

4.7.1 Méthode de Boltzmann

Cette méthode considère une distribution de Boltzmann pour tous les niveaux d'énergie. Le calcul du coefficient volumique d'émission d'une raie spectrale est réalisé à partir de la relation 1.16.

4.7.2 Méthode de Burton et Blades

Certains auteurs ont avancé le fait que la distribution de Boltzmann n'était pas vérifiée pour tous les niveaux d'énergie, conduisant à la notion d'équilibre thermodynamique partiel. Dans ce cas, les niveaux des états proches du niveau fondamental ont tendance à être sous peuplés par rapport à cet état fondamental. Seuls les hauts niveaux d'énergie excités (proche de l'état ionisé) sont en équilibre avec le gaz d'électrons environnant. La température d'excitation obtenue à partir des faibles niveaux d'énergie excités n'est donc pas assimilable à la température électronique. Burton et Blades [BUR-90] ont proposé un méthode simple de calcul permettant de tenir compte de cette déviation de l'ETL. L'expression du coefficient volumique d'émission se met sous la nouvelle forme :

$$\epsilon(\lambda_{m,n}) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{mn}} g_m A_{mn} \frac{b_{atom}^m N_i}{Z_{INT}(T)} e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (4.1)$$

où N_i est la densité totale de population de l'espèce chimique i et b_{atom}^m est un paramètre de non-équilibre qui est évalué, pour l'atome considéré, par l'expression suivante :

$$b_{atom}^m = 1 + \frac{6,55 \cdot 10^{19} E_{\infty} (E_{\infty} - E^m)^{2,607}}{n_e T^{0,107}} \quad (4.2)$$

où E_{∞} est l'énergie d'ionisation en eV, E^m l'énergie du niveau supérieur m en eV, et n_e la densité électronique (m^{-3}) calculée à l'équilibre thermique.

Dans leurs expériences, Burton et Blades, pour confirmer la véracité de leurs formules utilisent un plasma d'argon dans lequel est injecté un aérosol contenant du fer ou du chrome. Le générateur radiofréquence, fonctionnant à 27,12 MHz, délivre une puissance qui peut varier de 0,75 à 1,75 kW.

4.7.3 Validité de la méthode de Burton et Blades dans le cas du plasma d'air pur

Les figures 4.8, 4.9a et 4.9b montrent l'évolution des coefficients volumiques d'émission des trois raies spectrales du cuivre en fonction de la température, à l'équilibre thermique et hors d'équilibre thermique, pour un plasma composé de 99,6 % du mélange 3 et 0,4 % d'aérosol. Dans le cas de l'hypothèse 1, les coefficients d'émissions sont tracés en fonction de la température de translation électronique. Pour l'hypothèse 2, ils sont fonction de la température de translation des espèces lourdes.

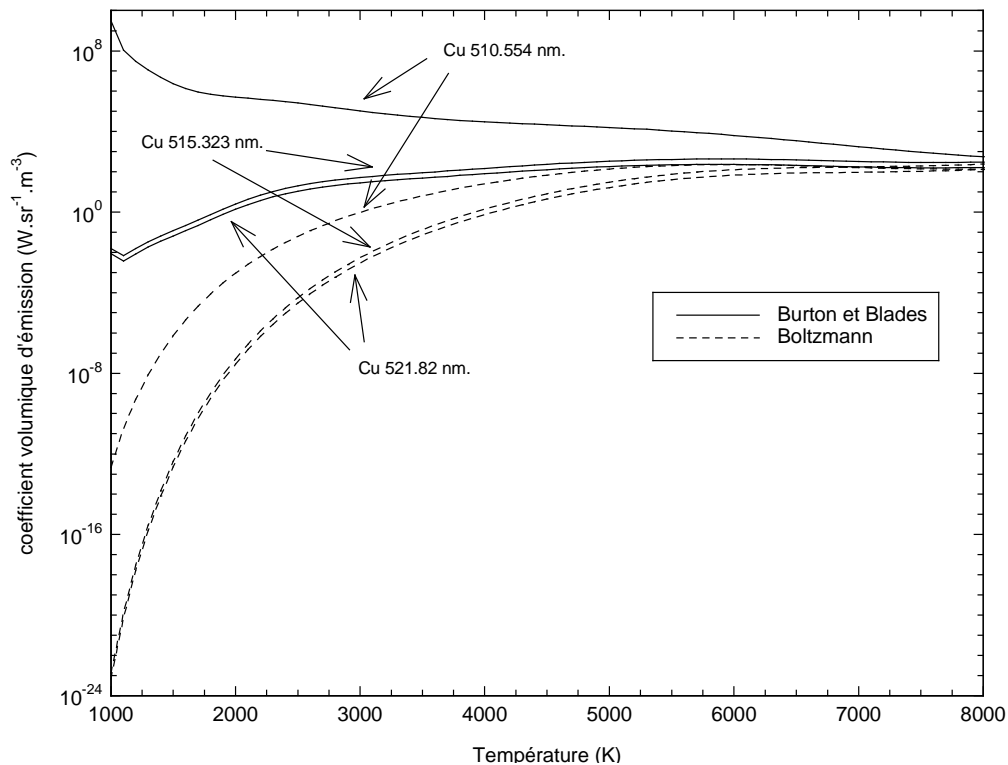


Figure 4.8 : Evolution du coefficient volumique d'émission des raies spectrales CuI 510, CuI 515 et CuI 521 nm en fonction de la température, à l'équilibre thermique.

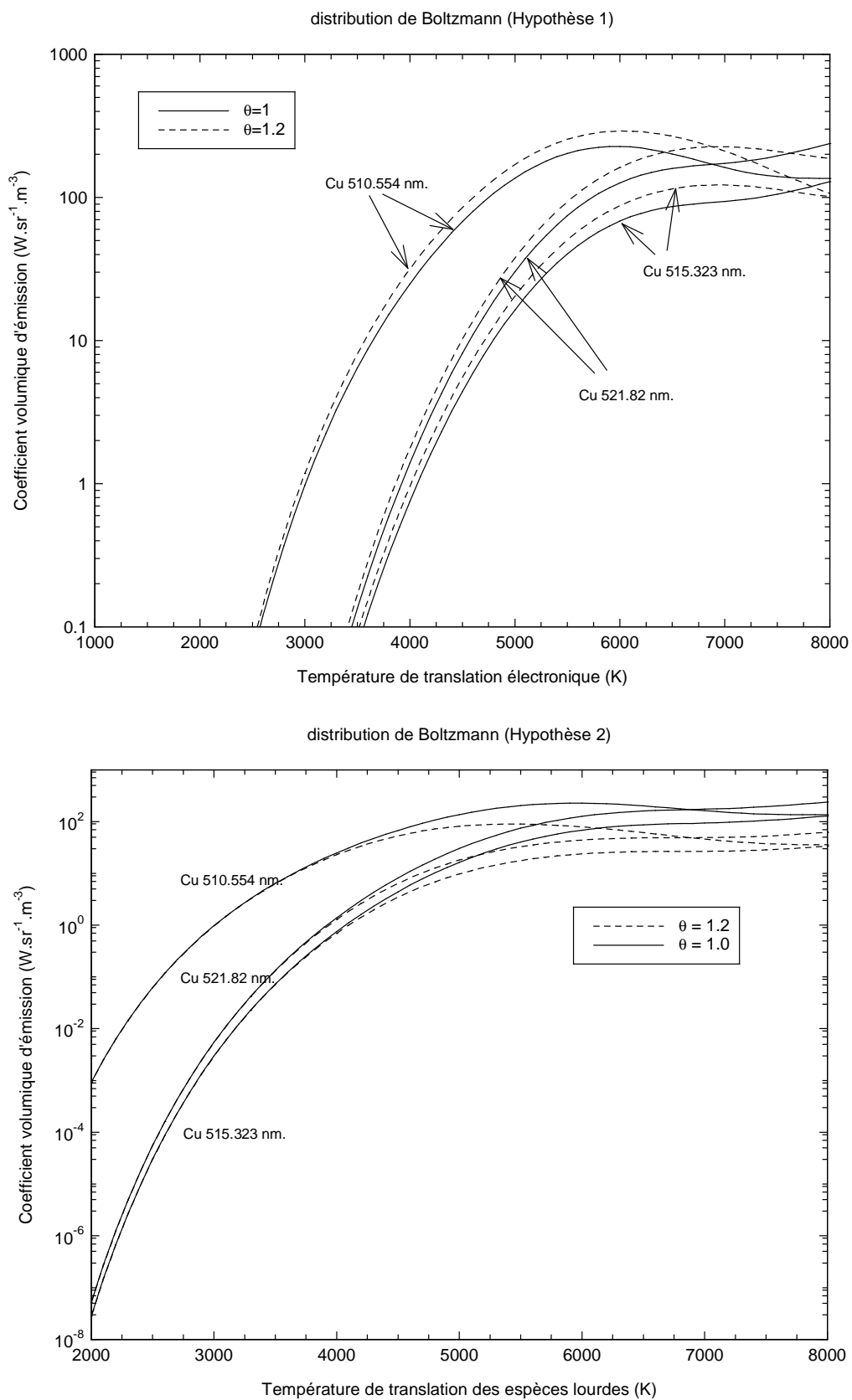


Figure 4.9a : Influence de θ sur les coefficients d'émission calculés par la méthode de Boltzmann en considérant les deux hypothèses de températures.

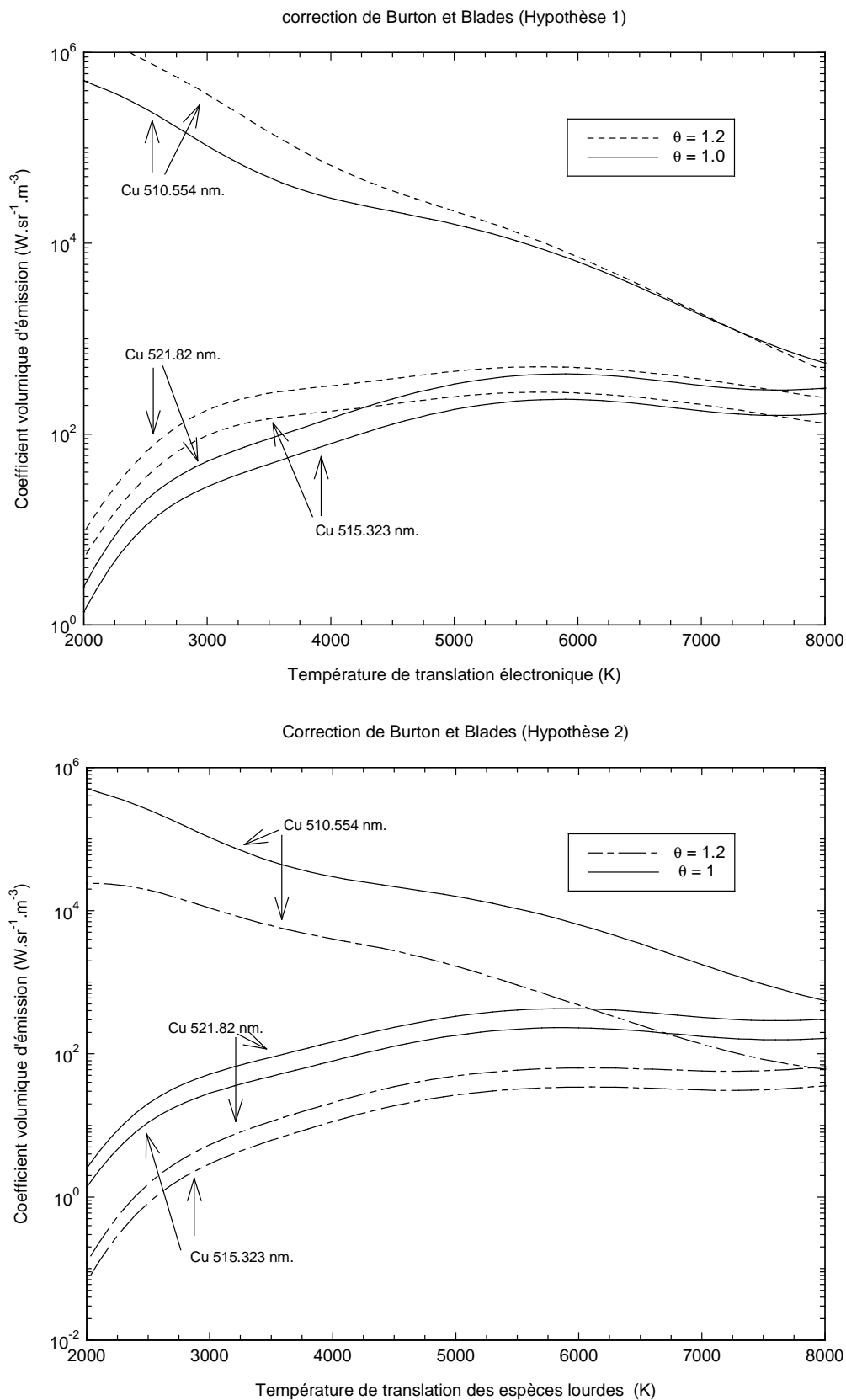


Figure 4.9b : Influence de θ sur les coefficients d'émission calculés par la méthode de Burton et Blades en considérant les deux hypothèses de températures.

Les coefficients volumiques d'émission ont une valeur plus élevée avec la correction apportée par Burton et Blades qu'avec la méthode utilisant la distribution de Boltzmann.

Ceci peut s'expliquer par la présence du terme n_e , définissant la densité électronique, au dénominateur de l'expression du paramètre b_{atom}^m . Lorsque la température augmente, la densité électronique croît (figure 4.7(c)) impliquant une diminution de la valeur de b_{atom}^m . La distribution de Boltzmann est obtenue aux hautes températures ($\approx 8000 K$).

Le degré de déséquilibre thermique n'influe pas de la même façon sur les coefficients volumiques d'émission selon les hypothèses 1 ou 2 faites sur les températures. Dans le cas de l'hypothèse 1, ceux-ci augmentent lorsque θ augmente. C'est le phénomène inverse qui se produit pour l'hypothèse 2.

Par le biais des rapports d'intensités totales et des rapports des coefficients volumiques d'émissions, une comparaison entre les valeurs de températures déterminées expérimentalement et celles théoriques peut être effectuée (Figures 4.10a et 4.10b).

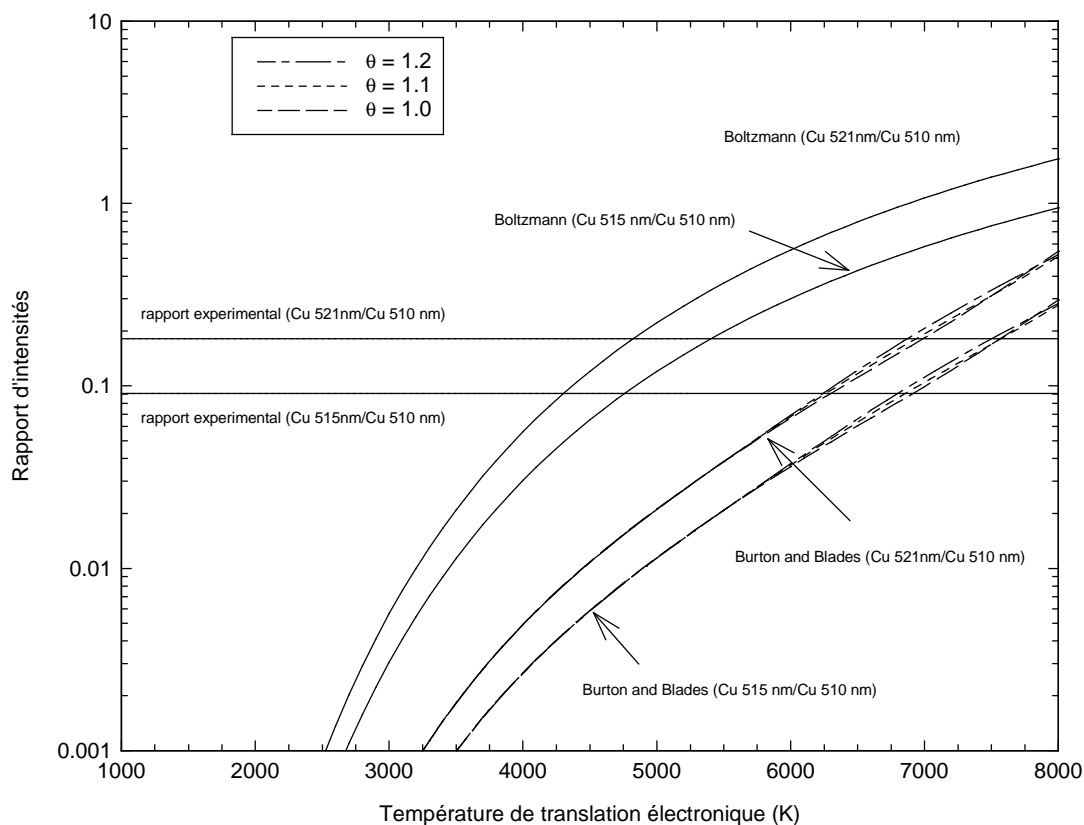


Figure 4.10a : Evolution des rapports d'intensités, selon la méthode de Boltzmann et la correction de Burton et Blades, en fonction de la température de translation électronique (hypothèse 1) et du degré de déséquilibre thermique.

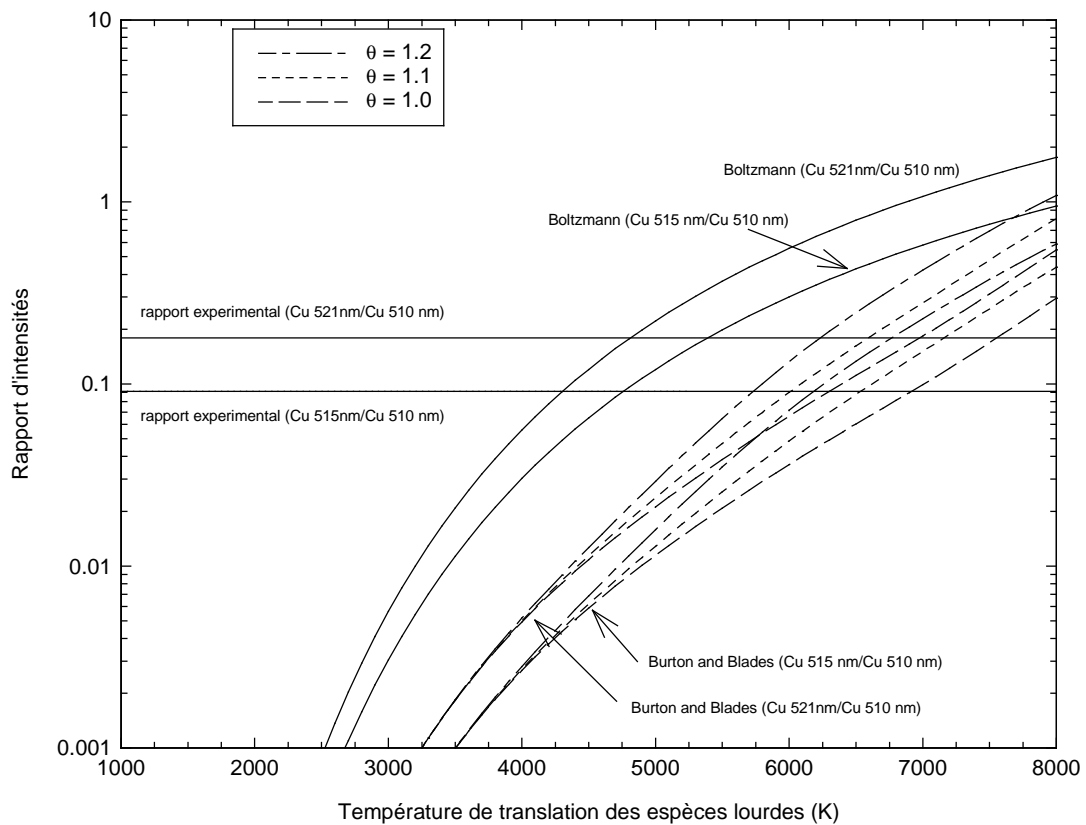


Figure 4.10b : Evolution des rapports d'intensités, selon la méthode de Boltzmann et la correction de Burton et Blades, en fonction de la température de translation des espèces lourdes (hypothèse 2) et du degré de déséquilibre thermique.

On peut remarquer que les rapports d'intensités liés à la distribution de Boltzmann sont indépendants de la valeur du degré de déséquilibre thermique, ce qui n'est pas le cas pour la correction de Burton et Blades. L'influence de θ est plus prononcée lorsque l'on considère la température d'excitation atomique égale à la température de translation des espèces lourdes.

En considérant une distribution de Boltzmann sur tous les niveaux d'énergies, la température déduite du rapport expérimental des intensités totales a pour valeur 4800 K quelle que soit la valeur de θ . En considérant maintenant la correction de Burton et Blades, les valeurs de températures déduites du rapport expérimental selon les différentes hypothèses de calculs et en fonction du degré de déséquilibre thermique sont résumées dans les tableaux 4.4 et 4.5.

Hypothèse 1	$\theta = 1,0$	$\theta = 1,1$	$\theta = 1,2$
Cu 521 / Cu 510	7000 K	6950 K	6870 K
Cu 515 / Cu 510	6920 K	6840 K	6800 K

Tableau 4.4 : Evaluation de la température de translation électronique (hypothèse1) à partir des valeurs expérimentales des rapports d'intensités selon le degré de déséquilibre thermique, en considérant la correction de Burton et Blades.

Hypothèse 2	$\theta = 1,0$	$\theta = 1,1$	$\theta = 1,2$
Cu 521 / Cu 510	6980 K	6630 K	6220 K
Cu 515 / Cu 510	6910 K	6530 K	6180 K

Tableau 4.5 : Evaluation de la température de translation des espèces lourdes (hypothèse 2) à partir des valeurs expérimentales des rapports d'intensités selon le degré de déséquilibre thermique, en considérant la correction de Burton et Blades.

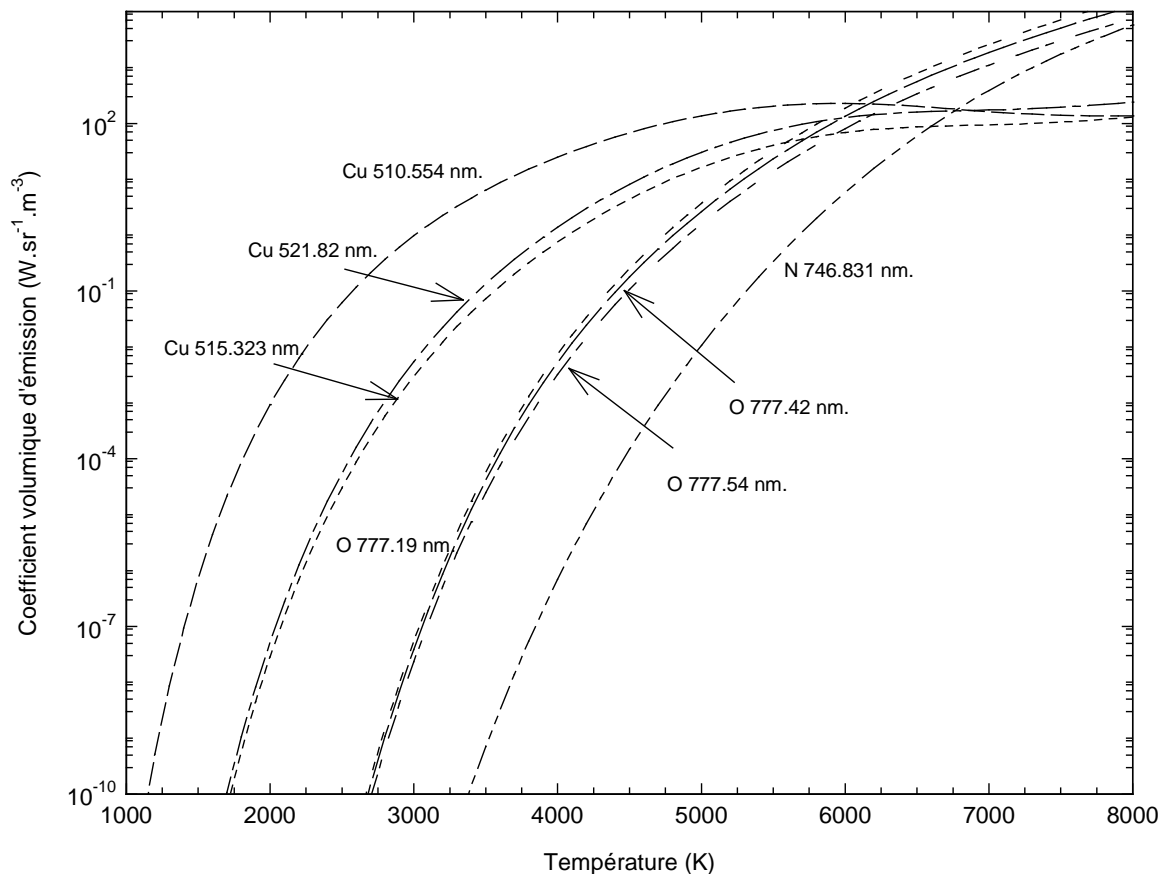


Figure 4.11 : Evolution du coefficient volumique d'émission de raies spectrales du cuivre, de l'azote et de l'oxygène dans un plasma formé de 99,6% de mélange 3 et 0,4% d'aérosol, en fonction de la température à l'équilibre thermique et suivant une distribution de Boltzmann.

