REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUEET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LARECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MÉDÉA



Faculté de Technologie

Département : Génie Mécanique

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Energétique

Etude Thermodynamique de la Décomposition du Fréon-R22 par voie de Plasma Thermique d'Argon

Encadré par :

- Dr. Amine BRAHIMI
- Pr. Mohamed ANNOUN

Présenté par :

- Fares LOUNIS
- Yanis Zakaria RAHMINE

Année universitaire 2019/2020

Dédicaces

***A**vec un grand plaisir, Je dédie ce travail à :*

***M**a mère, la femme qui règne sur mon cœur, pour ses sacrifices, son soutien, et son encouragement .surtout sa patience*

***M**on père, l'homme qui a toujours souhaité me voir à la hauteur, qui a toujours été près de moi pour me réconforter, me diriger, m'aider et m'encourager afin de me voir affronter la vie avec sérénité et courage.*

***M**on frère unique "Ayoub", mes chères sœurs "Faiza, Rahima et Maram", et toute ma famille respectueuse*

***M**es chers amis "Khaled, Khireddine , Obaida,.. Oussama», et tous mes amis.*

***M**on Binôme "Yanis Zakaria", et toute la promotion 2020.*

Fares

Dédicaces

***J**e dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :*

***Á** celle qui a tout donné, tout sacrifié, à la femme qui règne sur mon cœur, " ma mère ".*

***Á** celui qui m'a toujours dirigé, guidé, aidé et encouragé afin de me voir affronter la vie avec sérénité et courage, à l'homme qui a toujours souhaité me voir à la hauteur, " mon père".*

***Á** mon frère Moncef et toute ma famille respectueuse*

***Á** mes chers amis Mohamed, Rachid, Nazim et Younes et à tous mes amis.*

***Á** mon binôme Fares et toute la promotion 2020.*

Yanis Zakaria

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions "DIEU TOUT PUISSANT" de nous avoir montré le bon chemin à suivre et la bonne façon de mener à bien cette thèse de master.

Nous adressons nos sincères remerciements à :

Notre ***Dr. Amine BRAHIMI*** et ***Pr. Mohamed ANNOUN*** (Promoteur et Co-promoteur de ce mémoire) qui nous ont laissé une large part d'autonomie dans ce travail tout en nous aiguillant sur des pistes de réflexions riches et porteuses.

Notre chef de Département ***Dr. Mounir ZIRARI.*** Pour les amples connaissances qu'il nous apprit.

Nos professeurs pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont prodigué au cours de ces cinq années passées à l'université de Médéa

Nous remercions chaleureusement les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail dont les remarques et observations nous permettront, sans aucun doute, d'améliorer le contenu de cette thèse notamment.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Nous avons présenté les résultats des calculs thermodynamiques pour la décomposition du Fréon-22 à l'aide d'un plasma d'argon thermique dans une plage de température de 298K à 6000K et à une pression de 1 atm. L'addition de H_2 et d'O_2 a été efficace pour la destruction totale du Fréon-22. L'introduction de H_2 comme un gaz réactif limite la production d'espèces dangereuses résultant de la réaction de décomposition, les systèmes plasma avec d'oxygène et excès d'hydrogène sont plus favorables à l'environnement.

MOTS-CLES : Plasma thermique, $CHClF_2$, énergie de Gibbs, thermodynamique, oxygène et hydrogène.

ABSTRACT

We have presented the results of thermodynamic calculations for the decomposition of Freon-22 using thermal argon plasma in the temperature range from 298K to 6000K and at a pressure of 1 atm. The addition of H_2 and O_2 was effective for the complete destruction of Freon-22. The introduction of H_2 as a reagent limits the production of dangerous species resulting from the destruction reaction, plasma systems with oxygen and excess hydrogen are more favorable to the environment.

KEYWORDS: Thermal plasma, $CHClF_2$, Gibbs energy, thermodynamics, oxygen and hydrogen.

الملخص

لقد قدمنا نتائج الحسابات الديناميكية الحرارية لتحلل الفريون 22 باستخدام بلازما الأرجون الحرارية في نطاق درجة حرارة من 298 كلفن إلى 6000 كلفن وعند ضغط 1 ضغط جوي. كانت إضافة الهيدروجين والأكسجين فعالة للتدمير الكامل للفريون 22. المزيد عن إدخال الهيدروجين ككاشف يحد من إنتاج الأنواع الخطرة الناتجة عن تفاعل التدمير ، أنظمة البلازما ذات الأكسجين والهيدروجين أكثر ملاءمة للبيئة.

الكلمات المفتاحية: البلازما الحرارية ، $CHClF_2$ الطاقة جيبس ، الديناميكا الحرارية ، الأكسجين والهيدروجين.

Abréviations

Nom	Désignation
Ashrae	American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers
AFEAS	Alternative Fluorocarbon Environnement Acceptability Study
CFC	Chlorofluorocarbones
Fréon-12	CCl_2F_2
GWP	Global Warming Potentiel
HCFC	HydroChloroFluoroCarbures
HFC	HydroFluoroCarbures
ODP	Ozone Depletion Potentiel
PAFT	Programme for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing
R	Refrigerant
R11	CCl_3F
R22	$CHClF_2$
R134a	CF_3CH_2F
R1234yf	$CF_3CF=CH_2$
SAO	Substances appauvrissant l'ozone
UV	Ultra violet

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
a_i	Activité de l'espèce *i*	--
$A_{(i,j)}$	Coefficient de sociométrie de l'élément *i* dans *j*	--
A_{ff}	Constante d'Arrhenius	--
β_j	Température d'activation	K
g_i	Potentiel chimique de l'espèce *i*	$kg.m^2.s^{-2}$
g_i^0	Potentiel chimique à l'état standard de l'espèce *i*	$kg.m^2.s^{-2}$
G	Enthalpie Gibbs	J/kg
ΔG	Variation de l'enthalpie Gibbs	J/kg
h	Enthalpie moyenne de mélange	J/kg
K	Constante d'équilibre	--
M	Masse molaire moyenne du mélange	kg/mole
M_i	Masse molaire de l'espèce *i*	kg/mole
m	Mélange	--
n_i	Nombre de moles de l'espèce *i*	--
n_{pi}	Nombre de moles de l'espèce *i* dans la phase *p*	--
N_p	Nombre de moles total dans la phase *p*	--
P	Pression	Pas
P_i	Pression partielle de l'espèce *i*	Pas
P_{*i}	Pression équivalente de l'espèce *i*	Pas
P_T	Pression totale	Pas
T	Température	K
X_i	Fraction molaire de l'espèce *i*	--
Y_i	Nombre de mole de l'espèce *i* sur le nombre de mole des autres	--
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce *i*	--
ξ_i	Coefficient d'expansion relatif à la concentration de l'espèce *i*	--
i	Espèce	--
j	Espèce	--
$h_{f,k}^0$	Enthalpie chimique spécifique de l'espèce *k*	J/kg

h_k	Enthalpie spécifique de l'espèce k	J/kg
$h_{s,k}$	Enthalpie sensible de l'espèce k	J/kg
R	Constante universelle des gaz parfaits	J/mole.K
W_k	Masse molaire de l'espèce k	kg /mole
Y_k	Fraction massique de l'espèce k	--

Liste des figures

Figure I-1 : Equilibre thermodynamique du système *C/Cl/F/H/O/Ar* 11

Figure I-2 : Calcul d'équilibre CF_4:1% et N_2:99% [10] 12

Figure II-1 : Interface du logiciel HSC Chemistry 23

Figure III-1: Choix des éléments chimiques. 25

Figure III-2 : Equilibre thermodynamique *Ar/CHClF₂:0.952/0.048* 27

Figure III-3 : Equilibre thermodynamique; *Ar/CHClF₂/O2:0,91/0,045/ 0,045* 28

Figure III-4 : Equilibre thermodynamique *Ar/CHClF₂/O₂/H₂ :0.84/0.04/0.04/0.08* 29

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Compositions chimiques du *CFC* et *HCFC* (Ashrae 2010). 3

Tableau I-2 : Valeurs du GWP [1] 6

Tableau I-3 : Gaz à effet de serre [1] 7

Tableau III-1 Espèces chimiques considérées pour la décomposition du HCFC-22 26

Tableau III-2 : Espèce chimique dans les calculs de la décomposition HCFC-22 26

Table des matières

Table des matières

Dédicaces **I**
Remerciements **III**
Résumé **IV**
Abréviations **V**
Nomenclature **VI**
Liste des figures **VIII**
Liste des tableaux **IX**
Table des matières **xi**
Introduction générale **1**
Chapitre I : Généralité sur les Chlorofluorocarbones
I.1 Introduction **2**
I.2 Nomenclature **2**
I.3 Description de quelques fluides frigorigènes **3**
I.3.1 Fréon-R12 (CCl_2F_2) 3
I.3.2 Fréon-R22 ($CHClF_2$) 4
I.3.3 Fréon-R11 (CCl_3F) 4
I.4 Protocole de Montréal **4**
I.5 CFC et l'environnement **6**
I.5.1 Global Warming Potentiel 6
I.5.2 Effet de serre 7
I.5.3 *CFC* et *HCFC* et la couche d'ozone 7
I.6 Solutions proposées pour les *HCFC* et *CFC* **8**
I.7 Traitement de *HCFC* et *CFC* **8**
I.7.1 Enfouissement en décharge 9
I.7.2 Systèmes de combustion 9
I.8 Procédés d'incinération par plasma thermique **9**
I.8.1 Procédé de SEKIGUCHI et al. [9] 10
I.8.2 Procédé de SOOSEOK CHOI et al. [10] 11
I.9 Conclusion **12**
Chapitre II : Approche thermodynamique
II.1 Introduction **14**
II.2 Méthode de calcul **14**
II.3 Calcul thermodynamique **15**
II.3.1 Méthode de minimisation de l'enthalpie libre 16

II.3.2 Méthode de la loi d'action de masse 19
II.3.3 Module de calcul 'Equilibrium Compositions' 21
II.4 Mode de fonctionnement 21
II.5 Conclusion 23
Chapitre III : Résultat
III.1 Introduction 25
III.2 Effet de la température sur la molécule de $CHClF_2$ 25
III.2.1 Décomposition du $CHClF_2$ dans Ar 26
III.2.2 Décomposition du $CHClF_2$ dans Ar en présence de O_2 27
III.2.3 Décomposition du $CHClF_2$ dans Ar en présence de O_2 et H_2 28
Conclusion générale 31
Bibliographie 33

Introduction générale

Introduction générale

Pour préserver l'environnement, le traitement des déchets est devenu de nos jours une nécessité. Parmi ces déchets on cite les Chlorofluorocarbones (*CFC*) et les Hydrochlorofluorocarbones (*HCFC*) qui appartiennent à une catégorie de molécules très stables thermiquement, insolubles et qui sont connus par leurs actions sur la couche d'ozone.

