

Gestion des effluents solides et gazeux

Master 1 GED

Notes rédigées par Sandra BELBOOM
Avec l'aide de beaucoup d'autres...

Table des matières

Contexte général	4
1. Environnement.....	5
2. Ecosystème	5
a) Le biotope	6
b) La biocénose.....	6
3. Pollution industrielle.....	7
a) Facteurs influençant la pollution	7
b) Classement des pollutions.....	8
L'air	8
1. L'atmosphère	8
2. Phénomènes thermiques dans l'atmosphère	10
a) Le gradient thermique	10
Pollution de l'air	13
3. Classification et nature des polluants.....	13
a) Origines des polluants.....	13
b) Nature des polluants	13
c) Effets des différents polluants	14
d) Échelles spatiales de pollution	14
e) Échelles temporelles de pollution	14
f) Corrélation des échelles spatiales et temporelles.....	15
Impacts environnementaux	16
1. Changement climatique	16
a) Mécanisme de l'effet de serre	16
b) Bilan simplifié de l'effet de serre	18
c) Absorption de l'énergie par les gaz à effet de serre.....	22
d) Principaux gaz à effet de serre.....	24
2. Production de l'ozone stratosphérique	30
3. Destruction de l'ozone stratosphérique	32
a) Mécanisme catalytique de destruction n°1 – avec oxygène atomique	32
b) Mécanisme de destruction catalytique n°2 – sans oxygène atomique	33
c) Effet du chlore comme catalyseur	33
d) Effet du brome comme catalyseur.....	34
e) Remplacement des CFC	35
4. Processus photochimique du smog	36
a) Radical hydroxyle.....	36

b) Production de monoxyde d'azote	37
5. Smog acide.....	39
a) Particules	39
b) Emissions de produits soufrés.....	40
c) Production du smog acide	40
6. Pluies acides	41
a) Neutralisation des pluies acides par les sols	42
b) Calcul des pluies acides	42
Mécanismes de combustion	43
1. Réactions en chaîne	43
2. Excès d'air et richesse de mélange.....	44
Techniques de réduction des émissions de polluants de la combustion	45
1. Mesures primaires	45
a) Réduction de la quantité des combustibles fossiles brûlés	45
b) Epuration des combustibles fossiles avant combustion	47
c) Réduction de l'émission de polluants pendant la combustion	49
2. Mesures secondaires.....	56
a) Installations fixes.....	56
b) Installations mobiles	65
Gestion des déchets solides.....	69
1. Définition du déchet	70
2. Types et devenir des déchets	72
a) Ordures ménagères	72
b) Devenir des déchets de type ménager	72
c) Déchets industriels.....	74
3. Gestion des déchets	76
a) Prévention.....	76
b) Valorisation Matière.....	77
c) Valorisation énergétique.....	83
d) Elimination	84
Bibliographie	89

Contexte général

« Si l'espèce humaine doit survivre, nous devons exiger une façon fondamentalement nouvelle de penser ».
Albert Einstein

L'étude de l'environnement traite des réactions, de l'origine, des mouvements et du devenir des polluants dans l'air, l'eau et le sol. Contrairement à il y a plusieurs siècles où il pouvait être considéré que la terre était suffisamment vaste que pour que les activités humaines n'aient qu'un effet local sur le sol, l'eau et l'air, ce n'est plus le cas désormais.

L'impact environnemental humain est défini comme une fonction de la population (P), de l'affluence (A) et de la technologie (T).

$$I = P \times A \times T$$

La croissance des 100 dernières années a été tellement rapide qu'elle a amené à ce qu'on peut appeler « l'orage environnemental ». L'expansion démographique et l'élévation du niveau de vie ont provoqué un accroissement de la consommation des ressources naturelles et une augmentation des rejets de toute nature. Ces stress écologiques n'avaient pas beaucoup de conséquences lorsque la densité de population était faible. Il n'en est plus de même aujourd'hui.

L'évolution de la population est présentée à la Figure 1 ci-dessous. En 1800, la population atteignait 1 milliard d'habitants. Depuis, elle a septuplé et les prévisions montrent l'obtention de 9 milliards d'individus sur terre en 2050. De plus, la durée de vie a considérablement augmenté suite aux avancées médicales et aux médicaments. De 47 ans en 1900, elle est de 79 ans de nos jours dans les pays développés.

