Généralités sur les traitements physiques et chimiques en plasma thermique

par P. Fauchais, E. Bourdin, J. F. Coudert

(Laboratoire de thermodynamique, Université de Limoges)

I. Introduction

P. Fauchais

Le procédé Birkeland-Eyde (1) de synthèse de l'oxyde d'azote, à partir de l'air dans un arc électrique alimenté en courant alternatif, est probablement le premier exemple de chimie des plasmas utilisé à l'échelle industrielle. Ce procédé a été abandonné principalement pour des raisons économiques sans avoir été optimisé et peut-être rentabilisé. Cela tient probablement au fait que la connaissance de la physico-chimie des arcs électriques était trop imparfaite, au début du siècle, pour que l'on puisse apercevoir les limites du procédé. Or, il se trouve que, depuis une vingtaine d'années, un regain d'intérêt pour la physique des décharges et des arcs électriques a permis de dégager un volume de connaissances suffisant pour que l'on soit en mesure de reconsidérer, parfois favorablement, la chimie dans les arcs électriques, en particulier au niveau des réactions faisant intervenir les ions, les électrons, et certains états excités des atomes et des molécules (2, 7). De surcroît, la recherche dans le domaine de la propulsion aérospatiale a beaucoup enrichi la thermochimie de moyens permettant d'évaluer les données cinétiques et thermodynamiques à très haute température ($T > 4\,000$ K) de sorte que l'on est fréquemment à même de modéliser par le calcul un réacteur à plasma thermique. Cet article sera essentiellement consacré à ce dernier type de plasma que nous nous efforcerons de définir avant d'envisager les applications chimiques qui semblent se dégager actuellement. Nous nous intéresserons aussi bien aux réacteurs à plasma destinés à la synthèse d'un gaz (oxyde d'azote, acétylène...) qu'à ceux qui sont conçus pour le traitement physico-chimique d'un solide (projection, sphéroïdisation, réduction, synthèse de matériaux...).

E. Bourdin

II. Définition du plasma

Le terme « plasma » est actuellement utilisé en physique pour désigner des milieux de nature très différente dont le dénominateur commun est probablement l'existence d'ions et d'électrons libres. Pour ce qui nous concerne, nous nous intéressons à un gaz électriquement neutre à l'échelle macroscopique, constitué suivant les conditions d'obtention d'un mélange de molécules, d'atomes d'ions et d'électrons. Nous sommes cependant loin du « plasma nucléaire » totalement ionisé. Il n'est pas de notre propos d'entrer de façon détaillée dans la physique des plasmas. Cependant, on voit intervenir, dans le seul univers de la chimie des plasmas, des conceptions suffisamment distinctes pour qu'il soit nécessaire de les préciser un peu. De façon sans aucun doute un peu simpliste, il semble que l'on puisse distinguer les plasmas basse pression ($p < 100$ torrs) des plasmas haute pression (100 torrs $< p <$ 10 atm) de par le rôle différent que jouent les électrons dans l'un et l'autre des cas. A basse pression, la mobilité des électrons est telle que leur température, c'est-à-dire leur énergie cinétique moyenne, est beaucoup plus élevée que celle des « lourds » (ions, molécules, atomes), et ce sont eux qui sont responsables de la majeure partie des excitations, ionisations et dissociations au sein de la décharge. A une pression plus élevée, les collisions sont beaucoup plus nombreuses, l'écart entre la température électronique et celle des lourds est moins marqué et l'on peut raisonnablement appliquer les lois classiques telle que celle des gaz parfaits. De sorte que la chimie des plasmas basse pression est essentiellement axée sur l'utilisation de réactions très sélectives promues par les électrons alors que la chimie des plasmas haute

pression (plasmas thermiques) est beaucoup plus collective et l'on recherche plutôt des phénomènes thermiques (transfert de chaleur vers les solides, trempe ultra-rapide...). Les conditions électriques d'obtention de la décharge ont aussi, de façon évidente, une influence sur la nature des phénomènes qui sont mis en jeu. C'est finalement le rapport E/p (champ électrique/pression) traduisant les gains énergétiques des électrons qui est le paramètre déterminant des décharges (8).

Finalement, on caractérise l'état d'équilibre des plasmas par le rapport T_e/T_p (température des électrons/température des particules lourdes, la température représentant l'énergie cinétique moyenne des particules). Ce rapport est voisin de 1 pour les décharges à la pression atmosphérique telles que l'intensité du courant dépasse l'ampère; il peut atteindre des valeurs élevées jusqu'à 100 et plus, lorsque la pression est inférieure à 100 torrs ou l'intensité du courant inférieure à 0,1 A. De plus, si les divers réactifs sont introduits dans le réacteur à différents endroits, les processus de mélange et d'échauffement peuvent très largement invalider la séparation en deux catégories (non équilibre et équilibre) que nous venons de proposer. Nous en resterons cependant là, quitte à revenir sur certains aspects de l'équilibre dans les prochains paragraphes où nous nous sommes limités au cas des plasmas thermiques ($p \sim 1$ atm; 2 000 K < T < 15 000 K).

III. Propriétés des plasmas thermiques

III.1. Propriétés thermodynamiques

Nous nous plaçons dans les conditions de l'équilibre thermique succinctement discutées dans le précédent paragraphe (toutes les espèces, y compris les électrons, sont à la même température). Pour calculer les propriétés thermodynamiques des mélanges rencontrés en chimie des plasmas, il est nécessaire d'admettre que les conditions de l'équilibre chimique sont réalisées. Dans un jet de plasma d'arc, on peut supposer que les cinétiques de réaction sont ultra-rapides par rapport aux cinétiques physiques ou mécaniques (vitesses d'écoulement, diffusions...) hypothèse qui, comme nous le verrons plus loin, est discutable (les temps de séjour dans une zone à température donnée sont souvent inférieurs à 10^{-6} s, temps caractéristique des cinétiques de réactions (9). Malgré cela, l'équilibre thermodynamique à très haute température permet tout de même de fixer les limites thermiques d'un procédé, en regardant dans quel domaine de température les réactions escomptées, ou non, sont possibles. Par ailleurs, la composition chimique à l'équilibre, à pression et température constantes, sert de base au calcul des propriétés thermodynamiques, des propriétés de transport, ainsi qu'à certains calculs utiles en spectroscopie. Les diagrammes d'équilibre sont calculés par ordinateur en minimalisant l'enthalpie libre du mélange à température et pression constantes, compte tenu des lois de conservation des éléments et des charges (10).

Les méthodes de résolution sont nombreuses et complexes (10 à 13) et nous ne les décrirons pas, nous contentant de commenter quelques résultats obtenus pour une synthèse (NO) ou une réduction (Si).

Sur la figure 1, nous avons représenté l'évolution, en fonction de la température, à la pression atmosphérique du mélange N_2-O_2. Nous voyons que, dans la synthèse de NO, la concentration maximale (5,2 %) est obtenue à 3 500 K. Ceci, d'ailleurs, souligne la nécessité de tremper le mélange obtenu si l'on veut éviter la décomposition du NO lors d'un refroidissement lent.

Sur la figure 2, nous avons représenté l'évolution, en fonction de la température, du taux de réduction de $SiCl_4$ en silicium dans un plasma $SiCl_4 + n\ H_2$. Nous pouvons constater que l'hydrogène est un réducteur peu puissant de $SiCl_4$ puisque, pour le mélange avec 2 H_2, le taux de réduction ne dépasse pas 50 % et qu'il n'atteint pas 80 % avec 20 H_2. En revanche, le carbone est un bon réducteur de

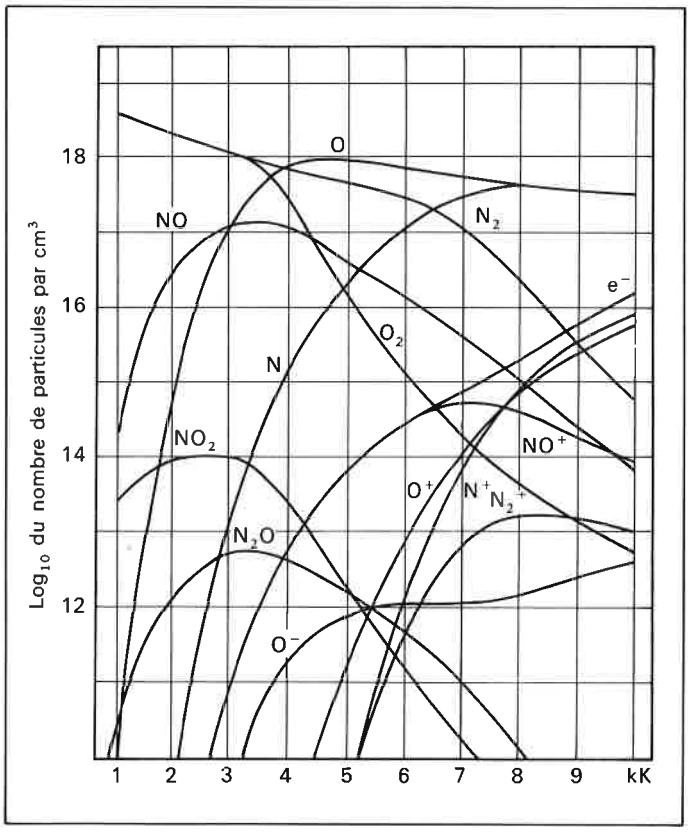


Figure 1. Évolution, avec la température, de la composition d'un plasma N_2-O_2 à la pression atmosphérique.

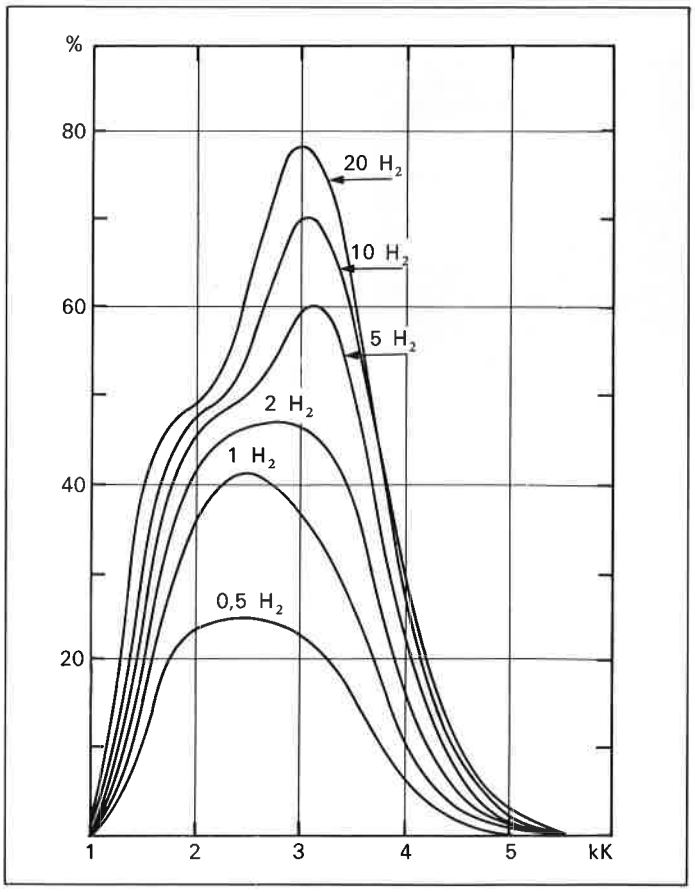


Figure 2. Taux de réduction de $SiCl_4$ par H_2 (1 atm.).

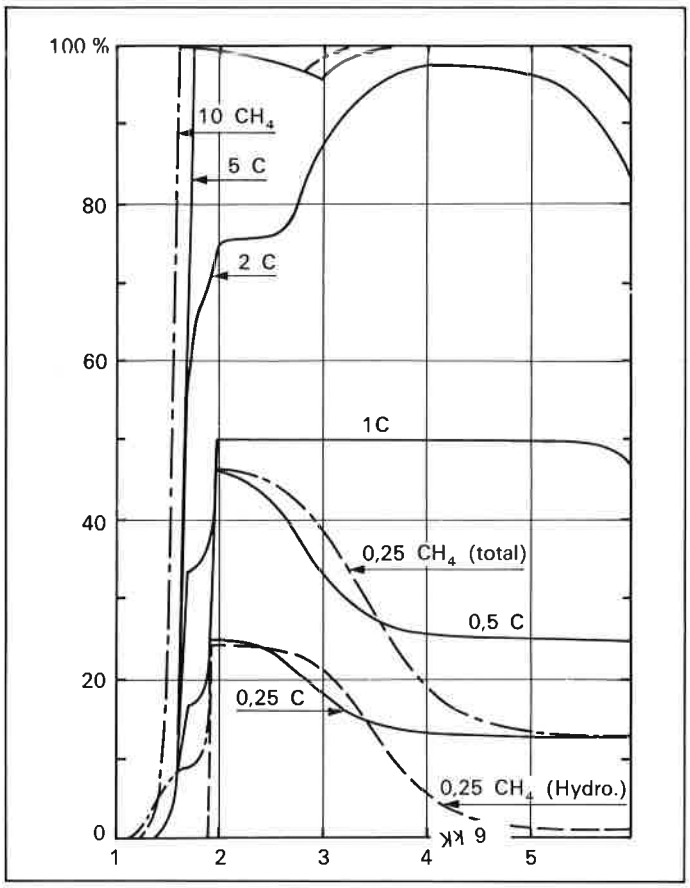


Figure 3. Réduction de SiO_2 par le carbone.

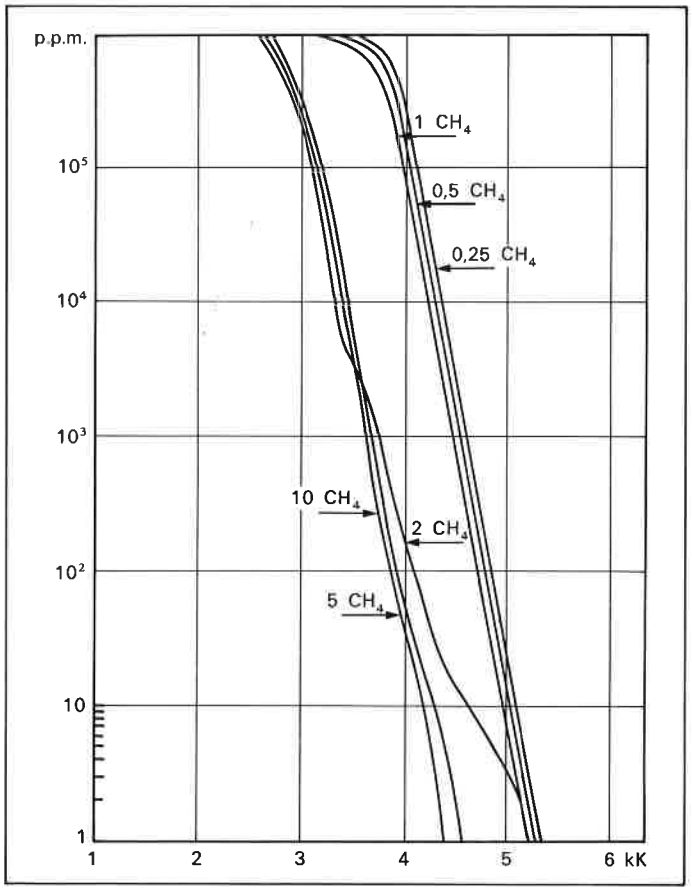


Figure 4. Fraction d'impuretés, en fonction de la température, pour SiO_2 réduit par CH_4.

SiO_2, comme le montre la figure 3. Le taux d'impureté dû à la formation de SiC est cependant élevé si la température ne dépasse pas 4 000 K (figure 4). Le calcul de l'enthalpie du mélange plasma permet d'évaluer la dépense énergétique et sur la figure 5, par exemple, nous pouvons voir que l'énergie nécessaire pour produire Si à partir de $SiCl_4 + n\,H_2$ varie dans un rapport de 15 lorsque n passe de 1 à 20 mais qu'en contrepartie le taux d'impuretés est divisé par 4. Il faut enfin souligner que, comme pour NO, il conviendra de refroidir rapidement le produit obtenu à haute température pour éviter les réactions inverses lors du refroidissement.

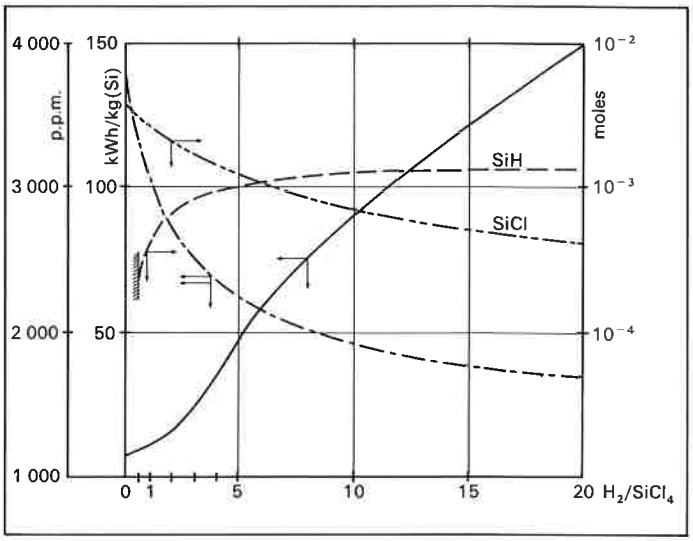


Figure 5. Évolution, pour la réaction $SiCl_4 + nH_2$ (1 atm., 6 000 K), du coût énergétique et des impuretés en fonction du rapport $H_2/SiCl_4$.

Il est très important de comparer l'enthalpie d'un plasma et celle d'une flamme. En effet, celle d'une flamme est conditionnée par la nature des réactifs et la température de combustion; elle est donc limitée. En revanche, pour un plasma l'énergie est fournie par une source extérieure (la puissance électrique VI peut varier de un ou deux ordres de grandeur) ainsi que le débit de gaz; on peut donc atteindre des énergies très élevées (10^8 kJ/kg) qui vont servir, si l'on considère le plasma uniquement comme un système thermique, à dissocier et ioniser le gaz et le porter finalement à des températures comprises entre 3 000 K et 15 000 K. Nous avons représenté sur la figure 6 l'évolution de l'enthalpie de divers gaz plasmagènes en fonction de la température. Par exemple, pour chauffer un solide à 2 000 K avec une flamme carbone-oxygène, dont la température est de 3 000 K, on ne pourra récupérer que la partie a de l'énergie contenue b ((figure 6) soit environ 1/3 alors qu'avec un

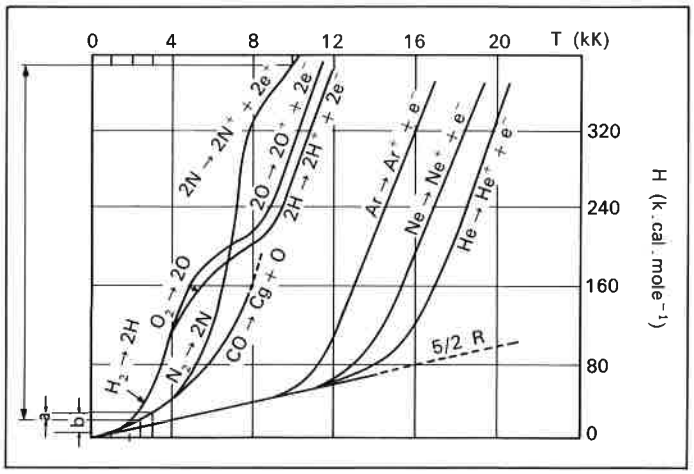


Figure 6. Fonction enthalpie-température.

plasma d'azote à 10 000 K on récupérera la fraction *d* de l'enthalpie soit près de 90 %.