La méthode de destruction la plus utilisée pour ces molécules est l'incinération qui est bien maîtrisée, mais en revanche, la combustion de ces molécules entraîne la formation d'espèces extrêmement toxiques.

Dans le cadre de ce travail, nous essayons d'aborder l'étude théorique de la destruction du Chlorofluorocarbone (*CFC*) dans un jet de plasma thermique d'argon. Cette technique de traitement offre l'avantage que les températures générées sont de plusieurs milliers de degrés.

Le premier chapitre comprend des notions générales sur les *CFC* et en présentant quelques techniques disponibles dans la littérature, relatives aux traitements des *CFC* par procédés d'incinération et par plasma thermique.

Le second chapitre expose du procédé de décomposition de *CFC* par voie de plasma thermique, en s'appuyant principalement sur une approche thermodynamique. C'est pourquoi une analyse thermodynamique relative à la décomposition du *HCFC-22*.

Le troisième chapitre présente les résultats de la décomposition de $CHClF_2$ par voie de plasma Ar à la pression atmosphérique dans une plage de température entre 298K e 6000K à l'aide du logiciel *HSC Chemistry* basé sur la minimisation de l'énergie Gibbs.

Pour finir, une conclusion générale reprend l'ensemble des principaux résultats.

Chapitre I : Généralité sur les Chlorofluorocarbones

Chapitre I : Généralité sur les Chlorofluorocarbones

I.1 Introduction

Les *CFC* et *HCFC* sont des composés chimiques commercialement appelés Fréon. Incolores, inodores, ininflammables, non-corrosifs à l'état gazeux ou liquide, ils ne sont pas intrinsèquement toxiques, mais certains de leurs produits de décomposition peuvent être dangereux. Les deux principaux dérivés des *CFC* sont les Halons et les *HCFC*. Les premiers membres de ce groupe ont été utilisés comme réfrigérants dans les années 1930. Ils ont été également été utilisés comme gaz propulseur des aérosols, comme matières premières dans la synthèse de composés organiques, comme solvants, comme extincteurs et comme agents d'expansion dans les mousses de matières plastiques.

Dans la première partie, nous donnons une notion générale sur les *CFC* et *HCFC*, les conséquences de leurs actions pour l'environnement, par la suite nous présentons brièvement quelques techniques conventionnelles du traitement des *CFC* et en fin nous décrirons les travaux disponibles dans la littérature relatifs à la décomposition des *CFC* par la nouvelle technique qui est le plasma thermique.

Dans la dernière partie, nous décrivons la méthode de résolution des équilibres chimiques complexes en phase gazeuse

I.2 Nomenclature

Pour caractériser les (*CFC*), une nomenclature a été établie. On utilise la notation suivante : R-WXYZ (Ashrae 2010).

Les significations des lettres sont :

- R : Réfrigérant ou fluide frigorigène
- W : nombre de doubles liaisons
- X : nombre d'atomes de carbone – 1
- Y : nombre d'atomes d'hydrogène +1
- Z : nombre d'atomes de fluor

Pour les (*HCFC*), On utilise la notation suivante : R-VWXYZ (Ashrae 2010).

Les significations des lettres sont :

- R : Réfrigérant ou fluide frigorigène
- V : nombre de doubles liaisons
- W : nombre d'atomes de carbone – 1
- X : nombre d'atomes d'hydrogène +1
- Y : substitution sur un atome de carbone central
- Z : nombre d'atomes de fluor

Le tableau I-1 représente la nomenclature sur quelques compositions chimiques du (*CFC*) et (*HCFC*)

Tableau I-1 **: Compositions chimiques du *CFC* et *HCFC* (Ashrae 2010).**

Réfrigérant	Formule chimique
R12	CCl_2F_2
R22	$CHClF_2$
R134a	CF_3CH_2F
R1234yf	$CF_3CF=CH_2$

I.3 Description de quelques fluides frigorigènes

I.3.1 Fréon-R12 (CCl_2F_2)

C'est le fluide frigorigène le plus répandu de la catégorie des Fluorochlorocarbures. Il est incolore et pratiquement inodore. Sa température normale d'ébullition est de -29.8°C. Il est assez stable et n'attaque ni les lubrifiants, ni les matières plastiques employées comme joints. Il est aussi miscible en toutes proportions avec les huiles minérales ou de synthèse et peut se décomposer, dans un circuit frigorifique à une température avoisinant 120°C. Ses vapeurs, plus lourdes que l'air, peuvent avoir un effet d'extinction du type à action chimique, sur le feu même. Des vapeurs de R12 avec une concentration de 20% en volume, peuvent être supportées pendant plusieurs heures, sans causer de dommages à part quelques légers symptômes désagréables temporaires (Ashrae 2010).

D'ailleurs ce gaz étant environ quatre fois plus lourd que l'air, reste au sol. Pas d'action sur les métaux constituant les systèmes frigorifiques. Ce fluide n'est ni toxique, ni inflammable. Cependant, si des mélanges à fortes concentrations en R12 sont exposés à une flamme vive, il en résulte une décomposition avec production d'un gaz dangereux : le phosgène. (La production de R12 a été stoppée à partir de 1995 pour la CEE, (ODP = 1 et GWP = 8500)).

I.3.2 Fréon-R22 ($CHClF_2$)

Le R22 ou $CHClF_2$ selon la, liste de réfrigérant system hydro-chlorofluorocarbure (*HCFC*). Il est aussi connu sous les appellations HCFC-22, R22, ou fréon 22, et est utilisé généralement dans des applications de climatisation. Le chlorodifluorométhane a été employé la première fois comme alternative au R11 et R12. Son potentiel de déplétion ozonique est de 0,05, et figure parmi les plus bas pour les halogénoalcanes contenant du chlore. Toutefois, ce gaz pose un problème vis-à-vis du réchauffement climatique, puisqu'il a un potentiel de réchauffement global (ou PRG) 1 810 fois supérieur à celui du CO_2 (tandis que le R23, sous-produit du R22, a un PRG de 14 800).

I.3.3 Fréon-R11 (CCl_3F)

C'est un fluide incolore à odeur très faiblement éthérée, et est stable aux températures d'utilisation, mais libère par décomposition du phosgène, gaz très dangereux. Il est neutre vis-à-vis des métaux usuels mais le magnésium et les alliages à plus de 2% sont à éviter.

Il est aussi utilisé dans les compresseurs centrifuges pour conditionnement d'air et est sélectif comme solvant d'atelier pour dégraisser des pièces mécaniques ou des petits appareillages frigorifiques. Il peut aussi remplacer le trichloréthylène, dont les vapeurs sont nocives pour le personnel, et peut être également utilisé pour la fabrication des mousses de résines synthétiques (Ashrae 2010).

I.4 Protocole de Montréal

Le Protocole de Montréal a eu pour objectif de réduire de 50% à l'horizon 1999 la production et la consommation des cinq *CFC* les plus utilisés (*R11, R12,*

R113, *R22* principalement) et de trois composés bromés (halons) par rapport au niveau de 1986.

Cet accord constituait le premier accord de coopération internationale en matière de protection de l'environnement. Les mesures préconisées par cet accord s'étant avérées insuffisantes, le Protocole de Montréal fut ajusté et amendé par les réunions de Londres (1990), Copenhague (1992) et Vienne (1995). Sur le plan de la communauté Européenne, des textes réglementaires relatifs à la production et aux utilisations des *CFC* et *HCFC* sont promulgués en 2000. (Règlement n° 2037/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 29 juin 2000, modifié par les règlements n° 2038/2000 et 2039/2000 du 28 septembre 2000. Le règlement communautaire n° 2037/2000 concernant les CFC utilisés comme fluides frigorigènes a fixé :

c Au 1er octobre 2000, l'interdiction de production, de mise sur le marché et d'utilisation (sauf à des fins de maintenance), d'importation et de mise sur le marché d'équipements, d'exportation d'équipements contenant des *CFC*, ainsi que l'obligation de récupérer et de détruire les *CFC* contenus dans tout équipement de réfrigération, climatisation et pompes à chaleurs (sauf ménagers).