La méthode de Burton et Blades conduit à des valeurs de températures plus élevées que celles trouvées par la méthode de Boltzmann (4800 K). Ainsi, même en tenant compte de l'influence de θ , une différence de température comprise entre 1000 K et 2000 K, suivant les hypothèses de calculs, est observée. Dans ce domaine de températures (6000 – 7000) K, les raies spectrales du triplet d'oxygène (OI 777,19, OI 777,42 et OI 777,54 nm) et de l'azote (NI 746,83 nm) devraient être observées puisque les coefficients volumiques d'émissions associés à ces raies sont supérieurs à ceux des raies de cuivre (figure 4.11). Des acquisitions spectrales dans le domaine autour de 777 nm et 746 nm n'ont pas montré l'existence de raies d'azote ni de raies d'oxygène dont les intensités maximales sont supérieures à celles du cuivre.

Une température d'excitation atomique de l'ordre de 6000 - 7000 K s'avère donc peu crédible pour un plasma d'air pur. On peut alors conclure que la méthode de Burton et Blades n'est pas valide dans le cadre de ce travail sur le plasma d'air pur.

4.8 Calcul de l'enthalpie massique

En considérant que l'enthalpie massique correspond à la puissance appliquée localement, celle-ci est calculée (relation 1.5) pour chacun des trois plasmas composés des différents mélanges de N_2 et O_2 (mélanges 1, 2 et 3). Connaissant la température d'un mélange, nous montrons qu'il est possible de déduire les températures des autres mélanges à partir des courbes enthalpiques. L'étude est réalisée selon les deux hypothèses faites sur les températures et une évaluation du degré de déséquilibre thermique θ est proposée.

4.8.1 Influence d'une variation de débit du gaz plasmagène

La quantité de gaz plasmagène effectivement injectée dans le plasma ne correspond pas exactement à celle lue sur le débitmètre. Une partie du gaz va servir à isoler du plasma les parois du tube de quartz (effet de refroidissement). Il est donc nécessaire d'étudier si un changement de proportion gaz plasmagène-aérosol affecte ou non l'enthalpie massique. Le calcul effectué pour trois débits différents du mélange 3 (16,5, 14 et 10 $l.min^{-1}$) ne montre aucune variation significative de l'enthalpie (figure 4.12) dans la gamme de température considérée.

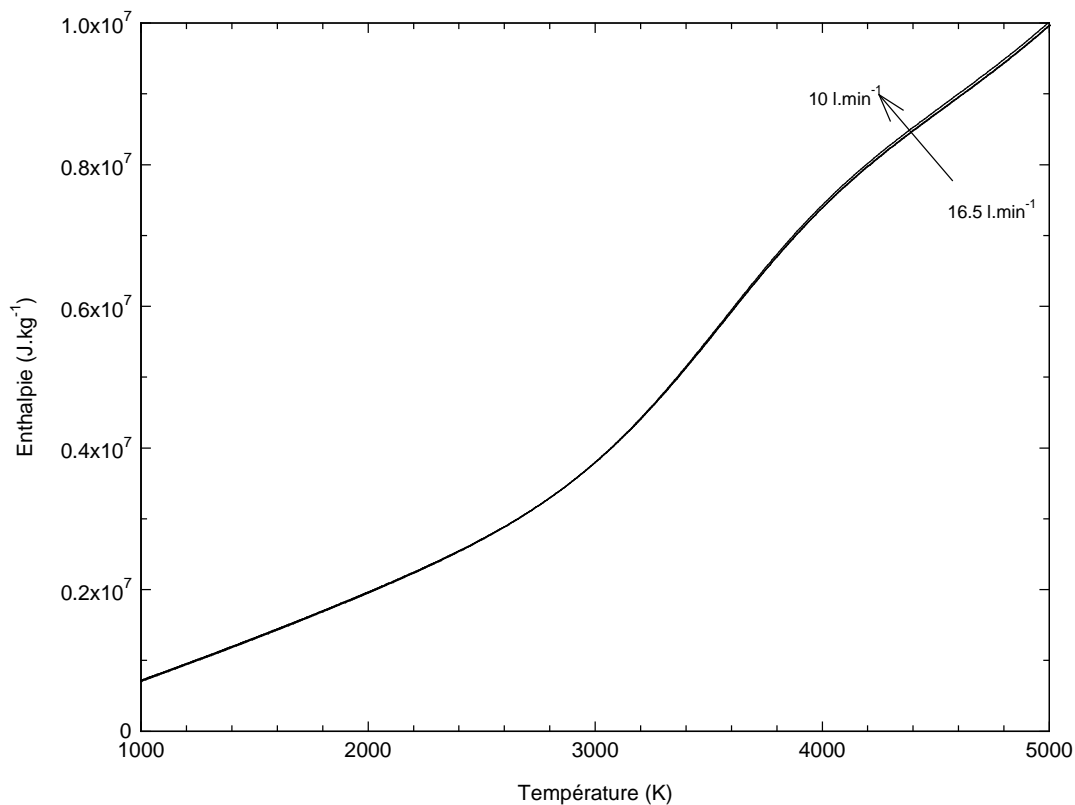


Figure 4.12 : Evolution de l'enthalpie massique pour différents débits d'air pur en fonction de la température, à l'équilibre thermique.

4.8.2 Evaluation des températures

Les trois plasmas étudiés l'ont été sous les mêmes conditions expérimentales : même débit de gaz plasmagène, même débit de nébulisation, même puissance appliquée (2,5 kW). Nous posons l'hypothèse que le transfert d'énergie entre l'inducteur et le plasma ainsi que celui entre le plasma et le canal central sont constants et identiques pour les trois mélanges de N_2 et O_2 . La figure 4.13 reporte le calcul de l'enthalpie massique pour les mélanges 1, 2 et 3 sous différents degrés de déséquilibre thermique ($\theta = 1,0, 1,1$ et $1,2$) en fonction de la température de translation électronique (hypothèse 1). La figure 4.14 décrit l'évolution de l'enthalpie massique en fonction de la température de translation des espèces lourdes.

En choisissant comme valeur référence la température trouvée expérimentalement égale à 4800 K pour le mélange 3 (T_{e-}^{tr} pour l'hypothèse 1, T_l^{tr} pour l'hypothèse 2), nous en déduisons les températures associées aux mélanges 1 et 2 pour différentes valeurs de θ (tableaux 4.6 et 4.7).

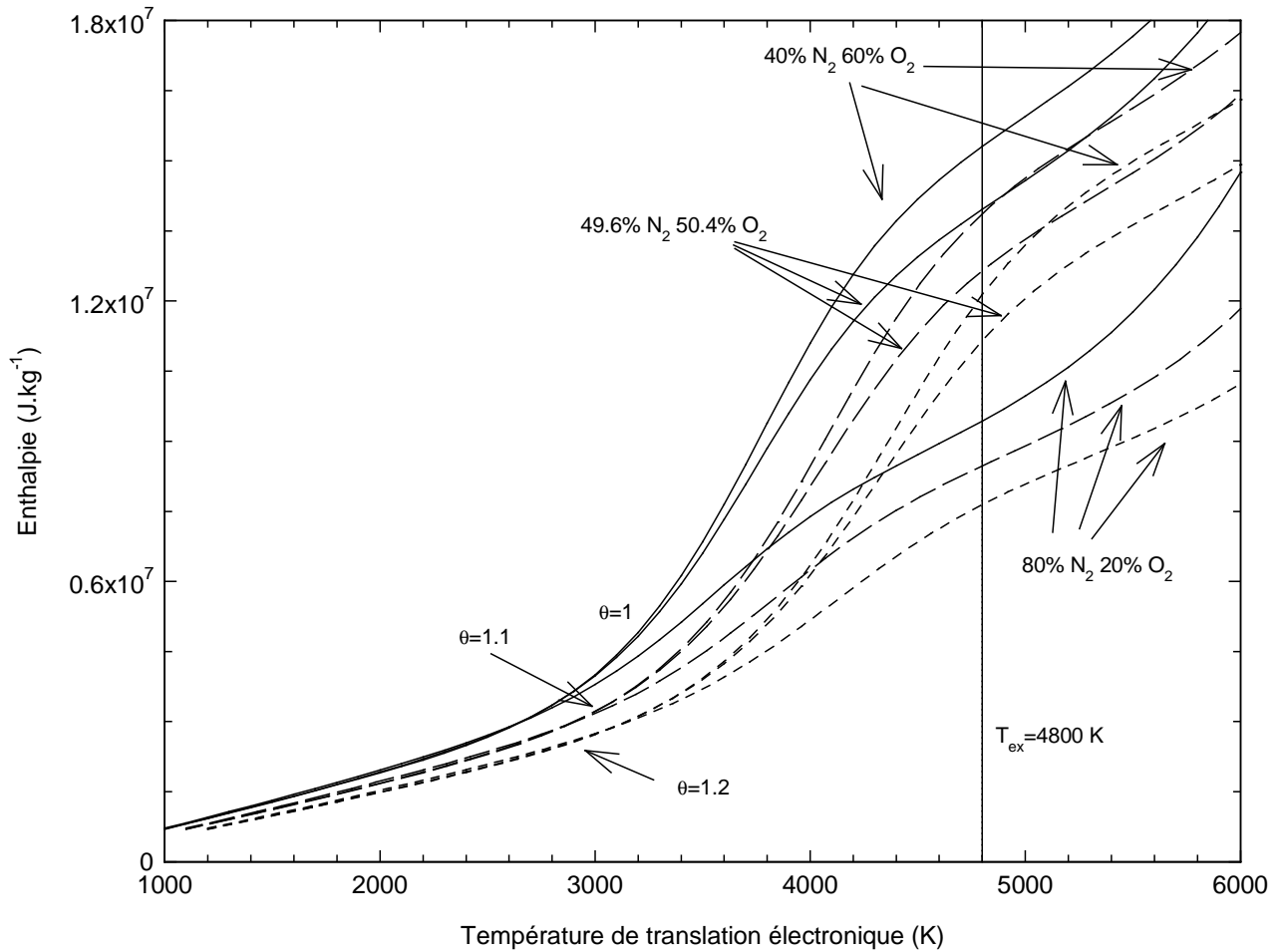


Figure 4.13 : Comportement de l'enthalpie massique en fonction de la température de translation électronique (hypothèse 1) pour les différents mélanges de N_2 et O_2 en présence d'aérosol (0,4%) sous trois valeurs du degré de déséquilibre thermique.

Température de translation électronique (K)	Mélange 3	Mélange 1	Mélange 2
	N_2O_2 (80%-20%)	N_2O_2 (40%-60%)	N_2O_2 (49,6%-50,4%)
$\theta = 1,0$	4800	3800	3850
$\theta = 1,1$	4800	4000	4050
$\theta = 1,2$	4800	4200	4250

Tableau 4.6 : Evaluation des températures de translation électronique en fonction du degré de déséquilibre thermique.

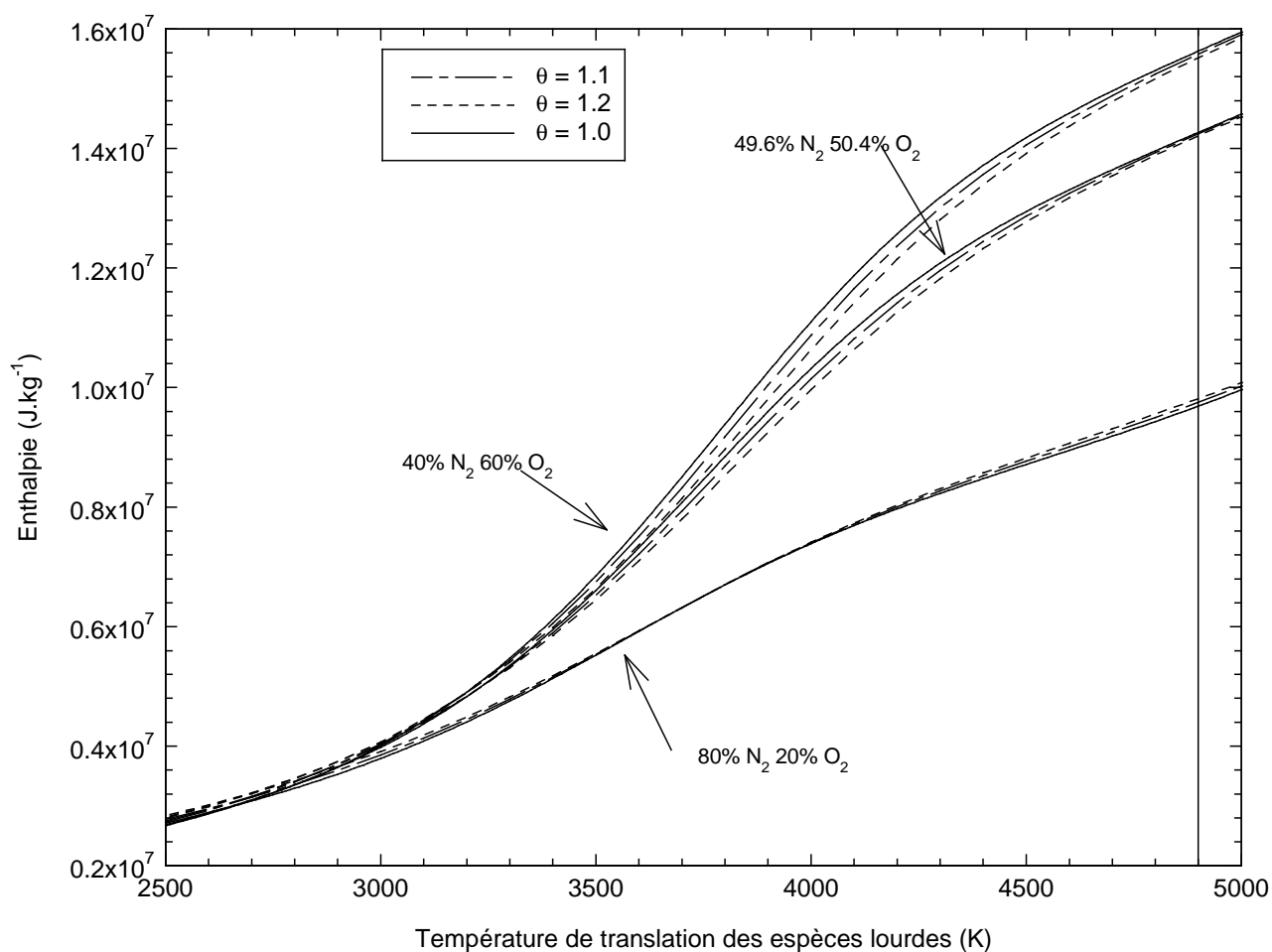


Figure 4.14 : Comportement de l'enthalpie massique en fonction de la température de translation des espèces lourdes (hypothèse 2) pour les différents mélanges de N_2 et O_2 en présence d'aérosol (0,4%) sous trois valeurs du degré de déséquilibre thermique.

Température de translation des espèces lourdes (K)	Mélange 3	Mélange 1	Mélange 2
	N_2O_2 (80%-20%)	N_2O_2 (40%-60%)	N_2O_2 (49,6%-50,4%)
$\theta = 1,0$	4800	3840	3910
$\theta = 1,1$	4800	3870	3950
$\theta = 1,2$	4800	3900	3980

Tableau 4.7 : Evaluation des températures de translation des espèces lourdes en fonction du degré de déséquilibre thermique.

L'augmentation de l'enthalpie au voisinage de 3500 K correspond à la dissociation du dioxygène. Cet effet est peu significatif pour le mélange 3 où le diazote est l'espèce majoritaire. Une deuxième augmentation franche de l'enthalpie serait observable vers 7000 K où le diazote se dissocie à son tour.

En travaillant avec l'hypothèse 1 pour la définition des différentes températures, le meilleur agrément entre les températures de translation électronique déterminées expérimentalement et celles déduites des courbes enthalpiques est obtenu pour un degré de déséquilibre thermique égal à 1,1. D'autre part, l'évaluation de θ par le rapport de la température d'excitation atomique sur la température de rotation prévoit une valeur de 1,2. Cependant, cette dernière valeur est à considérer avec réserve vu l'ampleur des incertitudes des mesures.

En calculant suivant l'hypothèse 2, les courbes enthalpiques n'autorisent pas une évaluation correcte du degré de déséquilibre thermique, les valeurs des températures de translation des espèces lourdes étant toutes relativement proches quelle que soit la valeur de θ .

4.9 Conclusion

Une recherche bibliographique a été menée sur le diagnostic des plasmas d'air et plus particulièrement sur les températures d'excitation dans le but de confronter nos valeurs avec celles issues de différentes recherches (Annexe 3). Peu d'études ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que les nôtres. Seuls les travaux de Gomés et al. [GOM-95] sur les plasmas d'air naturel rejoignent nos conditions expérimentales. Ces travaux aboutissent à une valeur de la température de translation électronique voisine de 4700 K et une valeur du degré de déséquilibre thermique égale à 1,16. Ces valeurs résultent d'une méthode de mesure, différente de la nôtre qui consiste à analyser les spectres moléculaires de NO et OH.

L'hypothèse 1 faite sur les températures semble donc la plus appropriée en ce qui concerne nos résultats finaux : évaluation de la température de translation électronique à 4800 K et du degré de déséquilibre à 1,1. L'hypothèse 2 conduirait à une température de translation électronique voisine de 5300 K et 5700 K respectivement pour une valeur de θ égale à 1,1 et 1,2 dans le cas du plasma d'air pur. Si la première valeur de température reste

plausible en comparaison avec le résultat expérimental, la deuxième valeur tend à montrer que le déséquilibre thermique est inférieur à 1,2.

Il découle de l'étude menée sur les trois plasmas formés, à pression atmosphérique, de différentes proportions de N_2 et O_2 l'existence d'un léger déséquilibre thermique ($\theta < 1,2$). De plus, nous avons pu constater que la température d'excitation atomique dépendait grandement de la nature du gaz plasmagène et que la correction de Burton et Blades ne donnait pas de résultats valables du point de vue des températures. Enfin, dans le cas des plasmas d'air, on a montré que l'on pouvait associer la température d'excitation atomique aussi bien à la température de translation électronique qu'à la température de translation des espèces lourdes sans que cela ne contredise les résultats expérimentaux, prouvant ainsi que le déséquilibre thermique est relativement faible.

Chapitre 5

Suivi, en temps réel, d'un oxyde métallique (CuO)

La détection de polluants métalliques dans les rejets atmosphériques par torche ICP passe inéluctablement par une phase d'étalonnage du système pour chaque élément considéré. Les procédures de calibration posent cependant quelques problèmes. Les aérosols standards (ou étalons) produits à partir de solutions aqueuses par un système de nébulisation sont des aérosols liquides, l'eau étant généralement utilisée comme solvant. Les aérosols présents dans les rejets atmosphériques industriels sont la plupart du temps des aérosols solides. En considérant de plus que le flux gazeux peut contenir une certaine quantité d'eau qui modifie les propriétés du plasma, il s'avère difficile de comparer les émissions entre aérosols liquides et solides.

Ce chapitre détaille une méthode de détection en continu, par torche ICP, des éléments métalliques. Celle-ci s'affranchit de la procédure usuelle d'étalonnage et s'appuie sur les rapports d'émissions de raies spectrales pour calculer la concentration. L'utilisation de la technique des lits fluidisés permet de se mettre dans des conditions quasi-similaires à une étude de rejets industriels.

La première partie est consacrée à la composition du lit fluidisé ainsi que sa caractérisation par l'intermédiaire des calculs de la vitesse au minimum de fluidisation et de la vitesse limite de chute des différents éléments présents dans le lit.

La deuxième partie décrit le principe d'obtention du débit massique de particules métalliques en étudiant les influences de chaque paramètre introduit dans les calculs. Deux plasmas d'analyse différents (argon et air pur) sont utilisés pour réaliser l'étude, et les résultats inhérents à chaque plasma sont confrontés.

La troisième partie repose sur la comparaison des débits massiques obtenus d'une part selon notre méthode de détection et d'autre part en utilisant les propriétés des lits fluidisés décrites au chapitre 2.

5.1 Le dispositif expérimental

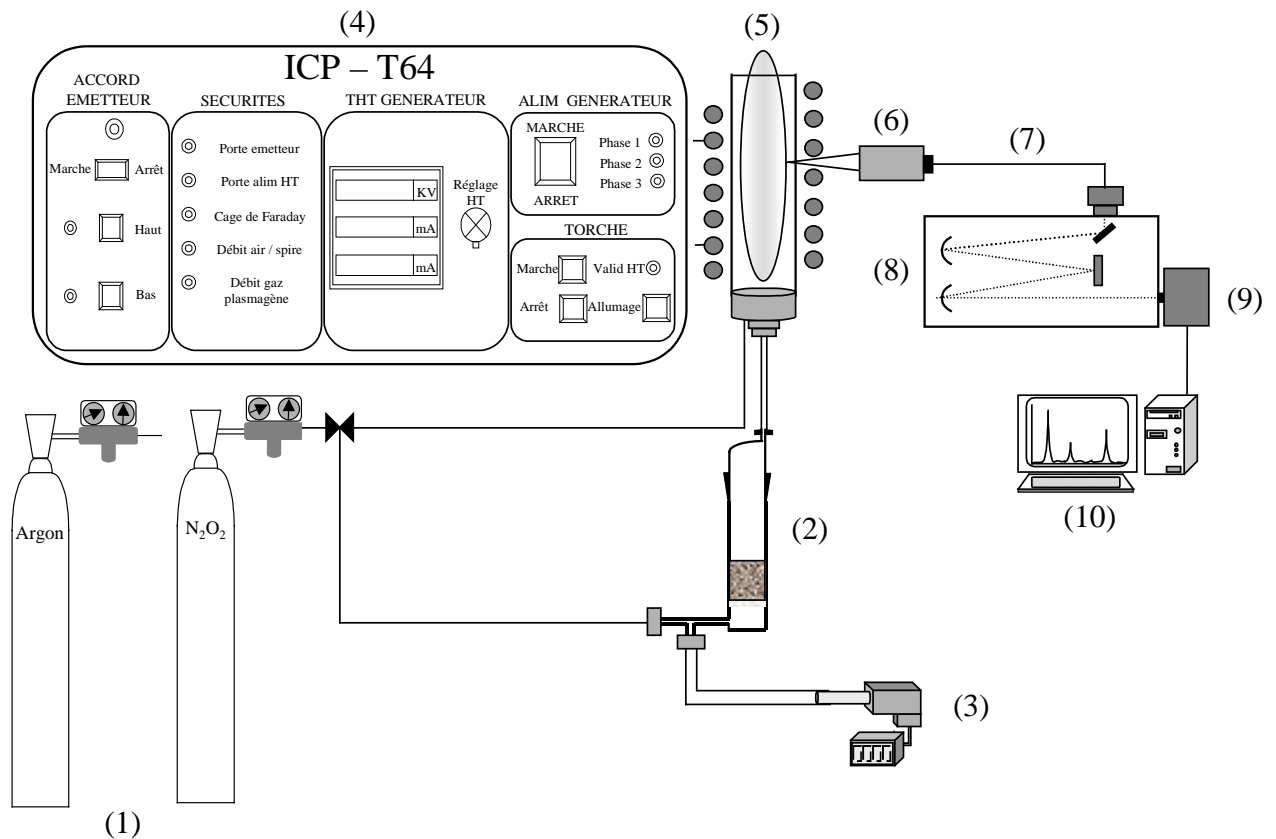


Figure 5.1 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude du flux de particules. (1) gaz ; (2) réacteur de type lit fluidisé ; (3) capteur de pression ; (4) générateur Haute-Fréquence ; (5) plasma (air ou argon) ; (6) système optique ; (7) fibre optique ; (8) spectromètre ; (9) détecteur CCD ; (10) PC d'acquisition.

Le dispositif expérimental reporté sur la figure 5.1 est sensiblement le même que celui utilisé pour le diagnostic des plasmas formés de mélanges N_2 et O_2 . La différence réside dans le système d'introduction des particules avec le lit fluidisé en lieu et place du nébuliseur. En sortie de lit, les particules éluées sous l'effet du gaz fluidisant sont injectées directement dans la torche à plasma. Pour les deux types de plasmas étudiés, air pur (N_2 - O_2 80%-20%) et argon, le gaz fluidisant est pris de même nature que le gaz plasmagène. Concernant la caractérisation du régime de fluidisation, un capteur de pression est placé en amont du lit fluidisé pour suivre l'évolution de la perte de charge dans le lit.

Toutes les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 5.1.

Plasma argon	Plasma air pur
--------------	----------------

Générateur HF (64 MHz)	tension (kV)	4,6	4,6
	intensité (mA)	550	550
	puissance (kW)	2,53	2,53
	inducteur	5 spires	7 spires
Débit de gaz (l.min⁻¹)	plasmagène	24	20
	fluidisant	0,54	0,54
	pression	atmosphérique	atmosphérique
Acquisitions Chromex 500IS	réseau	1200 traits/mm	1200 traits/mm
	fente d'entrée (μm)	100	100
	nombre d'acquisitions	1	1
	temps d'acquisitions (s)	10	10
	visée	5 mm au-dessus de la dernière spire	entre les spires 4 et 5 de l'inducteur

Tableau 5.1 : Résumé des conditions expérimentales pour la détection de particules métalliques dans une torche à plasma à couplage inductif.

5.2 Caractérisation du phénomène de fluidisation

Une bonne fluidisation est obtenue avec des particules de groupe A ou B dans la classification de Geldart. Le sable de silice appartient à ces groupes et constitue l'élément principal du lit fluidisé considéré. La proportion de poudre métallique ajoutée dans le lit est relativement faible (moins de 1%) de telle sorte que le système fluidisé se comporte comme un lit composé uniquement de silice. Les propriétés des différents composants du lit sont résumées ci-dessous :

- sable de silice (SiO_2) : masse volumique 2650 kg.m^{-3} ;
diamètre des particules $100 \leq d \leq 200 \mu m$;
- poudre métallique : oxyde de cuivre (CuO) ;
masse volumique 6310 kg.m^{-3} ;
diamètre des particules $d < 50 \mu m$.