Westinghouse (14) a montré qu'un réchauffeur à plasma à air où l'enthalpie disponible peut atteindre 9 298 kJ/kg permet de récupérer beaucoup plus d'énergie qu'un réchauffeur à flamme air-gaz naturel où l'enthalpie ne dépasse pas 3 161 kJ/kg. Par exemple, pour chauffer des brames à 1 400 °C le réchauffeur à combustion ne permet de récupérer que 10 % de l'énergie fournie alors que le réchauffeur à plasma permet de récupérer 70 % de l'énergie introduite.

III.2. Propriétés de transport

On appelle « propriétés de transport » la conductivité électrique, la conductivité thermique et la viscosité qui sont les coefficients intervenant respectivement dans le transport du courant électrique, de la chaleur, et de la quantité de mouvement dans le gaz plasma.
Les plasmas thermiques sont toujours produits électriquement sous forme d'un jet d'aspect plus ou moins similaire à la flamme d'un chalumeau (on parle parfois de chalumeau à plasma). Les propriétés électriques et d'écoulement du gaz sont donc de toute première importance pour l'obtention du jet de plasma. De plus, dès lors que l'on désire transférer de l'énergie du plasma vers un réactif solide, il est indispensable de connaître au moins la conductivité thermique du gaz pour déterminer l'efficacité du transfert. Nous examinerons ce dernier aspect de façon plus approfondie dans le paragraphe V et donnons ci-dessous les principaux résultats dont nous disposons actuellement.
La mesure dès propriétés de transport au niveau des températures des plasmas thermiques est pour le moins très délicate, voire quasiment irréalisable. Aussi, bien que la tâche ne soit pas aisée, est-on obligé de les calculer théoriquement. La mise en œuvre de ces calculs fait intervenir des techniques mathématiques et numériques très élaborées dont nous ne ferons pas état dans cet article (15, 16). Un certain nombre de recoupements expérimentaux montrent que les résultats de ces calculs sont probablement assez exacts malgré les approximations que l'on est obligé de faire.

Nous avons représenté sur la figure 7 la conductivité thermique des trois gaz purs (17) les plus couramment utilisés dans les plasmas thermiques : azote, argon, hydrogène. Il est clair, sur cette figure, que l'hydrogène est meilleur conducteur de la chaleur à haute température que l'azote, lui-même meilleur conducteur que l'argon. C'est, entre autres, pour cette raison que l'on utilise l'hydrogène pur ou en mélange dans les divers réacteurs plasma. La croissance importante de conductivité thermique observée pour l'hydrogène à 3 500 K et pour l'azote à 6 000 K est due aux phénomènes de dissociation (conductivité thermique réactive). Pour des gaz tels que CO_2, CH_4 les températures de dissociation étant plus basses, la conductivité thermique est plus importante à basse température ce qui facilite les transferts. Enfin, il faut noter que cette variation importante de λ se traduit, pour les transferts thermiques, par l'importante notion de température seuil. En effet, dans les transferts de chaleur plasma-particules, on démontre (18) que c'est, en fait, la conductivité moyenne intégrée $\bar{\lambda}$ qui intervient. Celle-ci est définie par :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{T_p - T_D} \int_{T_D}^{T_p} \lambda(T)\, dT$$

où T_p et T_D sont respectivement la température du plasma et celle de la surface de la particule. Or, le calcul de $\bar{\lambda}$, représenté sur la figure 8, montre une variation brutale de $\bar{\lambda}$ à une température correspondant sensiblement à la température de dissociation. C'est ainsi que pour l'hydrogène, par exemple, la conductivité thermique croît brutalement (elle est presque multipliée par 30) en quelques centaines de degrés vers 5 000 K. Il est donc très important, pour qu'il y ait un bon transfert thermique plasma d'hydrogène-particules solides, que la température du plasma soit au moins de 5 000 K.

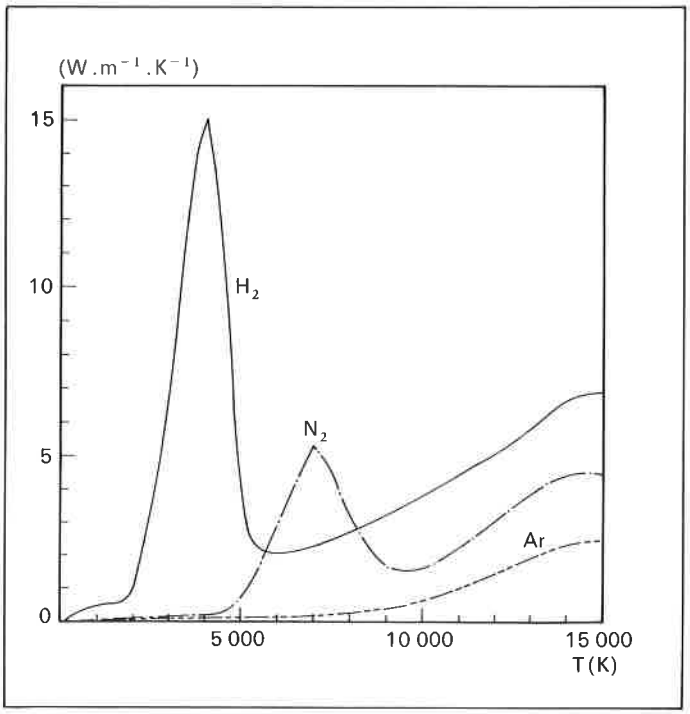


Figure 7. Conductivité thermique (W/m/K) de H_2, N_2 et Ar.

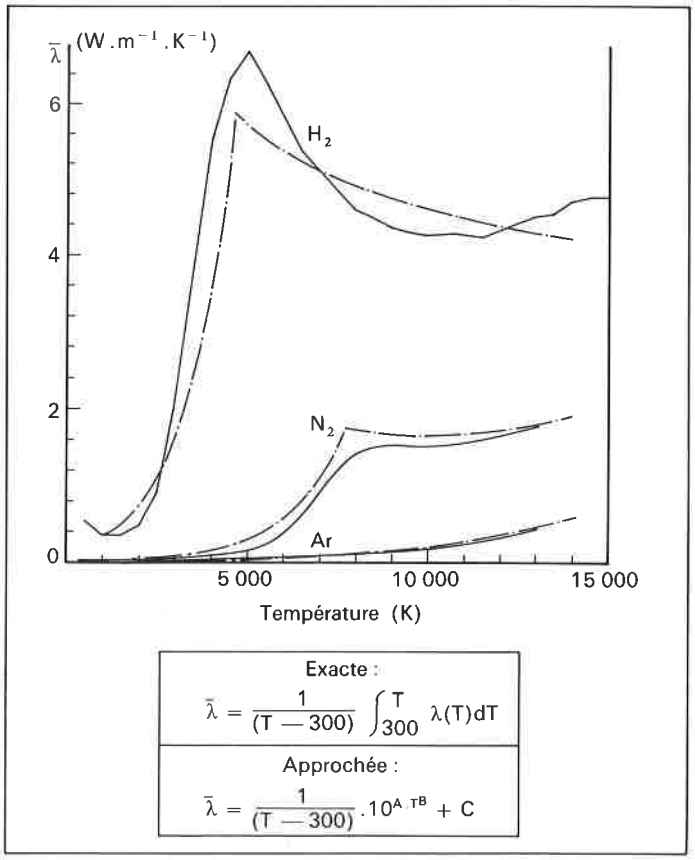


Figure 8. Variation de $\bar{\lambda}$ en fonction de T (la valeur exacte est en trait plein).

La viscosité (17) de l'hydrogène, de l'azote, de l'argon et de l'hélium, en fonction de la température, est représentée sur la figure 9. Cette propriété a essentiellement de l'influence sur l'écoulement du plasma (vitesse, nature de l'écoulement,...). La chute de la viscosité, au-delà de 10 000 K pour Ar, N_2 et H_2 et au-delà de 15 000 K pour He, est due à l'ionisation. La viscosité autour de

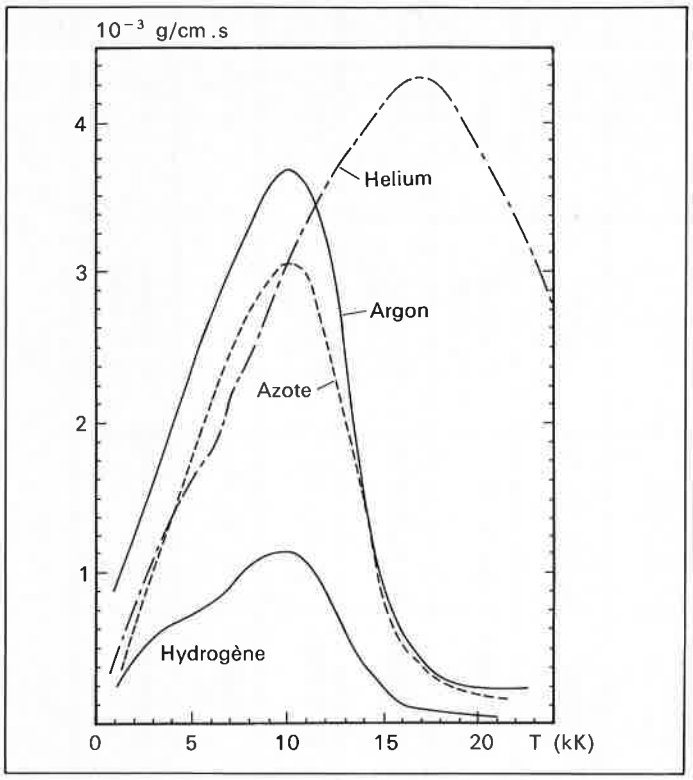


Figure 9. Viscosité de He, H_2, N_2, Ar en fonction de la température.

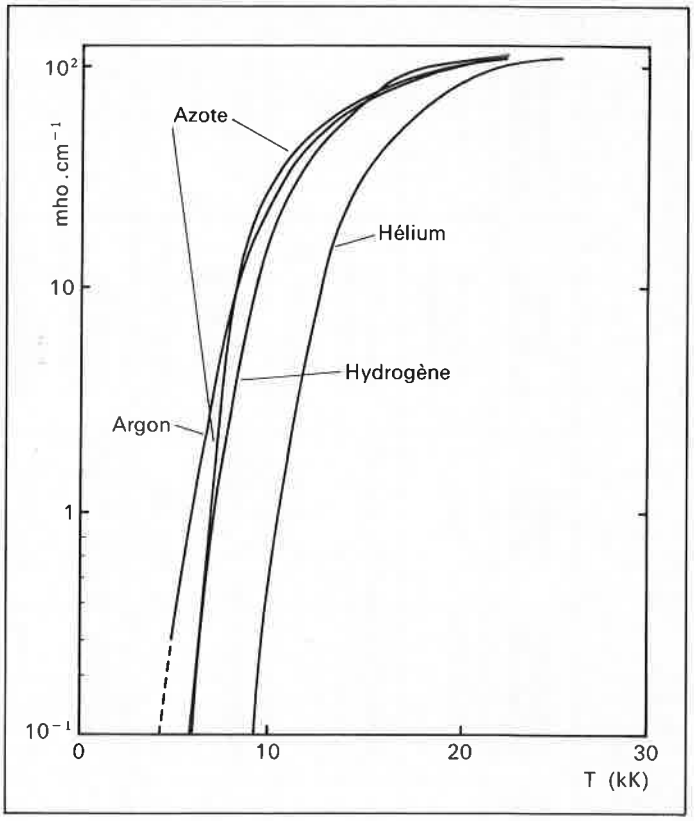


Figure 10. Conductivité électrique de He, H_2, N_2, Ar en fonction de la température.

10 000 K (température du cœur d'un jet de plasma) est assez élevée (10 fois plus que le gaz froid) de sorte que les hautes températures rendent difficile l'introduction de réactif solide (poudre) au cœur du plasma.
On peut constater sur la figure 10 qu'il y a peu de différence entre les conductivités électriques de Ar, H_2 et N_2 dont les énergies d'ionisation sont semblables, le seuil de conductivité se situant autour de 6 000 K. Cependant, les caractéristiques électriques d'un générateur (torche) à plasma, en tant qu'élément de circuit, sont différentes pour les trois gaz du fait de l'écart important entre leur conductivité thermique dont la valeur intervient au niveau du pincement de la zone conductrice.

IV. Technologie des générateurs et des fours à plasma thermique

De façon générale, on appelle générateur de plasma thermique l'appareil destiné à produire le plasma (torche, chalumeau, plasmatron,... sont des termes synonymes) et four à plasma thermique un ensemble constitué d'un ou plusieurs générateurs de plasma et d'un réacteur chimique.

IV.1. Générateurs de plasma thermique

Les générateurs à plasma thermique sont divisés en trois catégories suivant la nature du courant d'alimentation : courant continu, courant alternatif basse fréquence, courant haute fréquence.

Nous nous limiterons à la description des générateurs à arc et à haute fréquence, réacteurs de symétrie cylindrique, en essayant de préciser, pour chacun d'eux, les vitesses d'écoulement des gaz, la température moyenne du plasma, les dimensions du plasma et le temps de séjour des produits (tableau I). Toutefois, il faut souligner que ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif car, elles dépendent des dimensions des électrodes, de la nature et du débit de gaz et de la puissance dissipée (fonction des paramètres précédents). De plus, comme nous le verrons, les gradients de température sont très élevés et si la partie centrale du plasma peut atteindre 12 000 K, au voisinage des parois cette température est inférieure à 2 000 K. Compte tenu des remarques précédentes relatives à la viscosité des zones chaudes, il est donc facile de voir que la façon dont les réactifs seront injectés va être très importante pour qu'ils entrent effectivement dans ces zones chaudes.

IV.1.1. Générateur à plasma courant continu et alternatif BF

IV.1.1.1. Courant continu (CC)

Le générateur de plasma à arc en courant continu (CC) est probablement le plus utilisé au moins pour les applications du type découpage, soudage, projection. Une torche à plasma CC du modèle de la première développée par Gage, en 1956, est essentiellement constituée d'une cathode en tungstène ayant la forme d'un barreau cylindrique et d'une anode tuyère en cuivre électrolytique qui, lui, est concentrique. L'arc qui éclate entre les deux électrodes est soufflé par le courant de gaz (appelé gaz plasmagène) et s'accroche dans le canal de la tuyère-anode. L'anode et la cathode sont énergiquement refroidies par circulation d'eau (19). Cette configuration de torche peut être utilisée sans problème jusqu'à 30 kW (CC). Sur la figure 11*a* nous avons représenté les isothermes d'un jet d'argon-hydrogène obtenu avec une telle torche (tuyère de diamètre $\varnothing$ = 5 mm et de longueur l = 4 cm), la température du cœur (dard) du jet en sortie de tuyère est de l'ordre de 13 000 K et seulement de 1 000 K à la périphérie. Il y a donc en sortie de tuyère un gradient radial moyen de température de 2 400 K/mm. On constate, sur cette figure, que le jet produit par une torche CC est long d'environ 10 cm, si nous situons la fin du jet vers 2 000 K.

Sur la figure 11*b* représentant la cartographie des vitesses, on constate, d'une part, que celles-ci sont élevées (jusqu'à 700 m/s) et que les temps de séjour des produits seront très brefs et, d'autre part, que les gradients radiaux sont comme pour les vitesses très élevées (près de 200 m/s/mm).

Tableau 1. Principales caractéristiques des générateurs à plasma.

Type de générateur	Alimentation	Puissance maximale (kW)	Diamètre du plasma (mm)	Longueur du plasma (mm)	Vitesse (m/s) d'écoulement	Température moyenne (K)	Nature du gaz	Nature des électrodes	Temps séjour des particules (t_s)
Haute fréquence	HF : 1 à 20 MHz	1 000	20 à 200	40 à 150	5 à 50	6 000-12 000	Tous	extérieures à l'enceinte	$< 10^{-2}$
Configuration de Gage anode classique	DC	100	5 à 12	20 à 70	200-1 000	8 000-15 000	Ar, N_2, He, H_2 O_2, CO_2	anode : Cw cathode : W cathode : Zr, Hf	$< 10^{-3}$
Configuration de Gage anode à changement de diamètre	DC	1 000	10 à 50	30 à 100	50-400	6 000-10 000	Ar, N_2, He, H_2 O_2, CO_2	anode : Cu cathode W cathode Zr, Hf	$< 10^{-2}$
Configuration de Gage anode à injections multiples	DC	5 000	10 à 80	30 à 200	50-400	4 000-8 000	Ar, N_2, He, H_2 O_2, CO_2	anode Cu cathode W cathode Zr, Hf	$< 10^{-2}$
Électrodes tubulaires	DC mais surtout AC	1 500	20 à 120	30 à 200	20-200	4 000-8 000	Ar, N_2, H_2, He O_2, CO_2	Cu-Cu	$< 10^{-2}$
Fours triphasés à contre-courant	AC	150	30 à 150	100 à 200	1-10	4 000	Ar, N_2, H_2, He	W, C	$< 10^{-2}$
Four à cathode précessive	DC	1 500		100 à 400		4 000-6 000	Ar, N_2, H_2	W cathode Cu anode	$< 10^{-1}$
Four à expansion magnétique	DC	10 000	40 à 500	100 à 500	1-10	4 000-6 000	Ar, N_2, H_2, CH_4	C cathode Cu anode	$< 10^{-1}$
Four à effet Maecker	DC	150	40 à 200	100 à 500	1-10	4 000-5 000	Ar, N_2, H_2	W cathode C, Cu anode	$< 10^{-2}$
Four à paroi tournante	DC superposé	150	30 à 60	100 à 400		4 000	Ar, N_2, H_2		> 1
Four à film ruisselant anode	DC	1 000	30 à 100	100 à 500	5-50	4 000-6 000	Ar, N_2, H_2, CH_4	W cathode Cu, C anode	> 1

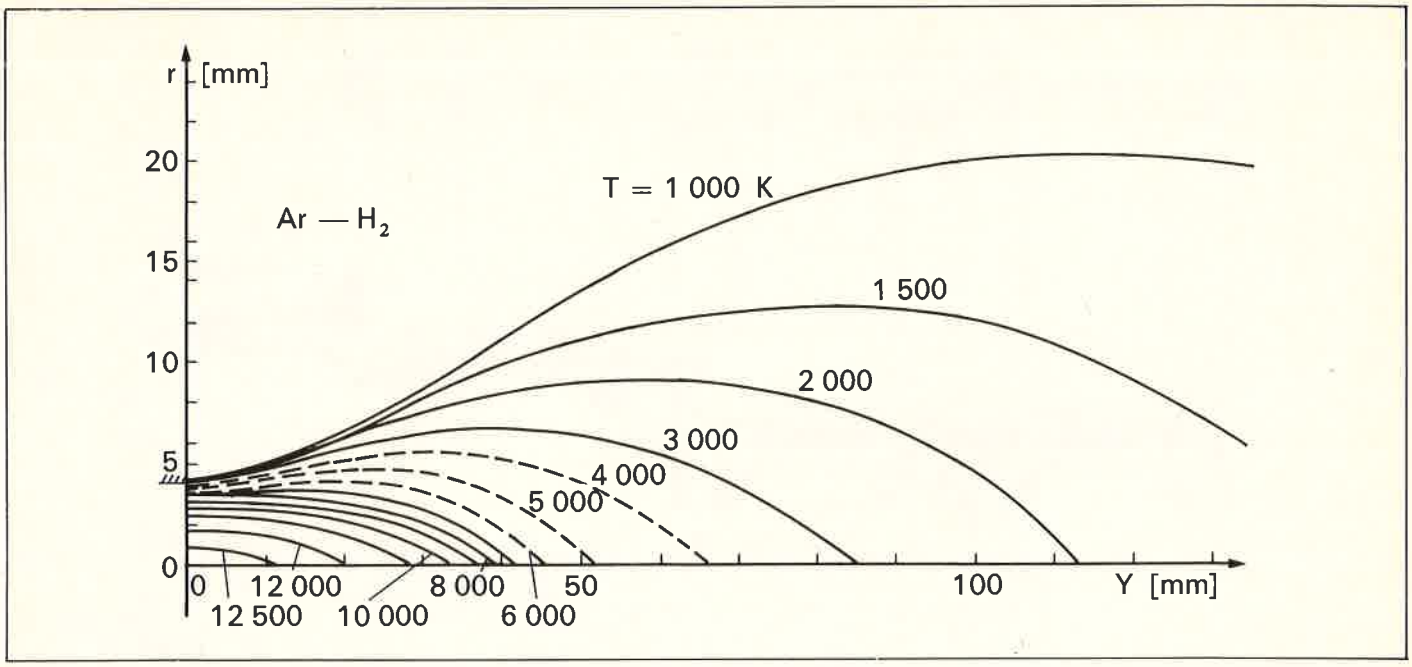


Figure 11*a*. Isothermes du jet de plasma argon-hydrogène (29 kW, D_{Ar} = 75 l.min^{-1}, D_{H_2} = 15 l.min^{-1}).