- Au 1er janvier 2001, l'interdiction d'utilisation des *CFC* aux fins de maintenance et d'entretien (réfrigération et conditionnement d'air),
- Au 1er janvier 2002, l'obligation de récupérer et de détruire les *CFC* contenus dans les réfrigérateurs et congélateurs ménagers. Le règlement n° 2037/2000 a également fixé le devenir des *HCFC*. A titre d'information, citons quelques dates limites prévues, concernant :
- Leur production (gel basé sur la production de 1997 au 1er janvier 2000, arrêt total au
- 1er janvier 2026),
- Leur mise sur le marché par les producteurs et importateurs (gel sur la base de 1989 depuis 1995 ; interdiction de mise sur le marché.
- Leur utilisation comme fluide frigorigènes (interdiction d'utilisation de *HCFC* dans les équipements de froid et de conditionnement d'air fabriqués après 1996 et récupération obligatoire des *HCFC* dans ces équipements au 1er janvier 2000 ; interdiction d'utilisation de *HCFC* pour la production de tout équipement de froid ou de conditionnement d'air au 1er janvier 2004 ; enfin

interdiction d'utilisation de *HCFC* vierges pour la maintenance et l'entretien de tout équipement au 1er janvier 2010.

- Leur utilisation comme solvants (interdiction d'utilisation des *HCFC* pour la production de toutes les mousses au 1er janvier 2004),
- Leur utilisation comme solvants (interdiction d'utilisation des *HCFC* dans tous les usages de solvants sauf les applications aérospatiales et aéronautiques au 1er janvier 2002, interdiction dans tous les usages de solvants au 1er janvier 2009).

Toutes ces mesures réglementaires ont entrainé une diminution drastique de la production des CFC, au profit à court des termes des *HCFC*, et à long terme des *HFC*.

I.5 CFC et l'environnement

Les *CFC* sont responsables de la dégradation de l'ozone qui protège la Terre à haute altitude (stratosphère) et absorbent les rayonnements ultraviolets de haute énergie, contribuant ainsi activement à l'augmentation de l'Effet de serre.

I.5.1 Global Warming Potentiel

Le GWP (Global Warming Potentiel) exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone. Le GWP est fonction de deux paramètres: la durée de présence atmosphérique (DPA) de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives. Le GWP absolu s'exprime en Watt/an/m^2 /ppm.

En général les industriels utilisent un GWP relatif par rapport au GWP du dioxyde de carbone fixé à 1

Tableau I-2 **: Valeurs du GWP** [1]

CH_4	21
N_2O	321
HFC	140-11700
PFC	6500-9200
SF_6	23900

I.5.2 Effet de serre

L'effet de serre est créé par l'accumulation de ces gaz frigorigènes dans l'atmosphère, ils contribuent au réchauffement de la planète et provoquent le dérèglement climatique, le GWP permet de mesurer le potentiel D'un gaz à effet de serre, Cependant, il est important de prendre en considération la durée de vie du gaz dans l'atmosphère (DPA) et ses quantités produites.

Exemples de DPA :

CO_2 : plus de 5 siècles ; Difluor-méthane : 6 ans ; 1, 1,1,2-tetrafluoro-méthane : 14 ans.

Les quantités émises sont aussi un facteur très important. Le tableau I-3 indique quelques valeurs des émissions de gaz à effet de serre.

Émission en 2002 (tonnes) SF_6 6000 Ainsi, le CO_2 s'avère être le principal responsable de l'effet de serre.

Tableau I-3 **: Gaz à effet de serre** [1]

CO_2	30800000000
CH_4	350000000
N_2O	11000000
HFC	140000
PFC	20000

I.5.3 *CFC* et *HCFC* et la couche d'ozone

Les accords du *Protocole de Montréal* sont visibles aujourd'hui. Mais voilà qu'un groupe de chercheurs britanniques de l'université d'East Anglia (Norwich) vient de faire savoir, dans un article de Nature Geoscience, qu'il avait détecté l'apparition récente et en quantités potentiellement alarmantes de trois nouveaux *CFC* et un nouveau *HCFC* dans l'*atmosphère*. Les analyses montrent que les quatre produits chimiques découverts dans l'atmosphère pour la première fois, *CFC-112*, *CFC-112a*, *CFC-113a* et *HCFC-133a*, sont émis dans l'*hémisphère nord*, mais pas précisément où et par qui. Il pourrait s'agir de conséquences de la production d'*insecticides* ou de *solvants* pour le nettoyage des composants électroniques.

I.6 Solutions proposées pour les *HCFC* et *CFC*

Le Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche D'ozone est un traité international qui a été adopté le 16 septembre 1987. Il avait pour Objectif initial de réduire la production et la consommation des substances Appauvrissant l'ozone (SAO) afin de réduire leurs émissions dans l'atmosphère et Ainsi, protéger la couche d'ozone qui entoure la Terre.

Les chlorofluorocarbures (*CFC*) et les halons ont été les premiers produits chimiques à être réglementés. Néanmoins, le Protocole a été amendé à plusieurs reprises :

• La production et la consommation de chlorofluorocarbures et de halons doivent être Totalement éliminées.

• Les hydro chlorofluorocarbures (*HCFC*) et les hydrofluorocarbures (*HFC*), produits Chimiques souvent utilisés comme frigorigènes, ont été ajoutés à la liste initiale. Les *HCFC* et les *HFC* ont été utilisés pour remplacer les *CFC* car ils n'appauvrissent pas L'ozone, mais comme ils contribuent au réchauffement climatique, ils sont devenus la Cible du Protocole de Montréal en 2016, avec l'Amendement de Kigali. Signé Initialement par 46 pays, le Protocole de Montréal compte près de 200 signataires en 2017. Il prévoit un calendrier d'actions jusqu'à la moitié du 21e siècle, étant donné que l'élimination des *HCFC* dans les pays en développement est prévue en 2040.

I.7 Traitement de *HCFC* et *CFC*

Le traitement de *CFC* de notre environnement concerne non seulement l'élimination de leur source, mais aussi la destruction des stocks déjà existant **[2]**.Les technologies de destruction doivent être évaluées avec soin afin des assurer qu'aucun sous produit nocif à la santé et à l'environnement ne soit généré par le procédé de destruction lui-même **[3].** Ces procédés peuvent être jugés selon leur habilité à remplir les attentes suivantes **[2]** :

- Efficacité de destruction des produits concernés de 100%.
- Génération d'aucun résidu solide, liquide ou gazeux.

La disponibilité et les coûts sont aussi des facteurs cruciaux pour le choix de la technologie appropriée. Les *CFC* dont la destruction est délicate, ont été jusqu'à présent managés par Enfouissement en décharge et / ou l'incinération **[4].**

I.7.1 Enfouissement en décharge

Pour les *CFC*, l'enfouissement en décharge n'est pas une technologie de destruction, il s'agit seulement d'une méthode de confinement. De plus, les décharges ne sont relativement pas efficaces comme méthode de confinement. Les constituants des déchets enfouis s'échappent dans l'environnement ; on les retrouve dans les nappes phréatiques via la lixiviation et dans l'air par leur volatilisation. Après des décennies de recherche, d'innovations et d'importantes dépenses, l'enfouissement en décharge est encore décrit comme une 'bombe à retardement' **[5].**

I.7.2 Systèmes de combustion

Brûler a longtemps été considéré comme une méthode efficace de destruction de matériaux indésirables. Avec l'industrialisation, la nature des déchets anthropogéniques (déchets et produits émanant de l'activité humaine) a radicalement changé. En conséquence, des systèmes de combustion extrêmement complexe ont été mis en place pour la destruction.

Un des aspects les plus séduisants de la combustion est sa capacité à transformer un volume de matériaux en un plus petit volume de cendres **[6]**. Mais depuis quelques dizaines d'années, les émissions gazeuses, les rejets aqueux et les résidus solides ont fait l'objet d'une considérable prise de conscience publique et scientifique. Dans certains cas, et en particulier lorsqu'il s'agit de traiter des matériaux fortement chlorés, l'incinération est source de grandes quantités de résidus. La combustion génère un volume de cendres et de sels plus important que le volume de déchets à incinérer. Le problème que posent ces incinérations est le fait qu'elles puissent générer ce que l'on appelle des Produits de Combustion Incomplète (PIC) **[6].**

I.8 Procédés d'incinération par plasma thermique

Parmi Les procédés d'incinération on cite la technique à haute température par plasma thermique. Utilisant un plasma thermique dont le premier avantage est d'apporter un degré de liberté supplémentaire. La température devient indépendante

de la composition chimique des entrants ; en outre le niveau élevé de température, associé à la présence de radicaux particulièrement réactifs, va permettre de réduire le temps de séjour nécessaire pour une oxydation complète ; par conséquent, à débit masse comparable, le volume du réacteur plasma sera réduit **[7]**. Comme les flammes, les plasmas possèdent une enthalpie très élevée pouvant être utilisée pour le chauffage ou pour des réactions chimiques. En revanche, ils peuvent fonctionner sans oxygène puisque leur énergie n'est pas chimique mais électrique. Si l'électricité utilisée est produite de manière écologique, les procédés peuvent être parfaitement propres. Les plasmas peuvent donc remplir certains des rôles attribués aux flammes, sans les conséquences négatives sur l'environnement. Ils présentent par ailleurs d'autres avantages spécifiques par rapport aux flammes : pas de limites en température, des densités d'énergie très élevées, des réactions spécifiques et des cinétiques plus rapides. Comme la cinétique plus rapide cette technologie à l'avantage de décomposer la molécule de *CFC* **[8,9].**

I.8.1 Procédé de SEKIGUCHI et al. [9]

SEKIGUCHI et al. **[9]** ont étudié la décomposition de CCl_2F_2 dans un réacteur équipé d'une torche à arc non transféré fonctionnant avec de l'argon comme gaz plasmagène (la puissance effective est de l'ordre du kW pour un débit de charge de l'ordre du L/min).

Le *CFC* à détruire est introduit dans le jet de plasma d'argon en mélange avec de l'hydrogène et de l'oxygène. Les auteurs ont étudié l'influence des concentrations respectives en H_2, O_2 et CCl_2F_2, de la géométrie du réacteur, sur les taux de conversions ; ils ont comparés leurs résultats expérimentaux avec ceux d'unmodèle prenant en compte l'hydrodynamique, la thermodynamique et la cinétique chimique à travers 60 réactions.