La caractérisation de la fluidisation d'un lit de sable de silice passe par la détermination de la vitesse au minimum de fluidisation. De plus, pour une valeur fixée du débit de gaz fluidisant, il est nécessaire de connaître le type de particules qui sont éluées. Ceci est réalisé en calculant la vitesse limite de chute pour chaque espèce présente au sein du lit.

5.2.1 Vitesse au minimum de fluidisation

Par le biais du capteur de pression, nous recherchons la vitesse U_{mf} par la technique de défluidisation progressive énoncée au chapitre 2 (§ 2.2). La figure 5.2 reporte les résultats trouvés en utilisant deux débitmètres à bille différents (débitmètres Brook de type R-2-15-B 316SS et R-2-15-A 316SS). Le gaz fluidisant est de l'air pur.

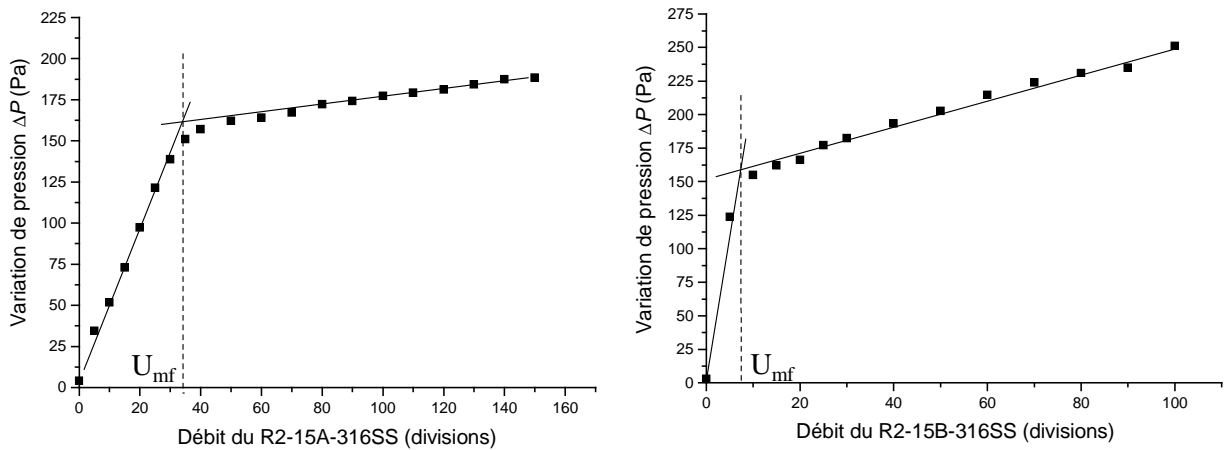


Figure 5.2 : Evolution de la perte de charge du lit en fonction du débit de gaz fluidisant.

La lecture des débitmètres volumiques étant en division, il convient d'exprimer la vitesse au minimum de fluidisation en mètres par seconde en la rapportant à la section du lit (Figure 5.3). Le tableau 5.2 regroupe les valeurs de la vitesse ainsi que celles de la perte de charge dans le lit. La valeur de cette dernière grandeur peut être comparée à celle calculée par l'expression suivante :

$$\Delta P = \frac{4 M g H_{mf}}{\pi D_c^2 H_0} \quad (5.1)$$

où M représente la masse de silice, D_c le diamètre de la colonne, H_o et H_{mf} respectivement la hauteur initiale et la hauteur au minimum de fluidisation du lit.

Pour un lit de silice dont la masse est 10 g, la perte de charge est relativement faible. On peut alors considérer que la vitesse de fluidisation sous le distributeur poreux est égale à la vitesse au-dessus du lit.

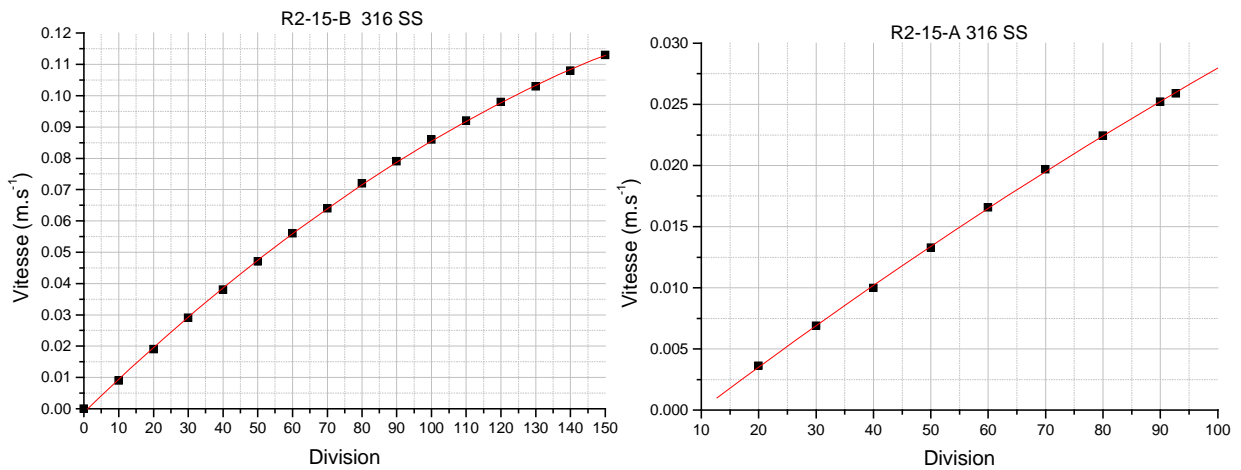


Figure 5.3 Valeur de la vitesse du gaz fluidisant (air pur) dans le lit en fonction de la lecture sur les débitmètres volumiques.

Débitmètre	R-2-15-A 316SS	R-2-15-B 316SS
U_{mf} (division)	34	7
U_{mf} (m.s ⁻¹)	0,0082	0,006
$\Delta P_{mesurée}$ (Pa)	160	160
$\Delta P_{calculée}$ (Pa)	180	

Tableau 5.2 : Récapitulatif des résultats obtenus pour la vitesse et la perte de charge au minimum de fluidisation.

La précision d'un débitmètre est d'autant meilleure que la lecture se situe suffisamment éloignée des valeurs minimales de débits. Ainsi, pour le débitmètre R2-15-B 316 SS, la valeur lue est moins précise par rapport à celle donnée par le débitmètre R2-15-A 316 SS qui s'avère plus adapté au domaine du débit mesuré. La vitesse au minimum de fluidisation retenue sera donc $0,0082 \text{ m.s}^{-1}$.

Cette vitesse est indépendante de la masse du lit fluidisé. Par contre, elle dépend de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air et de l'argon, la vitesse au minimum de fluidisation a une différence de l'ordre de 15 %.

5.2.2 Vitesse limite de chute des particules

Durant les expériences, la vitesse du gaz fluidisant est fixée, pour les deux types de gaz fluidisant, à $0,54 \text{ l.min}^{-1}$ ce qui correspond à une vitesse de $0,014 \text{ m.s}^{-1}$. Il est donc important de connaître quelles particules vont être entraînées hors du lit fluidisé lorsqu'elles

sont soumises à cette valeur. Pour cela, les vitesses limites de chute des grains de sable de silice et d'oxyde de cuivre sont calculées (figure 5.4).

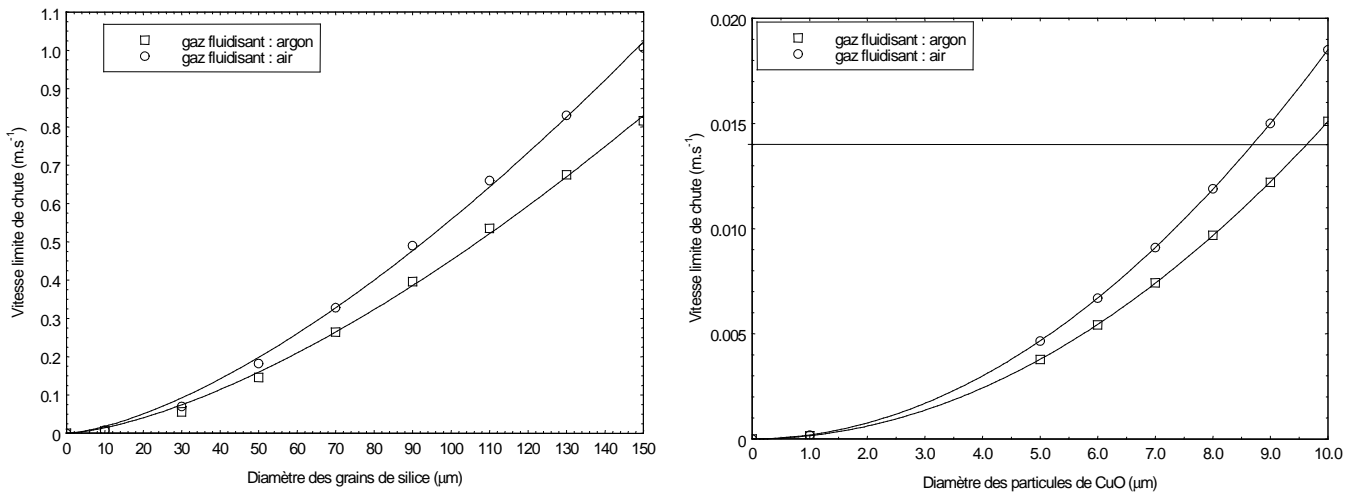


Figure 5.4 : Evolution de la vitesse limite de chute des différentes particules présentes dans le lit fluidisé en fonction de leurs diamètres.

Le choix de la vitesse du gaz fluidisant à $0,014 \text{ m.s}^{-1}$ repose sur plusieurs considérations. Les métaux lourds présents dans les rejets atmosphériques industriels (le plus souvent sous forme d'oxydes) ont un diamètre voisin de $10 \mu\text{m}$, les particules plus grosses étant généralement stoppées par les divers systèmes de filtration. De plus, il convient de rappeler que le plasma ne peut s'accommoder de particules dont le diamètre est supérieur à $10 \mu\text{m}$ sous peine de ne pas avoir une atomisation complète de l'espèce introduite. Ainsi, pour les expériences menées au laboratoire, une vitesse de $0,014 \text{ m.s}^{-1}$ conduit à la fluidisation du lit de silice et à l'élutriation uniquement des particules d'oxyde de cuivre dont le diamètre est inférieur à $10 \mu\text{m}$. On se place ainsi dans des conditions expérimentales proches d'une simulation simplifiée de rejets atmosphériques contenant un polluant métallique.

Que l'on travaille avec l'air pur ou l'argon comme gaz fluidisant, on peut considérer les mêmes taux de particules éluutriées d'oxyde de cuivre pour les deux systèmes en raison de la faible différence des diamètres de particules éluutriables (figure 5.4) pour une vitesse de $0,014 \text{ m.s}^{-1}$.

5.3 Principes de la méthode analytique

Le but de l'étude est de suivre, par l'intermédiaire de la torche ICP, l'évolution temporelle de la concentration de particules d'oxyde de cuivre éluées du lit fluidisé. Pour cela, la méthode du rapport d'intensités de raies spectrales de l'élément métallique et de l'espèce plasmagène est investie. A partir de différentes quantités de CuO initialement introduites dans le lit, la réponse du système analytique est étudiée pour les deux types de gaz plasmagènes, l'air pur et l'argon.

5.3.1 Acquisitions des spectres

Le domaine où doivent être enregistrées les acquisitions spectrales nécessite la présence simultanée, au minimum, d'une raie du polluant métallique étudié avec une raie de l'espèce plasmagène. Le plasma d'argon présente un spectre avec un nombre important de raies atomiques sur tout le domaine accessible du spectromètre 500IS associé à la fibre optique [400 – 800] nm. Le plasma d'air pur, lui, fonctionne à une température beaucoup plus faible et son spectre atomique est relativement pauvre sur le domaine considéré. Les raies spectrales de l'argon doivent être choisies de telle manière qu'elles soient suffisamment proches d'une raie spectrale du cuivre, tout en évitant les phénomènes d'interférences. Concernant le plasma d'air pur, seul le triplet d'oxygène centré à 777 nm, est visible et l'on doit chercher une raie du cuivre voisine de ce triplet.

Le plasma d'argon procure donc l'avantage d'un choix relativement facile de raies atomiques pour effectuer notre rapport d'intensité. Cependant, cette même présence d'une grande quantité de raies augmente les chances d'interférences avec les raies spectrales du polluant considéré et peut donc réduire la capacité de détection du système. Dans le domaine visible, le plasma d'air pur ne présente pas cet inconvénient. Par contre, un élément métallique ne présentant pas de raie spectrale dans le domaine [760 – 800] nm, où se situe le triplet d'oxygène, ne pourra être étudié dans le cas de notre système actuel.

Les propriétés physiques des raies spectrales enregistrées pendant les acquisitions, en fonction du type de gaz plasmagène, sont décrites dans le tableau 5.3.

L'enregistrement des spectres atomiques se déroule de la manière suivante :

- introduction de la poudre d'oxyde de cuivre dans le lit de sable de silice. La masse du lit est égale à 10 g. Trois différentes masses de CuO sont considérées successivement

pour l'étude : 2,6 mg, 5,2 mg et 10,1 mg (la fraction massique de l'oxyde métallique dans le lit ne dépasse pas les 0,1%) ;

- allumage de la torche et préchauffage du plasma (argon ou air pur) pendant 5 mn ;
- fluidisation du mélange et élutriation des fines particules par le débit de gaz fluidisant ($0,54 \text{ l.min}^{-1}$) réglé par le débitmètre à bille. Dans le cas du plasma d'argon, avant de lancer la fluidisation, un très faible débit de gaz fluidisant est nécessaire pour chasser l'air contenu dans le réacteur et éviter ainsi une perturbation du plasma ;
- lancement des acquisitions spectrales dès le commencement de la fluidisation. Le spectromètre 500IS autorise les acquisitions successives des spectres dans le temps.

Transition spectrale	Energie supérieure (cm^{-1})	Poids statistique	Probabilité de transition ($10^8 \cdot \text{s}^{-1}$)
CuI 510,554 nm	30783,686	4	0,02
CuI 515,323 nm	49935,200	4	0,6
CuI 521,820 nm	49942,057	6	0,75
CuI 793,313 nm	43135,000	2	0,2249
ArI 516,2285 nm	123467,973	3	0,019
ArI 518,7746 nm	123372,925	5	0,0138
OI 777,1944 nm	86631,454	7	0,34
OI 777,4166 nm	86627,778	5	0,34
OI 777,5388 nm	86625,757	3	0,34

Tableau 5.3 : Propriétés spectroscopiques des raies spectrales étudiées [HAN-96 ; COR-70 ; ANDA-79].

5.3.1.1 Spectres observés dans le plasma d'argon

La figure 5.5 illustre un exemple d'acquisitions de spectres, dans le domaine centré sur 515 nm, lors de l'élutriation de particules de cuivre dans un plasma d'argon. Les trois raies caractéristiques du cuivre (510, 515 et 521 nm) sont nettement observées et on peut remarquer la décroissance de leur intensité tout au long de la séquence d'enregistrement. Trois raies atomiques du gaz plasmagène (argon) apparaissent également très nettement.

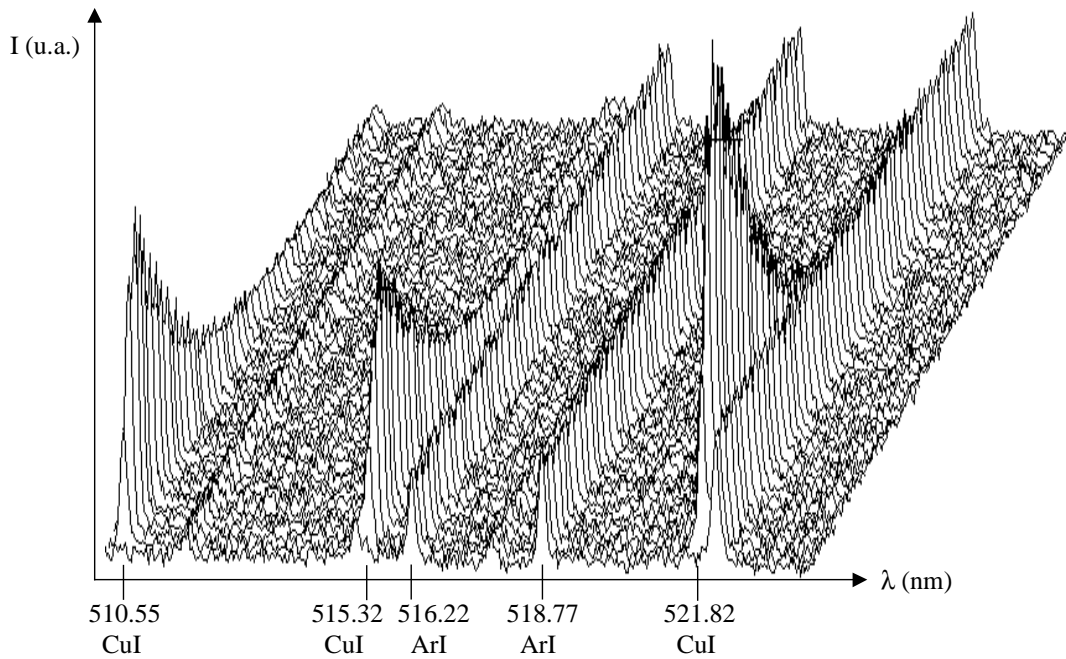


Figure 5.5 : Evolution des raies spectrales du cuivre et de l'argon en fonction du temps dans un plasma d'argon.

5.3.1.2 Spectres observés dans le plasma d'air pur

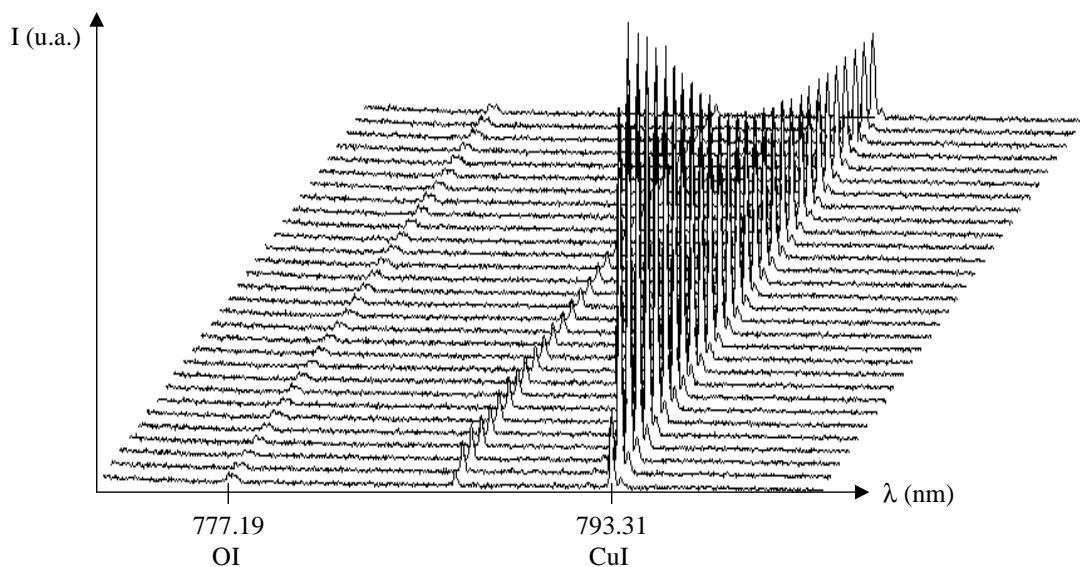


Figure 5.6 : Evolution des raies spectrales du cuivre et de l'oxygène en fonction du temps dans un plasma d'air pur ($N_2 - O_2$ 80% - 20%).

Le spectre atomique du plasma d'air pur dans le domaine centré sur 795 nm ne présente que très peu de raies. Si la raie de cuivre à 793 nm est parfaitement exploitable, le triplet d'oxygène a une émission très faible (figure 5.6). Cependant, il est possible de l'utiliser.

5.3.2 Evolution de l'intensité totale des raies spectrales

L'évolution des intensités totales des raies spectrales, en fonction du nombre d'acquisition, prises en considération pour chaque type de plasma est reportée sur les figures 5.7a et 5.7b. L'évolution de l'intensité est étudiée pour les trois différentes proportions de CuO introduites dans le lit. Chaque acquisition successive correspond à un temps d'enregistrement de 10 s, ce qui revient à suivre l'évolution des raies en fonction du temps d'élutriation. L'intensité totale d'une raie est ici assimilée à la surface de la raie spectrale. Le calcul de la surface de chaque raie considérée est effectué automatiquement pour tous les spectres d'acquisitions, par le biais d'un programme créé à partir du logiciel *Microcal Origin 5.0*. Un profil gaussien est adopté pour la description de toutes les raies spectrales. Le profil lorentzien a également été testé (figure 5.7) mais ne s'est pas révélé correct pour l'approximation du profil des raies spectrales issus du plasma HF. En effet, celui-ci étant faiblement ionisé (degré d'ionisation $\alpha < 1\%$), seul l'effet Doppler joue un rôle sur l'élargissement des raies (profil gaussien). L'effet Stark, responsable du profil lorentzien, prédomine lorsque $\alpha > 1\%$, il est totalement négligeable dans le cas du plasma étudié.

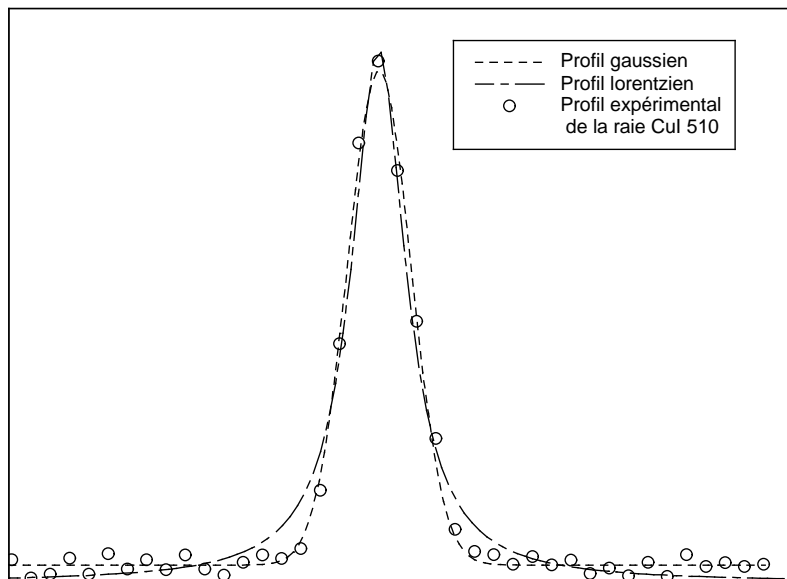


Figure 5.7 : Approximation des profils expérimentaux des raies spectrales par un profil gaussien et un profil lorentzien.

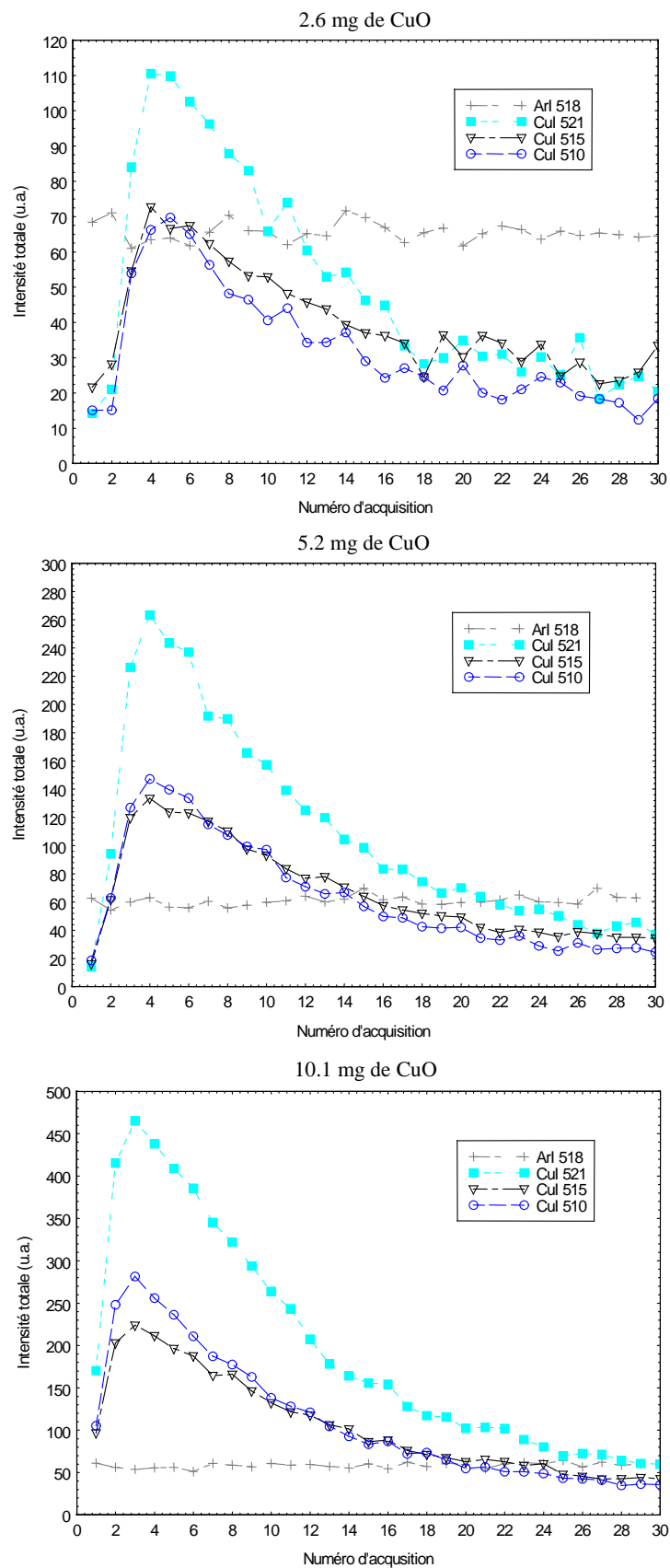


Figure 5.8a : Evolution de l'intensité totale des raies spectrales de cuivre et d'argon en fonction du numéro d'acquisition et de la masse de CuO initialement introduite dans le lit.