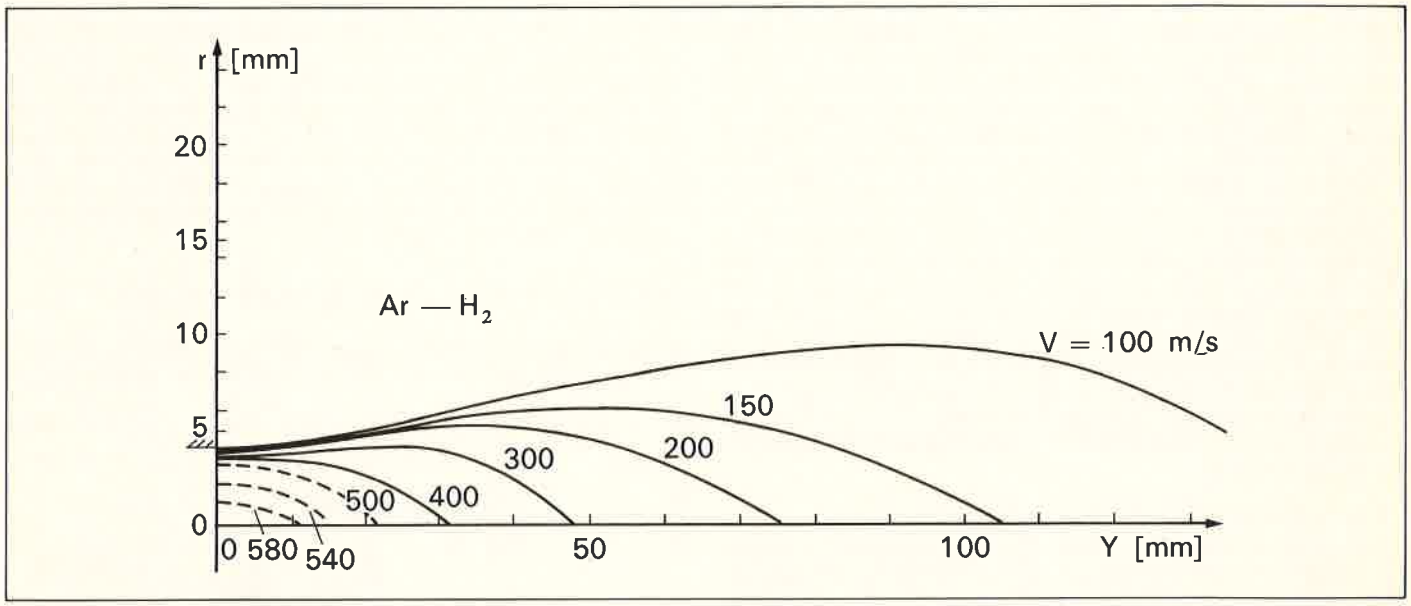


Figure 11*b*. Champ de vitesse du jet de plasma argon-hydrogène

Lorsqu'il est nécessaire de travailler avec une puissance supérieure à 80 kW, la cathode de la torche n'est pas suffisamment refroidie et il est indispensable d'utiliser une géométrie telle que la masse de cuivre qui enveloppe la cathode assure une surface d'échange élevée avec l'eau de refroidissement. Le fait d'utiliser cette géométrie de cathode oblige à modifier assez radicalement la torche, en particulier l'anode dont le diamètre intérieur est plus important, ainsi que le mode d'injection du gaz plasmagène qui est, dans ce cas, tangentiel. Ainsi, l'écoulement dans la tuyère devient tourbillonnaire contrairement au cas précédent ou l'écoulement est axial compte tenu du mode d'injection longitudinal. La torche peut être modifiée en fonction du but recherché. On peut, par exemple, utiliser une anode à rupture de diamètre, de façon à fixer la longueur d'arc pour obtenir une caractéristique électrique V = F(I) croissante (la caractéristique électrique d'une torche classique est en effet décroissante). On peut également utiliser une anode dite segmentée, avec injections secondaires de gaz pour limiter les pertes aux parois lorsque la puissance augmente (jusqu'à 5 MW par exemple). Il est également souvent nécessaire de forcer le point d'accrochage de l'arc à tourner dans le canal par action d'un champ magnétique externe de façon à limiter l'érosion de l'anode. Des torches de ce type fonctionnent en Union Soviétique (20 à 22) jusqu'à une puissance de 5 MW. Toutefois, la température moyenne du jet est en général moins élevée que celle d'un jet produit par une torche classique (tableau 1).

Dans l'un ou l'autre des cas, l'anode est généralement en cuivre OFHC et la cathode en tungstène. La durée de vie moyenne d'une anode est de 400 heures, celle d'une cathode de 200 heures. Cependant, l'utilisation du tungstène est exclue dans le cas d'une utilisation de la torche avec un gaz plasmagène oxydant. Comme c'est déjà le cas en Union Soviétique, de récentes expériences effectuées à Limoges avec l'air ont montré qu'il est alors possible d'utiliser des cathodes en zirconium ou en hafnium dont les oxydes thermoémissifs sont peu volatiles. Cependant la durée de vie d'une telle électrode est limitée à quelques heures. Il est cependant possible d'utiliser des cathodes en tungstène protégées par un écoulement d'argon ou d'azote (entre 15 et 5 % de l'écoulement total) en atmosphère oxydante (20) avec des durées de vie atteignant plus de 200 heures. Signalons enfin un générateur à cathode oxyde (ZrO_2)

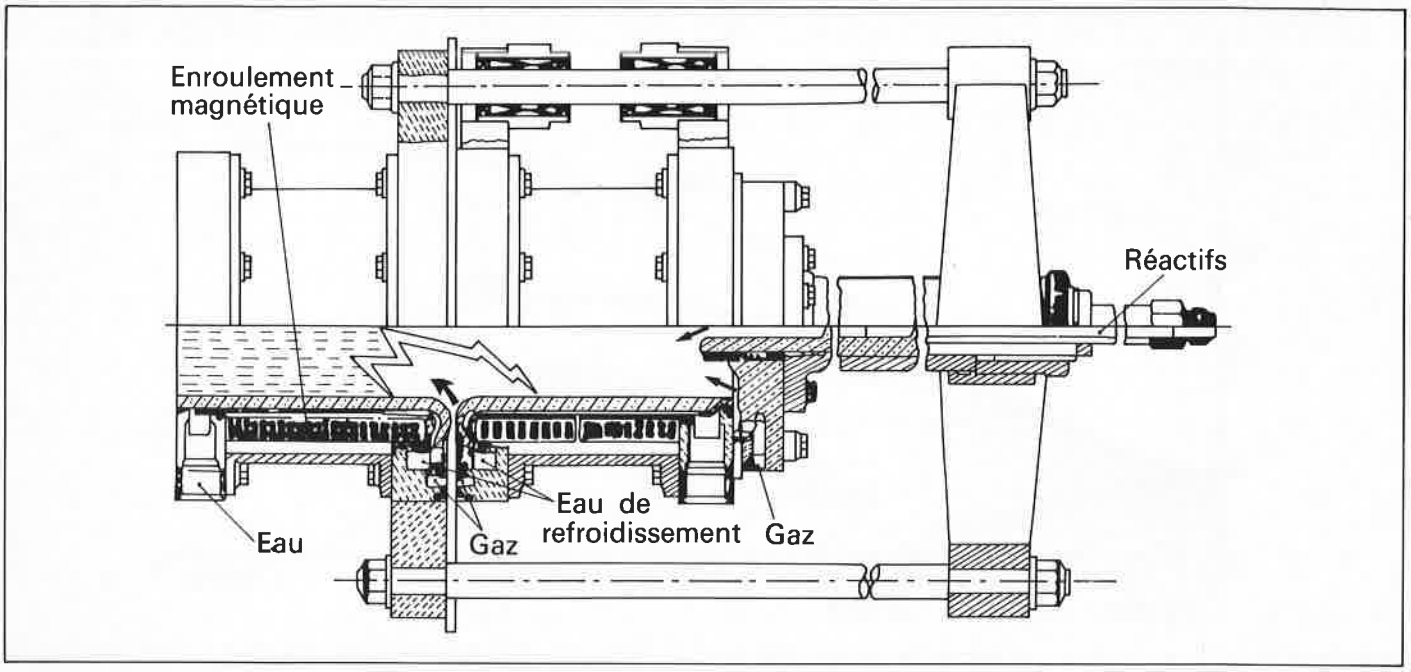


Figure 12. Torche à plasma fonctionnant en courant alternatif (Westinghouse).

utilisée dans l'air, mis au point par le Laboratoire des ultra-réfractaires d'Odeillo (23). Dans ce générateur, l'arc éclate d'abord entre l'anode et une pointe de molybdène placée au fond du creuset recevant la poudre de zircone et servant de cathode, puis entre la surface de la zircone liquide et l'anode, une fois la zircone fondue et maintenue en place par une rotation du creuset. Comme pour les générateurs à cathodes de zirconium et de hafnium (qui se recouvrent rapidement de ZrO ou HfO_2), le principal problème est le redémarrage, la couche d'oxyde froide n'étant plus conductrice.
Ces générateurs à courant continu peuvent également être équipés d'une anode en carbone avancée en continu et d'une tuyère spéciale permettant l'établissement d'un vortex liquide. L'arc éclate alors entre l'électrode carbone et une anode externe (un disque tournant en général), le gaz plasmagène étant produit par la vaporisation d'une partie du liquide, l'autre partie servant au refroidissement de la tuyère. Des générateurs de ce type fonctionnant à l'eau ou à l'alcool à des puissance atteignant 400 kW sont par exemple développés par la société Lonza (26).

IV.1.1.2. Courant alternatif basse fréquence (CA)

La figure 12 représente une torche à plasma destinée à fonctionner en courant alternatif (24). Dans ce cas, on n'utilise pas la configuration anode-cathode vue au paragraphe précédent compte tenu du fonctionnement alternatif des deux électrodes (le tungstène est utilisé en CC essentiellement pour son fort pourvoir thermoémissif). Les deux électrodes en regard sont constituées de deux cylindres de cuivre refroidi. Le gaz plasmagène est injecté tangentiellement aux électrodes pour obtenir un écoulement tourbillonnaire qui se superpose à la rotation de l'arc assurée par un champ magnétique produit par un enroulement logé dans les électrodes. Un système du même type fonctionne également en Union Soviétique (25). Une tension HF est parfois superposée à l'alimentation de l'arc pour empêcher son extinction lors du passage par zéro du courant. Ce réallumage nécessite toutefois que la puissance du courant HF soit de l'ordre de 20 % de celle du courant alternatif et c'est pourquoi on préfère souvent réduire la distance entre les deux électrodes tubulaires de telle sorte que cette distance soit inférieure à la distance de claquage pour la tension à vide d'alimentation. Ces générateurs alimentés en courant alternatif ou continu (l'usure des électrodes semble alors être deux fois moindre et atteindre 500 h) fontionnent jusqu'à des puissances de 2 MW avec des gaz oxydants si nécessaires. Ils ont été également développés en URSS avec une des électrodes fermées, le gaz étant alors seulement introduit entre les deux électrodes tubulaires (27). Il est possible de coupler trois générateurs alternatifs en courant triphasé pour augmenter la puissance dissipée comme dans le procédé Westinghouse de réduction du tétrachlorure de silicium par le sodium pour obtenir du silicium solaire (28) avec une puissance de 3 MW. Des générateurs à trois électrodes gainées par une circulation de gaz ont également été développés à Odeillo pour des puissances de quelque 100 kW (29). Les électrodes sont en tungstène pour les gaz non oxydants et en cuivre ou carbone (consommable et avancé en continu) pour l'utilisation avec des gaz oxydants. L'amorçage de l'arc se fait avec un chalumeau à plasma à courant continu qui est coupé une fois l'arc triphasé établi.

IV.1.2. Générateur de plasma à haute fréquence (HF)

Les générateurs de plasma alimentés en haute fréquence ont pour principal avantage de produire un plasma qui n'entre pas en

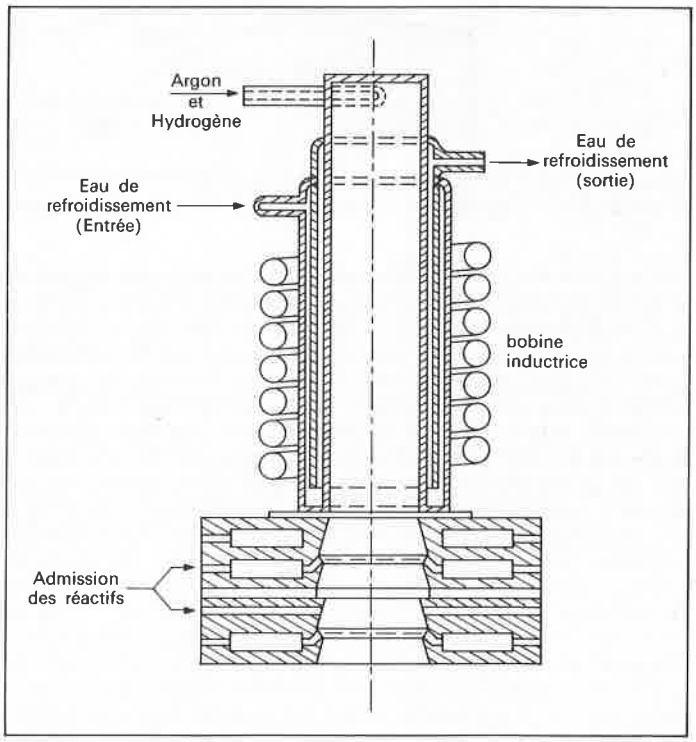
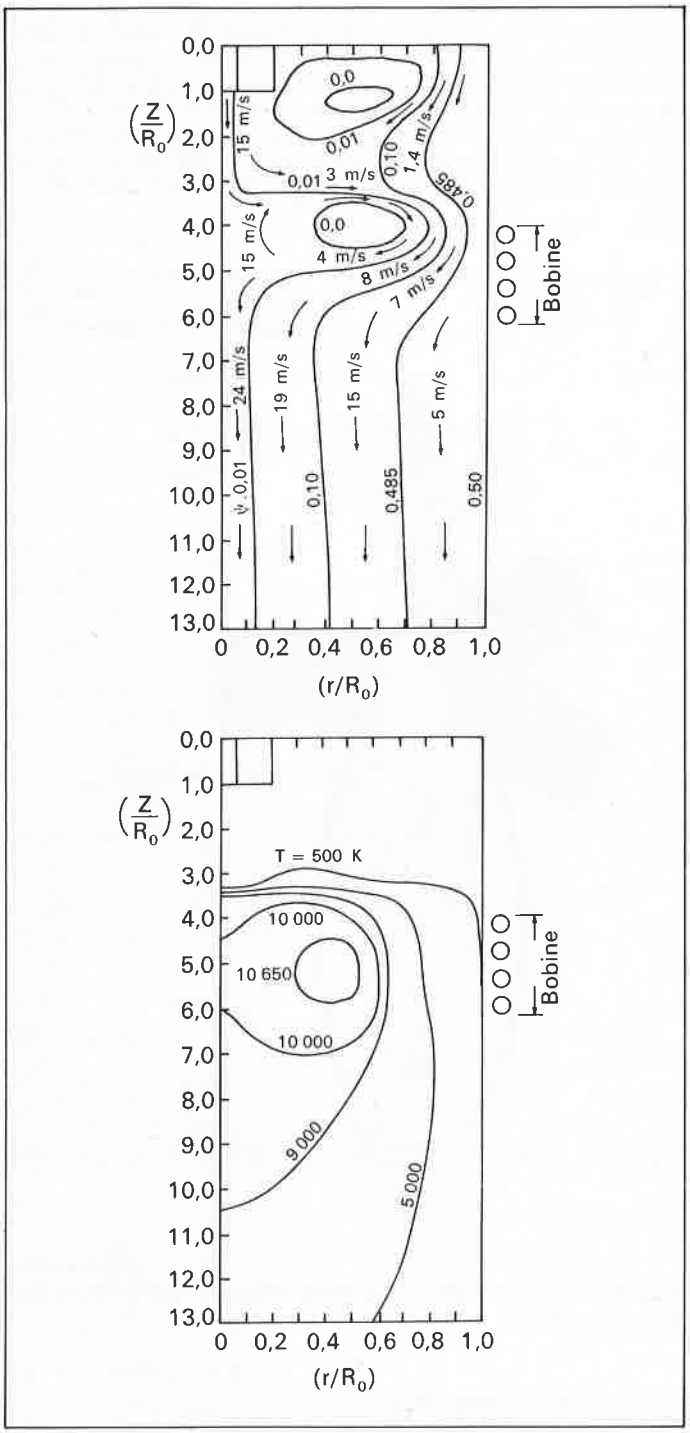


Figure 13. Torche à plasma haute fréquence à induction.

contact avec les électrodes. De ce fait, on ne risque aucune contamination par les matériaux constituant les électrodes et il est possible d'utiliser des gaz chimiquement agressifs tels que l'oxygène ou le chlore. Pour les applications de plasma thermique, le modèle le plus couramment utilisé est la torche à couplage inductif dont la puissance peut atteindre 1 MW avec un rendement de 50 % environ. La figure 13, d'après Hamblyn (30), montre une coupe de ce type de torche : on y distingue la bobine inductrice enroulée autour du tube de gainage du plasma. Ce tube généralement en quartz est refroidi par circulation d'eau. Le gaz plasmagène est introduit au sommet de la torche, le plasma est produit dans la zone d'électrode, il s'écoule vers la zone d'introduction des réactifs. Nous avons reproduit, sur les figures 14*a* et 14*b*, une cartographie calculée des température et vitesse d'un plasma produit par une torche HF. La température atteinte (figure 14*b*) au cœur du plasma (31) est similaire à celle que l'on rencontre au cœur d'un plasma d'arc (~ 10 000 K). En revanche, la vitesse d'écoulement (31) du gaz est en moyenne 100 fois plus faible que pour le jet CC (figure 14*a*). Le rendement de transformation d'énergie dans la torche HF est fonction de la fréquence d'alimentation, de la nature du gaz et de sa pression (problème d'adaptation d'impédance). Cette contrainte, malheureusement difficilement évitable, en fait un outil moins souple que la torche CC. Il faut noter par exemple que la fréquence minimale pour obtenir une décharge auto-entretenue est plus faible avec une torche à couplage capacitif qu'avec une torche à couplage inductif. Cependant, le rendement avec la torche à couplage capacitif est nettement plus faible (32). Ainsi, la torche HF est utilisée dans des domaines très spécifiques tels que la croissance de cristaux, la purification par zone fondue sous plasma, ou la chimie de gaz agressifs.