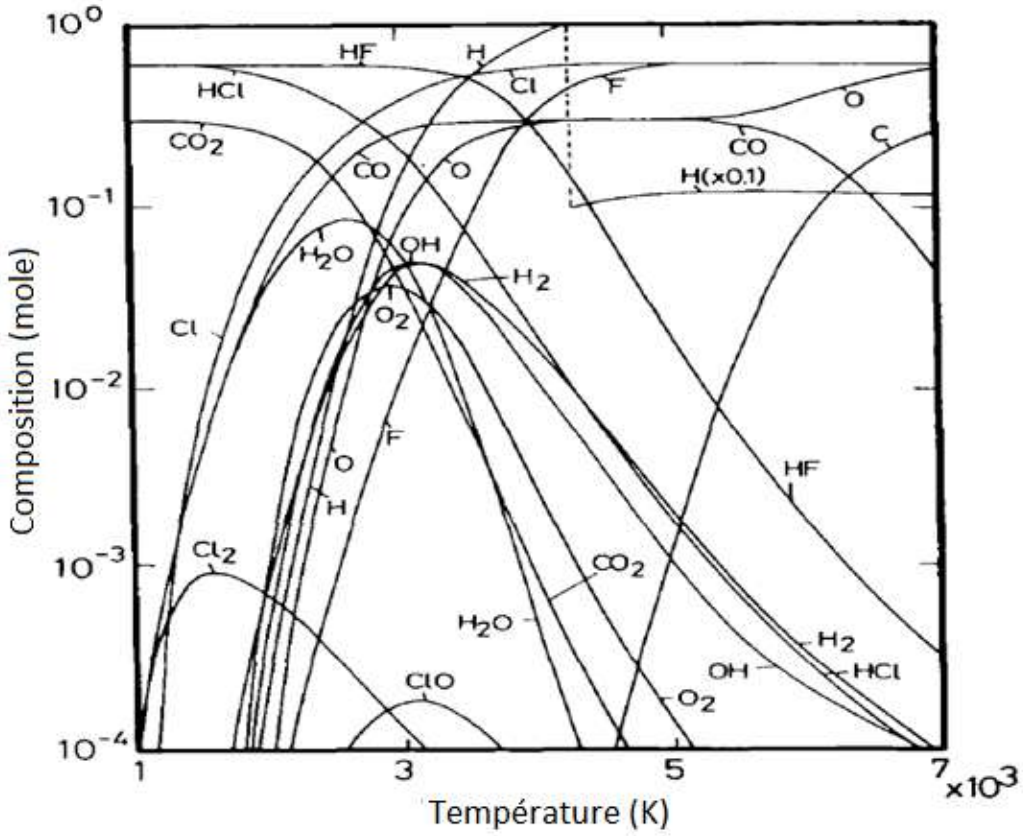


Figure I-1 : Equilibre thermodynamique du système *C/Cl/F/H/O/Ar*

C:Cl:F:H:O:Ar = 0.3 :0.6 :0.6 :1.2 :0.6:10 [9]

I.8.2 Procédé de SOOSEOK CHOI et al. [10]

SOOSEOK CHOI **[10]** a modélisé la destruction du *HFC-134a* par plasma thermique prenant en compte une étude thermodynamique basé sur la minimisation de GIBBS.

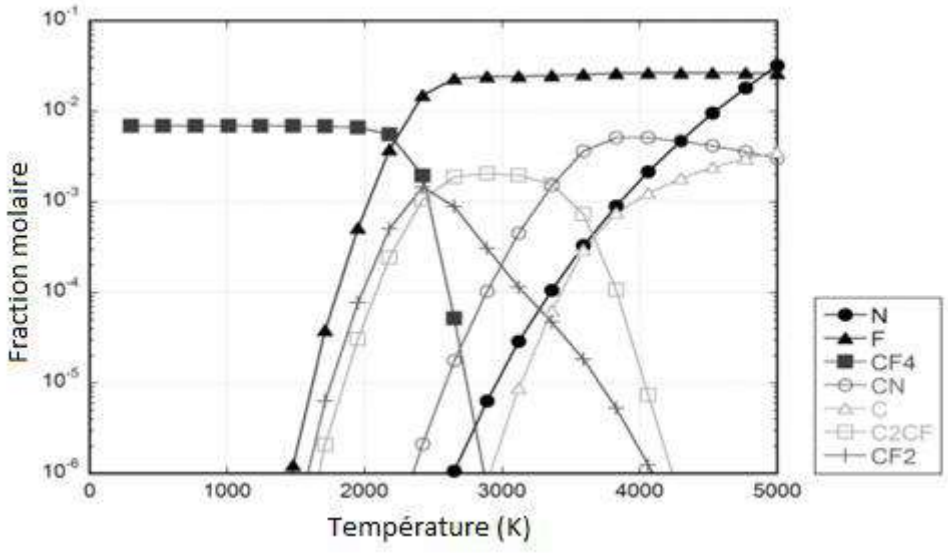


Figure I-2 : Calcul d'équilibre CF_4:1% et N_2:99% [10]

I.9 Conclusion

Le procédé de traitement par plasma thermique a pour avantage d'obtenir un milieu caractérisé par de très hautes températures. La présence d'oxygène et de l'hydrogène dans le plasma permet une décomposition quasi instantanée de *CFC*. L'approche thermodynamiques appliquée aux plasmas thermiques est une partie très importante permettant d'identifier les espèces et réactions dominantes lors de la décomposition des *CFC*. Ces espèces et réactions seront introduites dans le code de calcul pour simuler la décomposition du *CFC-12* dans le réacteur de plasma thermique dans des conditions opératoires imposées

Chapitre II : Approche thermodynamique

Chapitre II : Approche thermodynamique

II.1 Introduction

Le calcul d'équilibres chimiques est très utile pour la maitrise des procédés de transformations chimiques où les réactions chimiques qui interviennent dans le système sont nombreuses.

La composition chimique permet d'exprimer la proportion dans laquelle se trouve chacune des espèces dans le milieu ; elle est définie par l'ensemble X_i, N_i respectivement fraction molaire et densité de chaque espèce i du mélange. Les propriétés thermodynamiques, les coefficients de transport et la densité de rayonnement sont dépendantes de la composition.

II.2 Méthode de calcul

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la composition d'un plasma. On peut citer la loi d'action de masse **[11, 12]**, la méthode pseudo-cinétique **[13, 14]**, méthode d'estimation d'état d'équilibre appelée méthode de relaxation**[15]** et la minimisation de l'enthalpie libre **[16]**

La loi d'action de masse est basée sur la loi des gaz parfaits, la loi de la neutralité électrique, les lois de Saha-Eggert, les lois de Guldberg et Waage et les équations de proportionnalité des espèces en présence. Le nombre d'équations correspond au nombre de processus chimiques indépendants dans le plasma.

Quant à la méthode pseudo-cinétique, elle est basée sur la conservation des noyaux, la neutralité électrique et la conservation de la pression. Cette méthode nécessite la connaissance et l'utilisation de taux de réactions des différentes espèces présentes dans le mélange **[13, 14]**

La minimisation de l'énergie libre de Gibbs a été développée par White **[16]**. Les multiplicateurs de Lagrange sont utilisés pour minimiser l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) ; ce qui entraîne une convergence très rapide.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

II.3 Calcul thermodynamique

L'état d'équilibre d'un système peut être déterminé, soit en appliquant la loi d'action de masse aux réactions indépendantes possibles dans le système, soit en recherchant par le calcul la situation du système pour laquelle son enthalpie libre acquiert une valeur minimale **[17-18]**.

Cette dernière méthode est bien adaptée aux systèmes chimiques complexes. Elle a été particulièrement développée par ERIKSSON G. **[16]**

Nous rappelons donc les grandes lignes qui permettent de décrire le principe général de calcul effectué par ERIKSSON G. **[17-18]**.

On considère un système complexe comportant :

- une phase gazeuse ;
- q phases constituées par des mélanges (solution) liquides ou solides ;
- s phases pure .

L'enthalpie libre G d'une phase du système peut s'exprimer sous la forme :

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^0 + RT ln(a_i)) \qquad \text{(II-1)}$$

L'enthalpie libre de l'ensemble du système complexe peut alors s'écrire :

$$\frac{G}{RT} = \underbrace{\sum_{p=1}^{1} \sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT} \right)_{pi} + ln(P_t) + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p} \right) \right)}_{\text{Gaz}}$$

$$+ \underbrace{\sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT} \right)_{pi} + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p} \right) \right)}_{\text{Mélanges solides ou liquides}}$$

$$+ \underbrace{\sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\frac{g_i^0}{RT} \right)_{pi}}_{\text{Phases pures}} \qquad \text{(II-2)}$$

Le calcul de l'équilibre des phases et constituants d'un système complexe par la Méthode d'ERRIKSSON nécessite que le système soit initialement défini par :

- Sa température T;
- Sa pression totale P_T ;

- La nature de l'ensemble des constituants et des phases présentes dans le système ;
- Les valeurs thermodynamiques de chaque constituant (enthalpie libre, coefficient d'activité …) ;
- Le nombre total de moles de chacun des éléments.

Il faut noter que l'état de référence pris en compte pour le calcul des données thermodynamiques des différents composés, correspond à l'état des éléments simples qui forment chaque composé sous leur forme la plus stable dans les domaines de température et de pression considérés.