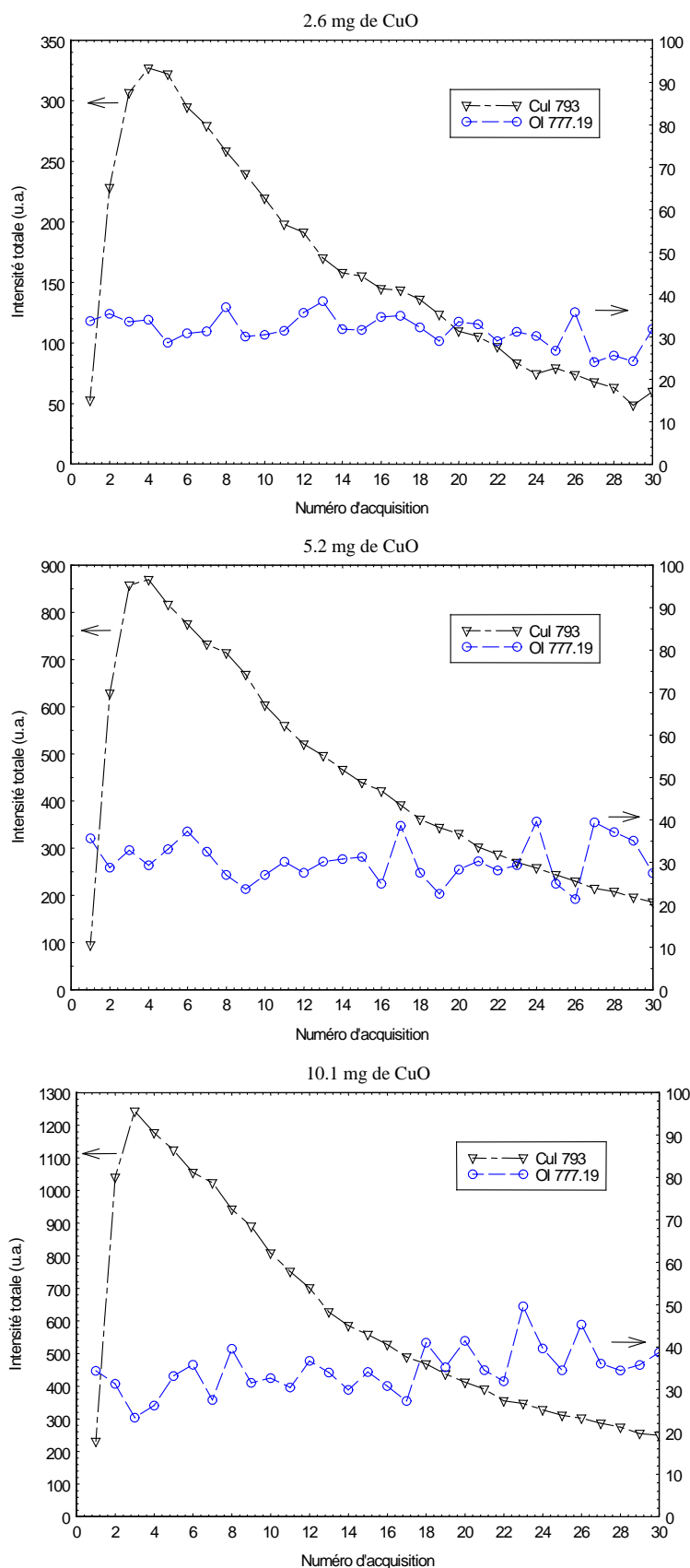


Figure 5.8b : Evolution de l'intensité totale des raies spectrales de cuivre et d'oxygène en fonction du numéro d'acquisition et de la masse de CuO initialement introduite dans le lit.

On peut remarquer que plus la fraction massique de CuO introduite au départ dans le lit est grande, plus les intensités totales des raies de cuivre sont importantes au début de l'élutriation. Il s'ensuit alors une décroissance des intensités au fur et à mesure que le CuO se raréfie. Les intensités des raies spectrales du gaz plasmagène (argon et oxygène) restent constantes tout au long de l'injection du CuO dans les deux types de plasma. Cette constance est un peu moins vérifiée pour le plasma d'air pur que pour le plasma d'argon ce qui est dû principalement aux difficultés de calcul des surfaces du triplet d'oxygène dont la définition est relativement médiocre. Par rapport à l'observation des spectres acquis, on peut émettre l'hypothèse qu'il est possible de suivre en continu l'évolution de la concentration de CuO passant dans le plasma. Avant de procéder aux calculs de débits massiques des particules, il est nécessaire de s'assurer que la température du plasma reste identique tout au long des acquisitions. En effet, un changement de température influe directement sur les valeurs d'intensités et biaise par conséquent l'information lumineuse qui ne doit dépendre que de la concentration de l'espèce.

5.3.3 Etude de la température d'excitation atomique

La mesure de la température d'excitation atomique repose sur les trois raies du cuivre de longueur d'onde : 510,554, 515,323 et 521,82 *nm*. Dans le cas du plasma d'argon, la détermination de la température d'excitation atomique est directement issue des spectres enregistrés pour les trois masses de CuO considérées. En ce qui concerne le plasma d'air pur, cette détermination directe n'est pas possible étant donné le domaine spectral choisi pour les enregistrements d'intensités. Des expériences similaires aux précédentes ont donc été réalisées en considérant le domaine spectral centré sur 515 *nm*. Les raies caractéristiques du cuivre sont ainsi observables et la température d'excitation atomique est obtenue.

Dans le but de montrer qu'un changement de température agit directement sur l'intensité des raies, l'évolution des raies d'argon et d'oxygène considérées pour cette étude, en fonction de la température, est transposée sur la figure 5.9. L'équilibre thermique est supposé dans les deux plasmas. Nous constatons que les raies d'argon et d'oxygène sont très sensibles à une variation de la température dans le domaine où l'on travaille. Une variation de 200 *K*, qui peut correspondre à l'incertitude de mesure, augmente quasiment d'un facteur 2 le coefficient d'émission des raies. Ainsi, les raies spectrales du gaz plasmagène peuvent rendre compte de la stabilité en température du plasma durant tout le temps d'acquisition.

Les résultats sur la température d'excitation atomique sont reportés sur la figure 5.10 pour le plasma d'argon.

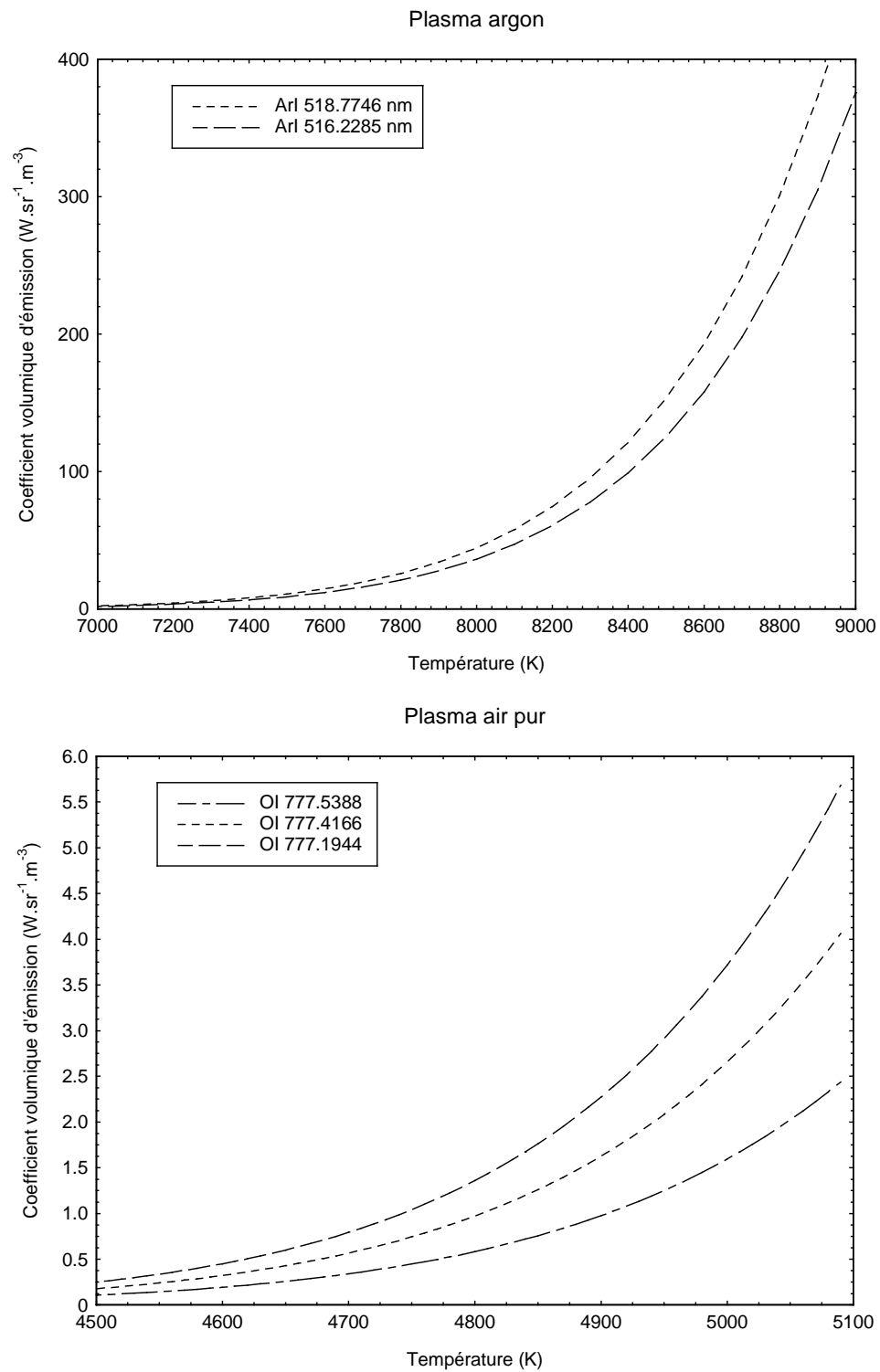


Figure 5.9 : Evolution de raies spectrales de l'espèce plasmagène en fonction de la température, à l'équilibre thermique, dans le plasma d'air pur et le plasma d'argon.

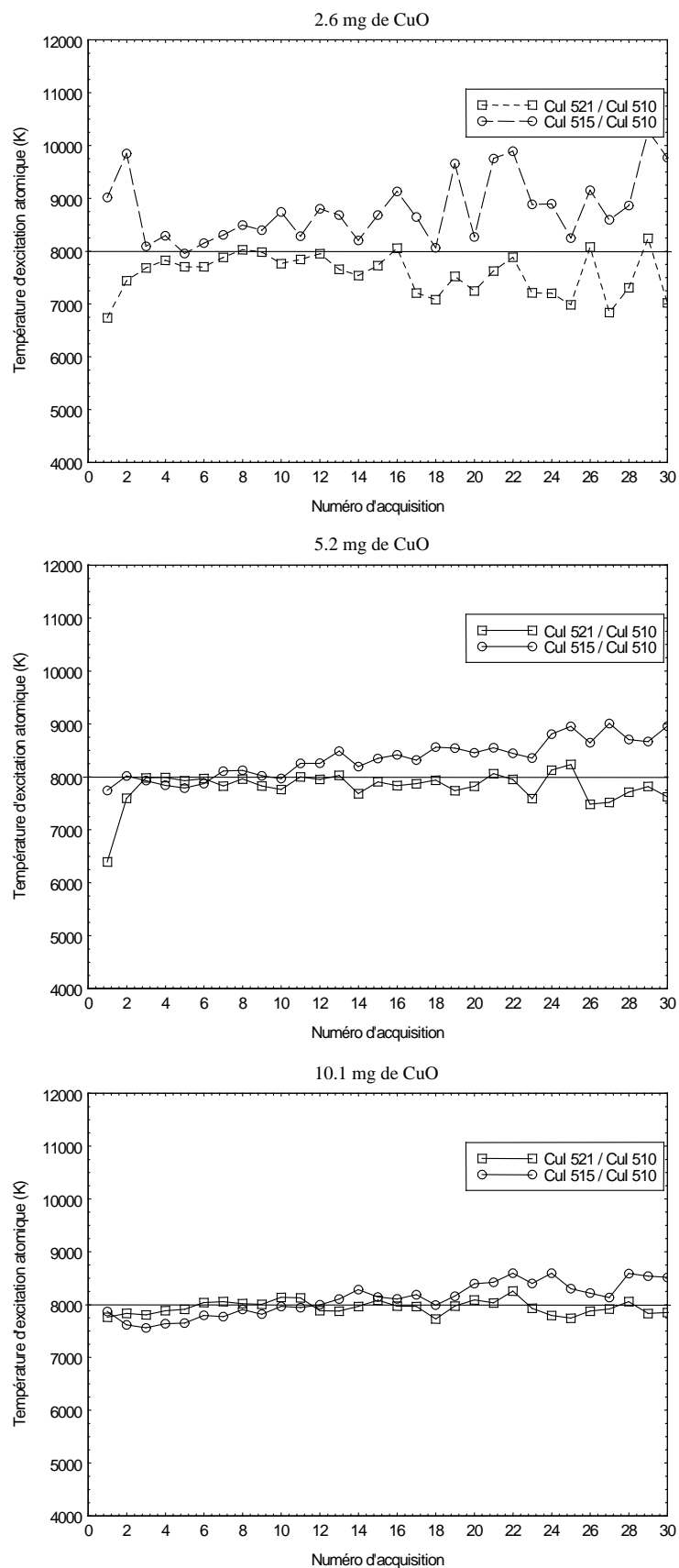


Figure 5.10 : Evolution de la température d'excitation atomique dans le plasma d'argon pour les trois masses de CuO introduites dans le lit.

On peut considérer que la température d'excitation atomique dans le plasma d'argon est stable, sa valeur moyenne peut être prise égale à 8000 K. Les valeurs s'écartant de ce résultat sur les courbes précédentes (courbe relative à 2,6 mg de CuO introduit dans le lit : $T = 9000 - 10000 \text{ K}$) apparaissent en fin d'éluatriation, c'est à dire lorsque les raies spectrales de cuivre sont quasiment inexistantes (erreurs sur le calcul des intensités des raies spectrales plus importante). La précision sur la température diminue alors considérablement et les valeurs ne reflètent plus les propriétés du plasma.

Concernant le plasma d'air pur, une valeur moyenne de la température d'excitation atomique égale à 4700 K est obtenue. L'étude menée sur la caractérisation du plasma d'air pur au chapitre 3 rend compte d'une température de 4800 K. Cette baisse relativement faible de la température (100 K), que l'on est susceptible d'attribuer aux incertitudes de mesures, peut néanmoins s'expliquer par la présence du gaz fluidisant. En comparant avec le débit de nébulisation utilisé au Chapitre 2, le débit de gaz fluidisant, qui est à une température beaucoup plus froide que celle du plasma avant son injection, est plus élevé et occasionne une légère perte d'énergie. De plus, le débit de gaz plasmagène est plus élevé que celui considéré au Chapitre 2 (20 l.min^{-1} au lieu de $16,5 \text{ l.min}^{-1}$). La valeur de 4700 K est retenue pour la suite de l'étude.

La stabilité en température du plasma se vérifie par le biais des raies spectrales d'argon et d'oxygène, dans leur plasma respectif, qui gardent une valeur constante tout au long des acquisitions.

5.3.4 Evolution du rapport d'intensités Cu / gaz plasmagène

A partir des résultats précédents et une fois vérifiée la stabilité de la température, le calcul du rapport des intensités totales d'une raie de cuivre avec une raie de l'espèce plasmagène est effectué. Les rapports $\text{CuI } 510 \text{ nm} / \text{ArI } 518 \text{ nm}$ et $\text{CuI } 793 \text{ nm} / \text{OI } 777 \text{ nm}$ sont calculés respectivement dans le plasma d'argon et dans le plasma d'air pur. Les courbes d'évolution des rapports pour les trois masses d'oxyde de cuivre considérées sont reportées sur la figure 5.11.

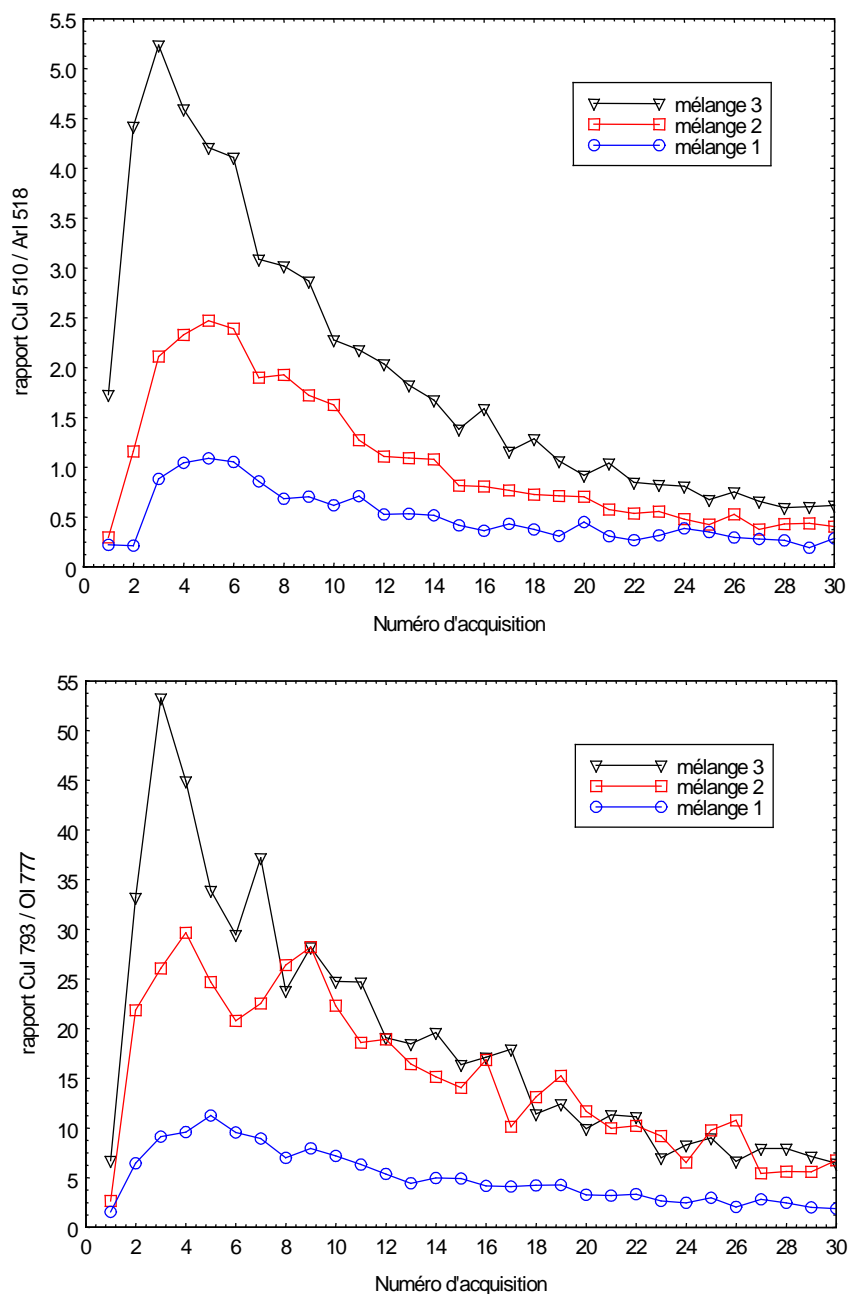


Figure 5.11 : Evolution des rapports d'intensités totales CuI 510 / ArI 518 et CuI 793 / OI 777, respectivement dans le plasma d'argon et d'air pur, en fonction de la masse de CuO initialement introduite dans le lit et du numéro d'acquisition.

Les mélanges 1, 2 et 3 correspondent à la composition du lit en fonction de la masse initialement introduite d'oxyde de cuivre :

- mélange 1 : 2,6 mg de CuO dans 10 g de sable de silice ;
- mélange 2 : 5,2 mg de CuO dans 10 g de sable de silice ;
- mélange 3 : 10,1 mg de CuO dans 10 g de sable de silice.

L'évolution du rapport des intensités totales pour chaque plasma est proportionnelle à la masse d'oxyde de cuivre initialement présente dans le lit fluidisé. Les intensités totales de l'espèce plasmagène étant constantes, l'évolution du rapport d'intensité dépend uniquement de l'intensité totale de l'espèce métallique donc de sa concentration. La figure 5.12 montre la linéarité de la réponse du système analytique pour les valeurs maximales des rapports d'intensités, pour chaque mélange sable de silice + oxyde de cuivre.

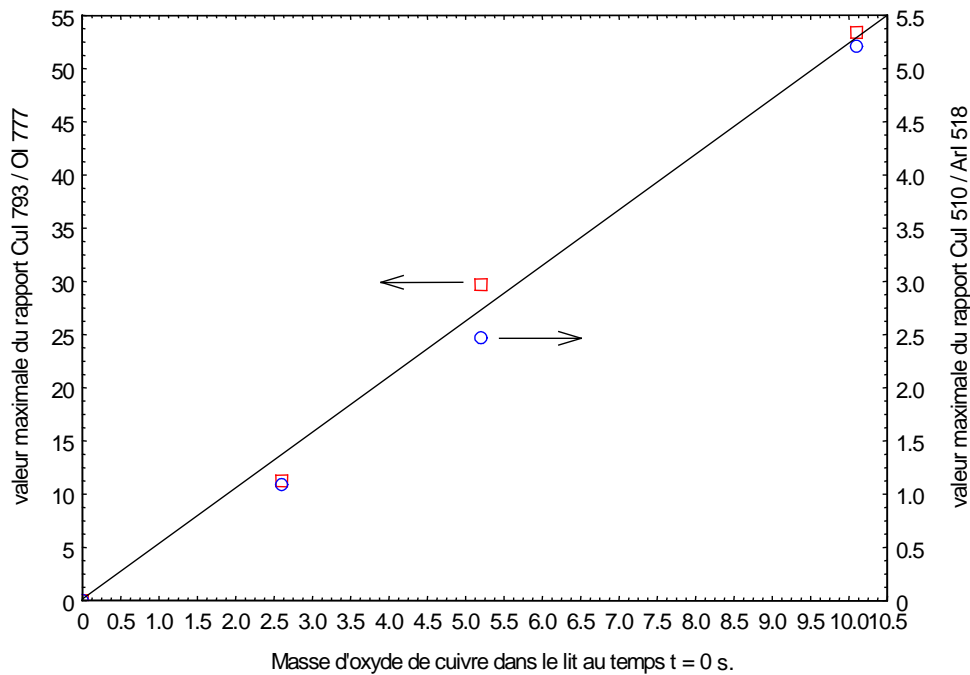


Figure 5.11 : Valeur maximale des rapports d'intensités pour les deux types de plasmas en fonction de la masse de cuivre initialement introduite dans le lit.

Le calcul des rapports d'intensités est réalisé pour une seule hauteur de visée dans chaque plasma. Dès lors, il faut s'assurer que la hauteur de visée ne modifie pas la valeur du rapport auquel cas on aboutirait à plusieurs valeurs de débits de cuivre pour une même condition d'injection des particules. Pour le plasma d'air pur, seule une visée entre les spires 4 et 5 autorise une analyse correcte. Par conséquent, l'étude de l'influence de la position de visée porte uniquement sur le plasma d'argon (figure 5.13). Pour avoir un flux de particules constant, une solution de sulfate de cuivre est nébulisée puis injectée dans le plasma. Les intensités totales des raies spectrales CuI 510,554 nm et ArI 518,7746 nm sont recueillies dans la zone axiale du plasma. L'origine des visées est prise au niveau de la dernière spire de l'inducteur ($h = 0 \text{ mm}$).

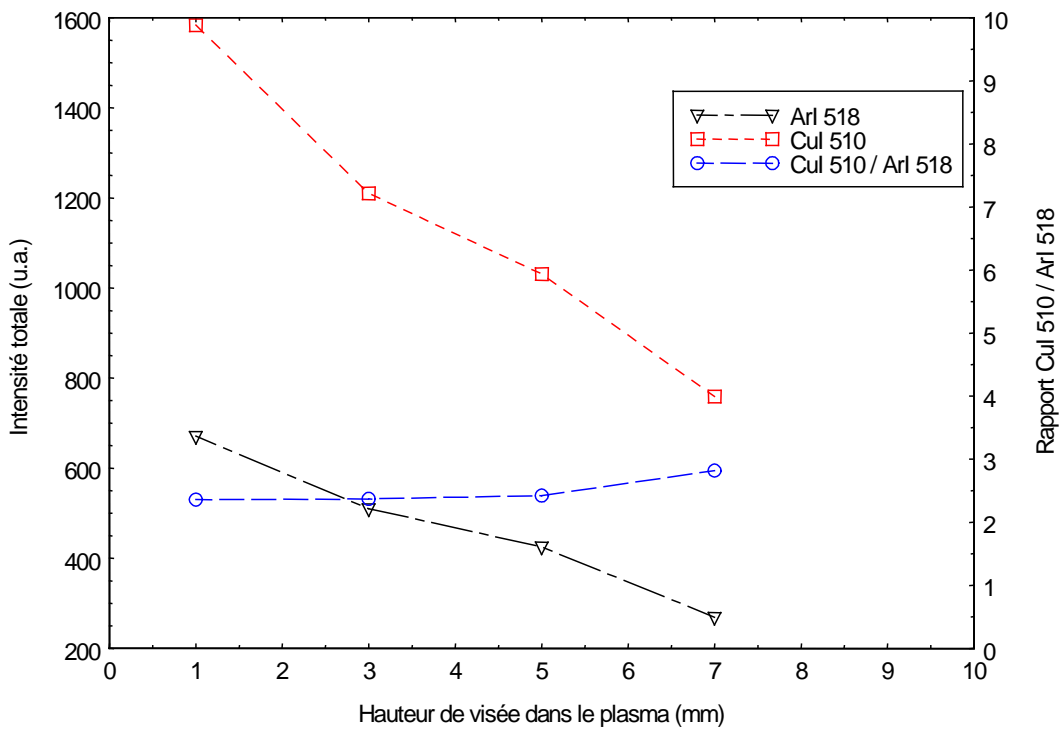


Figure 5.12 : Evolution de l'intensité totale des raies spectrales CuI 510, ArI 518 et du rapport CuI 510 / ArI 518 en fonction de la hauteur de visée dans le plasma d'argon.