Figures 14*a* et 14*b*. Cartographies de température et de vitesse calculées dans une torche HF (3 MHz, P = 3,77 kW, diamètre = 28 mm).

IV.2. Les fours à plasma

Les caractéristiques des générateurs à plasma qui ont été décrits dans le paragraphe précédent ont été résumées dans le tableau 1. On trouvera, dans ce tableau, pour chaque type de torche, la nature du courant d'alimentation, la nature des électrodes et du gaz plasmagène utilisable, la puissance maximale de fonctionnement, la longueur et le diamètre de la zone plasma, la température moyenne et la vitesse d'écoulement, le temps de séjour moyen d'un réactif injecté à l'entrée de la zone plasma. En essayant de classer les différents types de réacteurs de ce tableau par rapport au temps de séjour, on constate que les générateurs que nous venons de décrire donnent des temps de séjour très faibles de 1 à 10 ms. Pour réaliser une réaction chimique entre le plasma et un réactif solide, il faut transférer l'énergie du plasma vers le solide pour atteindre la température de réaction, puis réaliser la réaction chimique. Bien que ces deux étapes se superposent un peu dans le temps, 10 ms ne suffisent pas pour les réaliser complètement. Ainsi, des configurations de réacteur à plasma intégrant le générateur de plasma et le four en un seul appareil (four à plasma) ont été conçues pour augmenter le temps de séjour, ou, ce qui revient au même, améliorer le transfert d'énergie plasma-réactifs. Beaucoup de travaux, des 10 dernières années, ont été consacrés à ce problème; diverses technologies ont été proposées. Nous allons succinctement décrire les principales, en renvoyant le lecteur aux publications originales pour de plus amples détails (32 à 37).

IV.2.1. Amélioration du temps de séjour

Trois grands principes sont utilisés (36) :
- introduire les réactifs à contre-courant du jet de plasma,
- augmenter le volume effectif occupé par le jet de plasma,
- s'assurer d'une meilleure injection des phases condensées dans un plasma s'écoulant à faible vitesse.

a) Fours à contre-courant (t_s : 10^{-2} à 1 s)

C'est le cas du four de Bonet (38) alimenté en courant alternatif triphasé (100 kW) où les particules sont maintenues dans un lit fluidisé (figure 15) constitué par le plasma. L'inconvénient de ce type de four est que la trajectoire des particules n'est pas contrôlée et que leur temps de séjour peut être trop bref ou trop long. Un des avantages est que les parois peuvent être constituées de céramiques réfractaires à températures élevées limitant ainsi considérablement les pertes par rayonnement.

C'est également le cas du four à parois chaudes de Segworth (39) alimenté en courant triphasé avec trois électrodes creuses en carbone, donc consommables (figure 16). Les réactifs solides tombent par gravité le long de la colonne d'évacuation du plasma, traversent l'arc et finissent par être traité dans le bain des produits en fusion où il convient cependant d'assurer une homogénéisation par exemple avec un chauffage HF annexe. Ce four est utilisé pour la métallurgie extractive du fer ou des ferrochromes. Soulignons alors qu'un des points essentiels est l'ajout des fondants adéquats pour une bonne séparation métal-laitier.

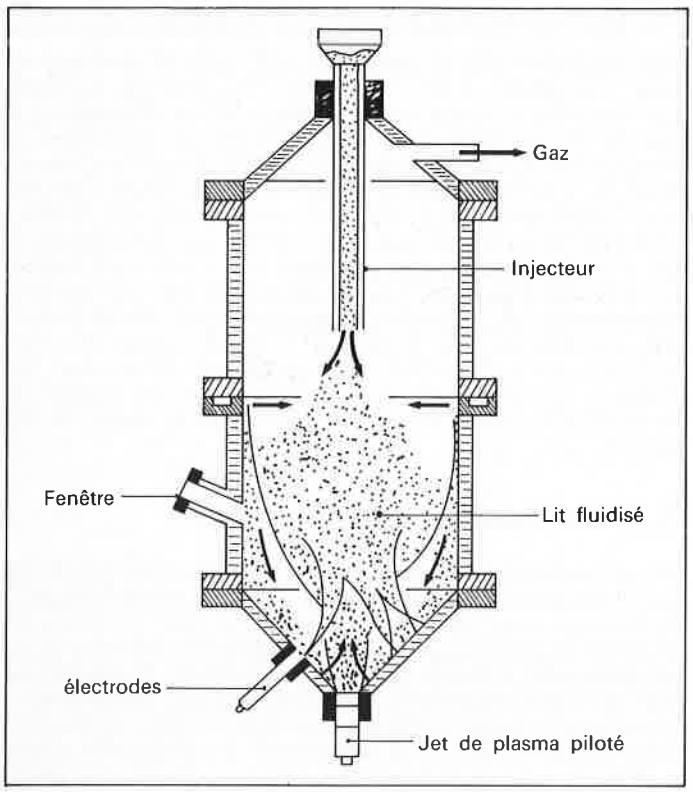


Figure 15. Four à plasma à lit fluidisé avec 3 électrodes en triphasé.

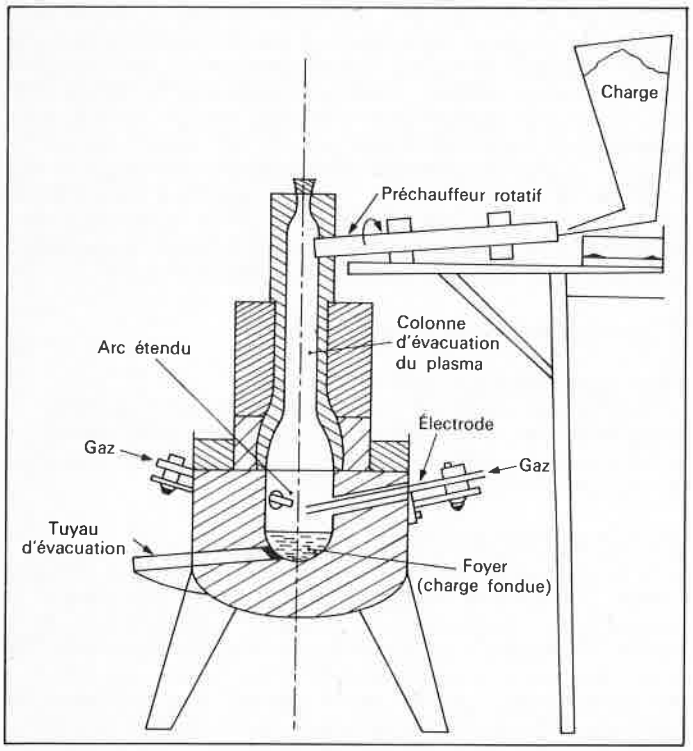


Figure 16. Four à plasma avec 3 électrodes de graphite en triphasé.

b) Fours à plasma expansé (t_s : 10^{-2} à 1 s)

On tente d'améliorer le contact plasma-particules en forçant le plasma à occuper la plus grande partie du volume du réacteur par épanouissement soit :

- par rotation de la paroi comme dans le réacteur de 30 kW développé par Wymann (40) et utilisé pour l'évaporation de réfractaires comme l'alumine;
- par rotation de la cathode comme le four de Tetronics (41) de 200 kW où la cathode précessive avec une anode en forme d'anneau forment un tronc de cône de plasma dans lequel les particules injectées tangentiellement au voisinage du sommet du tronc du cône décrivent, du fait de la viscosité du plasma, une hélice dans le cône du plasma. Les produits obtenus sont alors recueillis au fond du creuset où ils sont encore traités thermiquement par le plasma;
- par champ magnétique comme dans le procédé AVCO (42) pour la synthèse de l'acétylène à partir du charbon.

c) Fours à effet Maecker (t_s : 10^{-3} s, 10^{-2} s)

Il s'agit d'utiliser l'effet magnéto-hydrodynamique qui crée une dépression en pointe de cathode (43) permettant d'entraîner les particules dans l'écoulement plasma très visqueux. De plus en allongeant l'arc et en l'étendant pour diminuer sa vitesse, le temps de séjour augmente. C'est par exemple les fours de sphéroïdisation réalisés par IONARC, Sheer ou Sayce où l'injection se fait autour de la cathode et où l'arc se referme, soit sur trois électrodes en carbone consommables [puissance 300 kW (44)] (figure 17), soit sur trois anodes poreuses alimentées en gaz (50 kW) (45), soit sur trois jets de plasma produits par des générateurs à courant continu (46).

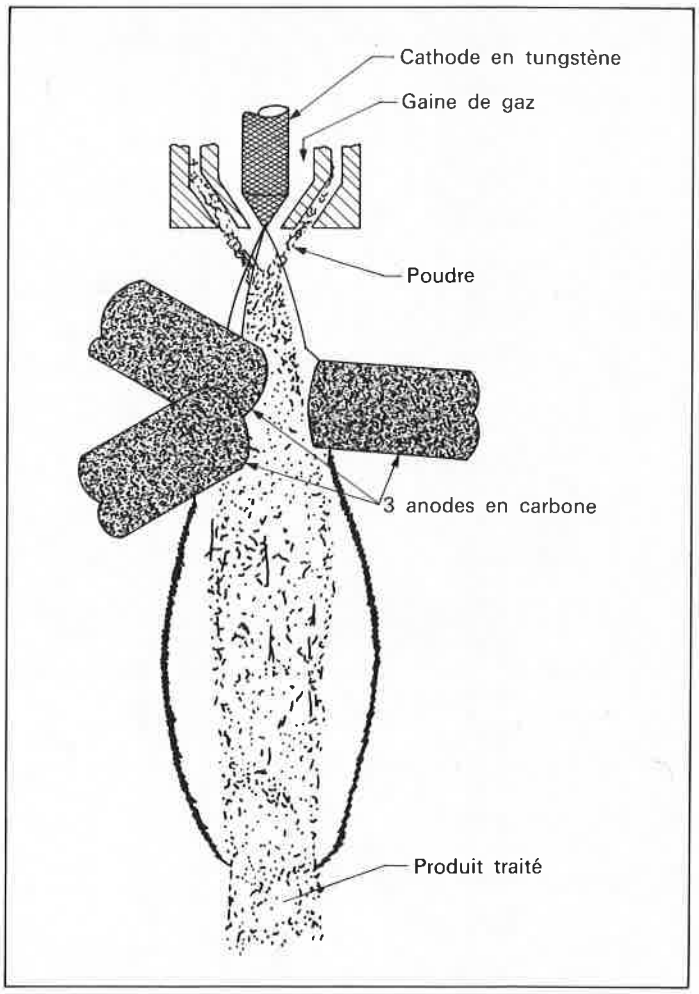


Figure 17. Four à plasma à effet Maecker avec 3 électrodes de carbone.

IV.2.2. Fours à charge liquide

Les fours à charge liquide peuvent être divisés en deux grandes catégories :

- à paroi tournante,
- à effet d'électrode sur la charge.

Leur caractéristique principale est que la charge en fusion est maintenue au contact du plasma pendant des temps très supérieurs à la seconde permettant ainsi la diffusion des réactifs gazeux dans la phase condensée et donc des transformations chimiques.

a) Fours à parois tournantes

- soit à axe horizontal comme celui du CEA (47) où le matériau en autocreuset est centrifugé à l'intérieur d'une enceinte cylindrique refroidie par eau. Le plasma se développe dans la cavité centrale et est généré par superposition de puissance d'une centaine de kW en continu entre deux générateurs situés de part et d'autres du four. Le four est renversé périodiquement pour permettre la coulée du matériau en fusion, mais il est difficile à alimenter en continu,
- soit à axe vertical comme celui de Sayce (48) où les particules, introduites dans un plasma généré par superposition (CC) entre deux générateurs à axes concurrents, sont centrifugées sur un paraboloïde à axe vertical. Si ce four peut être alimenté en continu sans problème (puissance de 60 kW), l'énergie rayonnée vers la voûte par le paraboloïde nécessite un refroidissement énergique de celle-ci.

L'avantage de ces fours est que le confinement de la charge autour du plasma permet un très bon transfert d'énergie (jusqu'à 70 %) vers celle-ci.

b) Fours avec effet d'électrode sur la charge

Lorsque le matériau liquide sert d'anode une grande partie de l'énergie du plasma perdue à l'anode (celle-ci peut atteindre 50 % de l'énergie fournie au plasma) est récupérée dans la charge, ce qui améliore d'autant le transfert thermique. Le problème est d'obtenir la fusion de la charge qui, dans le cas des oxydes, devient conductrice et dont il convient de veiller particulièrement à l'introduction. C'est le cas par exemple :

- du four de la Bethlehem Steel (49) où les particules injectées tangentiellement au-dessus de l'anode viennent s'accrocher sur celle-ci et former un film ruisselant,
- du four de Noranda (50) où l'arc continu éclate entre une cathode à effet Maecker et une anode disposée au fond d'un creuset.

On peut également citer les fours de refusion comme ceux développés en URSS et RDA (51) à l'échelle de 10 MW, four classique où les électrodes carbone ont été remplacées par trois générateurs à plasma alimentés en courant continu avec superposition de courant triphasé sur les anodes, le neutre étant fermé sur la charge par l'intermédiaire d'une électrode au fond du creuset. Des fours de refusion pour la purification de métaux à forte valeur ajoutée sont également développés en URSS, au Japon ou en Europe (52 à 54) où le métal à fondre sous forme de barreau sert d'anode.

V. Les réactions chimiques et physiques en plasma

L'année 1974 a été l'année clef pour les processus électriques, car c'est celle où le coût relatif de l'électricité a commencé à diminuer alors que celui du méthane et du fuel augmentait. Par exemple, on estime aux U.S.A. que de 1975 à 2000, le rapport du prix de l'électricité au fuel passera de 5 à 2 et qu'en France cette valeur de 2 sera atteinte dès 1990 compte tenu du développement du nucléaire.

De plus, les fuels conventionnels provenant des mégagisements commencent à diminuer ; les préoccupations de l'environnement sont de plus en plus grandes et, compte tenu de l'augmentation du prix des matières premières, il est de plus en plus nécessaire de les recycler.

Il y a donc là une excellente possibilité pour le développement des technologies plasma qui utilisent l'électricité, sont très souples d'emploi et généralement peu polluantes. Cependant, ce développement passe par :

- une meilleure modélisation des réacteurs,
- la mise au point des réacteurs plasma à grande puissance.

Nous allons donc tenter, dans ce qui suit, d'examiner sommairement les différents problèmes posés et les applications actuelles et potentielles de ces réacteurs.

V.1. Le réacteur plasma

On peut sommairement diviser un réacteur plasma en trois parties (55) correspondant aux étapes suivantes (figure 18) :

- génération du plasma,
- mélange des réactifs et réactions,
- trempe et récupération des produits formés.

Cependant, il convient de se souvenir que la génération du plasma est intimement liée au choix de la source et que le mode de génération conditionne les autres étapes, ce qui fait finalement que le réacteur plasma doit être conçu à partir du générateur de plasma. Nous allons donc sommairement examiner les grandes étapes qui conditionnent la réaction.

V.1.1. Mélange des réactifs avec le plasma

Comme on peut le constater sur la figure 18, le mélange des réactifs A et B peut se faire en principe avant ou après la génération du plasma. Compte tenu des remarques que nous avons

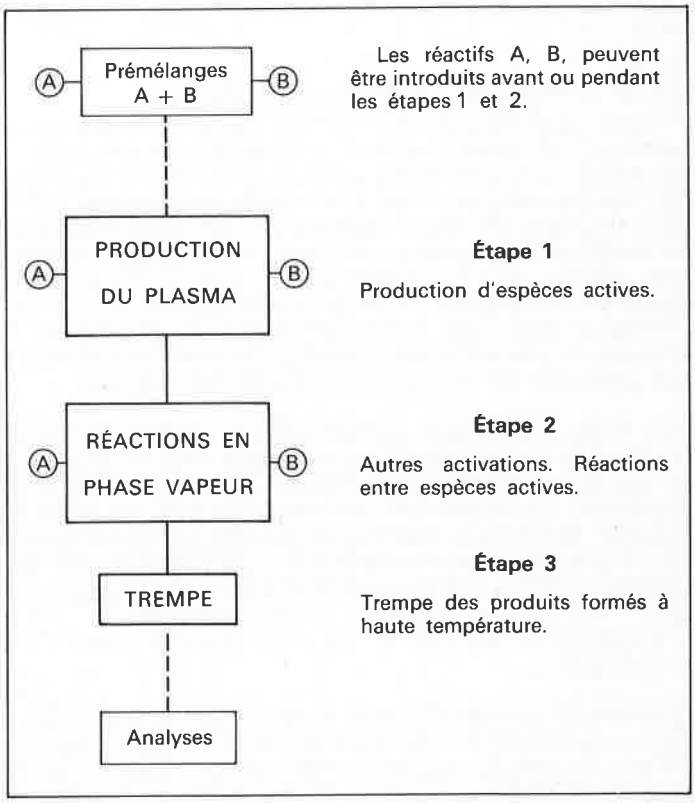


Figure 18. Schéma synoptique d'une réaction en plasmachimie.

faites sur la viscosité des plasmas thermiques (§ III.2), il est difficile d'assurer un mélange convenable d'un gaz ou de particules solides avec un plasma et de nombreuses études ont été menées pour déterminer le mode optimal d'injection (56 à 58). Des systèmes originaux ont été proposés comme des cathodes creuses ou poreuses (59), des cathodes consommables ou des anodes volatiles (60, 61). L'injection de liquide peut être réalisée avec un atomiseur ultrasonique (62) et pour l'injection de particules solides, on doit s'assurer qu'elles ont une vitesse convenable [avec une vitesse trop grande leur énergie cinétique est telle qu'elles traversent le plasma, avec une vitesse trop faible elles n'y pénètrent pas (19)].

V.1.1.1. Mélange des réactifs avant la génération du plasma

Dans ce cas, le problème posé par le mélange d'un gaz froid avec le plasma chaud est résolu mais il faut alors s'assurer que le mélange plasmagène ainsi réalisé ne va pas entraîner des réactions parasites et indésirables avec les électrodes.

Par exemple, des précautions doivent être prises dans les générateurs à arc pour éviter le contact de l'oxygène ou du chlore avec les électrodes et, si l'on veut injecter des particules solides directement dans un arc, il faut utiliser l'effet Maecker (63) (effet de pompage magnéto-hydrodynamique au voisinage de la pointe de cathode permettant aux particules de pénétrer facilement dans l'arc).