La conservation du nombre de moles entre l'état initial fixé et l'état final d'équilibre thermodynamique calculé, peut être exprimée sous la forme :

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{np} A_p(i,j)\, n_{pi} = b_j \qquad (j = 1,2,\ldots..l) \tag{II-3}$$

La solution du système d'équation :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{G}{RT}\right) = 0 \\ \sum_i \mathrm{A(i,j)n_i} - \mathrm{b_j} = 0 \end{cases} \tag{II-4}$$

Permet d'obtenir les valeurs des variables définissant l'état d'équilibre thermodynamique du système chimique.

Pour résoudre ce système d'équations, on procède par la méthode des *multiplicateurs de LAGRANGE*. Le système est ensuite linéarisé à l'aide d'un développement de *TAYLOR* limité du *1 er* ordre autour des valeurs des $n_i$estimées.

II.3.1 Méthode de minimisation de l'enthalpie libre

Soit un système constitué par une phase gazeuse, q phases liquides et solutions solides et s phases pures, l'enthalpie du système s'écrit :

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^0 + RTln(a_i)) \tag{II-5}$$

Où a_i : activité de l'espèce i ;

l : nombre total d'éléments simples dans le système ;

i : Nombre de moles de l'espèce$i$.

En remplaçant dans cette équation les expressions donnant l'activité de chaque espèce dans la phase où elle existe (II-1) et (II-4), l'enthalpie libre totale du système s'écrit alors :

Le calcul de l'équilibre des phases et constituants d'un système complexe par la méthode

$$\frac{G}{RT} = \underbrace{\sum_{p=1}^{l}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi} + ln(P_t) + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p}\right)\right)}_{\text{Gaz}} + \underbrace{\sum_{p=2}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi} + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p}\right)\right)}_{\text{Mélanges solides ou liquides}} + \underbrace{\sum_{p=q+2}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi}}_{\text{Phases pures}} \quad \text{(II-6)}$$

Où N_p est le nombre total de mole dans une phase p.

mp est le nombre d'espèce dans une phase p.

En rajoutant à cette équation la condition de conservation du nombre de moles de chaque élément dans toutes les phases du système, cette équation s'écrit :

$$\sum_{p=1}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{np} A_p(i,j)\, n_{pi} = b_j \qquad (j = 1,2,\ldots..l) \qquad \text{(II-7)}$$

Le système à résoudre devient alors

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{G}{RT}\right) = 0 \;\; (i = 1,2,\ldots\ldots M_S) \\ \sum_i A(i,j) n_i - b_j = g_j = 0 \;\; (j = 1,2,\ldots\ldots l) \end{cases} \qquad \text{(II-8)}$$

Où Ms est le nombre d'espèces à considérer dans le système.

La résolution de ce système est effectuée en utilisant la méthode des multiplicateurs de *LAGRANGE* :

$$L(n_i, \prod_i) = \frac{G}{RT}\, n_i - \sum_j \prod_i g_i \qquad \text{(II-9)}$$

$$L(n_i, \prod_i) = \sum_{i=1}^{Ms}\left(\left(\frac{g_i}{RT}\right)_i + ln\left(Y_i \frac{n_i}{N}\right)\right) - \sum_{j=1}^{L} \prod_j A(i,j) n_i - b_j \qquad \text{(II-10)}$$

Où $\prod_j$ est un multiplicateur de LAGRANGE

La fonction d $L(n_i, \prod_j)$doit être minimisée à la fois par rapport aux n_i et aux $\prod_j$.

Le système d'équation (II-8) s'écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial n_i} = \frac{g_0^i}{RT} + \ln\left(Y_i \frac{n_i}{N}\right) - \sum_{j=1}^{l} A(i,j) \prod_j = 0 & (i = 1,2, \ldots . Ms) \\ \frac{\partial L}{\partial n_i} = -\left(\sum_{i=1}^{Ms} A(i,j) n_i - b_j\right) = 0 & (i = 1,2, \ldots . L) \end{cases} \quad \text{(II-11)}$$

La résolution de ce système aboutit aux valeurs de n_i pour lesquelles la valeur de G est minimale. Pour cela, on utilise un développement limité de *TAYLOR* au 1° ordre autour des Y_i, valeurs estimées des n_i.

Ce développement permet de linéariser le système d'équation ; ainsi les termes en ln s'écrivent :

$$ln \frac{n_i}{n_P} \approx \ln \frac{Y_i}{Y_P} + \frac{n_i}{Y_P} - \frac{\sum_p n_i}{\sum_p Y_i} \quad \text{(II-12)}$$

Où $N_P = \sum_p n_i$ et $Y_P = \sum_p Y_i$

Le système d'équation (II-11) devient après linéarisation :

$$\begin{cases} \frac{g_0^i}{RT} + lny_i + ln \frac{Y_i}{Y_P} + \frac{n_i}{Y_P} - \frac{N_P}{Y_P} - \sum_{j=1}^{L} A(i,j) \prod_j = 0 & (3-13) \\ \sum_{i=1}^{Ms} A(i,j) Y_i + \sum_{i=1}^{Ms} A(i,j) Y_i (n_i - Y_i) + b_j = 0 & (3-14) \end{cases}$$

L'équation (II-9) devient après changement de variable :

$$n_i = -f_i + Y_i \left(\frac{N_P}{Y_P} + \sum_{j=1}^{l} A(i,j) \prod_j\right) (i = 1,2, \ldots . M_s) \quad \text{(II-15)}$$

Où

$$f_i = Y_i^g \left(\frac{g_0}{RT} + lnP + ln \frac{Y_i}{Y_P}\right) \quad \text{(II-16)}$$

En effectuant une sommation sur toutes les espèces i de chaque phase dans l'équation (II-15), on obtient $s + q + 1$ équations du type :

$$\sum_{j=1}^{l} \prod_j \sum_{i=1}^{m} A(i,j) Y_i = \sum_{i=1}^{m} f_i \quad \text{(II-17)}$$

L'équation (II-14) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\sum_{i=1}^{m} A(i,j) Y_i - b_j = C_i \quad \text{(II-18)}$$

Où C_i est une correction qu'il faut réduire à 0 pour satisfaire la loi de conservation du nombre des moles initial de chaque élément.

A partir des équations (II-15) et (II-18) on peut déduire la relation suivante :

$$\sum_{p=1}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp}\prod_k + \sum_{p=1}^{q+1}\left(\frac{N_P}{Y_P}-1\right)\sum_{i=1}^{mp}A_p\,(i,j)\,Y_{pi} + \sum_{p=q+2}^{mp}A_p\,(i,j)n_{pij}()$$

$$= \sum_{p=1}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp}A_p(i,j)\left(\varphi_{pi}-Y_{pi}\right)+b_j \qquad (j=1,2,\ldots..l) \qquad \text{(II-19)}$$

Où :

$$r_{pjk} = \sum_{i=1}^{mp}\left[A_p(i,j)A_p(i,k)\right]Y_{pi}$$

$$\varphi_{pi} = Y_{pi}\left[\frac{gp^0}{RT}+\ln(P)+ln\frac{Y_{pi}}{Y_p}\right] \qquad p=1$$

$$\varphi_{pi} = Y_{pi}\left[\frac{gp^0}{RT}+ln\frac{Y_{pi}}{Y_p}\right] \qquad (p=2,3,\ldots q+1)$$

Les équations (II-17) et (II-19) forment un système d'équations qui d'écrit l'état d'équilibre.

Ce système d'équations est résolu par la méthode d'élimination de *GAUSS* avec *pi votation*, les valeurs des n_{pi} sont calculées par la relation (II-16) à partir des valeurs Y_i estimées.

Les valeurs de n_i trouvées sont prises comme estimation pour la résolution du système à l'itération qui suit et ainsi de suite jusqu'à convergence du système.

Le critère de convergence pris en compte est le suivant :

$$\prod_j^k \approx \prod_j^{k+1} \approx \prod_j \quad \left|\frac{N_P}{Y_P}-1\right| \leq 10^{-8} \qquad \text{(II-20)}$$

A chaque itération, des tests sont effectués pour s'assurer que toute les valeurs de n_i calculées sont positives, sinon on attribue la valeur 0 aux Y_i des espèces dont les n_i sont négatives.

II.3.2 Méthode de la loi d'action de masse

Le calcul de la composition chimique d'un système à l'équilibre par cette méthode, consiste à appliquer la loi d'action de masse pour toutes les réactions indépendantes possibles dans le système **[11, 12]**

Cette loi s'exprime par une relation directe entre la constante d'équilibre et le degré d'avancement de la réaction.

D'une façon générale, une réaction chimique peut être écrite de la façon suivante :

$$\sum_i \nu_i\ A_i \quad \rightleftharpoons \quad \sum_i \nu_j\ A_j \qquad \text{(II-21)}$$

Dans ce cas, le degré d'avancement de cette réaction set décrit comme suit :

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi \qquad \text{(II-22)}$$

Ou encore :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \, \xi \qquad \text{(II-23)}$$

Dans ce cas, la constante d'équilibre K d'une réaction a s'écrit :

$$K_a = \frac{\prod_p a_i^{\nu}}{\prod_r a_i^{\nu}} \qquad \text{(II-24)}$$

Où a_i est l'activité de l'espèce i. Elle s'écrit différemment suivant que i est un gaz ou une espèce condensée de la façon suivante :

- Pour les gaz $a_i = \frac{Y_i \, P}{f_i^0}$ (II-25)
- Pour les espèces condensée $a_i = Y_i \, X_i$ (II-26)

Si on replace les valeurs de a_i dans l'expression (II-23) la constante d'équilibre s'écrit alors :

Dans la phase gazeuse : $K_a = \prod_{i=1}^{c} X_i^{Vi} \prod_{i=1}^{c} f_i^{Vi} \left(\frac{P}{f_i^0}\right)^{\sum Vi}$

$$= K_y \quad . \quad K_f \quad . \quad K_p \qquad \text{(II-27)}$$

Dans la phase condensée :

$$K_a = \prod_{i=1}^{c} X_i^V \prod_{i=1}^{c} Y_i^V$$

$$= K_X \quad . \quad K_V \qquad \text{(II-28)}$$

On obtient alors, un système d'équations dont le nombre d'inconnues (ξa) est égal au nombre d'équations. $K_a = f(\xi a)$

Les valeurs de K_a sont déduites de la loi d'action de masse appliquée aux réactions de type (II-21) :

$$\Delta G_a = -RT \ln(K_a) = \left(\sum_j \nu_j \, G_{Bj}\right) - \left(\sum_j \nu_j \, G_{Aj}\right) \qquad \text{(II-29)}$$

Une fois les ξa déterminés et à l'aide de l'équation (II-22) on déduit facilement la composition du système à l'équilibre.