L'influence de la hauteur de visée est négligeable quant à la valeur du rapport d'intensités totales. La valeur du débit n'est donc pas modifiée selon la position de la visée dans l'axe du plasma.

5.3.5 Paramètres d'entrée dans le code de calcul de composition du plasma

Le code de calcul de composition donne la concentration de chaque espèce présente dans le plasma. A partir des concentrations, les coefficients volumiques d'émission des raies spectrales des éléments peuvent être calculés. Le but de l'opération consiste à ajuster les valeurs des rapports d'intensités expérimentales avec celles des rapports théoriques pour les espèces en question dans le but de remonter à la proportion initiale de l'élément dans le plasma. Les paramètres nécessaires pour l'utilisation du code de calcul de composition d'un plasma sont les suivants :

- les espèces présentes dans le plasma ;
- les rapports des coefficients volumiques d'émission CuI 510 / ArI 518 et CuI 793 / OI 777 en fonction du temps ;
- la température d'excitation atomique du plasma ;

- le degré de déséquilibre thermique.

Le plasma d'argon est supposé en équilibre thermique et une température de 8000 K, en rapport avec la figure 5.10, est retenue pour la suite des calculs. Concernant le plasma d'air pur, celui-ci est caractérisé par une température d'excitation atomique de 4700 K et par un degré de déséquilibre thermique égale à 1,1. L'hypothèse faite sur les températures du plasma correspond à l'hypothèse 1 énoncée dans le Chapitre 4 (§ 4.6).

Les rapports d'intensités totales déterminés au paragraphe précédent ne peuvent être insérés directement dans le code de calcul. En effet, les valeurs expérimentales correspondent à des intensités totales, c'est à dire intégrées sur toute l'épaisseur du plasma. Les valeurs théoriques définissent les coefficients volumiques d'émissions, autrement dit des valeurs locales. Il est alors nécessaire d'appliquer l'inversion d'Abel sur les intensités totales expérimentales pour définir les valeurs locales de l'intensité, c'est à dire les coefficients volumiques d'émissions. Dans le cadre de nos expériences avec le lit fluidisé, il n'est pas possible de faire une description radiale des intensités en raison du flux non constant des particules d'oxyde de cuivre arrivant dans le plasma. L'étude radiale de l'intensité est par conséquent réalisée par nébulisation d'une solution de sulfate de cuivre à la fois dans le plasma d'air pur et dans le plasma d'argon (figure 5.14). On admettra que l'évolution radiale des intensités totales des éléments en question (cuivre, argon et oxygène) obtenue par l'intermédiaire de la nébulisation est identique à celle que l'on obtiendrait par le lit fluidisé si le flux de particules était constant.

On peut constater que les intensités totales des raies spectrales de l'espèce plasmagène sont relativement constantes sur tout le rayon du plasma. Les coefficients volumiques d'émission, exprimés en unité arbitraire (*u.a.*), sont obtenus directement sans l'application de l'inversion d'Abel. On obtient, en considérant la relation 1.18 et le plasma homogène en température, l'expression $I_{\text{tot}} = l * \epsilon$, où l représente l'épaisseur du plasma. Concernant le plasma d'air, on remarque que les intensités totales sont constantes seulement sur 2 mm, confirmant ainsi la forme caractéristique du plasma d'air pur (canal lumineux sur l'axe du plasma de 2-3 mm entouré d'une zone de décharge diffuse).

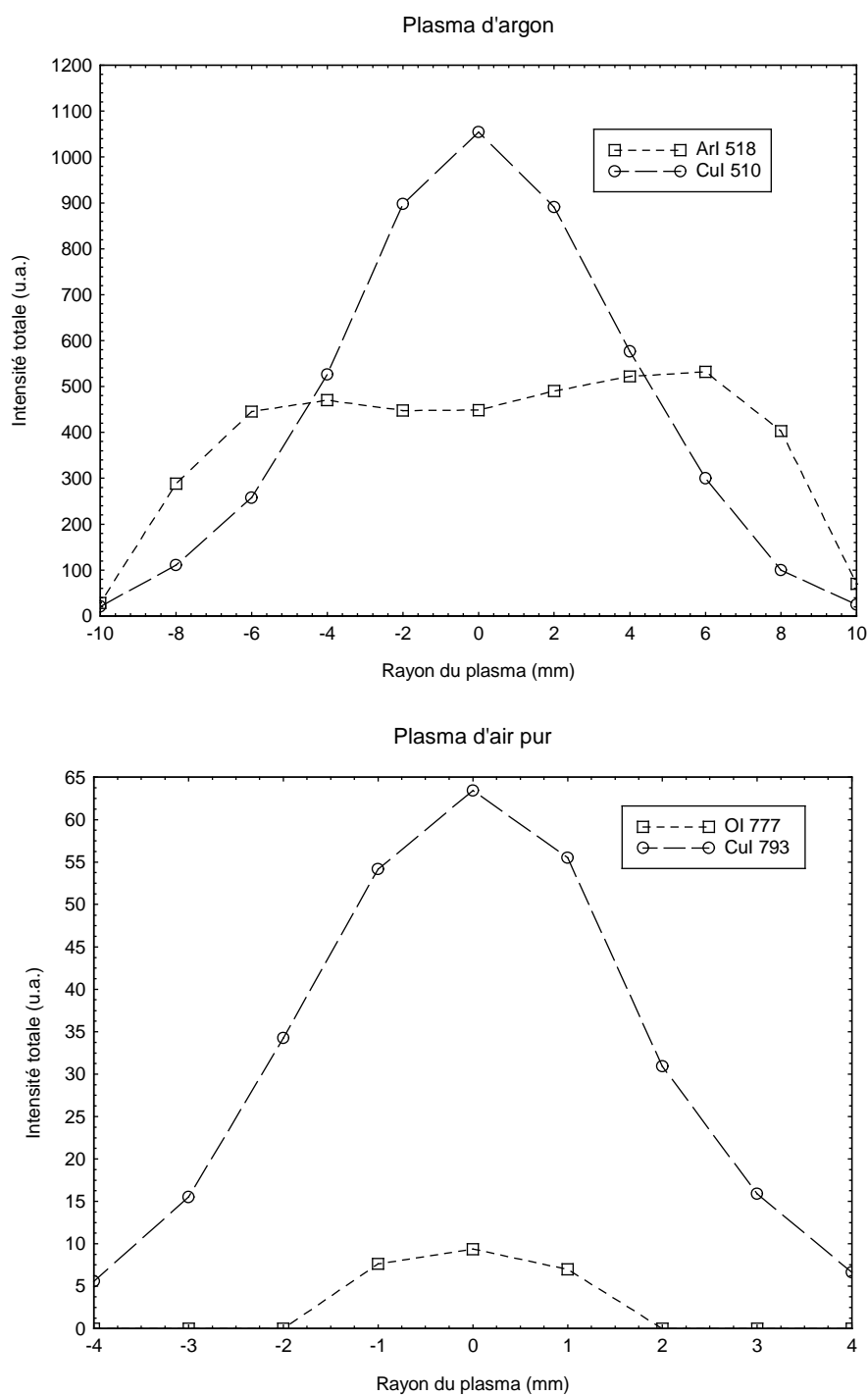


Figure 5.14 : Profils radiaux des intensités totales des raies CuI 510, ArI 518 dans le plasma d'argon et des raies CuI 793, OI 777 dans le plasma d'air pur.

Après application de l'inversion d'Abel, on peut définir des facteurs d'Abel qui vont correspondre aux rapports des intensités totales avec les coefficients volumiques d'émission, pour chaque raie spectrale au centre du plasma.

Les corrections sur les rapports d'intensités totales expérimentales à apporter pour avoir les rapports des coefficients volumiques d'émission, dans la zone axiale du plasma, sont les suivantes (en unité arbitraire) :

- cas du plasma d'argon :

$$\frac{\varepsilon (CuI 510)}{\varepsilon (ArI 518)} = \frac{I_{tot}(CuI 510)}{10} \frac{20}{I_{tot}(ArI 518)} = \frac{I_{tot}(CuI 510)}{I_{tot}(ArI 518)} \cdot 2$$

- cas du plasma d'air pur :

$$\frac{\varepsilon (CuI 793)}{\varepsilon (OI 777)} = \frac{I_{tot}(CuI 793)}{4} \frac{2}{I_{tot}(OI 777)} = \frac{I_{tot}(CuI 793)}{I_{tot}(OI 777)} \cdot 2$$

Toutes les valeurs à rentrer dans le code de calcul de composition du plasma sont résumées dans le tableau 5.4.

	Plasma d'air pur	Plasma d'argon
Débit de gaz global ($l.min^{-1}$)	20,54	24,54
Température (K)	4700	8000
Degré de déséquilibre thermique	1,1	1,0
Rapport des coefficients d'émission	$\frac{\varepsilon (CuI 793)}{\varepsilon (OI 777)}$	$\frac{\varepsilon (CuI 510)}{\varepsilon (ArI 518)}$

Tableau 5.4 : Résumé des paramètres d'entrée du code de calcul de composition du plasma.

5.3.6 Détermination du débit massique, en fonction du temps, des particules de cuivre

Pour le calcul de composition du plasma, les différentes espèces suivantes sont prises en compte :

- plasma d'argon
 - espèces monoatomiques : Ar, Ar⁺, Ar²⁺, Cu, Cu⁻, Cu⁺, Cu²⁺, O, O⁻, O⁺, O²⁺ ;
 - espèces diatomiques : Cu₂, CuO, O₂, O₂⁻, O₂⁺ ;

- espèces polyatomiques : O₃ ;
- plasma d'air pur
 - espèces monoatomiques : Cu, Cu⁻, Cu⁺, Cu²⁺, O, O⁻, O⁺, O²⁺, N, N⁺, N²⁺ ;
 - espèces diatomiques : Cu₂, CuO, O₂, O₂⁻, O₂⁺, N₂, N₂⁻, N₂⁺, NO, NO⁻, NO⁺ ;
 - espèces polyatomiques : O₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, N₂O⁺, NO₃, N₃, O₃, NO₂.

Le résultat final issu du code de calcul de composition donne le pourcentage molaire (p_{mo}) de cuivre dans le plasma. Pour remonter à la valeur du débit massique d'oxyde de cuivre (en $kg.s^{-1}$), des étapes de calcul supplémentaires sont nécessaires. Ces étapes sont énumérées ci-dessous en choisissant le plasma d'argon comme exemple. Le raisonnement est identique pour le plasma d'air pur :

- le pourcentage molaire de CuO est identique au pourcentage de cuivre. En considérant les masses molaires des éléments CuO ($79,5454.10^{-3} kg.mol^{-1}$) et Ar ($39,948.10^{-3} kg.mol^{-1}$), on écrit :

$$pm(CuO) = pmo(Cu) * 79,5454.10^{-3} ;$$

$$pm(Ar) = (100 - pmo(Cu)) * 39,948.10^{-3} ;$$

le pourcentage massique (p_{ma}) d'oxyde de cuivre est donc donné par :

$$pma(CuO) = pm(CuO) / (pm(Ar) + pm(CuO)) ;$$

- le débit massique total (dbt), en $kg.s^{-1}$, dans la torche peut se mettre sous la forme :

$$dbt = 1,784 * 1.10^{-3} * db(gaz) ;$$

où 1,784 définit la masse volumique de l'argon ($kg.m^{-3}$), qui est l'espèce majoritaire et db(gaz) le débit volumique total dans la torche (gaz plasmagène + gaz fluidisant).

Cependant, plusieurs considérations sont à prendre en compte. Ce débit massique total ne peut être utilisé directement dans notre calcul. En effet, prendre le débit massique total revient à supposer que le pourcentage CuO - argon (calculé localement) est le même en tout point de la section du plasma. Ceci s'avère faux si l'on considère l'évolution radiale de l'intensité du cuivre dans la plasma (figure 5.14). De plus, il est utile de rappeler que travailler avec un générateur Haute Fréquence permet un meilleur confinement de

l'échantillon dans l'axe du plasma [ROB-94]. En conséquence, la valeur du débit volumique total (db1) que nous retenons pour effectuer le calcul correspond au débit volumique passant dans un cylindre virtuel centré sur l'axe du plasma et dont le rayon est 2 mm (figure 5.15). C'est dans cette zone où l'on suppose que la majorité de l'espèce cuivre reste confinée. Le débit massique total considéré se met alors sous la forme :

$$dbt1 = 1,784 * 1.10^{-3} * db1(gaz)$$

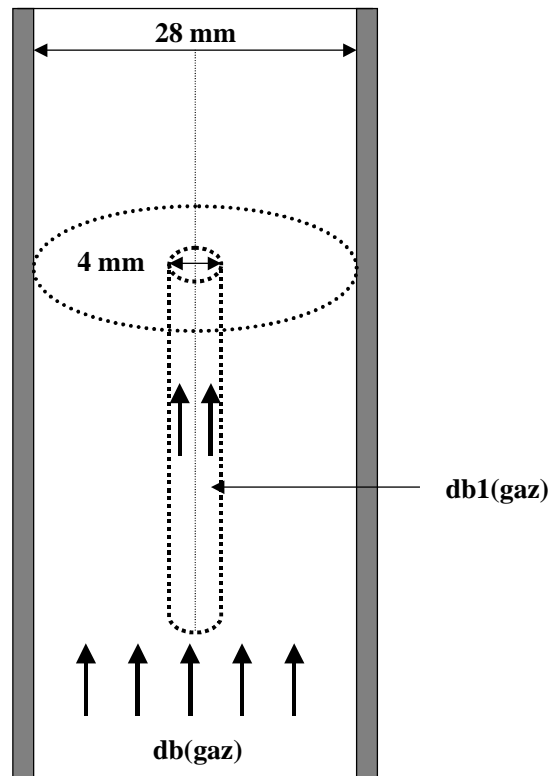


Figure 5.15 : Représentation schématique du débit volumique considéré dans le calcul du débit massique par torche à plasma.

- le débit massique (dbm) d'oxyde de cuivre est finalement obtenu par la relation suivante :

$$dbm(CuO) = pma(CuO) * dbt1$$

Les courbes d'évolution du débit massique d'oxyde de cuivre, en fonction du temps et en fonction de la masse initialement introduite dans le lit, sont reportées sur la figure 5.16. Les courbes relatives à l'utilisation du plasma d'argon et celles relatives au plasma d'air pur sont placées sur le même graphe dans le but d'établir une comparaison des valeurs obtenues.

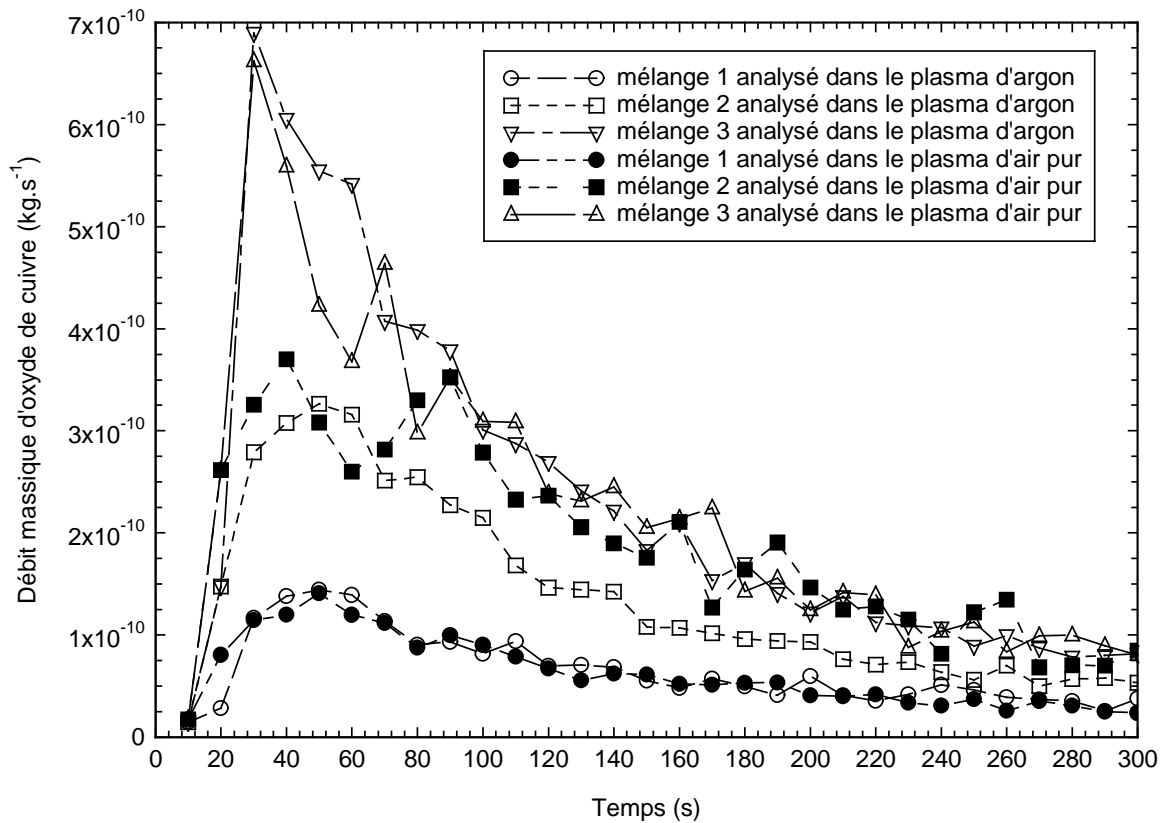


Figure 5.16 : Evolution du débit massique des particules d'oxyde de cuivre en fonction du temps, de la masse initialement introduite de CuO dans le lit et du type de plasma d'analyse.

D'après la figure 5.16, on peut remarquer que les valeurs du débit massique, pour chaque proportion de CuO dans le lit de sable de silice, sont quasiment identiques quel que soit le type de plasma d'analyse (argon ou air pur). Cependant, quelques cassures concernant les courbes liées au plasma d'air pur sont présentes. Ceci est essentiellement dû à la difficulté du calcul de l'intensité de la raie spectrale OI 777,1944 nm du triplet d'oxygène. On note également l'importance de l'application de l'inversion d'Abel dans les deux plasmas de nature différente. Effectivement, les valeurs obtenues sans inversion d'Abel sur les débits massiques conduisent à des résultats différents selon que l'on considère le plasma d'argon ou celui d'air pur, alors que les conditions expérimentales d'élutriation sont similaires (figure 5.17).

Même si les débits massiques tendent vers une même valeur pour les deux plasmas d'analyse, il est apparu essentiel de déterminer les influences des différents paramètres injectés dans le code de calcul (température, degré de déséquilibre thermique et incertitudes de mesures sur les rapports d'intensités) sur ces valeurs de débits.

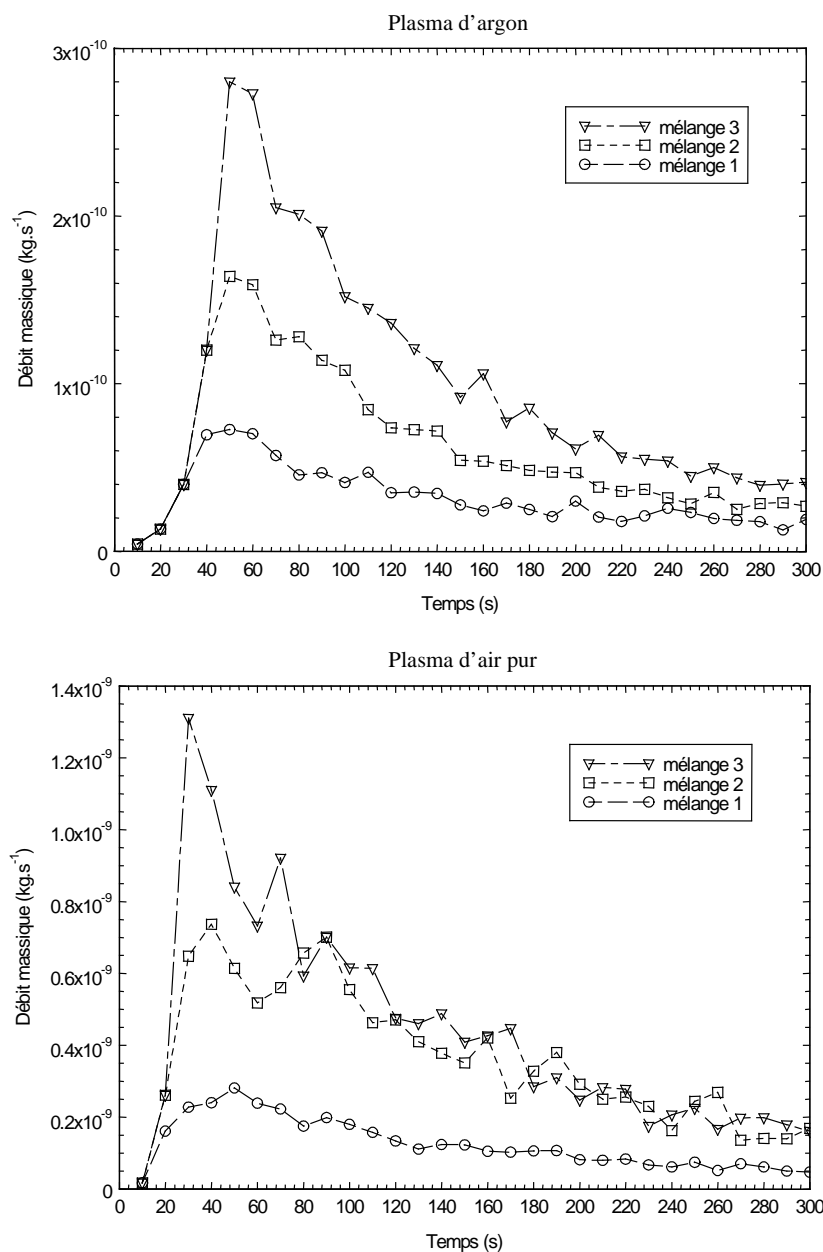


Figure 5.17 : Courbes d'évolution des débits massiques dans le plasma d'argon et dans le plasma d'air pur sans l'application de l'inversion d'Abel.

5.3.6.1 Influence de la température

Les calculs des débits massiques sont effectués à partir d'une valeur fixe de la température. La détermination expérimentale de cette température implique une incertitude de mesure. Ayant précédemment montré que l'incertitude est fortement liée à la connaissance des probabilités de transition, nous estimons la précision sur la température à plus ou moins 200 K. On peut remarquer qu'une variation de la température affecte assez nettement le résultat final du débit massique calculé (figure 5.18). Une différence de 200 K

multiplie ou divise le débit maximal d'un facteur voisin de 3/2 et 2, respectivement pour le plasma d'argon et le plasma d'air pur.

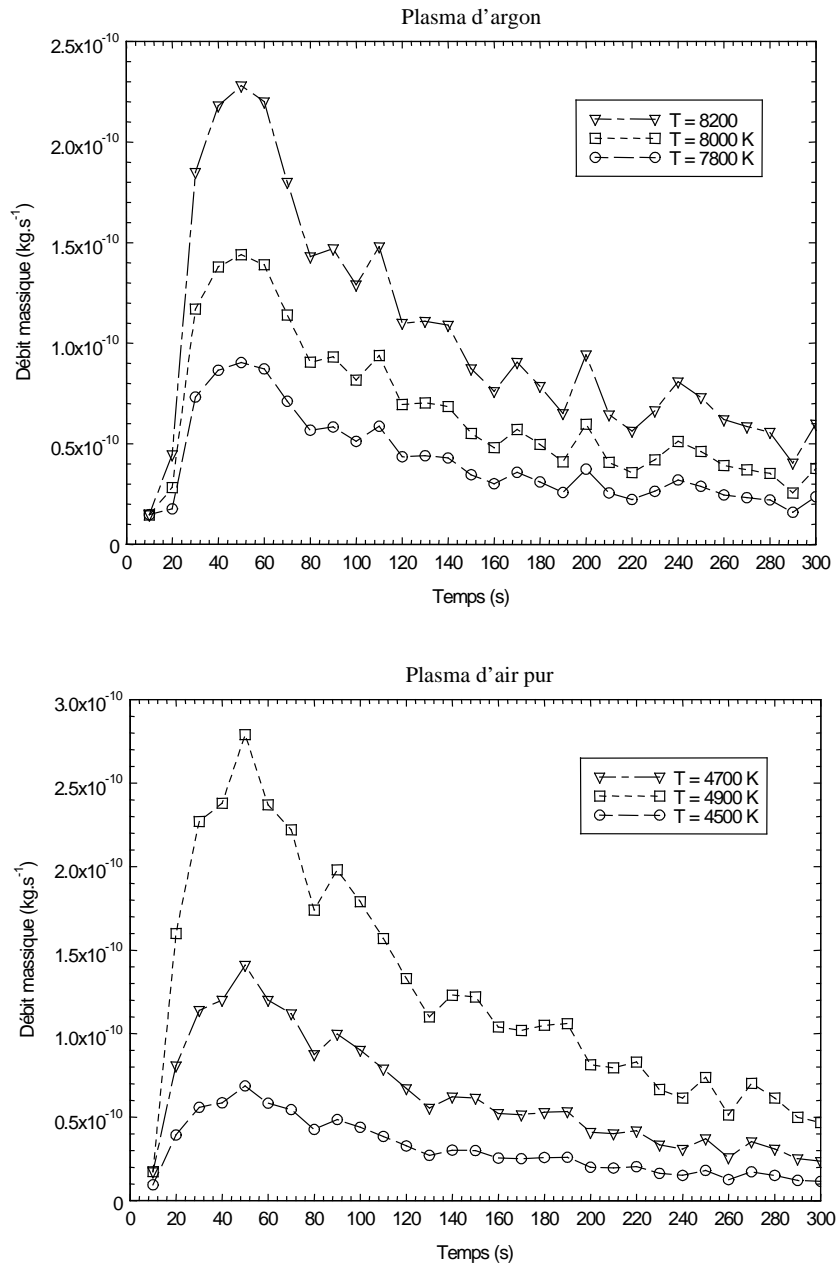


Figure 5.18 : Influence de la température du plasma d'argon et du plasma d'air pur sur le calcul des débits massiques de particules d'oxyde de cuivre (mélange 1).