Cependant, même lorsque tous les problèmes techniques ont été résolus pour utiliser le mélange réactif comme gaz plasmagène, il convient de réfléchir au problème de l'excitation sélective du mélange. Par exemple, pour la synthèse de l'oxyde d'azote NO, si l'on injecte N_2 et O_2 avant la génération du plasma, le taux de conversion de l'azote en oxyde d'azote risque d'être sérieusement diminué car, dans certaines conditions, les réactions fondamentales sont :

$$N + O_2 = NO + O$$
$$O + N_2 = NO + N$$

et il est donc préférable de dissocier d'abord N_2 en N (réaction beaucoup plus difficile que la dissociation de O_2) et donc de produire un plasma d'azote dans lequel on injecte de l'oxygène froid.

V.1.1.2. Mélange après la génération du plasma

Dans ce cas, il n'y a plus de problèmes avec les électrodes, mais la pénétration du réactif froid dans le plasma dix fois plus visqueux est difficile et nécessite une adaptation de la pression d'injection. De plus l'injection de ce gaz froid modifie totalement les conditions d'équilibre du plasma [températures des espèces différentes et températures d'excitation différentes : il n'y a plus d'équilibre, par exemple, entre les températures de rotation des molécules égales aux températures cinétiques et les températures des états atomiques excités (2)]. Il faut alors étudier les phénomènes de transfert de chaleur et de masse ainsi que les transferts d'excitation qui deviennent les processus réactionnels prépondérants.

Afin de favoriser certaines réactions sélectives, on peut être amené à utiliser des gaz non réactifs comme l'argon mais qui, en plasma, présentent des densités élevées d'espèces métastables. Une espèce métastable est, rappelons-le, un état excité dont les règles de transition interdisent la désexcitation radiative. Un tel état possède alors une durée de vie considérable (de l'ordre de la seconde) par rapport aux autres états excités dont la durée de vie est inférieure à la micro-seconde. Il peut alors transférer sélectivement son énergie à des molécules possédant un état excité situé à la même valeur énergétique.

Par exemple, on observe à la sortie de la tuyère pour un générateur à arc du type de celui décrit au § IV.1.1.1 et fonctionnant à l'argon, un plasma avec une température sur l'axe du jet de quelque 12 000 K pour 10 kW et une population de métastable de quelque 5.10^{13} métastables/cm^3. Si l'on injecte alors un débit équivalent d'azote froid à la sortie de la tuyère, quelque 5 ou 10 mm après celle-ci, on observe un mélange Ar-N_2 dont la température cinétique est de 2 500 K sur l'axe mais où l'état $C^3\Pi_u$ est aussi peuplé que si l'on avait un plasma d'azote à 10 000 K (facteur de surpopulation de 10^{15}) ce que l'on peut schématiser par la réaction

$$Ar^m\ 12\,000\ K + N_2(X)\ 300\ K = Ar + N_2(C^3\pi_u)\ 2\,500\ K$$

L'état $C^3\Pi_u$ de l'azote va alors se désexciter suivant les réactions

$$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g + h\nu_1 \rightarrow A^3\Sigma_u + h\nu_1 + h\nu_2$$

Il y a donc là, la possibilité d'obtenir à une température de 2 000 K environ une densité élevée de métastable $A^3\Sigma_u^+$ par transfert d'excitation du métastable de l'argon. Par exemple, une injection d'oxygène froid à une quinzaine de millimètres de la sortie de la tuyère permet alors d'obtenir un plasma à moins de 1 000 K et de synthétiser facilement N_2O par exemple. Des opérations similaires avec injection d'oxygène dans un plasma d'argon permettent également des réactions organiques de synthèse intéressantes.

En revanche, dans les plasmas d'azote pur à 10 000 K on n'observe jamais la transition : $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u + h\nu_2$ du fait de la destruction de l'état $B^3\Pi_g$ par les atomes d'azote présents à cette température et il n'est pratiquement pas possible d'obtenir l'état $A^3\Sigma_u$ et donc certaines réactions organiques sélectives.

V.1.2. La trempe

La trempe dans un réacteur plasma joue un rôle considérable à tel point que l'on peut parfois dire que sans le réacteur de trempe il n'y aurait pas de produits formés. La trempe joue en fait deux grands rôles :

- enlever l'excès d'énergie des nouvelles espèces excitées formées. Par exemple, la recombinaison d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène peut entraîner la formation d'une molécule de NO mais possédant un tel niveau d'énergie qu'elle risque de se redissocier immédiatement. Il est donc nécessaire de disposer d'un troisième corps (autre molécule gazeuse, paroi) auquel la molécule de NO va transférer son excès d'énergie et la molécule de NO ne pourra ainsi exister que lors d'une collision à trois corps N, O et M (molécule ou paroi),
- éviter la réaction inverse qui risque de détruire le nouveau produit formé.

La trempe va donc agir par la réduction de la température cinétique qui gouverne les équilibres de création-destruction et par la destruction (chocs sur les parois, collisions, recombinaisons) plus ou moins spécifique des espèces excitées électroniques et/ou vibrationnelles qui peuvent induire de nouvelles réactions parfois indésirables.

Pour les plasmas thermiques, la vitesse de trempe, au sens classique du terme, est très importante et pratiquement la trempe est inefficace si cette vitesse est inférieure à 10^5 K/s. Dans les réacteurs plasma, des vitesses de trempe comprises entre 10^5 K/s et 10^8 K/s sont obtenues : par expansion du jet dans une tuyère de Laval (64) ($v = 10^7$ K/s), par contact avec des parois refroidies (65 à 69) ($v = 10^6$ à 10^8 K/s), par pulvérisation de liquide (68 à 70), par injection de gaz froid (71) ($v = 10^6$ à 10^8 K/s).

Naturellement, le rôle exact de la trempe ne peut être évalué qu'en considérant les réactions élémentaires susceptibles de se produire (si toutefois leur cinétique est connue ce qui est rare !) mais il faut également souligner que le moment où la trempe commence et la loi d'évolution de la trempe en fonction du temps $\frac{dT}{dt} = f(t)$ est d'une importance primordiale. Par exemple, Polak (72) a montré qu'un délai de 2.10^{-3} s dans le début de la trempe entraîne une réduction de la conversion du méthane en acétylène de 15,5 à 10 % et que la réduction de la vitesse de trempe de 10^8 à 10^7 K/s entraîne une réduction de la conversion de l'azote en NO de 9,6 à 6,4 %.

V.1.3. La catalyse en plasma

C'est là, semble-t-il, une voie très prometteuse que malheureusement seulement quelques travaux épars ont exploré jusqu'alors. Quelques travaux ont été faits sur la catalyse homogène tels que la dissociation de l'oxygène avec l'azote (73), la dissociation de l'azote avec SF_6 (74) ou HCl (75) ou divers gaz (76). La catalyse hétérogène a été étudiée pour la production de C_2H_2 et de l'aniline en plasma de $NH_3 - C_6H_6$ avec le nickel comme catalyseur (77), le cracking du propane dans un plasma d'argon avec le fer comme catalyseur, la décomposition de NH_3 ou la synthèse de NO avec divers catalyseurs : Fe, Ag, Ca, Pt, Pd, Ni (78 à 84). Cependant, du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu, aucun mécanisme

n'a encore été proposé à ce jour pour expliquer l'augmentation des taux de conversion constatée. Par exemple, Rapakoulias (85) a montré que dans un plasma HF d'azote où l'on injecte du méthane, l'utilisation du fer comme catalyseur augmente la conversion du carbone en HCN de 38 à 60 % lorsque le rapport N/C est de 30. Cavadias (86), de son côté, a montré qu'avec WO_2 comme catalyseur la conversion de l'azote en oxyde d'azote passe de 9 à 18 % dans un plasma HF d'oxygène et d'azote.

Le problème posé par la catalyse en plasma, ce qui semble une voie très prometteuse, est donc de comprendre ce qui se passe.

V.2. Utilisation thermique des gaz plasmas

Dans ces conditions, les plasmas sont considérés comme des gaz à l'équilibre thermodynamique et à des températures moyennes comprises entre 3 000 et 5 000 K. Les générateurs utilisés sont alors des générateurs à arc de puissances comprises entre 500 kW et 5 MW, générateurs de type de ceux décrits aux § V.1.1 et ils utilisent des fluides plasmagènes bon marché tels que l'air, l'eau, le gaz carbonique.

L'avantage des réacteurs plasma est alors :
- leur facilité de mise en route et d'arrêt,
- leur densité d'énergie qui n'est pas limitée comme dans une flamme par la nature des gaz de combustion,
- leurs propriétés de transport très supérieures à celles des gaz de combustion du fait des dissociations,
- leur température qui n'est pas limitée.

Actuellement les applications qui nous semblent se dessiner au plan industriel sont les suivantes :

V.2.1. Les réchauffeurs à air

Westinghouse (14) a montré qu'un réchauffeur à plasma à air où l'enthalpie disponible peut atteindre 9 298 kJ/kg permet de récupérer beaucoup plus d'énergie qu'un réchauffeur à flamme air-gaz naturel où l'enthalpie ne dépasse pas 3 161 kJ/kg. Par exemple, pour chauffer des brames à 1 400 °C le réchauffeur à combustion ne permet de récupérer que 10 % de l'énergie fournie alors que le réchauffeur à plasma permet de récupérer 70 % de l'énergie introduite.

V.2.2. Les réacteurs à vapeur

Dans un système classique de séchage (87), les parois de l'appareil sont maintenues à 700-1 000 °C par recirculation de gaz de combustion. Dans la zone de tuyère, les gouttelettes du matériau à traiter sont ralenties jusqu'à leur vitesse de chute libre. Dans la zone de chute libre, les gouttelettes achèvent de se sécher dans leur propre vapeur (évaporation, séchage et réaction). Ce type de sécheur atteint rapidement une taille impressionnante et, pour une évaporation de 0,648 kg/s de produit, on a une longueur de 20 m sur 6 m de diamètre.

Avec un générateur à plasma de 2,5 MW à 6 000 K opérant à 10 atm avec un débit d'eau de 0,027 kg/s il est possible d'évaporer la même quantité de produit que précédemment (87) (0,648 kg/s pour 0,278 kg/s de produit sec obtenu). Avec des parois réfractaires isolantes, les dimensions du réacteur sont alors beaucoup plus petites (50 cm de diamètre pour 6 m de de long) et le rendement supérieur puisque même sur la base d'un kWh électrique = 2,5 kWh primaire (raisonnement qui tombe avec le kWh nucléaire) la consommation énergétique du sécheur à plasma est inférieure à celle du sécheur classique. Compte tenu du nombre de sécheurs existant au monde actuellement, c'est plus de 500 qui doivent être remplacés par an ce qui ouvre donc un marché potentiel important.

V.2.3. La gazéification du charbon

L'Université de Columbia (88) a développé des cathodes à effet Maecker (§ IV.3.1.c) pour introduire plus facilement les matériaux solides dans le plasma. Avec un dispositif du type de celui décrit sur la figure 17 on a procédé à l'étude de la gazéification du charbon et à la production du méthane.

Le processus de gazéification du charbon est résumé sur la figure 19. Le charbon est introduit dans l'arc par de la vapeur d'eau comme porteuse. Le débit de charbon peut atteindre 2,3 kg/mn avec 0,68 kg/mn de vapeur.

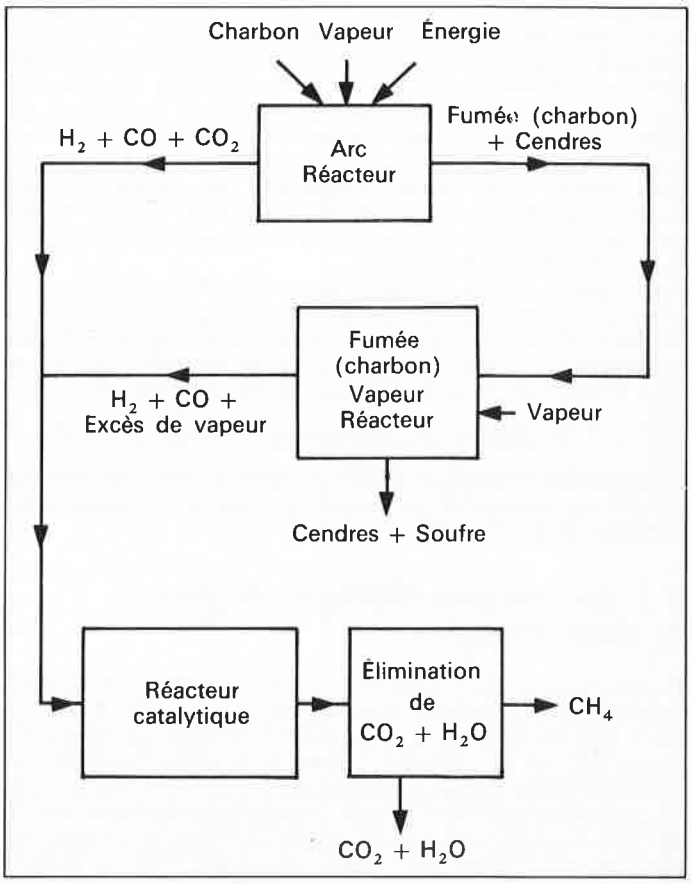


Figure 19. Diagramme du procédé de gazéification du charbon par arc.

L'énergie consommée est de 0,81 kWh/kg charbon (pour 50 % de charbon gazéifié). Les gaz après l'anode contiennent 60 % H_2, 30 % CO, 10 % de CO_2. Les poudres de charbon submicroniques (80 m^2/g) collectées sont retraitées dans un réacteur avec de la vapeur à 850 °C pour produire à nouveau CO et H_2.
Utilisant de la silice avec de la poudre de fer, le tout traité pendant 1 heure avec du CO à 500 °C, on obtient alors un catalyseur efficace (SiO_2 recouvert de fer) qui permet alors de retraiter le mélange $CO + H_2$ pour obtenir du méthane suivant la réaction :

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$$

à des températures comprises entre 400 et 700 °C.

V.2.4. Production de gaz réducteur

L'idée de base développée par SKF (89) consiste à adapter des dispositifs plasmas sur des systèmes classiques pour la production d'éponge de fer. Cette application du plasma conjugue donc l'action des gaz à haute énergie avec celle des gaz à haute température. On est ainsi amené à la notion de :
1. recirculation des gaz,
2. regénération des propriétés chimiques,
3. diminution du volume gazeux nécessaire,
4. diminution de la teneur en réducteur nécessaire,
5. amélioration du rendement énergétique.

Le dispositif utilisé permet de reformer un mélange gazeux partiellement oxydé (CO, CO_2, H_2, H_2O) par l'utilisation d'un vecteur électrique plasma et d'un combustible fossile (charbon ou fuel). On extrait d'une tour classique de réduction en éponge de fer une partie des gaz à 700 °C environ et contenant approximativement 12 % H_2O, 14 % H_2, 28 % CO_2, 42 % CO, 4 % N_2... Ces gaz sont envoyés dans une chambre de régénération où ils sont reformés par un réacteur plasma alimenté sous deux bars avec 15 % de ces gaz refroidis préalablement. Le plasma a pour effet de porter l'ensemble du gaz en circulation à 1 200 °C environ, ce qui permet avec l'injection de charbon ou de fuel en sortie de réacteur d'obtenir un gaz réducteur à 900-1 000 °C (contenant par exemple avec une injection de charbon, 30 % H_2, 60 % CO, 3 % CO_2, 4 % N_2...). Ce gaz, après désulfurisation dans un lit de dolomie, est envoyé dans la tour de réduction à 875 °C environ : il faut noter que le charbon peut être injecté avec de l'eau afin d'assurer un débit régulier et un apport d'hydrogène. Les charbons utilisés contiennent environ 1,1 % de soufre qui sort du réacteur plasma sous forme de H_2S ; le taux résiduel de soufre après passage dans le lit de dolomie est de 0,005 %.
Actuellement ce dispositif est en cours de construction à l'échelle pilote de 8 MW (3 générateurs) pour la production de 70 000 t/an d'éponge de fer. Par exemple, la consommation de charbon sera de 180 kg/t fer et l'électricité nécessaire de 850 kWh/t fer, soit au total 9,2 GJ/t fer. Avec un domaine de travail tel que le rapport $\frac{CO_2}{H_2} = 2$, la réaction de préréduction de Fe_2O_3 en FeO est complètement athermique dans le domaine de travail du réacteur. Le rôle du plasma est ici d'apporter l'énergie nécessaire et de régénérer les gaz réducteurs.

V.3. Les réactions chimiques en plasma en phase homogène

Comme nous l'avons signalé dans le § V.1, l'avantage de la chimie en plasma où les temps de réaction sont compris entre 0,1 et 1 µs est le fait que la prise en compte des cinétiques (chauffage très rapide des gaz puis trempe), permet de modifier totalement les équilibres thermodynamiques classiques et d'obtenir soit des taux de conversion plus élevés que par les processus classiques, soit, du fait des températures ou des degrés d'excitation atteints, des produits que l'on ne peut obtenir autrement. Seul les modèles cinétiques peuvent alors tenter de prédire l'influence des conditions physiques rencontrées dans le plasma sur les réactions observées. Il faut alors, en principe, évaluer la variation par unité de temps de la concentration de la ième espèce (voire de tel état excité de la ième espèce) (90) en prenant en compte les gradients élevés rencontrés dans les plasmas ainsi que la cinétique des réactions élémentaires. Généralement, cependant, on est amené à négliger l'effet de ces gradients et les processus de diffusion, d'abord parce qu'ils compliquent considérablement le système d'équations différentielles, mais surtout parce que les données correspondantes sont pratiquement inconnues (91, 92). On considère, alors, les constantes de réactions k_j :

$$\sum_{i=1}^{J} \nu_{ji} A_i \xrightarrow{k_j} \sum_{i=1}^{J} \nu'_{ji} A'_i$$

(ν_{ji} sont les constantes stœchiométriques et A_i les espèces chimiques) et on suppose que le système suit une loi de variation de température $T = f(t)$ décrivant aussi bien sa mise en température que sa trempe et l'on résoud le système d'équations différentielles correspondant. Le problème principal est dû à la connaissance très limitée que l'on a des valeurs de k_j qui de plus varient fortement avec la température (92 à 96). Cependant, même limités et sujets à caution, les résultats que l'on peut attendre de ces calculs sont fondamentaux pour la conception des réacteurs plasma comme nous allons le montrer au travers de deux exemples.

V.3.1. Exemple de cinétique : la synthèse de NO

Dans un générateur à plasma, du type de celui décrit au paragraphe IV.1.1.1. et fonctionnant à une puissance comprise entre 10 et 30 kW, on introduit un mélange équimolaire $N_2 + O_2$ trempé à la sortie du générateur à la fois par une injection de gaz froid et par une sonde refroidie par circulation d'eau (96). Il est alors possible d'obtenir un taux de conversion de 9 % de l'azote en oxyde d'azote. Pour expliquer ce résultat, alors que les calculs d'équilibre pour un mélange équimolaire $N_2 + O_2$ indiquent une conversion maximale de 6,5 % à 3 500 K, on est amené à considérer la cinétique. Compte tenu des températures et des vitesses d'écoulement mesurées (cf. figures 11*a* et *b*) on peut alors calculer une température moyenne d'écoulement ainsi qu'une vitesse d'échauffement et de trempe. En utilisant alors les principales réactions susceptibles de produire NO :

$$O_2 + M = O + O + M \quad \text{(I)}$$
$$N_2 + M = N + N + M \quad \text{(II)}$$
$$NO + M = N + O + M \quad \text{(III)}$$
$$O_2 + N_2 = NO + NO \quad \text{(IV)}$$
$$O + N_2 = NO + N \quad \text{(V)}$$
$$N + O_2 = NO + O \quad \text{(VI)}$$

et les constantes cinétiques de Prud'Homme (97) et de Baulch (98), on montre (96) que la réaction (IV) qui est généralement négligeable dans des conditions de chauffage lent devient prépondérante avec des vitesses de chauffage supérieure à 10^8 K/s et qu'il est alors possible avec une trempe rapide d'obtenir des taux de conversion de N en NO de 10 à 12 % et donc d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus. Actuellement, la consommation énergétique est de 25 kWh/kg mais, compte tenu des améliorations possibles, de l'utilisation de la catalyse (86), il n'est pas impossible d'atteindre 10 kWh/kg ce qui rendrait le processus plasma, utilisant l'air, compétitif avec les processus classiques actuels utilisant le méthane pour produire NH_3 puis la dégradation catalytique de celui-ci pour produire NO.