La résolution du système d'équation est effectuée par une des méthodes numérique classiques (NEWTON - RAPHSON, REGULA – FALSI ou par une méthode ITERATIVE).

Plusieurs logiciels / bases de données thermodynamiques avec applications en science des matériaux et en traitement des matériaux ont été développés au cours des 30 dernières années.

Ces packages contiennent tous de grandes bases de données évaluées de manière critique pour des milliers de composés et des centaines de phases de solutions, ainsi que des interfaces utilisateur plus ou moins conviviales. Ces logiciel contient des module qui calcul la composition d'équilibre.

Parmi les plus connus de ces packages, citons Thermo-Calc **[19]**, GEMINI**[]** (Gibbs Energy MINImizer) **[20]** , HSC Chemistry **[21]** et FactSage **[22]**, ……..

II.3.3 Module de calcul 'Equilibrium Compositions'

Avec ce module de calcul, nous pouvant calculer la composition d'équilibre. La procédure de calcul utilisée consiste à définir le système à l'étude (réactifs, conditions de température et de pression), de même que l'ensemble des produits possibles. Les coefficients d'activité peuvent être donnés, si nécessaire, en tant que constantes ou en fonction de la température et de la composition, il est possible d'utiliser des modèles d'activité prédéfinis.

Les calculs peuvent être répétés par intervalles des températures afin de visualiser l'effet de ces variables de processus.

Les calculs sont effectués à l'aide de la méthode de minimisation d'énergie de Gibbs, la composition d'équilibre du système chimique, qui peut être tracée en fonction de la température, de la pression partielle, etc.

Nous pouvons sélectionner une échelle linéaire ou logarithmique et définir des valeurs maximales et minimales pour les axes x et y.

Les données numériques tabulaires utilisées pour dessiner les graphes (X, T) peuvent être sauvegardées sous forme de fichier texte normal. Ces fichiers peuvent être lus, par origine ou Excel.

II.4 Mode de fonctionnement

HSC CHEMISTRY est un logiciel de calcul innovant qui contient un module de simulation avec des organigrammes et une base de données étendue d'environ 20 000 espèces. Le programme comporte 14 modules de calcul et 12 bases de données de support. Le module de simulation permet d'optimiser les performances des processus chimiques et de minimiser le gaspillage de matériaux. HSC peut être utilisé pour étudier rapidement les modifications et les améliorations des processus industriels et

rechercher les conditions idéales dans les installations industrielles traitant des minéraux, des métaux ou des agents chimiques.

HSC contient 14 Modules de Calcul et 12 Data Base :

A- Modules de Calcul

Reaction Equations	Elements	Heat Loss Calculations
Equilibrium Compositions	Electrochemical Equilibria	Formula Weights
Composition Conversions	H, S, C and G Diagrams	Mineralogy Iterations
Phase Stability Diagrams	Water (Steam Tables)	Eh - pH - Diagrams
Heat and Material Balances	Units	

b- Data base

H, S and Cp Thermochemical Database	Water Steam/Fluid Database	Heat Conduction Database
Heat Convection Database	Surface Radiation Database	Gas Radiation Calculator
Particle Radiation Calculator	Elements Database	Measure Units Database
Minerals Database with 3581 minerals	Aqueous Solution Density Database	Pitzer parameter databas

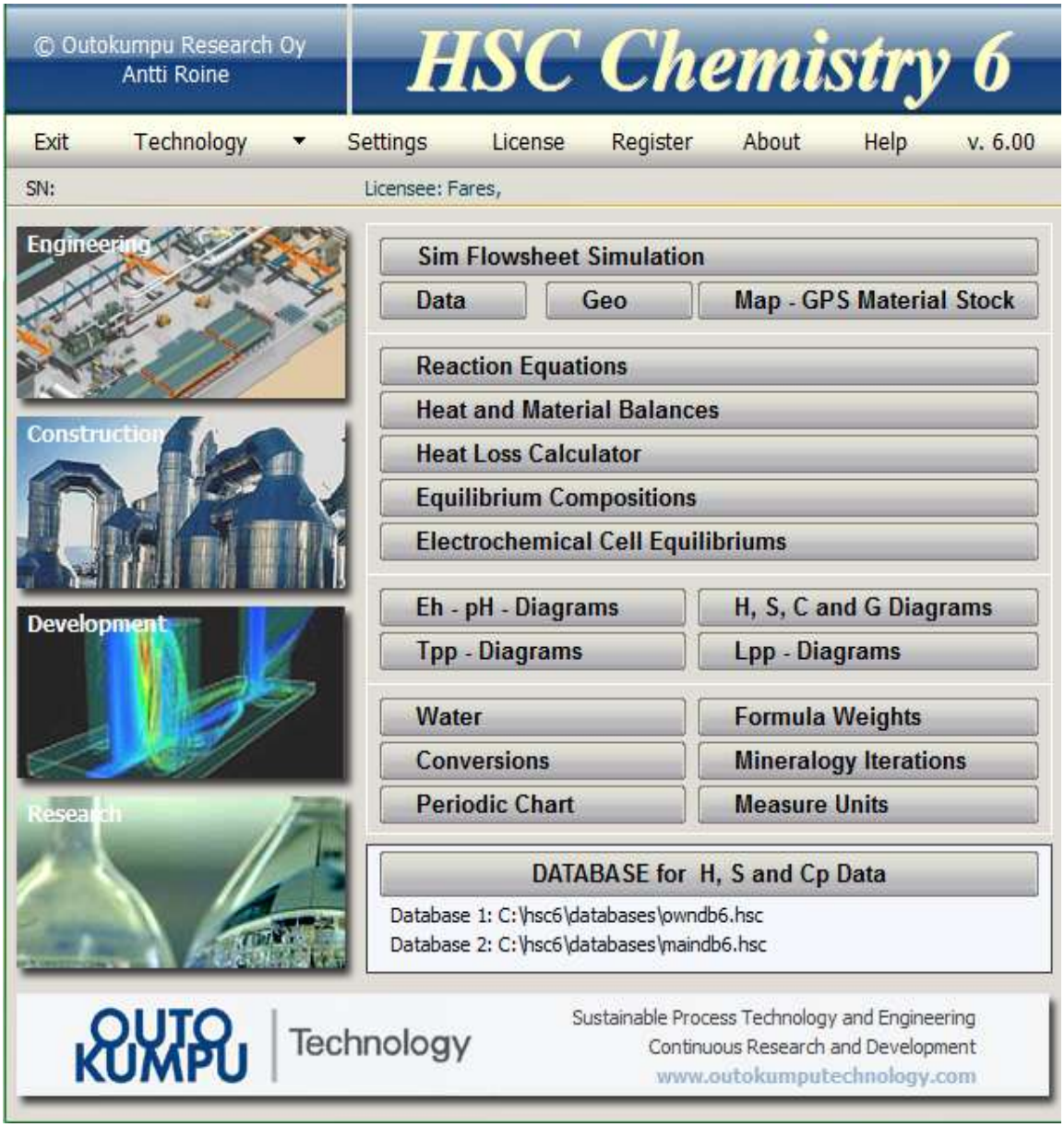


Figure II-1 : Interface du logiciel HSC Chemistry

II.5 Conclusion

Les problèmes d'équilibres chimiques sont étudiés depuis longtemps, la littérature témoigne des nombreuses recherches à ce sujet.

Nous avons abordé les méthodes permettent de déterminer la composition d'un plasma dans cette partie.

Chapitre III : Résultat

Chapitre III : Résultat

III.1 Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude thermodynamique de la décomposition de la molécule de *HCFC-22* ($CHClF_2$) et ce pour différents systèmes, à savoir :

- Système *C/F/Cl/H/Ar* ($CHClF_2$ seul dans le plasma d'Argon) ;
- Système *C/F/Cl/H/O/Ar* ($CHClF_2$ dans d'Argon en présence de l'oxygène) ;
- Système *C/F/Cl/H/O/Ar* ($CHClF_2$ dans d'Argon avec un excès d'hydrogène) ;

III.2 Effet de la température sur la molécule de $CHClF_2$

A travers le module ' Equilibrium Compositions' sur HSC CHEMISTRY nous avons étudié l'effet de la température sur la décomposition de la molécule d $CHClF_2$ en phase gazeuse sous une pression totale de *1 atm* et des températures comprises entre *298 K* et *6000 K* pour trois systèmes *C/F/Cl/H/Ar* (*HCFC-22* dans Argon), *C/F/Cl/H/O/Ar* (*R-22* avec de l' oxygène dans l'argon) *C/F/Cl/H/O/Ar* (*HCFC-22* en présence de l'oxygène et de l' hydrogène dans Argon).