5.3.6.2 Influence du degré de déséquilibre thermique θ

L'étude du plasma d'air pur a révélé l'existence d'un léger déséquilibre thermique avec une valeur de θ inférieure à 1,2. La figure 5.19 reporte l'influence de cette valeur de

déséquilibre thermique sur l'obtention du débit massique. La température du plasma est choisie égale à 4800 K.

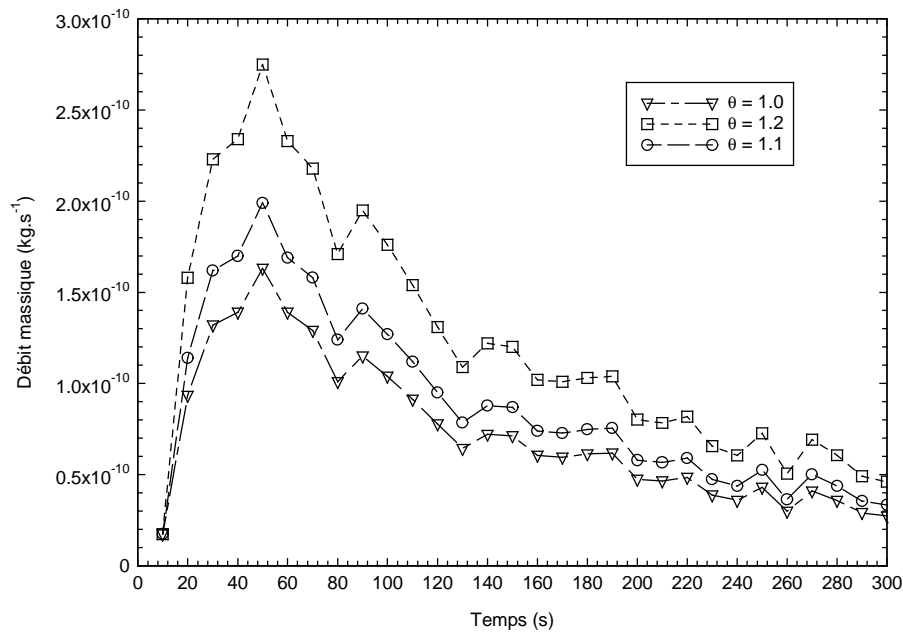


Figure 5.19 : Influence du degré de déséquilibre thermique sur le calcul des débits massiques de particules d'oxyde de cuivre (mélange 1).

La température et le degré de déséquilibre thermique sont les principaux facteurs jouant sur la valeur du débit massique même si θ a une influence moindre. Les incertitudes de mesures liées aux valeurs des intensités totales des raies spectrales restent négligeables devant ces facteurs de déviation du résultat. Il est donc souhaitable de caractériser parfaitement le plasma si l'on veut que la précision sur les valeurs du débit massique soit augmentée. Une solution serait de disposer de plusieurs méthodes d'obtention de la température dans le but de valider sa valeur.

Cette première partie de l'étude montre donc qu'il est possible, à partir des rapports d'intensités de raies spectrales, de calculer, en temps réel, le débit massique d'un polluant métallique (CuO) présent dans un flux gazeux.

5.4 Détermination du débit massique de particules à partir des propriétés des lits fluidisés

Le débit massique des particules d'oxyde de cuivre peut être obtenu en considérant les propriétés des lits fluidisés (chapitre 2). Pour chaque mélange étudié (1, 2 et 3) dans la première partie par spectrométrie d'émission atomique, le débit massique est calculé par l'intermédiaire du calcul de la constante d'élutriation.

Les conditions expérimentales ont été choisies de telle manière que seules les particules de CuO dont le diamètre est inférieur à $10 \mu m$ sont élutriées. Les mélanges CuO – sable de silice sont formés à partir des poudres métalliques dont les diamètres sont inférieurs à $50 \mu m$. Par conséquent, il faut pouvoir estimer la distribution en taille des échantillons de poudres pour déterminer si la masse des particules élutriées correspond à la masse effectivement introduite dans le lit. Nous avons pu remarquer pendant les expériences d'élutriation qu'une quantité non négligeable de particules métalliques migrent vers le bas du lit fluidisé pour y rester définitivement. On peut associer ce phénomène aux particules dont la vitesse limite de chute est supérieure à la vitesse du gaz fluidisant. Ces particules en question ne participent donc pas à l'élutriation et il convient de fixer une masse d'oxyde métallique dans les calculs de débits massiques qui définit la masse de particules potentiellement élutriées. Cette masse est prise égale à 40 % de la masse d'oxyde de cuivre initialement présente avant le début de l'élutriation.

Le choix de la formule de la constante d'élutriation s'est orienté vers la formule de Baeyens et al. [BAE-92] (relation 2.11), nos conditions expérimentales se rapprochant le plus des conditions de validité de la corrélation. Baeyens et al. [BAE-92] ont défini un diamètre critique des particules au-delà duquel les forces inter-particulaires deviennent négligeables et la relation n'est plus applicable. Dans le cas de l'oxyde de cuivre, le diamètre critique est égal à environ $18 \mu m$ ce qui justifie l'emploi de cette corrélation pour la constante d'élutriation. En se reportant à la figure 5.4, le diamètre moyen des particules de CuO élutriées, qui ne dépassent pas $9 \mu m$, est fixé à $4 \mu m$.

Le calcul du débit massique est effectué, à température ambiante, en utilisant les relations 2.19 et 2.22. Les résultats sont reportés sur les figures 5.19 et 5.20 concernant respectivement la masse cumulée élutriée et le débit massique des particules de CuO.

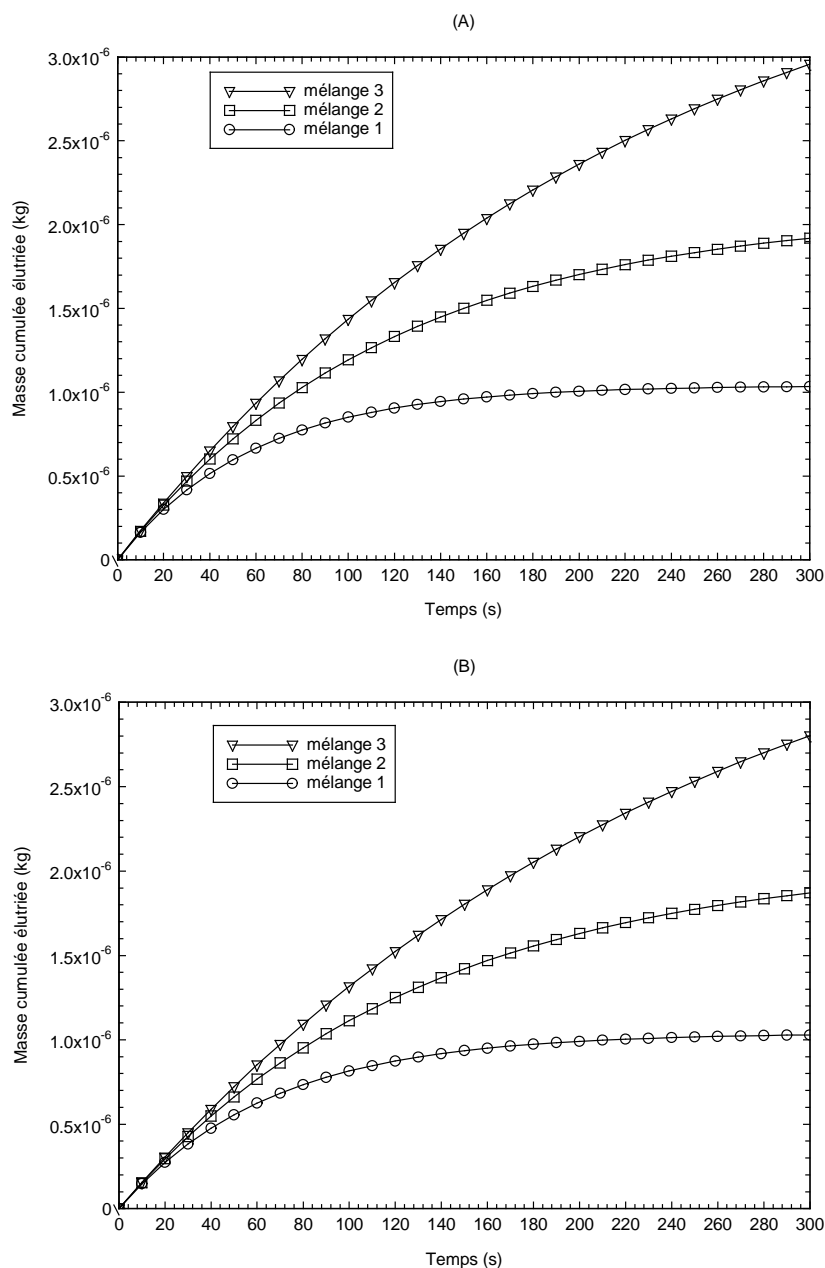


Figure 5.20 : Evolution de la masse cumulée éluée des particules d'oxyde de cuivre pour les trois mélanges (1, 2 et 3) en fonction du temps. (A) gaz fluidisant argon ; (B) gaz fluidisant air pur.

L'utilisation de l'air pur ou de l'argon comme gaz fluidisant ne modifie quasiment pas l'élué des particules, il en sera donc de même pour le calcul du débit massique. Ceci nous permet, dans un premier temps, de confirmer que les débits massiques obtenus dans la torche à plasma d'air pur et d'argon (les gaz fluidisants étant de même nature que le gaz plasmagène) doivent être similaires.

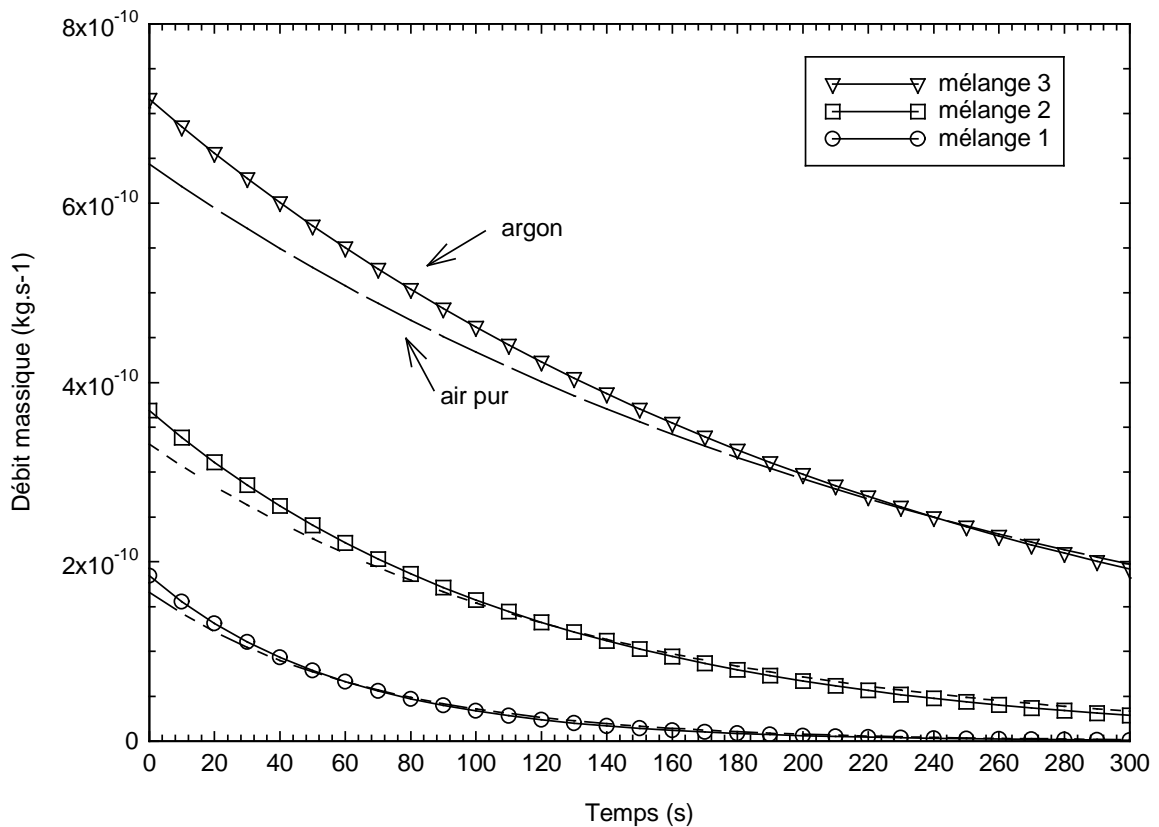


Figure 5.21 : Calcul du débit massique pour les trois mélanges considérés d'oxyde de cuivre et de sable de silice avec la corrélation de Baeyens et al. [BAE-92] pour la constante d'élutriation K.

Peu d'études sont réalisées sur l'élutriation des particules les plus fines (diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$). De plus, les vitesses de gaz fluidisant considérées dans les différentes investigations ne sont pas inférieures à $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Tout cela rend difficile l'évaluation du débit massique de nos particules d'oxyde de cuivre où la vitesse de gaz fluidisant est égale à $0,014 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Un exemple sur la disparité des résultats concernant le calcul de la masse cumulée élutriée, pour différentes valeurs de la constante d'élutriation, est donné sur la figure 5.22. Nous avons choisi les corrélations pour K résultant des études liées à l'élutriation des fines particules (Baeyens et al. [BAE-92], Ma et Kato [MA-98], Li et Kato [LI-01] et Rodríguez et al. [ROD-00]). On peut remarquer que les valeurs finales diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, la formule de Baeyens et al. [BAE-92] s'avère la plus appropriée pour que l'on puisse comparer le débit massique issu des propriétés de fluidisation et le débit massique obtenu par analyse spectroscopique du plasma à couplage inductif.

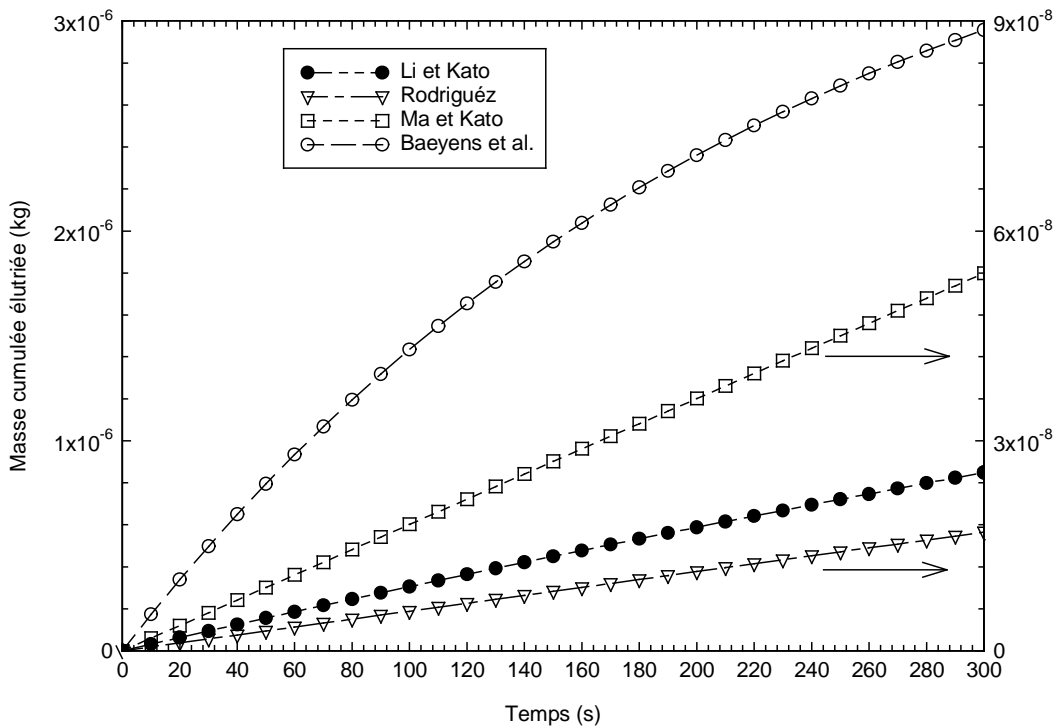


Figure 5.22 : Evolution de la masse cumulée éluée dans le cas du mélange 3 pour différentes corrélations pour la constante d'éluée K .

5.5 Confrontation des résultats issus des calculs d'éluée et de composition des plasmas

Dans le but de vérifier si le principe de détection, en temps réel dans une torche à plasma à couplage inductif est correct, une comparaison entre les valeurs de débits massiques liées aux propriétés de la fluidisation et celles obtenues par notre procédé de détection est effectuée (figure 5.23).

La correspondance au niveau des valeurs du débit massique maximal est relativement bonne (figure 5.24). Les valeurs sont récapitulées dans le tableau 5.5.

	Plasma argon	Plasma air pur	Baeyens et al.
Mélange 1	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Mélange 2	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$
Mélange 3	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$

Tableau 5.5 : Valeurs des débits massiques maximaux ($kg \cdot s^{-1}$) relatifs à la détection par plasma d'air pur et d'argon et aux calculs d'éluée.

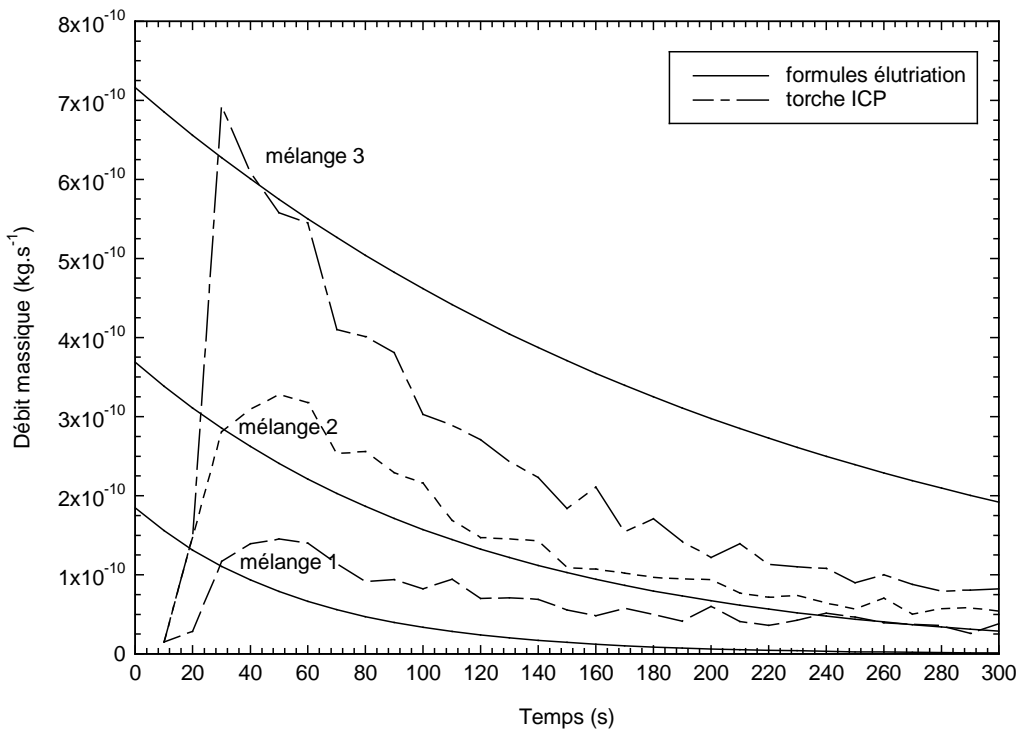


Figure 5.23 : Comparaison des différents débits massiques obtenus par les deux méthodes de calcul. L'argon constitue le gaz fluidisant.

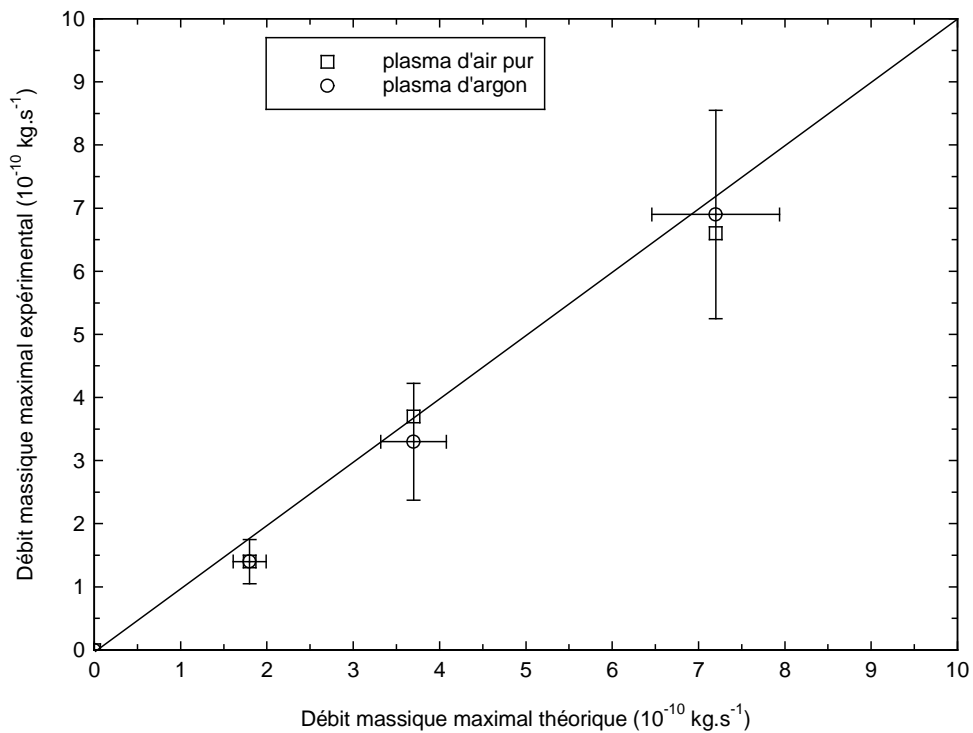


Figure 5.24 : Comparaison des débits massiques maximaux déterminés expérimentalement et ceux calculés par la corrélation de Baeyens et al. [BAE-92] pour la constante d'élutriation.

Les barres d'incertitudes reportées sur la figure 5.24 correspondent à :

- une différence de 200 K sur le calcul des débits massiques à partir des rapports d'intensités des raies spectrales.
- une variation de 1 μm du diamètre des particules d'oxyde de cuivre sur le calcul du débit massique à partir des formules d'élutriation.

Les réglementations concernant les concentrations limites d'un polluant dans les rejets atmosphériques s'expriment généralement en $mg.m^{-3}$ (Exemple de l'élément Cu : 1 $mg.m^{-3}$). Dans le but de vérifier si notre méthode de détection est capable de fournir de telles valeurs, il convient de convertir nos valeurs de débits massiques obtenues dans cette unité. Dans le cas de la torche à plasma, si l'on considère le débit volumique total de gaz injecté, une correction doit être apportée aux valeurs calculées (C_{torche}) pour se ramener au débit de gaz qui est effectivement injecté dans l'appareil de mesure ($C_{réel}$) :

$$C_{réel} (mg.m^{-3}) = \frac{dbv(g.f.) + dbv(gaz\ plasmagène)}{dbv(g.f.)} C_{torche} (mg.m^{-3})$$

où $dbv(g.f.)$ et $dbv(gaz\ plasmagène)$ représentent respectivement le débit volumique du gaz fluidisant (injecté dans la torche ICP) et du gaz plasmagène.

Les résultats finaux sont donnés dans le tableau 5.6 :

Débit massique ($mg.m^{-3}$)	Torche ICP (argon – air)	Elutriation (Baeyens et al.)
Mélange 1	15 - 15	20
Mélange 2	37 - 41	41
Mélange 3	77 - 73	80

Tableau 5.6 : Conversion des débits massiques en $kg.s^{-1}$ dans le système d'unités usuellement employé dans les techniques de détection de polluants ($mg.m^{-3}$).

Les valeurs des concentrations de cuivre obtenues par notre méthode et celles requises par les réglementations sur la pollution sont sensiblement du même ordre de grandeur. Cependant, il faut noter que l'objectif de la recherche n'a pas été l'étude des limites de détection mais la mise en œuvre d'un principe de détection. Ainsi, les résultats actuels

laissent entrevoir la possibilité de calculer des concentrations pour l'élément cuivre beaucoup plus faibles (choix des raies spectrales dans l'ultraviolet).