V.3.2. La production de silicium solaire

La Société Westinghouse (28, 99, 100) développe actuellement un réacteur plasma pour produire du silicium solaire à 14 $/kg avec une production annuelle de 3 000 t/an.
La réaction utilisée est celle de la réduction par le sodium du tétrachlorure de silicium

$$SiCl_4 + 4Na \rightarrow Si(l) + 4\,NaCl(s)$$

En effet, afin d'éviter la formation de poudres submicromiques, il a été choisi de travailler avec une paroi de récupération chaude (1 700 K) pour obtenir le silicium liquide.
Le NaCl produit est récupéré pour fabriquer à nouveau du sodium. Le réacteur est composé de trois générateurs à électrodes tubulaires alimentés en courant alternatif (1,5 MW) inclinés à 60° environ et disposés symétriquement à la chambre de réaction (figure 20*a*). Les gaz d'alimentation des générateurs sont l'argon et l'hydrogène (3,31 moles de H_2 pour 0,38 mole d'argon). Les gouttes de sodium liquide (50 à 100 µm) avec l'argon comme gaz porteur

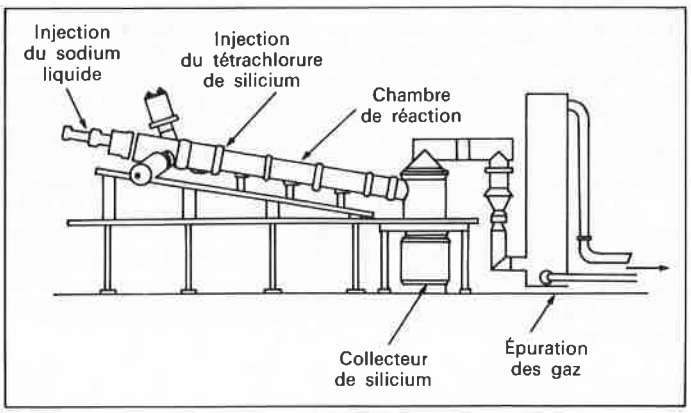


Figure 20*a*. Four à plasma de Westinghouse pour la fabrication du silicium.

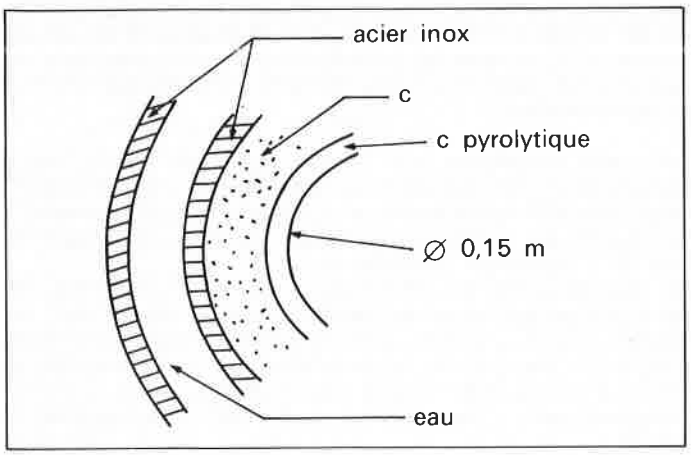


Figure 20*b*. Détail du four.

sont injectées dans la chambre avant les générateurs à plasma (15 à 150 kg/h) et le tétrachlorure de silicium après les générateurs à plasma. Le diamètre du réacteur est de 15 cm et sa longueur totale est de 8 m, mais la chambre étant constituée d'éléments, elle est modulable. Le silicium liquide coule dans un réservoir et le NaCl formé est récupéré par un cyclone. La température moyenne du plasma est de 4 300 K. La paroi du réacteur (figure 20*b*) est constituée de carbone recouvert d'une couche de carbone pyrolytique, l'étanchéité étant assurée par une paroi inox refroidie par circulation d'eau. La température de paroi est maintenue à 1 685 K. La modélisation du réacteur indique que 50 % du silicium sont récupérés en 2,7 m et 80 % à 6 m et que le flux à la paroi sur la même distance de 2,7 m passe de 180 W/cm² à 49 W/cm². La pureté des produits obtenus n'est cependant pas indiquée.

Là aussi les calculs développés, à Limoges, montrent l'importance considérable de la cinétique. Par exemple, si l'on essaie de décomposer $SiCl_4$ dans un plasma d'argon avec les réactions :

$$SiCl_4 = SiCl_2 + 2\ Cl$$
$$SiCl_2 = Si_g + 2\ Cl$$

on constate que le second processus est 100 fois plus long que le premier ce qui implique des temps de décomposition de près de 0,1 s, d'où un réacteur très long ce qui justifie, *a posteriori*, la configuration du réacteur de Westinghouse. En revanche, si l'on ajoute un réducteur tel que l'hydrogène, il est possible d'obtenir des cinétiques de formation de Si_g beaucoup plus rapide du fait du piégeage du chlore par l'hydrogène. Cependant, les temps de réaction sont encore supérieurs à 10^{-3} s et la température de chauffage doit au moins atteindre 4 000 K.

V.3.3. La production d'acétylène

La production de l'acétylène semble être un excellent exemple du passage, puis de l'abandon, puis à nouveau du passage d'un procédé plasma au stade industriel. En effet, des grands fours à plasma à l'échelle de 10 MW ont été développés par Huels (101, 102), Hoechst, Du Pont de Nemours (103), vers les années 1960, pour la production de l'acétylène à partir des hydrocarbures. Vers 1970, ils furent abandonnés du fait de la voie éthylène meilleure marché. Mais, compte tenu des conditions énergétiques actuelles, AVCO (104, 105), envisage de construire un four de 10 MW utilisant le charbon comme matière première.

Là aussi, comme nous l'avons déjà mentionné (106), le plasma a pour effet de casser les liaisons C_nH_n et de former des radicaux CH dont la trempe permet d'obtenir l'acétylène avec un coût énergétique intéressant. Les calculs économiques d'AVCO indiquent que compte tenu de l'augmentation régulière du prix des hydrocarbures, un tel procédé pourrait rapidement coûter 0,5 à 0,7 fois moins que le procédé classique. Les processus de catalyse pourraient également améliorer sensiblement les taux de conversion (107, 108)

V.4. Les traitements de matériaux solides en plasma

V.4.1. Les transferts de chaleur et de quantité de mouvement

Le plasma est alors toujours considéré comme étant à l'équilibre et la quantité de chaleur reçue par un matériau, dont la température de surface est T_s, immergé pendant un temps dt dans un plasma à température T_r est donnée par :

$$\delta Q = h.(T_p - T_s)\ dt$$

comme pour n'importe quel gaz à haute température, δQ sera d'autant plus élevé que h, $T_p - T_s$ et dt seront grands. Outre le fait que dans un plasma la température est généralement plus élevée que dans un gaz, les deux paramètres fondamentaux vont être le temps de séjour du matériau et le coefficient d'échange h.

a) Examinons tout d'abord le coefficient de transfert thermique

Pour un gaz partiellement ionisé, une analyse dimensionnelle du transfert de chaleur permet de définir des corrélations empiriques à partir du nombre de Nusselt (109)

$$Nu = f(Pr,\ Re,\ Sc,\ \xi)$$

où Pr, Re, Sc sont respectivement les nombres de Prandlt, Reynolds et Schmidt, ξ le degré d'ionisation. De nombreuses corrélations ont été données dans la littérature (110 à 116), une des plus utilisée étant par exemple de la forme (116) :

$$Nu = 2 + a\ Re^m Pr^m$$

le coefficient 2 correspondant aux échanges conductifs et le 2ᵉ terme aux échanges convectifs. Le coefficient h est alors lié au nombre de Nusselt par :

$$Nu = \frac{hd}{\bar{\lambda}}$$

où d est une dimension caractéristique du matériau solide (diamètre des particules par exemple) et $\bar{\lambda}$ la conductivité thermique moyenne définie au § III.2. Dans les plasmas, la valeur de $\bar{\lambda}$ présente une brutale variation au-delà d'une certaine température seuil correspondant à la dissociation (λ peut être multiplié par un facteur 6 à 30). On conçoit donc l'intérêt des plasmas pour le transfert de chaleur par rapport aux flammes classiques.

Si, de plus, le matériau traité sert d'anode, le problème de transfert de chaleur devient encore plus complexe (117 à 120). Par exemple, la quantité de chaleur transférée à l'anode peut s'écrire :

$$q_a = q_c + q_r + j_e\left(\frac{5}{2}\frac{kT_e}{e} + V_a + \psi_a\right)$$

où q_c est le terme de conduction-convection que nous venons de définir, q_r un terme de rayonnement (souvent négligeable pour des températures inférieures à 12 000 K), j_e la densité de courant électronique, T_e la température des électrons, V_a la chute anodique et ψ_a le potentiel d'extraction. Sachant que dans les plasmas d'arc q_a peut représenter 10 et 60 % de l'énergie électronique fournie on conçoit donc l'intérêt des fours à plasma où la charge à traiter servant d'anode récupère une grande partie de cette énergie perdue dans une autre configuration (cf § IV.3.2.*b*).

b) Le temps de séjour

Si le matériau à traiter est introduit sous forme pulvérulente dans le plasma, son temps de séjour va être fonction de la vitesse qu'il va y acquérir, c'est-à-dire de la vitesse du plasma qui dans certains dispositifs peut être très élevée (cf. figure 11*b*). La trajectoire des

particules est alors obtenue en résolvant l'équation de Basset-Boussinesq-Oseen (121 à 125). Dans cette équation, la vitesse acquise par la particule s'exprime en fonction d'un coefficient de traînée C_D, lui-même fonction du nombre de Reynolds. Les vitesses acquises par les particules sont fonction de leur taille (une particule de quelques microns suit pratiquement la vitesse du plasma alors qu'une particule de 100 µm peut avoir une vitesse presque 10 fois inférieure à celle du plasma et ces vitesses suivant la nature du plasma et la dimension des particules s'échelonnent entre quelques m/s et plusieurs centaines de m/s (31, 19, 126 à 128). La dimension des plasmas étant de quelques centimètres, les temps de séjour correspondant vont donc s'échelonner entre 0,1 ms et 100 ms.

c) Le chauffage des particules (18)

Il va sans dire naturellement que la vitesse d'échauffement des particules va dépendre :

- de la nature du plasma, et du fait que sa température est ou non supérieure à la température de dissociation (augmentation brutale de $\bar{\lambda}$ cf. figure 8); il sera donc plus avantageux d'avoir un plasma d'hydrogène à 5 000 K qu'un plasma d'argon à 10 000 K,
- du rayon r de la particule et de sa chaleur spécifique C_s.

En fait le chauffage est d'autant plus rapide que le rapport $\frac{\bar{\lambda}}{\rho_s C_s r^2}$ est grand. Par exemple, il y a environ un ordre de grandeur de différence entre le temps de fusion d'une particule d'alumine et une particule de silicium de même diamètre.

Pour une particule d'alumine dans un plasma d'azote à 10 000 K, il y a environ 3 ordres de grandeur entre le temps de fusion d'une particule de 10 µm de rayon et une de 200 µm de rayon. En moyenne, pour fixer les idées, il faut environ de 10^{-4} à 10^{-3} s pour fondre une particule de 30 µm de rayon suivant sa nature.

De plus, il faut tenir compte des phénomènes de propagation de la chaleur dans la particule et ce quel que soit son rayon dès que la conductivité du plasma $\bar{\lambda}$ est plus grande que la conductivité thermique de la particule λ_p divisée par 30. Par exemple, pour l'hydrogène cela implique que $\lambda_p > 180$ W/mK ce qui n'est vérifié que pour les très bons conducteurs. On a alors généralement un écart important entre la température de surface et la température du centre de la particule, écart qui peut atteindre 1 300 K dans le cas d'une particule d'alumine dont la surface atteint la température de fusion et qui implique de multiplier le temps nécessaire à la fusion de la surface par un à deux ordres de grandeur pour obtenir une fusion complète de la particule.

V.4.2. Les réactions chimiques en plasma avec les espèces condensées

Lorsque le plasma A est inerte et décompose le matériau solide CD

$$A + CD \rightarrow C + D + A$$

le problème est essentiellement celui du transfert de chaleur et on est ramené au cas précédent comme, par exemple, pour la décomposition de MoS_2 en plasma d'argon (129). Il faut cependant prendre garde au fait qu'une évaporation ou un dégagement de gaz important peuvent entraîner une réduction du transfert de chaleur plasma-particule par la barrière thermique que ce nouveau gaz constitue entre le plasma et la particule. Par exemple, une particule de 20 µm de diamètre de SiO_2 peut générer un nuage de vapeur de près de 5 mm de diamètre !

Lorsque le plasma A est réactif avec l'espèce condensée B, on a :

$$A + B \rightarrow C + D_{(g)}$$

C étant généralement une nouvelle espèce chimique condensée et D un gaz de réaction (par exemple, pour la réduction de Fe_2O_3 en plasma d'hydrogène, le gaz de réaction est H_2O). Il faut cette fois-ci comparer les temps caractéristiques de diffusion dt_D (diffusion du gaz plasma A à l'intérieur du solide B et diffusion du gaz de réaction D à l'extérieur du solide B) aux temps caractéristiques de transfert thermique comme l'établit Bonet (130) dans son modèle à noyau rétrécissant.

Les temps de diffusion sont souvent plus longs que les temps thermiques et, par exemple, pour la réduction d'une particule de Fe_2O_3 par l'hydrogène dans un four à plasma (131) où le processus est contrôlé par la diffusion, on atteint des temps de diffusion de près de 1 s pour des particules de 60 µm.
On peut donc dire, en conclusion, qu'en moyenne les temps de réaction chimique seront supérieurs au temps de fusion dans un rapport de deux, voire trois ordres de grandeur et que le problème principal va être celui du temps de séjour de la particule dans le plasma d'où découlent tous les fours à plasma décrits au § IV.2, notamment ceux à film ruisselant ou à transfert électrique sur la charge.

V.4.3. La sphéroïdisation en plasma

Tout matériau susceptible de fondre (sans se décomposer ou se vaporiser) devient sphérique à la fusion sous l'action des forces de tension superficielles, forme conservée à la solidification. La fusion en plasma conduit également à la purification par évaporation des impuretés tels par exemple Fe, Na pour des particules d'alumine. Les grands procédés sont :
- la production (132) de sphères de zircone (1 000 t/an) par traitement de zircon (la matrice de silice qui se forme autour de la sphère de zircone est éliminée par lavage à la soude). Cette zircone est utilisée pour le frittage de céramiques ayant une bonne tenue aux chocs thermiques, pour la fabrication de certains verres ou de zirconium (133, 134);
- la production, pour la photocopie, de sphères de magnétite par Westinghouse (135) et Alu Suisse (136), de ferro-silicium par Rank Xerox (137).

V.4.4. Évaporation condensation en plasma

Des poudres ultra-fines ayant une surface spécifique très élevée et des propriétés particulières sont obtenues par vapo-condensation des réactifs. Leur industrialisation est réalisée pour les applications suivantes :
- réalisation de pigments de titane à partir de la réaction du chlorure de titane avec un plasma d'oxygène, soit à haute fréquence (138) (à l'échelle de 400 kW en U.R.S.S.), soit à arc (139) (à l'échelle de 500 kW par le Tioxide);
- réalisation de poudres ultra-fines de silice. Leur usage à l'échelle de 10 000 t/an au plan industriel est également un bon exemple d'utilisation des plasmas. Ces poudres sont généralement obtenues à partir de la silice vaporisée en plasma (souvent en atmosphère oxydante). Les consommations énergétiques sont de l'ordre de 10 à 20 kWh/kg avec des fours à arc à l'échelle de 200 à 700 kW (140, 141). Les propriétés de ces poudres (submicroniques et sphériques) sous forme de chaînes avec des radicaux OH dépendent en fait de l'atmosphère et de la vitesse de trempe des phases condensées.
- Enfin, maintenant plus de 60 % des fibres optiques de la Bell Co sont fabriquées par la technique plasma HF en effectuant la pyrolyse des chlorures de silicium et de gallium circulant dans un tube de silice. Cette technique permet simultanément le dépôt du cœur de la fibre et l'étirement du tube de silice.

V.4.5. Les projections

C'est là, certainement, l'utilisation industrielle la plus développée des plasmas qui, dès 1960, ont commencé, pour certaines applications, à se substituer aux dispositifs à flamme car ils permettent d'atteindre des vitesses élevées de particules (jusqu'à 500 m/s) et des températures permettant la fusion de pratiquement tous les matériaux fusibles.
Toutefois nous ne citerons cet aspect de l'utilisation des plasmas que pour mémoire, le lecteur intéressé pouvant se reporter à l'autre article sur ce sujet publié dans cette revue.

V.4.6. La refusion en plasma

a) Refusion des métaux

La refusion des métaux en plasma améliore considérablement leur qualité. De plus, contrairement à la fusion sous vide, les pertes par évaporation de composants intéressants comme le manganèse, le molybdène et le magnésium peuvent être très réduites. Le plasma permet également l'amélioration d'alliages contenant des espèces facilement oxydables et chimiquement actives comme le titane et l'aluminium. Ces fours fonctionnent essentiellement à l'argon, à l'argon-hydrogène ou à l'argon-azote. Outre le fait que la puissance électrique, contrairement aux fours à électrodes, est indépendante de l'état d'avancement de l'opération et qu'il y a très peu de fluctuations, l'utilisation des espèces actives du plasma permet diverses transformations chimiques que l'on ne pourrait obtenir autrement (138). Dans tous ces fours, les électrodes classiques sont remplacées par des générateurs à plasma avec ou sans superposition de puissance (138).

Le four à sole de la Linde (142) (figure 21) a été le premier prototype. Les fours de ce type sont actuellement développés à l'échelle de 10 t (jusqu'à 30 MW) en RDA, en U.R.S.S. (143 à 146).

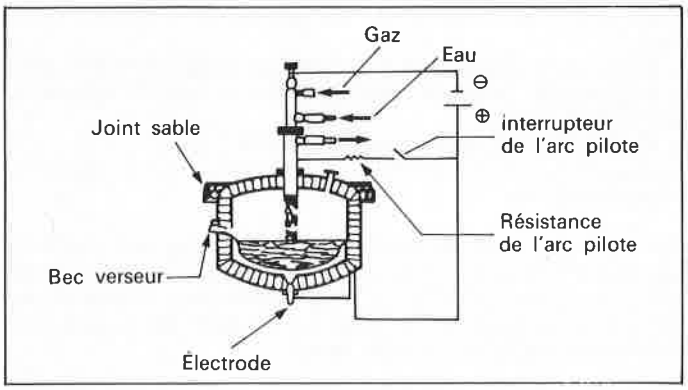


Figure 21. Four à plasma de la Linde Plasmarc.