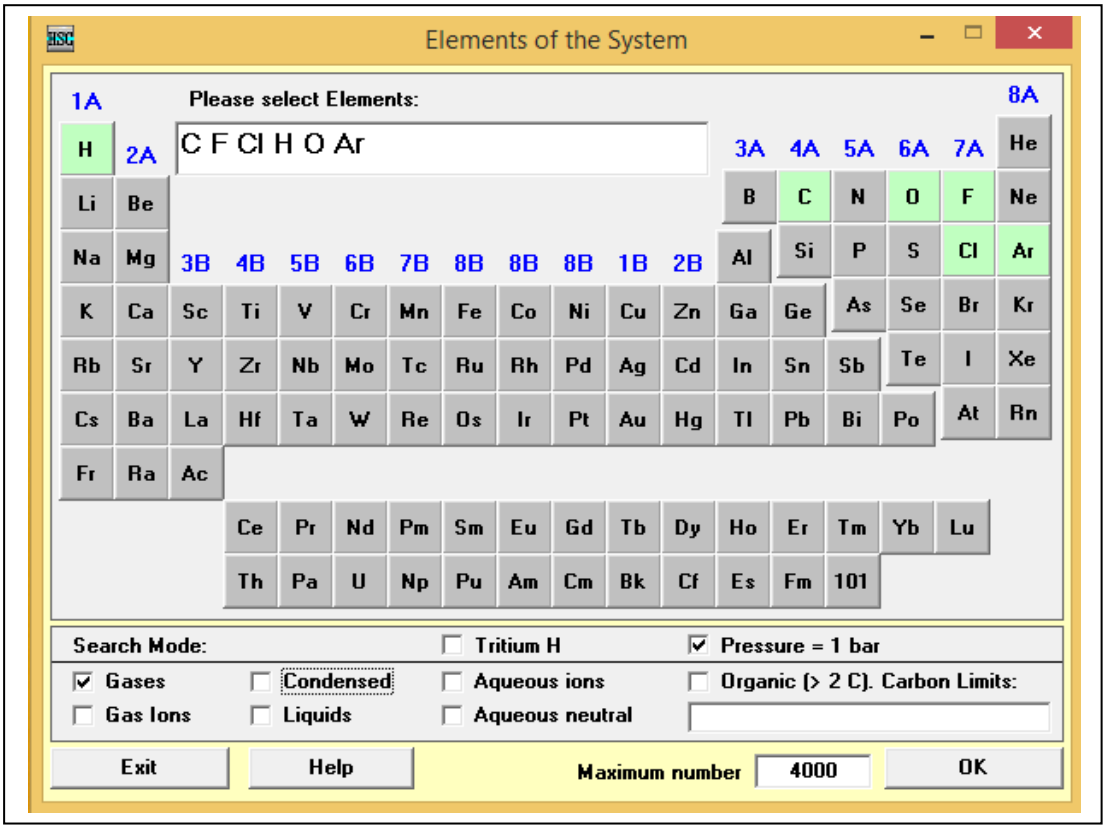


Figure III-1: Choix des éléments chimiques.

Avant de commencer la minimisation, il est important de connaître les espèces qui sont susceptibles de se retrouver dans ces trois systèmes *C/F/Cl/H/Ar* *C/F/Cl/H/O/Ar* et *C/F/Cl/H/O/Ar* sur la plage de température allant de *298 K* à *6000 K* (voir Tableau III-1)

Tableau III-1 : Espèces chimiques considérées pour la décomposition du HCFC-22

Ar(g)	*F(g)*	*HF(g)*	*H_2(g)*	*$CHClF_2$(g)*
C(g)	*CF_2(g)*	*CO(g)*	*Cl(g)*	*HCl(g)*
C_2CF(g)	*CF_3(g)*	*CO_2(g)*	*Cl_2(g)*	*HClO(g)*
CCl(g)	*CF_4(g)*	*H_2O(g)*	*H(g)*	*O_2(g)*
C_2Cl(g)	*O(g)*			

Les espèces chimiques considérées dans le calcul thermodynamique de la décomposition du *HCFC-22* sont résumés dans le tableau III-2

Tableau III-2 : Espèce chimique dans les calculs de la décomposition HCFC-22

Éléments chimiques	Espèces chimiques	Fractions molaires
C/F/Cl/H/Ar	*Ar(g),F(g),Cl(g),H(g),HF(g),C(g), CF_2CHF_2(g),HCl(g),C_2CF(g),Cl_2(g) CF_4(g) ,CF_2(g), $CHClF_2$(g)*	*Ar/ $CHClF_2$: 0.952/0.048*
C/F/Cl/H/O/Ar	*Ar(g),F(g),O(g),HF(g),Cl(g),CO(g), H(g),CO_2(g),Cl_2(g),O_2(g),CF_4(g),C(g) HCl(g) ,H_2(g),$CHClF_2$ (g)*	*Ar/ $CHClF_2$ /O_2 :0.91/0.045/ 0.045*
C/F/Cl/H/O/Ar (Excess Hydrogen)	*Ar(g),H(g),HF(g),F(g),H_2O(g),O(g), HCl(g) ,CO(g) ,Cl(g),CO_2(g), H_2(g),$CHClF_2$ (g)*	*Ar/ $CHClF_2$ /O_2/H_2 :0.8/0.04/0.04/ 0.12*

III.2.1 Décomposition du *$CHClF_2$* dans *Ar*

La figure III-2 représente la composition à l'équilibre du mélange gazeux pour le système *C/F/Cl/H/Ar*, le mélange gazeux est constitué de 0,048 mole de *HCFC-22* et de 0,952 mole d'*Ar* à la pression atmosphérique.

Cette figure montre la variation du nombre de moles des espèces chimiques en fonction de la température. Sur la base des calculs, le *HCFC-22* se décompose totalement à partir *5000 K* en espèces atomiques *C,F,H* et *Cl.*

Cependant, on note la présence du *HCFC-22* pour des températures inférieures 500 K. Les hydrocarbures halogènes tels que CF_4 se forment à partir des températures inférieures à *2000 K*.

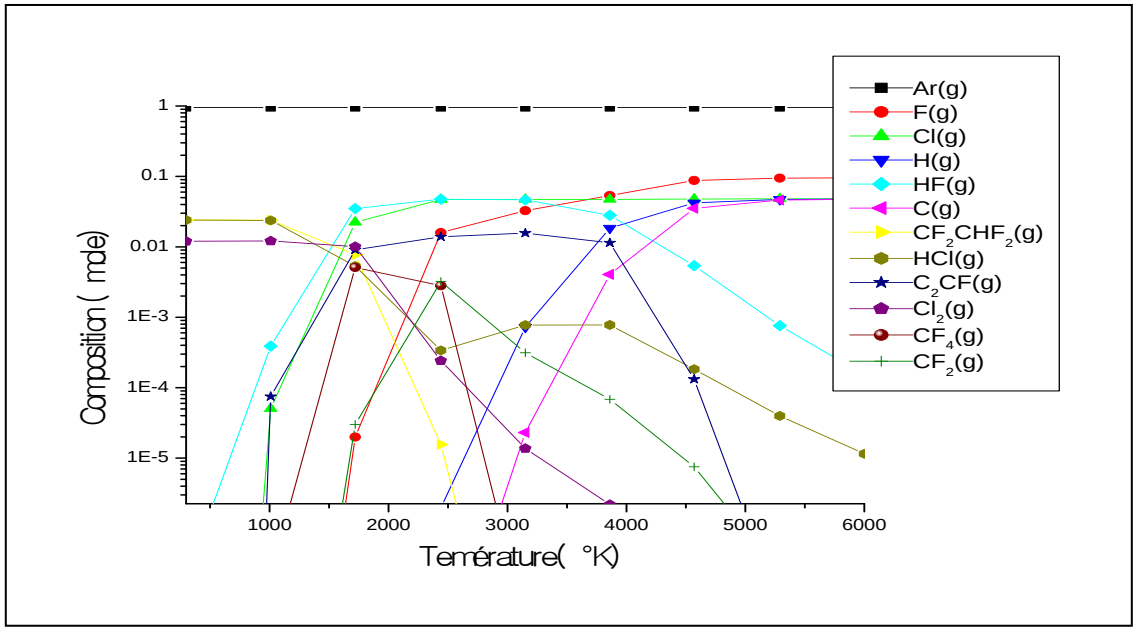


Figure III-2 : Equilibre thermodynamique *Ar/CHClF₂:0.952/0.048*

III.2.2 Décomposition du *CHClF₂* dans *Ar* en présence de *O₂*

Le résultat du calcul pour un mélange composé de 0,91 mole, de 0,045 mole de *HCFC-22* et de 0,045 mole de O_2 sous la pression totale de 1 bar est présenté à la figure III-3.

Le *HCFC-22* est détruit complètement. Cette Figure montre aussi l'existence de la molécule de *CO* sur une large plage de température. Au environ *2500 K* sa concentration diminue considérablement pour se transformer en CO_2.

Pour des températures inferieures à *2000 K*, l'espèce F se combine avec de l'oxygène et du carbone pour favoriser la formation du CF_4, tandis que le Cl_2 est stable dans la même plage de température.