5.6 Conclusion

Même si les valeurs sont en bon accord, il n'en reste pas moins que les incertitudes liées aux différents calculs ne sont pas négligeables. Une parfaite caractérisation du plasma est donc nécessaire pour l'utilisation des rapports d'intensités de raies spectrales en tant que système de détection :

- définition précise de la température ;
- définition précise du degré de déséquilibre thermique ;
- inventaire complet des différentes espèces présentes dans le plasma (présence d'eau ou non).

De plus, les débits massiques calculés par les formules d'éluatriation sont aussi à prendre avec précaution. Effectivement, certains paramètres peuvent avoir un rôle non négligeable sur la détermination du débit massique des particules éluatriées :

- distribution en taille des particules éluatriables dans le lit fluidisé ;
- phénomène d'adhésion des particules à la paroi du lit fluidisé ;
- phénomène d'agglomérations entre particules (attrition).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de proposer une méthode de détection en continu de polluants métalliques présents dans les rejets atmosphériques industriels par l'intermédiaire d'une torche ICP. La particularité de notre procédé réside dans la tentative de s'affranchir de la procédure usuelle d'étalonnage des éléments à détecter qui constitue le point délicat de l'analyse ICP. Ainsi, par le biais des rapports d'intensités de raies spectrales, entre un élément polluant et l'espèce plasmagène, insérés dans le code de calcul de composition du plasma, nous avons montré que notre principe de détection semblait apte à proposer un suivi, en temps réel, de rejets nocifs.

La torche à plasma mise à notre disposition a la particularité de fonctionner aussi bien avec l'argon qu'avec l'air. Nous nous sommes employés à caractériser un plasma formé à partir d'air pur (N_2-O_2 80%-20%). Les études expérimentales et théoriques ont conduit à la détermination de la température d'excitation atomique que l'on peut associer à la température de translation électronique, voisine de 4800 K dans la zone axiale du plasma. L'existence d'un léger déséquilibre thermique ($\theta < 1,2$) a également été mise en évidence. Les acquisitions futures de spectres moléculaires situés dans le domaine de l'ultraviolet vont pouvoir confirmer les résultats obtenus et caractériser plus précisément le plasma d'air pur.

Concernant le plasma d'argon, une température de 8000 K a été mesurée au sein du plasma. L'hypothèse de l'équilibre thermique, souvent mise en défaut, est adoptée. Une étude sur la caractérisation de l'effet de peau doit être menée pour appuyer notre hypothèse. Pour cela, les calculs des coefficients de transport hors d'équilibre thermique seront utilisés pour déterminer la conductivité électrique dont est fonction l'effet de peau.

La possibilité de travailler avec deux types de plasmas (argon et air pur), dans des conditions expérimentales similaires en ce qui concerne l'injection d'un élément polluant (CuO), nous a conduit à effectuer une comparaison entre les résultats issus des deux configurations de la torche ICP. Un bon accord entre les valeurs des débits massiques obtenues avec le plasma d'argon et le plasma d'air pur amène à penser que le principe de détection est prometteur. L'étude des limites de détection de notre système analytique, qui justifiera l'application de notre procédé, doit constituer la prochaine étape de recherche.

L'utilisation des propriétés de la fluidisation, en particulier le phénomène d'élutriation, a permis de calculer l'évolution temporelle des débits massiques d'un type de particule (CuO). Nous avons montré, à partir de l'injection d'un élément métallique éluutrié dans la torche ICP, que cette évolution pouvait être retrouvée par le biais de notre méthode sur les rapports d'intensités. Cependant, les relations d'élutriation se basant toutes sur des formules semi-empiriques, il est difficile de pouvoir calquer exactement les résultats d'une formule sur nos valeurs expérimentales. C'est pourquoi une deuxième méthode de calcul du débit massique de particules est actuellement à l'étude dans le but de confirmer ou d'infirmer les ordres de grandeur relatifs aux débits massiques mesurés expérimentalement. Il est également envisagé une collaboration avec l'Institut Physico-technique de Saint-Petersbourg afin de monter un lit fluidisé en amont de leur système de décharge entre deux électrodes liquides. En se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales d'élutriation, une comparaison des résultats, sur la détection d'éléments polluants, entre leur système et le nôtre sera alors effectuée.

Le procédé de détection offre de larges possibilités d'utilisations. Ainsi, il est envisagé d'étudier les rejets polluants liés à l'incinération des matières plastiques (PE, PVC, PP, PS, PE, PET, ...). L'influence de l'association de différents mélanges de matières plastiques sur les rejets nocifs pourrait être étudiée par la torche ICP. L'établissement d'une classification concernant l'aptitude à polluer de ces matières serait alors intéressant.

BIBLIOGRAPHIE

- [AFA-97] V.P.AFANAS'EV, P. ANDRE, Y.A. BARINOV, G. FAURE, V.B. KAPLAN, A.LEFORT, S.M.SHKOL'NIK
"Theoretical and experimental investigation of a discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure"
ICPIG, III-104, (1997)
- [ALL-77] C.D. ALLEMAND, R.M. BARNES
"A study of inductively coupled plasma torch configuration"
Appl. Spectroscopy, Vol. 31, No. 5, pp. 434-443, (1977)
- [ANDA-78] P. ANDANSON, B. CHEMINAT, A.M. HALBIQUE
"Résolution de l'équation intégrale d'Abel : Application à la spectrométrie des plasmas"
J. Phys. D : Appl. Phys. 11, pp. 209-215, (1978)
- [ANDA-79] P. ANDANSON ET B. CHEMINAT
"Contamination d'un plasma d'argon par des vapeurs anodiques de cuivre"
Revue de Physique Appliquée, Tome 14, pp. 775-782, (1979)
- [AND1-95] P. ANDRE
"Partition function and concentration in plasmas out of thermal equilibrium"
IEEE Trans. Plasma Sci. 23, pp 453-458, (1995)
- [AND2-95] P. ANDRE
"Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique "
Thèse n° 771, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, (1995)
- [AND-97] P. ANDRE, J. ONDET, R. PELLET, A. LEFORT
"The calculation on monatomic spectral lines intensities and composition in plasmas out of thermal equilibrium ; evaluation of thermal disequilibrium in ICP torches"
J. Phys. D : Appl. Phys. 30, pp. 2043-2055, (1997)
- [AND-99] P. ANDRE, Yu. BARINOV, G. FAURE, V. KAPLAN, A. LEFORT, S. SHKOL'NIK
"Experimental study of discharge with liquid non-metallic (tap-water) electrodes in the air at the atmospheric pressure"
A paraître dans J. Phys. D, (2002)
- [APP-74] O. APPELBLAD AND A. LAGERQVIST
"The spectrum of CuO : Rotational analysis of some blue and red bands"
Physica Scripta 10, pp. 307-324, (1974)

- [APP-75] O. APPELBLAD AND A. LAGERQVIST
 "The spectrum of CuO : Rotational analysis of a $^2\Sigma^- - X^2\Pi_i$ transition"
 Can. J. Phys., 53, pp. 2221-2231, (1975)
- [AUB-85] J. AUBRETON
 "Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans des plasmas à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique : applications aux plasmas de mélange Ar-H₂ et Ar-O₂"
 Thèse d'état, Limoges, (1985)
- [AUB-98] J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS
 "New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma : application to N₂ plasma"
 Plasma Chem. Plasma Process. 18 (1), pp 1-27, (1998)
- [BAE-74] J. BAEYENS, D. GELDART
 "Predictive calculations of flow parameters in gaz fluidized beds and fluidization behaviour of various powders"
 La fluidisation et ses applications, pp. 263-273, (1974)
- [BAE-92] J. BAEYENS, D. GELDART, S.Y. WU
 "Elutriation of fines from gas fluidized beds of Geldart A-type powders – effect of adding superfines"
 Powder technology 71, pp. 71-80, (1992)
- [BEN-60] J. BENA
 Chemicky Prumysl, Vol. 10, pp. 285-290, (1960)
- [BON-97] G. BONTEMPS-FAURE
 "Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques"
 Thèse n° 161, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, (1997)
- [BOU-68] P. BOURGEOIS, D. GRENIER
 "The ratio of terminal velocity for spherical particles"
 Can. J. Chem. Eng., Vol. 46, pp. 328-328, (1968)
- [BOU-85] M.I. BOULOS
 "The inductively coupled R.F. (radio frequency) plasma"
 Pure & Appl. Chem., vol. 57, No. 9, pp. 1321-1352, (1985)
- [BOU-94] M.I BOULOS, P. FAUCHAIS, E. PFENDER
 "Thermal plasmas : Fundamentals and Applications. Volume 1"
 Plenum Press, New York, (1994)
- [BOU-87] P.W.J.M. BOUMANS
 "Inductively coupled plasma spectroscopy (Part 1 & 2)"
 Wiley Interscience publication, (1987)

- [BRO-75] T.E. BROADHURST, H.A. BECKER
"Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles"
AIChE J., Vol. 21, No.2, pp. 238-247, (1975)
- [BUR-90] L.L. BURTON, M.W. BLADES
"A simple method for calculating deviations from local thermodynamic equilibrium in the inductively coupled plasma"
Spectrochimica Acta Part B 45, pp. 139-144, (1990)
- [CHE-83] B. CHEMINAT
"Contribution à l'étude de l'influence des électrodes sur le plasma d'un arc électrique"
Thèse d'état de l'Université de Clermont-Ferrand, (1983)
- [CLIF-78] R. CLIFT, J.R. GRACE, M.E. WEBER
"Bubbles, drops and particles"
Academic Press, (1978)
- [COL-81] M. COLAKYAN, N. CATIPOVIC, G. JOVANOVIC, T.J. FITZGERALD
AIChE Symp. Ser. 77, p. 66, (1981)
- [COR-70] C.H. CORLISS
"A Review of Oscillator Strengths for lines of Cu"
J. of Resarch of the National Bureau of Standards A : Physics and Chemistry,
Vol. 74A, No. 6, pp. 781-790, (1970)
- [DAV-66] L. DAVIS, J.F. RICHARDSON
"Gaz interchange between bubbles and continuous phase in fluidized bed"
Trans. INST. Chem. Eng., Vol. 44, pp. 293-305, (1966)
- [DEF] Défi Systèmes, 94 av. du Docteur Fleming, Z.I. St Cézaire, 30900 Nîmes,
France
- [DEU-83] M. DEUTSCH, I. BENIAMINY
"Inversion of Abel's integral equation for experimental data"
J. Appl. Phys. 54 (1), pp. 137-143, (1983)
- [DRE-77] S.V. DRESVIN
"Physics and Technology of Low-Temperature Plasmas"
The Iowa State University press, (1977)
- [ERG-52] S. ERGUN
"Fluid flow through packed columns"
Chem. Eng. Progress, Vol. 48, No. 2, pp. 89-94, (1952)
- [FAU-79] P. FAUCHAIS, K. LAPWORTH, J.M. BARONNET
"First report on measurement of temperature and concentration of excited species in optically thin plasmas" Report of the Group for Standards and Measurements in Plasma Chemistry, (1979)

- [FAU-96] P. FAUCHAIS, J.F. COUDERT, B. PATEYRON
"La production des plasmas thermiques"
Rev. Gén. Therm. 35, pp 543-560, (1996)
- [FAU-98] G. FAURE, S.M. SHKOL'NIK
"Determination of the rotational and vibrational temperatures in a discharge with liquid non metallic electrodes in air at atmospheric pressure"
J. Phys. D : Appl. Phys. 31, pp. 1212-1218, (1998)
- [FRE-00] N.B. FRENCH, W. HAAS, S. PRIEBE
"Status of multimetal continuous emission monitoring technologies"
Spectroscopy 15 (7), pp.24-32, (2000)
- [GEL-86] D. GELDART
"Characterization of fluidized powders"
Gaz fluidization technology, John Wiley & Sons Ltd, (1986)
- [GOG-95] P.E. GOGOLEK, J.R. GRACE
"Fundamental hydrodynamics related to pressurized fluidized bed combustion"
Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 21, pp. 419-451, (1995)
- [GOM-90] A.M. GOMES, A. ESSOLTANI, J. BACRI
"Collisional-radiative modelling of a non-equilibrium stationary oxygen plasma at atmospheric pressure, $3000 < \theta, K < 18000$ "
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 43, No. 6, pp. 471-498, (1990)
- [GOM-95] A.M. GOMES, J.P. SARRETTE, L. MADON, A. EPIFANIE
"Spectroscopic method for the determination of the electron temperature in quasi-thermal air discharges. Application to an ICP air at atmospheric pressure"
J. Anal. Atom. Spectr., Vol. 10, pp.923-928, (1995)
- [GOM-96] A.M. GOMES, J.P. SARRETTE, L. MADON, A. ALMI
"Continuous emission monitoring of metal aerosol concentrations in atmospheric air"
Spectrochimica Acta Part B 51, pp. 1695-1705, (1996)
- [GUE-86] R. GUEVREMONT, K. NIMALASIRI DE SILVA
"A fluidized-bed sampling system for the direct introduction of solids into an inductively coupled plasma. II. Calibration and internal reference methods"
Spectrochimica Acta, Vol. 41B, No. 9, pp. 875-888, (1986)
- [GUE-91] R. GUEVREMONT, K. NIMALASIRI DE SILVA
"A fluidized bed sampler for direct powder introduction inductively coupled plasma atomic emission spectrometry : particle size segregation"
Spectrochimica Acta, Vol. 46B, No. 8, pp. 1149-1160, (1991)
- [HAN-96] CRC Handbook of Chemistry and Physics 77th edn, Boca Raton, FL: CRC, (1996)

- [HUB-79] K.P. HUBER, G. HERZBERG
"Molecular Spectra and Molecular Structure I.V Constants of diatomic molecules"
Van Nostrand Reinhold Company, Inc., Princeton, (1979)
- [ISH-88] I. ISHII, D.W. GOLIGHTLY, AND A. MONTASER
"Radial excitation temperature in Argon-Nitrogen inductively coupled plasma"
J. Anal. At. Spectrom. 3, pp. 965-968, (1988)
- [ISH-90] I. ISHII AND A. MONTASER
"Radial excitation temperatures in Argon-Oxygen and Argon-Air inductively coupled plasmas"
J. Anal. At. Spectrom. 5, pp. 57-59, (1990)
- [ISH-91] I. ISHII AND A. MONTASER
"A tutorial discussion on measurements of rotational temperature in inductively coupled plasmas"
Spectrochim. Acta 46B, pp. 1197-1206, (1991)
- [ISH-94] I. ISHII, M. CAI, A. MONTASER, B.A. PALMER, AND L.R. LAYMAN
"Rotational temperatures of Ar-Nitrogen ICP discharges measured by high-resolution Fourier transform spectrometry"
Spectrochim. Acta 49B, pp. 1111-1119, (1994)
- [JAR-92] K.E. JARVIS, A.L. GRAY, R.S. HOUK
"Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry"
Blackie & Son Ltd, New York, (1992)
- [LAG-81] M. LAGRECA
"Etude expérimentale et modélisation de la colonne positive d'un arc d'azote (p = 1 atm) "
Thèse de 3^{ième} cycle, No 2554, Toulouse, (1981)
- [LEV-56] M. LEVA, T. SHIRAI, C.Y. WEN
"La prévision du début de fluidisation dans les lits solides granulaires"
Génie chimique, Vol. 75, No. 2, pp. 33-42, (1946)
- [LI-01] J. LI, K. KATO
"A correlation of the elutriation rate constant for adhesion particles (group C particles) "
Powder Technology 118, pp.209-218, (2001)
- [LIU-90] K. LIU, N. KOVAIC, AND R. M. BARNES
"high-power oxygen inductively coupled plasma discharge for spectrochemical analysis"
Spectrochim. Acta 45B, pp. 145-156, (1990)

- [MA-98] X. MA, K. KATO
 "Effect of interparticle adhesion forces on elutriation of fine powders from a fluidized bed of a binary particle mixture"
 Powder Technology 95, pp.93-101, (1998)
- [MAT-93] A. MATSUMOTO, K. IWAMOTO
 "Analytical formula for Franck-Condon factors involving the Morse potential"
 J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., vol.50, n°1, pp. 103-109, (1993)
- [MED-81] A. MEDANI
 "Modélisation d'un plasma d'azote hors d'ETLC"
 Thèse de 3^{ième} cycle, No 2463, Toulouse, (1981)
- [MER-74] J.M. MERMET
 "Etude spectroscopique d'un plasma induit par haute fréquence"
 Thèse, Université Claude Bernard, Lyon, (1974)
- [MER-77] J.M. MERMET, C. TRASSY
 "A plasma torch configuration for inductively coupled plasma as a source in optical emission spectroscopy and atomic absorption spectroscopy"
 Appl. Spectroscopy, Vol. 31, No. 3, pp. 237-239, (1977)
- [MON-98] A. MONTASER
 "Inductively coupled plasma Mass spectrometry"
 Wiley, (1998)
- [MOR-29] P. M. MORSE
 "Diatomic molecules according to the wave mechanics ; II. Vibrational levels"
 Physical Review 34, pp. 57-64, (1929)
- [NIM-86] K. NIMALASIRI DE SILVA, R. GUEVREMONT
 "A fluidized-bed sampling system for the direct introduction of solids into an inductively coupled plasma. I. Performance characteristics"
 Spectrochimica Acta, Vol. 41B, No. 9, pp. 865-874, (1986)
- [NIM-90] K. NIMALASIRI DE SILVA, R. GUEVREMONT
 "A fluidized bed powder sampler for inductively coupled plasma emission : hardware design, performance evaluation with geological reference materials"
 Spectrochimica Acta, Vol. 45B, No. 9, pp. 997-1011, (1990)
- [OND-98] J. ONDET
 "Adaptation d'une torche à plasma à couplage inductif à la détection de polluants dans les effluents des centrales thermiques"
 Thèse n° 208, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, (1998)
- [PEN-95] L.W. PENG, W.L. FLOWER, K.R. HENCKEN, H.A. JOHNSEN, R.F. RENZI, N.B. FRENCH
 "A laser-based technique for continuously monitoring metal emissions from thermal waste treatments units"
 Process control and Quality 7, pp. 39-49, (1995)

- [RAE-88] B. RAEYMAEKERS, J.A.C. BROEKAERT, AND F. LEIS
"Radially resolved rotational temperatures in Nitrogen-Argon, Oxygen-Argon, Air-Argon, and Argon ICP discharges"
Spectrochim. Acta 43B, pp. 941-949, (1988)
- [RAT-01] V. RAT, P. ANDRE, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, A. LEFORT
"Transport properties in a two-temperature plasma"
Phys. Rev. E., 63, (2001)
- [REE-61] T.B. REED
"Induction-coupled plasma torch"
J. Appl. Phys. 32, 821, pp. 821-824, (1961)
- [ROB-94] J. ROBIN, C. TRASSY
"Analyse par plasma haute fréquence ; Le plasma comme source de photons et d'ions"
L'Actualité Chimique, pp. 13-17, (Mai-Juin 1994)
- [ROD-00] J.M. RODRIGUEZ, J.R. SANCHEZ, A. ALVARO
"Fluidization and elutriation of iron oxide particles. A study of attrition and agglomeration processes in fluidized beds"
Powder Technology 111, pp. 218-230, (2000)
- [SAN-99] D. SANTANA, J.M. RODRIGUEZ, A. MACIAS-MACHIN
"Modelling fluidized bed elutriation of fines particules"
Powder technology 106, pp. 110-118, (1999)
- [SAR-95] J.P. SARRETTE, A.M. GOMES, J. BACRI, C.O. LAUX, C.H. KRUGER
"Collisional-radiative modelling of quasi-thermal air plasmas with electronic temperatures between 2000 and 13000 K. $\Theta > 4000$ K"
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 53, No. 2, pp. 125-141, (1995)
- [SAS-94] M. SASSI, L. PIERRE, J. BENARD, C CAHEN
"Calcul et mesure de la temperature d'un plasma à l'aide des raies d'émission du cuivre"
J. Phys. III France, 4 , pp. 123-141, (1994)
- [SEL-97] M.D. SELTZER., G.A. MEYER
"IC Argon P continuous emissions monitor for hazardous air pollutant metals"
Environmental science&Technology, Vol. 31, pp. 2665-2672, (1997)
- [TAS-98] S.M. TASIRIN, D. GELDART
"Entrainment of FFC from fluidized beds-a new correlation for the elutriation rate constants $K_{i\infty}^*$ "
Powder Technology 95, pp. 240-247, (1998)

- [TEU-98] P. TEULET
 "Etude des écarts à l'équilibre radiatif et thermique dans les plasmas air et air-sodium. Application au diagnostic spectroscopique"
 Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (1998)
- [THO-81] V. THONGLIMP
 "Contribution à l'étude hydrodynamique des couches fluidisées par un gaz"
 Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1981)
- [TRA-95] C. TRASSY, R. DIEMIASZONEK
 "On-line analysis of elemental pollutants in gaseous effluents by ICP optical emission spectrometry : Thermodynamical aspects"
 J. Anal. Atom. Spectr., Vol. 10, pp.661-669, (1995)
- [TRA-84] C. TRASSY, J.M. MERMET
 "Les applications analytiques des plasmas HF"
 Technique et Documentation (Lavoisier), (Paris), (1984)
- [WAL-86] Z. WALKER, M.W. BLADES
 "Measurement of excited state level populations for atomic and ionic iron in the inductively coupled plasma"
 Spectrochimica Acta Part B 41, pp. 761-775, (1986)
- [WAL-87] Z. WALKER, M.W. BLADES
 "The rf input power dependence of chromium excited state level populations in the inductively coupled plasma"
 Spectrochimica Acta Part B 42, pp. 1077-1083, (1987)
- [WEN-60] C.Y. WEN, F. HASHINGER
 "Elutriation of solid particles from a dense-phase fluidized bed"
 AIChE J., Vol. 6, pp. 220-226, (1960)
- [WEN-66] C.Y. WEN, Y.H. YU
 "A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity"
 AIChE J., Vol. 12, pp. 610-612, (1966)
- [WEN-82] C.Y. WEN, L.H. CHEN
 "Fluidized bed freeboard phenomena : entrainment and elutriation"
 AIChE J., Vol. 28, No. 1, pp. 117-128, (1982)
- [WOS-00] P.P. WOSKOV, K. HADIDI, P. THOMAS, K. GREEN, G. FLORES
 "Accurate and sensitive metals emissions monitoring with an atmospheric microwave-plasma having a real-time span calibration"
 Waste Management 20, pp.395-402, (2000)
- [YAG-55] S. YAGI, T. AOCHI
 Proc. Of the Spring Meeting of the Society of chemical Engineers (Japan), p. 89, (1955)

- [ZEE-78] P.B. ZEEMAN, S.P. TERBLANCHE, K. VISSER, AND F.H. HAMM
"Temperature determination on a 9.2 MHz inductively coupled plasma source
using N₂ bands as monitor"
Appl. Spectrosc. 32, pp. 572-576, (1978)
- [ZEN-58] F.A. ZENZ, N.A. WEIL
AIChE J. 4, p. 472, (1958)
- [ZHA-01] H. ZHANG, F.Y. YUEH, J.P. SINGH
"Performance evaluation of laser-induced breakdown spectrometry as a
multimetal continuous emission monitor"
J. of the Air&Waste Management Association, Vol. 51, Issue 5, pp. 681-687,
(2001)

ANNEXES

ANNEXE 1. Inversion d'Abel

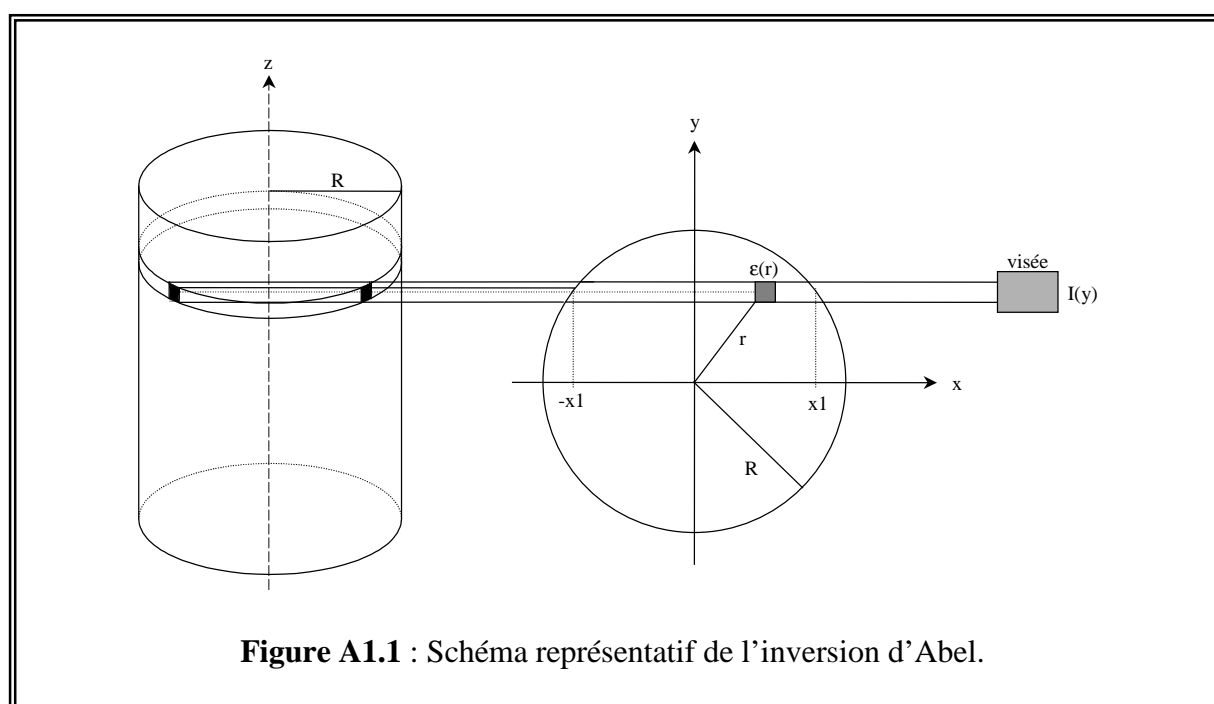
ANNEXE 2. Décharge entre deux électrodes liquides dans l'air à la pression atmosphérique

ANNEXE 3. Températures d'excitation atomique et de rotation dans des plasmas formés de mélanges N_2 et O_2 à la pression atmosphérique

ANNEXE 1

Inversion d'Abel

La colonne de plasma est assimilée à un cylindre de rayon R (figure A1.1). Le dispositif expérimental donne la valeur de l'intensité totale $I(y)$ émise par le plasma le long d'une corde de ce cylindre. Pour remonter à la valeur du coefficient d'émission volumique totale $\epsilon(r)$, on applique la méthode connue sous le nom d'inversion de l'équation intégrale d'Abel [DEU-83 ; ANDA-78].