Les propriétés des métaux obtenus sont celles des fours sous vide. La consommation énergétique varie, par exemple, pour les ferrailles déchiquetées entre 3 kWh/kg au début de l'opération et 0,7 kWh/kg en fin d'opération. La société autrichienne Voest-Alpine (146) commence la commercialisation de ces types de four pour les pays de l'Ouest. Le gaz plasmagène est généralement l'argon et la consommation énergétique varie de 3 à 0,5 kWh/kg. Il existe au Japon (147, 148) un four chauffé à la fois par une torche à plasma et par induction pour la purification du titane, du chrome et la fusion des alliages de cuivre.

Des fours de refusion utilisant un plasma obtenu à partir de deux ou trois générateurs et alimenté par des lingots sont en opérations en U.R.S.S. (149) à l'Institut Baikov où Rykalin et ses collaborateurs ont développé des fours de 150 à 200 kW pour la purification des métaux. Souvent, également, le plasma est transféré sur la surface du lingot en fusion qui sert alors d'anode. En atmosphère d'azote, on peut alors obtenir la nitruration ou la surnitruration (jusqu'à 1,7 %) des aciers et alliages, les nitrures apparaissent sous forme très dispersée dans le métal.

La ULVAC Corporation, au Japon, commercialise un four à faisceau plasma qui permet d'obtenir des métaux de pureté similaire à ceux obtenus à partir des fours à faisceau d'électrons mais qui exige des conditions de vide beaucoup moins rigoureuses (150).

Signalons également le four de la Société Electrotherm (151) représenté sur la figure 22 et destiné à l'affinage du tantale, niobium, molybdène, à la fusion des alliages réfractaires au cobalt ou au nickel, des alliages de cuivre... (puissance 250 kW, consommation < 5 kWh/kg).

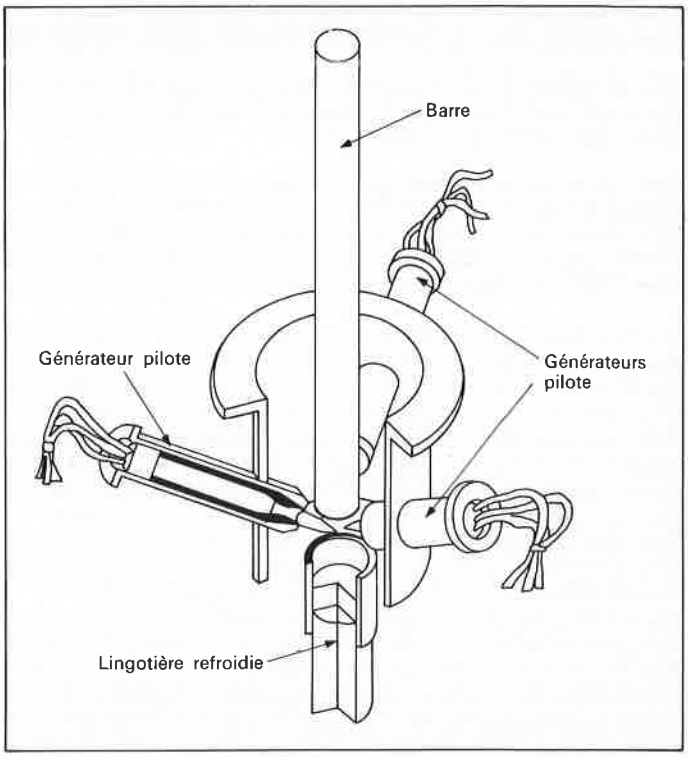


Figure 22. Affinage sous plasma triphasé. Principe de fonctionnement (d'après ARCOS).

Dans ce type de four, le poste le plus important n'est pas la consommation énergétique mais la consommation en gaz des générateurs à plasma pilote (argon, hélium). Le développement dépend donc de l'utilisation de gaz moins cher mais aussi de l'augmentation de la capacité des installations (10 à 15 t), en effet, la consommation de gaz est pratiquement indépendante de la puissance.

b) Purification par fusion de zone

La fusion de zone en plasma HF permet la purification directe du silicium métallurgique en silicium photovoltaïque (152).
La technique consiste à chauffer un barreau de silicium métallurgique disposé dans une nacelle mobile en translation perpendiculairement à un plasma produit par induction haute fréquence. Ce plasma Ar-H_2 produit alors une zone fondue dans le barreau et le déplacement lent de celui-ci draîne les impuretés en surface et en queue de barreau. Un traitement à l'acide (HF-HNO_3) élimine alors les impuretés à chaque passage. Avec un plasma de 8 kW, un débit total de gaz de 30 l/mn, un déplacement du barreau de 20 à 30 cm/h et quatre passages successifs, la concentration des impuretés est inférieure au ppm et le silicium compatible avec les applications solaires.

V.4.7. La métallurgie extractive

L'utilisation des plasmas pour la métallurgie extractive des ferro-alliages et des métaux nobles est dès maintenant envisageable. De nombreux travaux sont d'ailleurs actuellement développés et ils ont montré, en particulier, que les fours à plasma de métallurgie sont capables de produire en une seule opération des produits ultra-purs avec des consommations énergétiques très compétitives entre 3 et 12 kWh/kg de produit suivant les cas. On peut citer, pour les opérations de pyrolyse ou de réduction, par exemple :
- les études de Noranda sur la molybdénite (à l'échelle de 100 kW) (153-156),
- les études sur les ferro-alliages : ferro-vanadium par la Bethlehem à l'échelle de 400 kW (157, 158) (consommation énergétique de 5,5 kWh/kg), ferro-chrome (Westinghouse) (159, 160), l'Université de Toronto (39) et celle de Limoges (161) à des échelles de 100 kW à 1 MW) (consommation entre 6 et 12 kWh/kg),
- les études de Bethlehem à l'échelle de 1 MW sur la production

du fer (149, 152) dont l'évaluation économique (163) semble très encourageante pour les opérations de fonderie (coût énergétique de 3 kWh/kg conduisant à un coût de la tonne de fer pur voisin de celui du rond à béton). Ces études sont également reprises par la Kawasaki Steel Corp (164), la Foster Wheeler (165, 166) et tout récemment par SKF en Suède (89).

Nous allons d'ailleurs développer un peu ce dernier cas car il est significatif d'un stade intéressant du développement de la technologie plasma où, contrairement aux applications que nous venons de citer pour la métallurgie extractive, le réacteur plasma est adapté dans un dispositif classique de métallurgie.

Il s'agit, dans cette application (89), d'utiliser des générateurs à plasma directement sur des mini haut-fourneaux. Les générateurs sont alimentés avec une fraction du gaz issu du haut fourneau, gaz qui a déjà servi à la préréduction du minerai de fer concentré. Le mini haut-fourneau (MHF) est rempli initialement de coke dans lequel le jet de plasma, dans la partie basse du MHF, forme une cavité poreuse de 30 à 60 cm de diamètre, les poudres préréduites ainsi que le charbon sont injectés à la sortie de la tuyère du générateur à plasma et tourbillonnent avec les gaz plasma et ceux provenant de la vaporisation du coke dans la cavité formée. Leur temps de séjour est élevé, les transferts thermiques excellents et la réaction de réduction complète. Le fer formé et le laitier coulent alors dans la partie basse du MHF et les gaz s'échappent à travers le lit de coke où ils sont en partie régénérés avant de servir à la préréduction du minerai dans un dispositif à lit fluidisé à deux étages. La préréduction est d'environ 50 %, valeur idéale pour une consommation minimale de gaz réducteur et une utilisation optimale du CO. Avec un tel dispositif d'après les tests effectués à 1 MW dans un micro HF de 600 mm de diamètre, la consommation de coke n'est que de 50 kg/t fer contre 440 pour le HF, celle de charbon de 200 kg/t fer contre 40 kg de fuel pour le HF et l'énergie électrique représente 1 120 kWh/kg soit au total 11,3 GJ/t fer à comparer aux 14,8 GJ/t fer des HF. (Dans ce calcul, l'électricité supposée d'origine nucléaire n'a pas été affectée du facteur multiplicatif habituel). Un des grands avantages du dispositif est le débit de gaz en circulation de 300 Nm^3/t seulement contre 1 800 Nm^3/t pour le HF ce qui réduit notablement la taille des installations et diminue d'autant les investissements (125 MKr pour 1 dispositif plasma de 1 Mt/an contre 332 MKr pour 1 HF de 2 Mt/an). Les essais ont également démontré qu'avec l'utilisation simultanée du coke et du charbon comme réducteurs, il était possible de maintenir très régulièrement la teneur en carbone de la fonte entre 3,5 et 4 % et celle en Si autour de 1 %. Avec les minerais utilisés les teneurs en soufre et phosphore restent inférieures à 0,02 %.

Signalons également le développement en cours actuellement chez Kawasaki au Japon d'un dispositif de chauffage des HF par plasma (travail développé en collaboration avec Westinghouse).

V.4.8. Autres applications potentielles diverses

Les plasmas peuvent également servir à valoriser certains minerais par évaporation, notamment :
- évaporation des fines de haut-fourneau pour récupérer le zinc et le plomb contenus, c'est ce que fait SKF en injectant ces fines directement à la sortie de la tuyère du générateur à plasma disposé sur le MHF que nous venons de décrire (cf. § V.4.7). Après évaporation dans le MHF ces deux métaux sont condensés sous forme liquide et séparés par densité ;
- décomposition de silicates : manganèse (167), beryllium (168, 169),
- récupération d'étain dans les laitiers par évaporation (170, 171),
- récupération de plomb dans les bains à base de silicate de plomb (172),
- récupération de fer à partir de bauxite (173),
- récupération de manganèse dans les bains à base de silicate de manganèse (174).

On peut également envisager la sphéroïdisation des argiles en plasma (175), la fusion de divers réfractaires dans des fours rotatifs à axe horizontal (176-179) ou vertical (180) où le traitement des phosphates apatitiques (181) pour leur conférer des propriétés de dissolution contrôlées dans le temps.

VI. Conclusion

Nous avons présenté sommairement les diverses techniques du plasma thermique utilisées en chimie des plasmas. Un nombre encore réduit d'applications est maintenant passé au stade industriel, essentiellement d'ailleurs pour des applications spécifiques où la technique plasma est sans concurrence. Cependant, on voit dès maintenant certaines techniques plasma se substituer aux techniques classiques, soit parce qu'elles sont plus simples et moins onéreuses, soit parce qu'elles sont moins polluantes. Cependant, si l'utilisation industrielle des plasmas est en plein développement, elle est encore largement inexplorée (citons par exemple la préparation de poudres ultra-fines pour certains frittages, etc.). On peut donc espérer la voir se développer :
- dans la mesure où les phénomènes seront mieux compris, ce qui conduira à l'abaissement des coûts énergétiques et à l'augmentation des rendements de conversion ;
- avec la crise énergétique qui fait qu'en terme de disponibilité et de coûts l'énergie électrique produite par voie nucléaire sera, à partir de 1990 en France, une des énergies essentielle ;
- par le fait que, de plus en plus, les réacteurs plasma satisfont aux critères suivants essentiels pour un développement industriel : utilisation rationnelle de l'énergie, fiabilité et simplicité, mise en route et arrêt rapides, compatibilité avec les processus existants, traitement direct des matériaux bruts.

Bibliographie

(1) J. S. Edstrom, *Petrochem. Ind.*, 1904, **2**, 399.
(2) J. M. Baronnet, « Contribution à l'étude spectroscopique des plasmas d'azote produits par un générateur à arc soufflé ; application de la chimie des plasmas : synthèse des oxydes d'azote ». Thèse de Doctorat d'État, Université de Limoges 1978.
(3) P. Cappezuto *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1976, **60**, 882.
(4) A. Catherinot et A. Sy, *Z. Naturforch*, 1975, **30***a*, 1143.
(5) V. L. Syduk et E. N. Eremin, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1975, **49** (4), 917.
(6) M. Capitelli et Molinari, « Kinetics of dissociation processes in plasmas in the low and intermediate pressure range », p. 59, in. Topics in Current Chemistry 90 Plasma Chemistry II (ed.) Springer Verlag, Berlin Heibelberg (1980).
(7) H. W. Drawin, *Journal de Physique*, 1979, **40C7**, C7-149.
(8) M. Venugopalan, « Plasma Chemistry. An introduction ». In : Reactions under plasma conditions. Chap. VI, Vol. II, ed. Venogopalan (Wiley Interscience N.Y.) 1971.
(9) P. Fauchais et J. Rakowitz, *Journal de Physique*, 1979, **40C7**, C7-289.
(10) F. van Zeggeren et S. H. Storey, « The compuration of chemical equilibria », Cambridge Univ. Press, 1970.
(11) W. B. White, S. M. Johnson et G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 5, 751.
(12) E. Bourdin, « Contribution à l'étude théorique et expérimentale de nitrures et d'oxynitrures par réactions de jets de plasma d'azote avec des poudres d'aluminium et de silicium et leurs oxydes ». Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, 16.03.1976.
(13) D. Morvan, « Élaboration d'un silicium de pureté photovol-

taïque par une technique de fusion de zone sous plasma haute fréquence ». Thèse de 3e cycle Université Pierre et Marie Curie (Paris. VI) 8.11.1979.
(14) G. Fey, « Electric are heater for the process industries, National industrial », Electric Heating Conference, Cincinnati, Ohio USA, feb. (9.12.1976).
(15) S. Chapman et T. G. Cowling, « The mathematical theory of non uniform gases ». Cambridge University Press, U.K. (1979).
(16) R. S. Devoto, *Phys. of Fluids,* 1967, **10,** 2105.
(17) C. Gorse, « Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas des mélanges argon-hydrogène et argon-azote ». Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, 9 septembre 1975.
(18) E. Bourdin, P. Fauchais et M. Boulos, « Transient conduction heat transfer to a single sphere under plasma conditions ». Fundamental research in heat transfer, Symposium V, 30 th Canadian Chemical Engineering Conference, 19-22.10.1980.
(19) M. Vardelle, « Étude de la structure de dépôts d'alumine obtenus par projection plasma en fonction des températures et des vitesses des particules au moment de leur impact sur la cible ». Thèse de 3e cycle, Université de Limoges 26.03.1980.
(20) A. J. Leontiev et E. P. Voltshkov, « Caractéristiques électriques et thermiques d'un plasmatron de haute enthalpie », in Investigations expérimentales des plasmatrons. M. F. Joukov Ed : Nauka Novossibirsk, 1977.
(21) M. F. Joukov, Kourotchkine et A. V. Poustagarov, « Hydrodynamique appliquée des plasmas thermiques ». Rédacteur : Koutatieladze S.S. ed. Nauka Novossibirsk, 1975.
(22) M. F. Joukov, Kourotchkine et A. V. Poustagarov, « Étude des plasmatrons utilisant des gaz plasmagènes soufflés à travers un étage rapporté entre les électrodes, p. 82, in Investigation expérimentale des plasmatrons, M. F. Joukov Ed. : Nauka Novossibirsk, 1977.
(23) G. Valbona, C. Bonet et M. Foex, *J. Phys. D. Appl. Phys.,* 1975, **8,** 1185.
(24) M. G. Fey et G. E. A. Kemeny, « Method of direct ore reduction a short gaz arc heater », U.S. patent 3, 765, 870, oct. 16, 1973.
(25) M. F. Shakov, V. Ya Smolyakov et B. A. Urgurov, « Electric arc heaters of gases », Ed : Nauka Moscow, 1973.
(26) C. R. Schnell *et al.* (Lonza LTD), « The industrial application of plasma technology for the production of fumed silica », Symposium On Commercial Potential for arc and plasma process, Atlanta City, N.J., 8-11 sept. 1974.
(27) M. F. Joukov, « Calcul de base des générateurs à plasma », Ed. : Nauka Novossibirsk, 1979 (en russe).
(28) M. G. Fey, T. N. Meyer et W. H. Reed, « An Electric Arc Heater Process to Produce Solar Grade Silicon », 4e Symposium International de Chimie des Plasmas, Zurich, 1979, p. 708.
(29) C. Bonet and *al.; J. Phys. D., Appl. Phys.,* 1976, **9,** L141.
(30) S. M. L. Hamblyn, B. G. Reuben et R. Thompson, « Hydrogen reduction of boron trichloride to boron in an R. F. plasma in special ceramics », (ed.) Popper P., British Ceramic Research Association, vol. 5, p. 147.
(31) M. I. Boulos, IUPAC 3d International Symposium on Plasma Chemistry, Limoges France 1977, paper S-3-2 (ed.) P. Fauchais.
(32) N. N. Rykalin, *Pure and Appl. Chem.,* 1976, **48,** 133.
(33) N. N. Rykalin, *Pure and Appl. Chem.,* 1976, **48,** 229.
(34) I. G. Sayce, « Plasma processes in extractive metallurgy », in the proceedings of Symposium on Advances in Extractive Metallurgy and Refining, London, octobre 4-6, 1971.
(35) S. M. Hamblyn, *Minerals Sci. Eng.,* 1977, **9,** 151.
(36) C. Bonet, *Pure and Applied Chemistry,* 1980, **52,** 1707.
(37) P. Fauchais et E. Bourdin, « Ceramics and plasma », in the proceedings of the III International Symposium on Plasma Chemistry, Limoges 13-19 juillet 1977. Invited Paper.
(38) C. Bonet, G. Valbona, M. Foex, M. Daguenet et P. Dumargue, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.,* 1974, **11,** 11.
(39) C. A. Pickles, S. S. Wang, A. McLean, C. B. Alcock et R. S. Segworth, *Transactions ISIJ,* 1978, **18,** 369.
(40) D. Whyman, *J. Scient. Instrum.,* 1967, **44,** 525.
(41) J. K. Tylko, « High Temperature Treatment of Materials », Can. Pat. n° 957733 Granted to Tetronics Ltd. (1974).
(42) Arc-Coal Process Dev., Final Report May (1966), april (1972), AVCO Corporation System Division, Towell, Massachussets, USA 91851.
(43) H. Maecker, *Z. Physik,* 1953, **136,** 119.
(44) P. H. Wilks and *al.. Chem. Eng. Prog.,* 1972, **68,** 82.
(45) C. Sheer, S. Korman et S. F. Kang, « Investigation of convective arcs for the simulation of re-entry aerodynamic heating », AFORSR-TR-74-1505, Contrat F-44 620-69-C-0104, 1974.
(46) R. K. Bayliss, J. W. Bryant et I. G. Sayce, « Plasma dissociation of zircon sands », in the proceedings (S-5-2) of the III International Symposium on Plasmas Chemistry, Limoges, France, 12-19 juillet 1977.
(47) D. Yerouchalmi et *al., High Temperatures — High Pressures,* 1971, **3,** 271.
(48) F. H. Howie et I. G. Sayce, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.,* 1974, **11,** 169.
(49) R. G. Gold, W. R. Sandall, P. G. Cheplick et D. R. Mac Rae, « Plasma reduction of iron oxide with hydrogen and natural gas at 100 kW and 1 MW », International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas, IUPAC Odeillo, 12-16 sept. 1975, proceedings.
(50) G. R. Kubanek, R. J. Munz et W. H. Gauvin, « Plasma decomposition of molybdenum disulphide ». A progress report », in the proceedings (S-5-4) of the III International Symposium on Plasma Chemistry, Limoges 13-19 juillet 1977.
(51) H. Fiedler et *al.,* « Results of plasma melting of steel », Fifth International Symposium on Electroslag Remelting and Other Special Melting Process, Pittsburg, 1974.
(52) H. R. P. Schoumaker, « Fours à plasma », in proceedings of International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas, IUPAC Odeillo 12-16 sept. 1975.
(53) B. Paton et *al.,* « Plasma arc remelting in a copper water-cooled crystalliser as a new method of improving metal and alloy properties », in proceedings of the Third International Symposium on Electroslag Melting Processes, Pittsburg USA, 1971.
(54) T. Kinoshito, *Shinka,* 1975, **17,** 61.
(55) M. Venugopalan, « Plasma Chemistry, An introduction », In : Reactions under plasma conditions. Ch. XI, Vol. II (ed.) Venugopalan : Wiley Interscience N.Y. 1971.
(56) A. Grimaud, Thèse 3e cycle, U.E.R. des Sciences; Limoges, 1973.
(57) H. Gladish, *Hydrocarbon. Process. Petol. Refiner,* 1962, **41,** 159.
(58) C. S. Stokes, W. W. Knipe et J. Streng, *Electrochem. Soc.,* 1960, **107,** 35.
(59) S. Korman, *Inter. Sci. Tech.,* 1964, **30,** 90.
(60) J. O. Gibson et R. Waidman *Chem. Ing. Progr.,* 1963, **9,** 53.
(61) J. D. Holmgren, J. O. Gibson et C. Sheer, *J. Electrochem. Soc.,* 1964, **111,** 362.
(62) A. J. Kelly, *J. Chem. Phys.,* 1966, **45,** 1723.
(63) H. Maecker, *Z. Physik,* 1953, **136,** 119.
(64) G. W. Marinowski, R. C. Philipps, T. R. Phillips et N. K. Hiester, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals,* 1962, **1,** 52.
(65) P. Meubus, *J. Electrochem,* 1975, **122,** 298.
(66) R. F. Baddour et J. L. Blanchet, *Ind. Ing. Chem. Process. Design. Develop.,* 1964, **3,** 258.
(67) R. S. Timmins et P. R. Amman, *A.I.Ch. E.J.,* 1966, **12,** 956.
(68) J. E. Anderson et L. K. Case, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop.,* 1962, **1,** 161.
(69) C. S. Stokes et L. A. Streng, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Dev.,* 1965, **4,** 36.
(70) H. Gladish, *Hydrocarbon. Process. Petrol. Refiner,* 1962, **41,** 159.
(71) J. Grey et P. R. Jacobs, *A.I.A.A.J.,* 1964, *2,* 433.
(72) L. Polak, « Some principles of non equilibrium plasma chemical reaction kinetics », ch. 13, p. 141, T. 2, Plasma Chemistry Ed. Venogopalan, Wiley Interscience, N.Y., 1971.
(73) F. Kaufman et J. R. Kelso, *J. Chem Phys.,* 1960, **32,** 301.
(74) R. A. Young, R. L. Sharpless et R. Sringham, *J. Chem. Phys.,* 1964, **40** (1), 117.
(75) Safrany, Harteck, Reevgs, *J. Chem. Phys.,* 1964, **41,** 1161.
(76) R. P. Baker, A. Jakob et C. A. Winkler, *Can. J. Chem.,* 1971, **49** (2), 1671.
(77) B. W. Brookes et R. M. Seaport, *J. Appl. Chem. Biotechnol.,* 1974, **24,** 621.
(78) E. N. Eremin et V. L. Syaduk, *Russ. J. Phys. Chem.,* 1975, **49** (4), 587.
(79) E. N. Eremin et Bebeshko, *Russ. J. Phys. Chem.,* 1974, **48** (1), 50.
(80) E. N. Eremin, *Russ. J. Phys. Chem,* 1974, **48** (8), 1229.
(81) E. N. Eremin, *Russ. J. Phys. Chem.,* 1974, **48** (8), 1256.