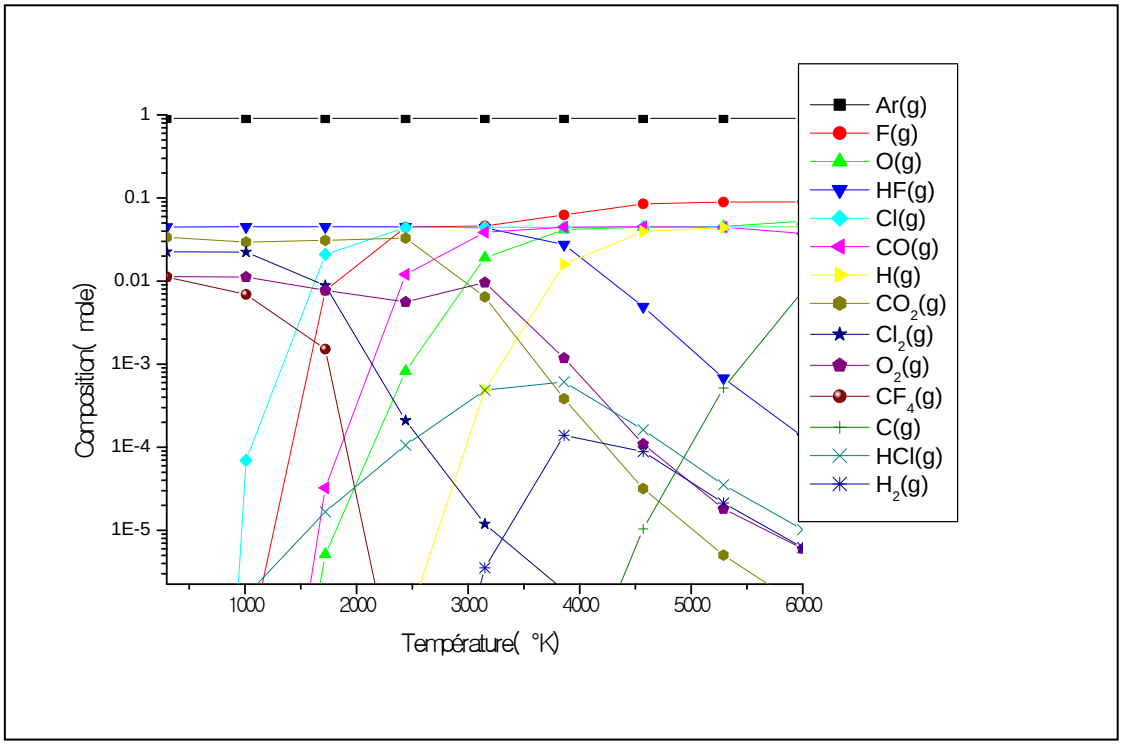


Figure III-3 : Equilibre thermodynamique; *Ar/CHClF₂/O2:0,91/0,045/ 0,045*

III.2.3 Décomposition du *CHClF₂* dans *Ar* en présence de *O₂* et *H₂*

Dans cette partie nous avons présenté les résultats de calcul thermodynamique pour le système *Ar/C/Cl/F/O/H* pour deux différentes compositions du mélange réactionnel sous la pression de 1 bar : mélange avec excès d'hydrogène caractérisé par 0,04 mole de *HCFC-22*, 0,04 mole de O_2, 0,08mole de H_2 et 0,84 mole de *Ar* (figure III-4).

La figure III-4 montre que la molécule de *HCFC-22* est complètement décomposée dans les deux cas de composition. Dans le cas du mélange stœchiométrique les espèces CO_2, *HF*, *HCl* et H_2O deviennent dominantes dans le domaine de température en dessous de *2000 K* en plus la présence de *CO* et de Cl_2.

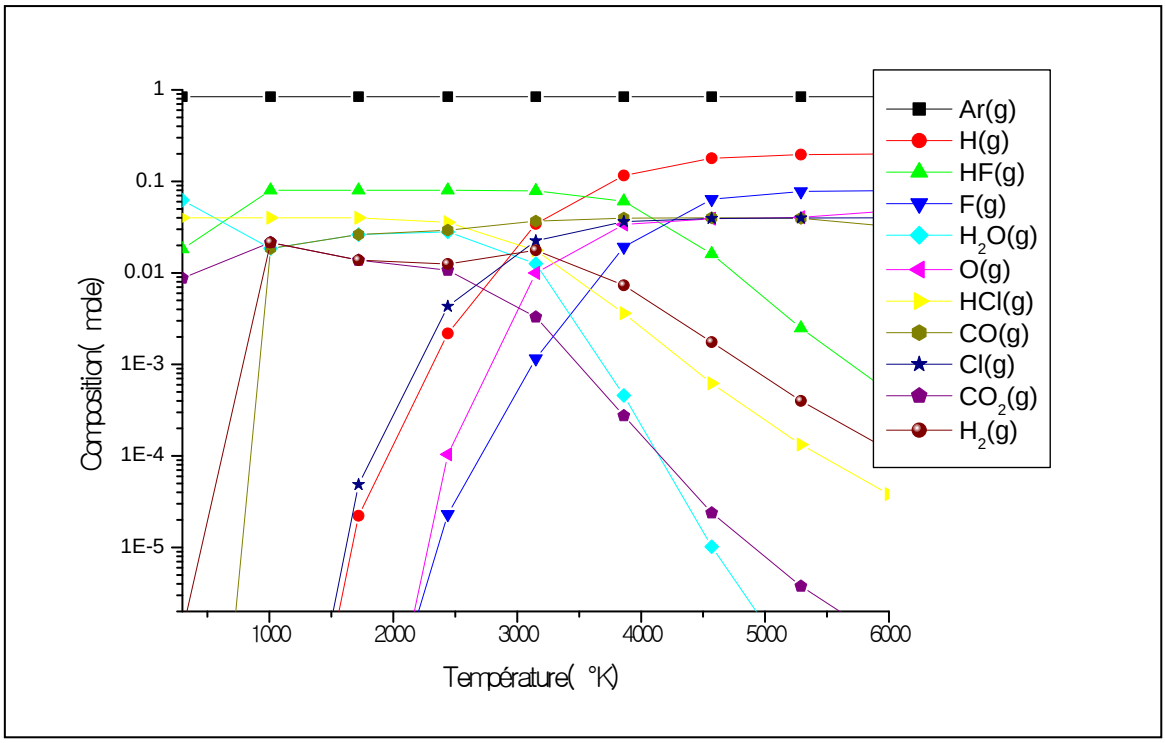


Figure III-4 : Equilibre thermodynamique *Ar/CHClF₂/O₂/H₂ :0.84/0.04/0.04/0.08*

(Excès d'hydrogène)

Conclusion générale

Conclusion générale

A l'origine, l'objectif principal de ce travail était d'aborder une étude théorique de la décomposition de la molécule de *HCFC-22* ($CHClF_2$) dans un plasma thermique d'argon.

Nous avons été amenés à étudier la décomposition de la $CHClF_2$ par les calculs d'équilibres thermodynamiques réalisés par un logiciel HSC Chemistry. Nous avons cherché à étudier l'effet de la température sur la molécule de *HCFC-22* pour défirent système dans une plage de température entre *298K* et *6000K* à la pression *1 atm* .

Les résultats de la simulation thermodynamique montrent que la présence de l'hydrogène et l'oxygène conduit à la destruction totale de la molécule *HCFC-22*. De plus, l'introduction de H_2 en tant que réactif limite la production d'espèces dangereuses tel que le Cl_2 et les hydrocarbures halogénés, résultants de la réaction de décomposition , pour données de la vapeur d'eau et des espèces moins nuisibles, *HCl*, *HF* et CO_2, qui peuvent être piégés et traités.

Ce travail a permis de donner une approche très simple de la décomposition de la molécule de *HCFC-22* dans un plasma thermique d'argon.

Bibliographie

Bibliographie

[1] D. Clodic, L. Palandre, MAD l 'outil froid ISSN (2002) 44.

[2] R. Swindlehurst, P. Johnston, S. Tröndle, R. Stringer, A. Stephenson, I. Stone, Science of the total environment 171 (1995) 243-264.

[3] C.d. Izarra, Contribution a l'etude de colonnes de plasma d'argon dans un domaine etendu de temperatures (2000 k; 14000 k), Orléans, 1988.

[4] C. Chanenchuk, A. Protopapas, G. Alexopoulos, Catalytic extraction process application to chlorinated waste streams, I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Atlanta, Georgia, 1994.

[5] M. Diependaal, A. Klein, P.O. Boerrigter, J. Van Der Meij, F. De Walle, Waste management & research 11 (1993) 481-492.

[6] M.J. DeVito, L.S. Birnbaum, W.H. Farland, T.A. Gasiewicz, Environmental Health Perspectives 103 (1995) 820-831.

[7] P. Fauchais, Technologies plasma: applications au traitement des déchets, Ed. Techniques Ingénieur, 2007.

[8] J. Van Gompel, Semiconductor International 23 (2000) 321-326.

[9] H. Sekiguchi, T. Honda, A. Kanzawa, Plasma chemistry and plasma processing 13 (1993) 463-478.

[10] H. Saito, T. Watanabe, Plasma Chemistry and Plasma Processing 30 (2010) 813-829.

[11] N. Abdenouri, Extraction par voie thermique du soufre présent dans les minerais de type pyrrhotite Fe 1-XS, Perpignan, 1990.

[12] A. Tajmouati, Etude des transferts de chaleur et de matière dans les matrices alvéolaires. Application à la récupération des métaux précieux contenus dans les catalyseurs de postcombustion automobile usages, Perpignan, 1992.

[13] P. André, J. Aubreton, M.F. ELCHINGER, P. Fauchais, A. Lefort, Annals of the New York Academy of Sciences 891 (1999) 81-89.

[14] A. Aubreton, Modélisation et étude expérimentale d'un plasma métallique créé par ablation laser, Toulouse 3, 2002.

[15] S.M. Walas, Phase equilibria in chemical engineering, Butterworth-Heinemann, 2013.

[16] W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig, The Journal of Chemical Physics 28 (1958) 751-755.

[17] G. Eriksson, Acta. Chem. Scand. 25 (1971).

[18] G. Eriksson, Chem. Shem. Scr. 4 (1973) 193-194.

[19] https://www.thermocalc.com/

[20] http://thermodata.online.fr/gem1ang.html

[21] https://www.hsc-chemistry.com/

[22] http://www.factsage.com/