Le plasma étant supposé optiquement mince, de simples considérations géométriques entraînent :

$$I(y) = \int_{-x_1}^{x_1} \epsilon(r) dx = 2 \int_0^{x_1} \epsilon(r) dx \quad (\text{A1.1})$$

Avec $x^2 + y^2 = r^2$, la relation devient :

$$I(y) = 2 \int_{r=y}^R \frac{\epsilon(r) r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \quad (\text{A1.2})$$

d'où :

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_{y=r}^R \frac{\frac{dI(y)}{dy}}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy \quad (\text{A1.3})$$

1. Méthode numérique :

La fonction $I(y)$ est approximée par un polynôme d'ordre 6. $\varepsilon(r)$ s'obtient alors en appliquant la méthode d'intégration de Gauss-Legendre.

2. Méthode géométrique :

Une section de rayon R , normale au jet de plasma, est divisée en anneaux concentriques de rayons r_1, r_2, \dots, R et en bandes d'épaisseurs Δx . Le coefficient d'émission volumique est considéré constant dans chaque anneau.

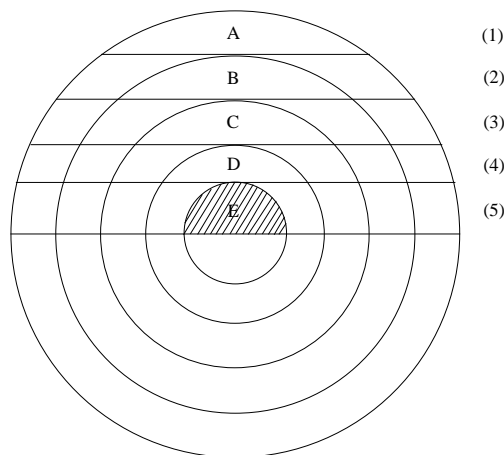


Figure A1.2 : Méthode géométrique pour l'inversion d'Abel.

La visée dans la direction (1) donne la valeur de l'intensité totale par unité de surface de la zone. Pour obtenir l'intensité locale émise par la zone B, il faut déduire de l'intensité totale recueillie dans la direction (2) l'intensité qui se rapporte aux portions extérieures à la zone B. En répétant ces opérations jusqu'au centre du plasma, une récurrence s'établit.

En considérant que R est le rayon du cylindre et N_{sc} le nombre de sous cylindres ;

Soit $\text{Pas} = \Delta x = R / N_{sc}$;

La surface d'un segment, qui correspond aux zones A, B, C, D, E, est :

$$F = 0,5 r^2 (\theta - \sin \theta) \quad \text{où } \theta = 2 a \cos\left(\frac{R_i}{R_e}\right)$$

R_i et R_e définissent respectivement les rayons intérieur et extérieur de l'anneau.

Les surfaces de chaque portion d'anneau sont données par :

$$S_i^j = F(i-1, i) \quad \text{si } i = j ;$$

$$S_i^j = F(i-1, j) - F(i-1, j-1) - \sum_{i=i+1}^j S_i^j \quad \text{si } i \neq j ;$$

L'intensité locale de chaque zone par unité de surface est donnée par la relation :

$$I_{loci}^j = \left(I_{tot}^j - \sum_{i=1}^{j-1} S_i^j I_{loci} \right) / S_j^j \quad (\text{A1.4})$$

où I_{tot} représente l'intensité totale enregistrée expérimentalement dans les directions (1), (2),... et I_{loc} l'intensité locale de chaque zone. I_{loc} correspond donc à la valeur du coefficient d'émission.

La figure A1.3 reporte l'influence de l'inversion d'Abel sur une fonction test décrivant un profil radial d'intensité :

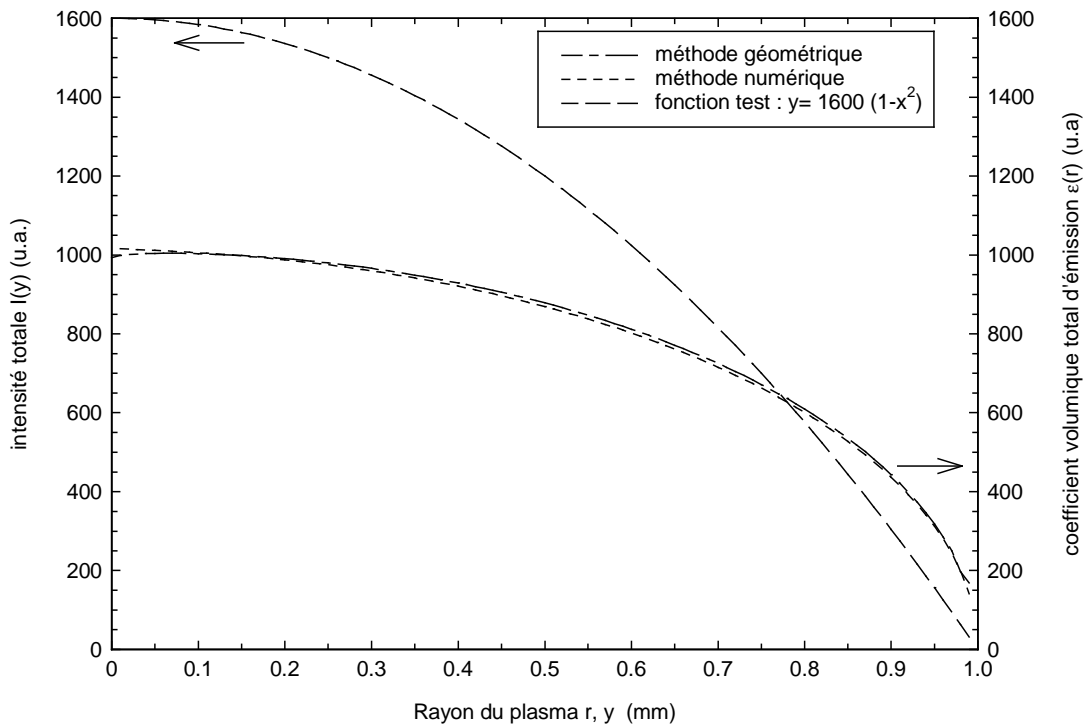


Figure A1.3 : Présentation graphique de l'influence de l'inversion d'Abel sur une fonction test.

ANNEXE 2

Décharge entre deux électrodes liquides dans l'air à la pression atmosphérique

La figure A2.1 représente l'expérience basée sur la création d'un arc entre deux électrodes sur lesquelles circule un film d'eau. Cette étude, réalisée à l'Institut Physico-technique de Saint-Petersbourg, est effectuée en collaboration avec le Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques [AFA-97 ; FAU-98 ; AND-99].

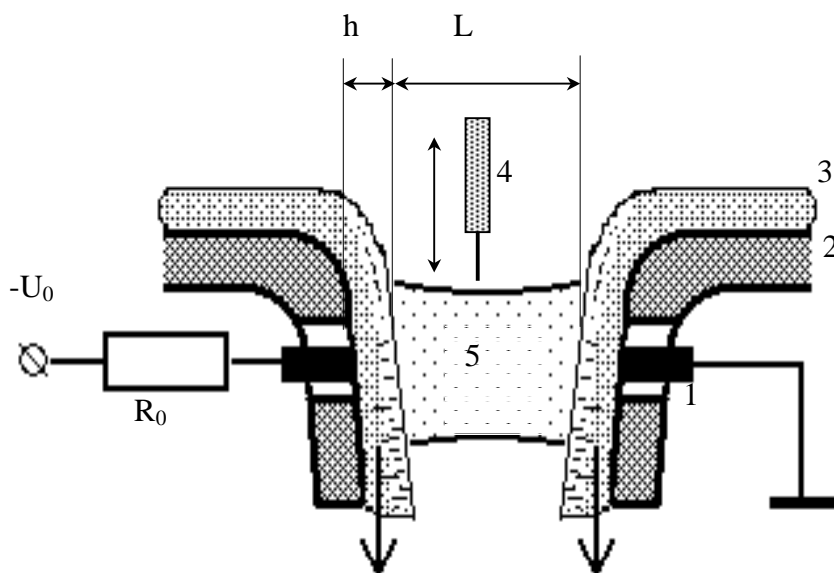


Figure A2.1 : Coupe transversale de la décharge. (1) électrodes métalliques ; (2) céramique ; (3) film d'eau ; (4) sonde mobile ; (5) plasma.

Cette décharge, qui fonctionne dans l'air à la pression atmosphérique, est alimentée par un courant continu dont la valeur est comprise entre 60 et 70 mA. La différence de potentiel appliquée entre les électrodes est de l'ordre de 3 kV. L'épaisseur du film d'eau sur chaque électrode est comprise entre 3 et 5 mm et la longueur de la décharge est de 8 mm environ.

Annexe 3

Températures d'excitation atomique et de rotation dans des plasmas formés de mélanges N₂ et O₂ à la pression atmosphérique

Fréquence (MHz)	Puissance (kW)	Débit gaz ($l.mn^{-1}$)	Débit gaz intermédiaire ($l.min^{-1}$)	Débit injection ($l.min^{-1}$)	Espèces analysées	Température d'excitation atomique (K)	Référence
27.12	1,2	Ar(80% m)- N ₂ (20% m) N ₂ (100% m)	2 Ar 2 Ar	1 Ar 1 Ar	Fe	7000 (±200-400) 5500	[ISH-88]
27.12	2,5	15 N ₂ (100% m)	2 Ar	2 Ar	Fe	6200 (±200-400)	[ISH-88]
27	3,2	13,2 O ₂ (100%)	1.9 O ₂	1 O ₂	O(I)	9600	[LIU-90]
27	4,2	13,2 O ₂ (100%)	1.9 O ₂	1 O ₂	O(I)	10200	[ISH-88]
64	2,2	11.6 Air	-	-	NO	4650	[LIU-90]
64	1,2	15 Air	-	-	Cu(I)	4850	[TEU]
27	1,2-2,5	15-40 Air	2 Ar	1,2 Ar	Fe(I), Mo(I)	4000-6400	[ISH-90]
27	1,2-2,5	15-40 O ₂	2 Ar	1, 2 Ar	Fe(I), Mo(I)	3500-6800	[ISH-90]

Tableau A3.1 : Températures d'excitation atomique dans des plasmas de mélanges, à la pression atmosphérique, issues de la littérature.

Fréquence (MHz)	Puissance (kW)	Débit gaz ($l.min^{-1}$)	Débit gaz intermédiaire ($l.min^{-1}$)	Débit injection ($l.min^{-1}$)	Espèces analysées	Température rotation (K)	Référence
9	3,3	50 Air	16 Ar	1.5Ar+0-1N ₂	N ₂ ⁺	6100-8900	[ZEE-78]
27	2	20 Air	8 Ar	1 Ar	N ₂ ⁺	4000-8000	[ISH-91]
27	1,2	15 N ₂	2 Ar	1 Ar	N ₂ ⁺	4828-6231	[ISH-94]
27	2,0	20 O ₂	8 Ar	1 Ar	OH	4000-5000	[RAE-88]

Tableau A3.2 : Températures de rotation dans des plasmas de mélanges, à la pression atmosphérique, issues de la littérature.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Définition de l'intensité spécifique ($W.sr^{-1}.m^{-2}.nm^{-1}$).

Figure 1.2 : Profil d'une raie spectrale.

Figure 2.1 : Représentation de la variation de pression dans le lit en fonction de la vitesse du gaz fluidisant.

Figure 2.2 : Evolution de la constante d'éluatriation en fonction de la vitesse du gaz fluidisant et des différentes corrélations pour deux tailles de particules de silice : (a) : 10 μm ; (b) : 100 μm . (1) Wen et Hashinger [WEN-60] ; (2) Geldart [GEL-86] ; (3) Yagi et Aochi [YAG-55] ; (4) Wen et Chen [WEN-82] ; (5) Zenz et Weil [ZEN-58] ; (6) Baeyens et al. [BAE-92] ; (7) Li et Kato [LI-01] ; (8) Ma et Kato [MA-98] ; (9) Rodríguez et al. [ROD-00].

Figure 2.3 : Evolution de la constante d'éluatriation en fonction du diamètre des particules pour une vitesse de gaz fluidisant égale à 0,5 $m.s^{-1}$. (1) Wen et Hashinger [WEN-60] ; (2) Geldart [GEL-86] ; (3) Yagi et Aochi [YAG-55] ; (4) Wen et Chen [WEN-82] ; (5) Zenz et Weil [ZEN-58] ; (6) Baeyens et al. [BAE-92] ; (7) Li et Kato [LI-01] ; (8) Rodríguez et al. [ROD-00] ; (9) Ma et Kato [MA-98].

Figure 2.4 : Evolution de la constante d'éluatriation en fonction du diamètre des particules et de la nature du gaz fluidisant. Exemple de particules de CuO pour une vitesse de gaz fluidisant égale à 0,02 $m.s^{-1}$. (a) formule de Baeyens et al. [BAE-92] ; (b) formule de Wen et Hashinger [WEN-60] ; (c) formule de Li et Kato [LI-01] ; (d) formule de Ma et Kato [MA-98] ; (e) formule de Wen et chen [WEN-82] ; (f) formule de Yagi et Aochi [YAG-55].

Figure 3.1 : Schéma du générateur à lignes accordées. (1) inducteur ; (2) capacité de réglage de l'accord du circuit oscillant ; (3) lignes de couplage ; (4) grille arrêtant le champ électrique ; (5) lignes anodiques ; (6) circuit d'entretien des oscillations ; (7) triodes ; (8) plaques anodiques ; (9) grilles ; (10) cathodes.

Figure 3.2 : Schéma de principe de la torche à plasma (Φ_{int} : diamètre interne).

Figure 3.3a : Evolution de la conductivité électrique dans un plasma d'argon en fonction de la température de translation électronique et sous différents degrés de déséquilibre thermique.

Figure 3.3b : Evolution de l'épaisseur de peau dans un plasma d'argon en fonction de la température de translation électronique et sous différents degrés de déséquilibre thermique.

Figure 3.4 : Chambre de nébulisation.

Figure 3.5 : Schéma du lit fluidisé.

Figure 3.6 : Réponse spectrale du pixel 600 en fonction de la longueur d'onde pour le réseau 1200 *traits/mm*.

Figure 3.7 : Caractéristique de la lampe étalon OSRAM fourni par le certificat d'étalonnage.

Figure 3.8 : Fonction d'appareil d'une raie mercure à 576,96 *nm* pour le réseau 1200 *traits/mm* selon l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre. Le temps d'acquisition des spectres est égale à 2 *s*.

Figure 3.9 : Trajectoire lumineuse lors d'une mesure radiale. n_1 , n_2 et n sont respectivement les indices du plasma, du quartz et de l'air.

Figure 4.1 : Schéma du dispositif expérimental pour le diagnostic des plasmas N_2-O_2 . (1) bouteille de N_2-O_2 (3 mélanges sont disponibles : 80%-20%, 49,6%-50,4%, 40%-60%) ; (2) solution aqueuse de sulfate de cuivre ($CuSO_4, 5H_2O$) ; (3) nébuliseur Meinhard associé à une chambre cyclonique ; (4) générateur Haute-Fréquence ; (5) plasma ; (6) système optique ; (7) fibre optique ; (8) spectromètre ; (9) détecteur CCD ; (10) PC d'acquisition.

Figure 4.2 : Spectres atomiques du cuivre (CuI 510, CuI 515 et CuI 521 *nm*) dans un plasma de N_2-O_2 . (a) mélange 3 ; (b) mélange 2 ; (c) mélange 1.

Figure 4.3 : Profil radial des intensités totales respectivement des raies CuI 510 *nm* et CuI 521 *nm* pour les différents mélanges de N_2 et O_2 .

Figure 4.4 : Profil radial de la température d'excitation des différents mélanges de gaz plasmagènes.

Figure 4.5 : Spectre expérimental du système de bande orange-rouge du CuO.

Figure 4.6 : Spectre simulée du système de bande orange-rouge du CuO pour quatre températures.

Figure 4.7 : Composition du plasma à l'équilibre thermique et à la pression atmosphérique en fonction de la température. (a) 99,6% de mélange 1 et 0,4% d'aérosol ; (b) 99,6% de mélange 2 et 0,4% d'aérosol ; (c) 99,6% de mélange 3 et 0,4% d'aérosol.

Figure 4.8 : Evolution du coefficient volumique d'émission des raies spectrales CuI 510, CuI 515 et CuI 521 *nm* en fonction de la température, à l'équilibre thermique.

Figure 4.9a : Influence de θ sur les coefficients d'émission calculés par la méthode de Boltzmann en considérant les deux hypothèses de températures.

Figure 4.9b : Influence de θ sur les coefficients d'émission calculés par la méthode de Burton et Blades en considérant les deux hypothèses de températures.

Figure 4.10a : Evolution des rapports d'intensités, selon la méthode de Boltzmann et la correction de Burton et Blades, en fonction de la température de translation électronique (hypothèse 1) et du degré de déséquilibre thermique.

Figure 4.10b : Evolution des rapports d'intensités, selon la méthode de Boltzmann et la correction de Burton et Blades, en fonction de la température de translation des espèces lourdes (hypothèse 2) et du degré de déséquilibre thermique.

Figure 4.11 : Evolution du coefficient volumique d'émission de raies spectrales du cuivre, d'azote et d'oxygène dans un plasma formé de 99,6% de mélange 3 et 0,4% d'aérosol, en fonction de la température à l'équilibre thermique et suivant une distribution de Boltzmann.

Figure 4.12 : Evolution de l'enthalpie massique pour différents débits d'air pur en fonction de la température, à l'équilibre thermique.

Figure 4.13 : Comportement de l'enthalpie massique en fonction de la température de translation électronique (hypothèse 1) pour les différents mélanges de N_2 et O_2 en présence d'aérosol (0,4%) sous trois valeurs du degré de déséquilibre thermique.

Figure 4.14 : Comportement de l'enthalpie massique en fonction de la température de translation des espèces lourdes (hypothèse 2) pour les différents mélanges de N_2 et O_2 en présence d'aérosol (0,4%) sous trois valeurs du degré de déséquilibre thermique.

Figure 5.1 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude du flux de particules. (1) gaz ; (2) réacteur de type lit fluidisé ; (3) capteur de pression; (4) générateur Haute-Fréquence ; (5) plasma (air ou argon) ; (6) système optique ; (7) fibre optique ; (8) spectromètre ; (9) détecteur CCD ; (10) PC d'acquisition.

Figure 5.2 : Evolution de la perte de charge du lit en fonction du débit de gaz fluidisant.

Figure 5.3 : Valeur de la vitesse du gaz fluidisant (air pur) dans le lit en fonction de la lecture sur les débitmètres volumiques.

Figure 5.4 : Evolution de la vitesse limite de chute des différentes particules présentes dans le lit fluidisé en fonction de leur diamètre.

Figure 5.5 : Evolution des raies spectrales du cuivre et de l'argon en fonction du temps dans un plasma d'argon.

Figure 5.6 : Evolution des raies spectrales du cuivre et de l'oxygène en fonction du temps dans un plasma d'air pur ($N_2 - O_2$ 80% - 20%).

Figure 5.7 : Approximation des profils expérimentaux des raies spectrales par un profil gaussien et un profil lorentzien.

Figure 5.8a : Evolution de l'intensité totale des raies spectrales de cuivre et d'argon en fonction du numéro d'acquisition et de la masse de CuO initialement introduite dans le lit.

Figure 5.8b : Evolution de l'intensité totale des raies spectrales de cuivre et d'oxygène en fonction du numéro d'acquisition et de la masse de CuO initialement introduite dans le lit.

Figure 5.9 : Evolution de raies spectrales de l'espèce plasmagène en fonction de la température, à l'équilibre thermique, dans le plasma d'air pur et le plasma d'argon.

Figure 5.10 : Evolution de la température d'excitation atomique dans le plasma d'argon pour les trois masses de CuO introduites dans le lit.

Figure 5.11 : Evolution des rapports d'intensités totales CuI 510 / ArI 518 et CuI 793 / OI 777, respectivement dans le plasma d'argon et d'air pur, en fonction de la masse de CuO initialement introduite dans le lit et du numéro d'acquisition.

Figure 5.12 : Valeur maximale des rapports d'intensités pour les deux types de plasmas en fonction de la masse de cuivre initialement introduite dans le lit.

Figure 5.13 : Evolution de l'intensité totale des raies spectrales CuI 510, ArI 518 et du rapport CuI 510 / ArI 518 en fonction de la hauteur de visée dans le plasma d'argon.

Figure 5.14 : Profils radiaux des intensités totales des raies CuI 510, ArI 518 dans le plasma d'argon et des raies CuI 793, OI 777 dans le plasma d'air pur.

Figure 5.15 : Représentation schématique du débit volumique considéré dans le calcul du débit massique par torche à plasma.

Figure 5.16 : Evolution du débit massique des particules d'oxyde de cuivre en fonction du temps, de la masse initialement introduite de CuO dans le lit et du type de plasma d'analyse.

Figure 5.17 : Courbes d'évolution des débits massiques dans le plasma d'argon et dans le plasma d'air pur sans l'application de l'inversion d'Abel.

Figure 5.18 : Influence de la température du plasma d'argon et du plasma d'air pur sur le calcul des débits massiques de particules d'oxyde de cuivre (mélange 1).

Figure 5.19 : Influence du degré de déséquilibre thermique sur le calcul des débits massiques de particules d'oxyde de cuivre (mélange 1).

Figure 5.20 : Evolution de la masse cumulée éluée des particules d'oxyde de cuivre pour les trois mélanges (1, 2 et 3) en fonction du temps. (A) gaz fluidisant argon ; (B) gaz fluidisant air pur.

Figure 5.21 : Calcul du débit massique pour les trois mélanges considérés d'oxyde de cuivre et de sable de silice avec la corrélation de Baeyens et al. pour la constante d'éluétrie K.

Figure 5.22 : Evolution de la masse cumulée éluée dans le cas du mélange 3 pour différentes corrélations pour la constante d'élué K.

Figure 5.23 : Comparaison des différents débits massiques obtenus par les deux méthodes de calcul. L'argon constitue le gaz fluidisant.

Figure 5.24 : Comparaison des débits massiques maximaux déterminés expérimentalement et ceux calculés par la corrélation de Baeyens et al. [BAE-92] pour la constante d'élué.

Figure A1.1 : Schéma représentatif de l'inversion d'Abel.

Figure A1.2 : Méthode géométrique pour l'inversion d'Abel.

Figure A1.3 : Présentation graphique de l'influence de l'inversion d'Abel sur une fonction test.

Figure A2.1 : Coupe transversale de la décharge. (1) électrodes métalliques ; (2) céramique ; (3) film d'eau ; (4) sonde mobile ; (5) plasma.

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales des différentes corrélations pour la constante d'élué K. $d_{g,p.}$, $d_{f,p.}$ et U définissent respectivement le diamètre des grosses et fines particules et la vitesse du gaz fluidisant.

Tableau 2.2 : Propriétés des gaz fluidisants à la température ambiante (20 °C).

Tableau 4.1 : Résumé des conditions expérimentales.

Tableau 4.2 : Propriétés physiques des transitions atomiques du cuivre Cu I ($E_i = 7,7264$ eV), de l'oxygène et de l'azote.

Tableau 4.3 : Détermination expérimentale du degré de déséquilibre thermique.

Tableau 4.4 : Evaluation de la température de translation électronique (hypothèse 1) à partir des valeurs expérimentales des rapports d'intensités selon le degré de déséquilibre thermique, en considérant la correction de Burton et Blades.

Tableau 4.5 : Evaluation de la température de translation des espèces lourdes (hypothèse 2) à partir des valeurs expérimentales des rapports d'intensités selon le degré de déséquilibre thermique, en considérant la correction de Burton et Blades.

Tableau 4.6 : Evaluation des températures de translation électronique en fonction du degré de déséquilibre thermique.

Tableau 4.7 : Evaluation des températures de translation des espèces lourdes en fonction du degré de déséquilibre thermique.

Tableau 5.1 : Résumé des conditions expérimentales pour la détection de particules métalliques dans une torche à plasma à couplage inductif.

Tableau 5.2 : Récapitulatif des résultats obtenus pour la vitesse et la perte de charge au minimum de fluidisation.

Tableau 5.3 : Propriétés spectroscopiques des raies spectrales étudiées.

Tableau 5.4 : Résumé des paramètres d'entrées du code de calcul de composition du plasma.

Tableau 5.5 : Valeurs des débits massiques maximaux ($kg.s^{-1}$) relatifs à la détection par plasma d'air pur et d'argon et aux calculs d'élutriation.

Tableau 5.6 : Conversion des débits massiques en $kg.s^{-1}$ dans le système d'unités usuellement employé dans les techniques de détection de polluants ($mg.m^{-3}$).

Tableau A3.1 : Températures d'excitation atomique dans des plasmas de mélanges, à la pression atmosphérique, issues de la littérature.

Tableau A3.2 : Températures de rotation dans des plasmas de mélanges, à la pression atmosphérique, issues de la littérature.