(82) E. N. Eremin et V. L. Syaduk, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1973, **47** (6), 864.
(83) E. N. Eremin et Rubatsova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1973, **47** (1), 35.
(84) E. N. Eremin et V. L. Syaduk, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1972, **46** (11), 1644.
(85) D. Rapakoulias, « Étude des processus de fixation de l'azote dans un réacteur chimique à plasma hors équilibre. Mise en évidence de processus catalytique ». Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Université Paris VI (11.06.1979).
(86) S. Cavadias, « Synthèse directe des oxydes d'azote dans un réacteur à plasma basse pression hors équilibre ». Thèse de 3e cycle, Université Paris VI (11.06.1979).
(87) W. H. Gauvin, « Spray drying with superheated stream, a novel approach ». Rapport Interne, Centre de Recherche de Noranda, Pointe Claire, Québec Canada, 1980.
(88) C. Sheer, S. Korman et T. J. Dougherty, « Arc Gasification of Coal ». 4th International Symposium on Plasma Chemistry, Zurich, Sept. 1979. Proceedings p. 277.
(89) H. Herlitz, « Plasmared and Plasmasmelt processes ». Rapport interne, SKF Hofors, Suède (Mars 1980).
(90) D. Frank-Kameneskii, « Diffusion and heat transfert in chemical kinetics », Plenum Press, New York, London, 1969.
(91) D. D. Warner, The Journal of Physical Chemistry, 1977, **87**, 2329.
(92) N. Emanuel et D. Knorre, Cinétique chimique, Edition Mir. Moscou, 1975.
(93) H. Johston, « Gas phase reaction rate theory », Ronald Press Company, New York, 1966.
(94) S. Gladstone, J. K. Laidler et H. Eyring, « The theory of rate processes », McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London, 1941.
(95) J. M. Baronnet, J. F. Coudert, J. Rakowitz, E. Bourdin et P. Fauchais, « Nitrogen oxides synthesis in a DC plasma jet »; 4th Internation. Symposium on Plasma Chemistry, Zurich august 27, sept. 1st., 1979.
(96) J. F. Coudert, E. Bourdin, J. M. Baronnet, J. Rakowitz et P. Fauchais, *Journal de Physique*, 1979, **40C7**, 321.
(97) R. Prud'homme *et al.*, Rapport ONERA, Paris, 1969.
(98) D. L. Baulch, High Temperature Reaction Rate Data, n° 4, Leeds, 1969.
(99) J. V. R. Heberlein, T. N. Lowry, T. N. Meyer et D. F. Ciliverti, « The reduction of Tetrachlorosilane by Sodium at High Temperatures in a Laboratory Scale Experiment », 4e Symposium International de Chimie des Plasmas, Zurich, 1969, p. 716.
(100) M. G. Fey, « Development of a process for high capacity arc heater production of silicon for solar arrays »; Contract 954589 Westinghouse. Trafford-Pennsylvania Final Report (Jan. 1981).
(101) H. Gladish, *Hydrocarbon Process. Pet. Refiner*, 1962, **41**, 159.
(102) H. Gladish, *Chemie Ingenieur Tecknik*, 1969, **41**, 204.
(103) Du Pont, Arc Acetylene Process par R. A. Schulze, *Chem. Ind.*, 1968, **9**, 1539.
(104) Arc-Coal, Process Development, Final report (may 1966), (april 1972), AVCO Corp. Syst. Div. Lowell Massachusetts USA 01851.
(105) J. A. Babcock, « Design engineering of an arc acetylene plant », *Chem. Eng. Process*, 1975, **71**, 90.
(106) P. Fauchais, E. Bourdin, J. Aubreton et J. Amouroux, *L'actualité chimique*, 1978, **9** (Nov.), 36.
(107) D. Rapakoulias et J. Amouroux, « Étude de la catalyse dans un réacteur chimique à plasma hors d'équilibre I. Système N_2-CH_4 ». 4e Symposium International de Chimie des Plasmas, Zurich, 1979, p. 372.
(108) H. Drost, H. Behlke et J. Spangenberg, « Sensitized Conversion of Methane to Acetylene and Ethylene by Additions of Hg Vapour in a Thermal Plasma »; 4e Symposium International de Chimie des Plasmas. Zurich, 1979, p. 402.
(109) I. W. Petrie, « The effect of ionization on heat transfert to wires immersed in an arc plasma »; Ph. D. Thesis University of Minnesota, 1969.
(110) E. N. Dieder et G. E. Tate, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 1429.
(111) E. W. Dittus et L. M. K. Boelter, *University Calif. Pub. Eng.*, 1930, **2**, 443.
(112) R. C. Martinelli, *Trans. ASME*, 1947, **69**, 947.
(113) S. Ostrach, Nat. adv. comm. Aeron., Tech., note 2665, Washington DC, 1952.
(114) M. Jakob et W. M. Dow, *Trans. ASME*, 1946, **68**, 124.
(115) G. C. I. Huang, *Heat Transfer*, 1963, **85**, 235.
(116) T. Hioshidat et K. Akashi, *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**, 2252.
(117) E. Pfender, *Pure and Appl. Chem.* 1976, **48**, 199.
(118) W. Finkelnburg et H. Maecker, « Elektrische Bögen und Thermisches Plasma », Encyclopedia of Physics (ed. S. Flügge), vol. 22, p. 254, Springer Berlin, 1956.
(119) G. Ecker, « Electrode components of the arc discharge Ergebnisse, d. exakten Naturwiss., vol. 33, p. 1 Springer, Berlin, 1961.
(120) C. W. Kimblin, « Anode phenomena in vacuum and atmospheric pressure arcs ». *I.E.E.E. Trans. plasma Sci.*, 1974, **PS-2** (4), 310.
(121) M. A. Boulos et W. H. Gauvin, *Can. J. Chem. Eng.*, 1974, **52**, 355.
(122) D. Bhattacharyya et W. H. Gauvin, *A.I.Ch.E.*, 1975, **21**, 879.
(123) J. A. Lewis et W. H. Gauvin, *A.I.Ch.E.J.*, 1973, **19**, 982.
(124) M. A. Boulos, IIIe Symposium International de Chimie des Plasmas : IUPAC S-3-2 Limoges, 1977.
(125) L. B. Torobin et W. H. Gauvin, *Can. J. Chem. Eng.*, 1959, **37**, 129.
(126) A. Vardelle, « Contribution à la mesure statistique des vitesses et des températures de surface de particules injectées dans un jet de plasma d'arc »; Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, 1979.
(127) J. Lesinski, B. Lesinska, J. C. Fanton et M. I. Boulos, « Measurements under plasma conditions », 4th International Symposium on Plasma Chemistry, Zurich, August 27, Sept. Ist., 1979.
(128) A. C. Mathieu, « Contribution à l'étude expérimentale et théorique de la sphéroïdisation de particules d'argile réfractaire dans un four à plasma »; Thèse de docteur-ingénieur, Université de Limoges 17.07.1979.
(129) R. J. Munz, « The decomposition of Molybdenum Disulphide in an induction plasma tail flame », Ph. D. dissertation, McGill Univ., 1974.
(130) C. Bonet, « Thermal Plasma Processing », *Chemical Eng. Prog. USA*, 1976, **72**, 12, 63.
(131) B. Pateyron, « La réduction de particules de Fe_2O_3 en plasma d'hydrogène »; Rapport interne au Laboratoire de thermodynamique de l'Université de Limoges, 1978.
(132) P. H. Wilks et M. L. Thorpe, « The heating of solids in high temperature plasma », Paper presented at American Chemical Society, Symposium on High Temperature Chicago, 1970, 13 p.
(133) A. M. Evans et J. P. H. Williamson, *J. Mater. Sci.*, 1977, **12**, 779.
(134) A. M. Evans et J. P. H. Williamson, *J. Mater. Sci.*, 1979, **14**, 680.
(135) M. Fey *et al.*, « Spheroidisation of magnetite using an A.C. are heater », International Round Table on Study and application of transport phenomena in thermal plasmas, Proceedings, Odeillo sept., 1975.
(136) C. R. Schnell *et al.*, « The industrial application of plasma technology for the production of fumed silica »; Symposium on Commercial Potential for Arcs and Plasma Process, Atlantic City, N.J., 8-11 sept. 1974.
(137) U. Landt *et al.*, « Production of smouth and spheroidal ferro-silicon particles », S.A. Pat. 720850, appl., 1971.
(138) N. N. Rykalin, *Pure and Appl. Chem.*, 1980, **52**, 1807.
(139) K. Arkless et D. Ceaver, British Patent 1 226 082, 1966.
(140) I. G. Sayce, *Pure and Appl. Chem.*, 1976, **48**, 215.
(141) S. Korman et C. Sheer, Electrochem. Soc. Symp. Philadelphia, 1966.
(142) G. Magnolo, *Can. Min. Metall. Bull.*, 1964, **57**, 57.
(143) H. Fiedler *et al.*, Results of plasma melting of steel, Fifth International Symposium on Electroslag Remalting and Other Special Melting Process Pittsburg, 1974.
(144) A. S. Barodatchov *et al.*, « Fours d'aciérie à plasma à creuset céramique. Étude et résultats d'exploitation ; Congrès d'électrotechnique mondial, 21-25 juin 1977. Moscou Section 4A, rapport 26.
(145) N. N. Rykalin, « Thermal plasma technology : development trends and engineering problems »; 9e Congrès International

d'Électrothermie, Session 21, 23.10.80 Cannes, éd. : CFE, 79, rue de Miromesnil, Paris.
(146) A. S. Borodachyov, G. I. Meerson, V. A. Khotin et G. N. Okorokov, « Design of ceramic crucible plasma furnaces and operating result » ; 9e Congrès International d'Électrothermie, Session 21, 23.10.80, Cannes. ed. : CFE, 79, rue de Miromesnil, Paris.
(147) C. Asada *et al.*, « Plasma induction heating » ; Proceedings Third International Symposium on Electroslag Melting Processes, Pittsburg USA, 1971.
(148) T. Fujiwara, K. Yamaguchi, K. Ono et H. Yamada, Daido Steel Co., 4th International Conference on Titanium, Kyoto, 19.08.80.
(149) B. Paton *et al.*, « Plasma arc remelting in copper watercooled crystalliser as a new method of improving metal and alloy properties » ; Proceedings Third International Symposium on Electroslag Melting Processes, Pittsburgh USA, 1971.
(150) T. Kinoshito, *Shinku*, 1975, **17**, 61, en japonais.
(151) H. R. P. Schoumaker, « Fours à chauffage plasma », dans « Conference proceedings of International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas » Laboratoire des ultra-réfractaires du CNRS, Odeillo, sept. 1975.
(152) J. Amouroux et D. Morvan, « Purification du silicium metallurgique par une technique de fusion de zone sous plasma ; 4e Symposium International de Chimie des Plasmas, Zurich 1979, p. 230.
(153) R. J. Munz et W. H. Gauvin, *A.I.Ch.EJ*, 1975, **12**, 1132.
(154) M. I. Boulos et W. H. Gauvin, « Powder Processing in a Plasma jet : proposed model », *Can. J. Chem. Eng.*, 1974, **52**, 355.
(155) G. A. Kubanek, R. J. Munz et W. H. Gauvin, « Plasma decomposition of Molybdenum disulphide ». A progress report, IIIe Symp. Int. de Chimie des Plasmas, IUPAC, Limoges, 13-19 juillet 1977.
(156) G. R. Kubanek, W. H. Gauvin, G. A. Irons et H. K. Choi, « The Industrial Application of Plasmas to Metallurgical Processes » ; 4e Symposium International de Chimie des Plasmas, Zurich 1979, p. 247.
(157) D. R. Mac Rae *et al.*, « Ferrovanadium production by plasma carbothermic reduction of vanadium pentoxide » ; XXXIV Conf. Electric. Furnace, St Louis, USA, déc. 1976.
(158) D. R. Mac Rae *et al.*, « Ferrovanadium production by plasma carbothermic reduction of vanadium oxide » ; T. III, Third Int. Symp. on Plasma Chemistry, IUPAC, Limoges 13-19 juillet 1977.
(159) M. G. Fey et F. J. Harvey, « Plasma heating devices in the electric energy economy », *Met. Eng. Q.*, may 1976, p. 27.
(160) G. B. Wolf, Westinghouse Electric. Private Communication, feb. 1976.
(161) F. Kassabji, B. Pateyron, J. Aubreton, P. Fauchais, J. Amouroux et D. Morvan, « Technical and economical studies for metal production by plasma steel making application » ; IVth International Symposium on Plasma Chemistry, Zurich aug. 79, p. 236.
(162) W. C. Clump, D. Kwasnoski, D. R. Mac Rae et C. D. Thompson, « A study of high temperature methane reforming », Interamerican Congress of Chemical Engineering, Caracas, Venezuela, 13-16, 1975, 33.
(163) J. Aubreton, P. Fauchais et J. Amouroux, « Les fours à plasma en métallurgie extractive » ; Journées d'Études, l'Industrie des Métaux, Comité Français d'Électrothermie, Versailles, 5-6 avril 1978.
(164) M. Mathiesen, The 1975 Vallak-Aikoh Schokarship, Stockholm, Sweden, Royal Inst. for Tech. Diun. Ferr. Metall. Report n° 521/76, 1976.
(165) J. K. Tylko, « The in-flight manufacture of irons and steels in an expanded precessive plasma reactor ». IIIe Symposium International de Chimie des Plasmas, IUPAC, Limoges 13-19 juillet 1977, t. III.
(166) Foster Wheeler Ltd/Tetronics Ltd, « The production of steel from coal and iron ore using the Tetronics expanded precessive plasma » ; Technical report, dec. 1976.
(167) V. Harris *et al.*, « Arc decomposition of rhodonite » ; *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 874.
(168) R. K. Bayliss et R. Derry, « High-temperature studies in the extraction of beryllium » ; *J. Appl. Chem.*, 1966, **16**, 114.
(169) D. A. Everest, E. Napier et R. A. Wells, « Processes for the extraction of beryllium from flotation concentrates of beryl » ; In High temperature refractory metals, Krinvsky, W. A. ed. (New-York : Gordon and Breach), 1978, 113-28. (Metall. Soc. Conf. Proc., **34**, pt 1).
(170) T. R. Shelley et J. A. Charles, « Arc electrolysis of complex tin-containing oxide melts » ; *Trans. Inst. Metall. (Sect. C : Mineral Process. extr. Metall)*, 1970, **79**, C 259.
(171) M. F. Barett *et al.*, *Trans. Inst. Min. Metall.*, 1975, **84**, C-231.
(172) T. R. Shelley et J. A. Charles, « Arc electrolysis of lead silicate melts » ; *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process Extr. Metall.)*, 1969, **78**, C-177.
(173) J. Recasens, P. Bortaud et E. Bonnier, « Fusion et électrolyse d'oxydes métalliques réfractaires » ; *Rev. Hautes Temp. Réfract.*, 1967, **4**, 281.
(174) A. Demoustiez, J. Hanon et R. Winand, « Production of manganese by electrolysis of fused oxide mixtures » ; *Industrie Chim. Belge*, **32**, 144.
(175) C. Bonet, G. Valbona et M. Foex, *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 1972, **94**, 15256.
(176) A. V. Grosse *et al.*, *Mater. Res. Stand.*, 1963, **5**, 173.
(177) M. Foex et R. Delmas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1967, **C1**, 9.
(178) S. M. L. Hamblyn *et al.*, « The industrial application of plasma technology for the production of fumed silicon » ; Symposium of the American Chemical Society on the Commercial Application of Plasma, Atlantic City, 1974.
(179) D. Yerouchalmi *et al.*, *High Temp. High Pressures*, 1971, **3**, 271.
(180) I. G. Sayce et B. Selton, *Spec. Ceram. British Ceramics Research Association*, 1972, **5**, 157.
(181) I. S. Burov, V. V. Bysyuk, V. K. Zabrodin et A. L. Mosse, *Rev. Hautes Temp. Réfract.*, 1978, **15**, 201.