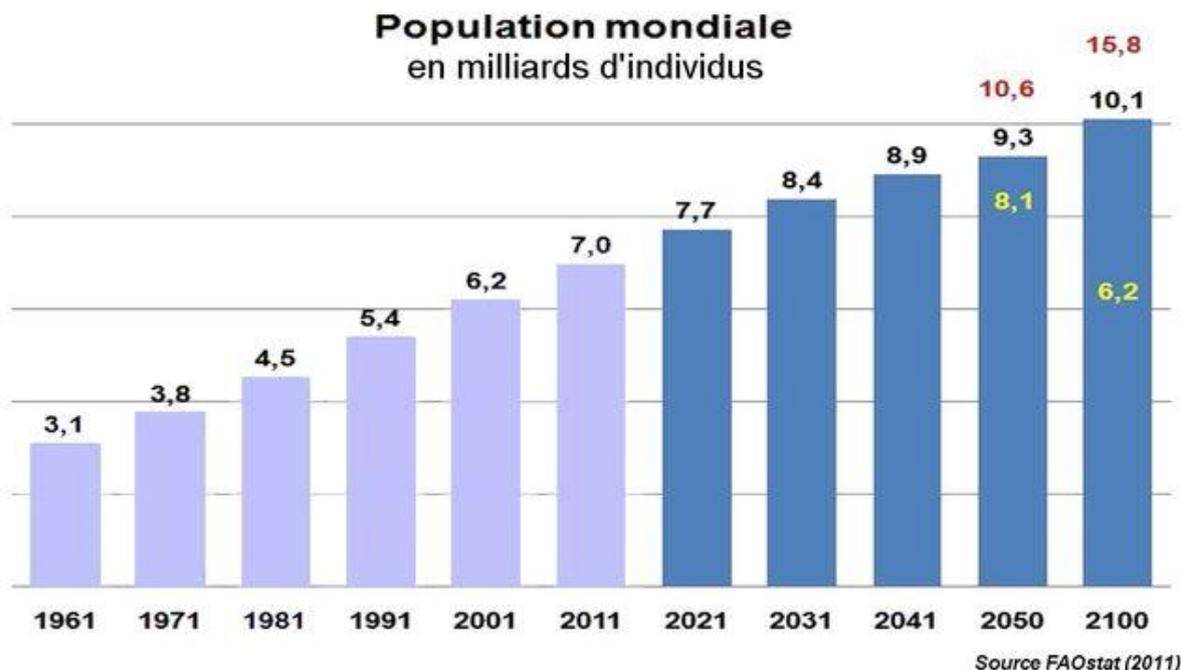


Figure 1 Evolution de la population mondiale – FAOstat 2011

On parle de surpopulation si le niveau de besoin en ressources essentielles d'une population trop nombreuse provoque des dégâts sur l'environnement. A l'opposé, la surconsommation est le résultat d'un mode de vie orienté vers une mauvaise utilisation des ressources disponibles. Dans les deux cas, les répercussions sur l'environnement sont les mêmes.

1. Environnement

L'environnement est l'ensemble des facteurs physiques, chimiques et biologiques dont dépendent la vie et la postérité d'une population végétale, animale ou humaine.

L'environnement est un système complexe qui comprend de nombreuses interactions entre différents compartiments comme présentés à la Figure 2.

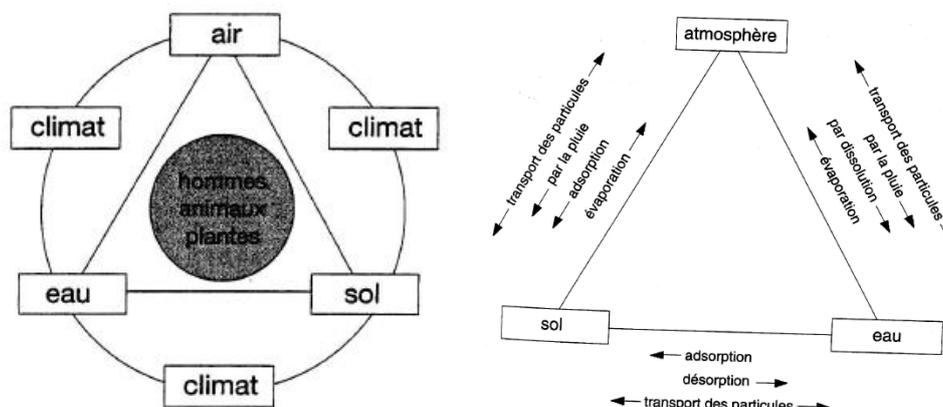


Figure 2 Représentation de l'environnement et des interactions possibles entre compartiment - Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets, Bliefert et Perraud, De Boeck, Bruxelles, Belgique

Les composants majeurs de l'environnement sont le sol, l'air, l'eau, les hommes, le monde des animaux et des plantes et le climat. En cas de pollution, des transferts peuvent avoir lieu entre compartiment comme mentionné à la Figure 2.

2. Écosystème

L'**écosystème** est défini comme étant l'ensemble des êtres vivants (**biocénose**) et du milieu naturel dans lequel ils vivent (**biotop**). Il se compose donc de deux parties : l'environnement biotique (vivant, biocénose) et l'environnement abiotique (non vivant, biotope). L'ensemble des êtres vivants de la planète occupe un espace nommé **biosphère**. La biosphère englobe l'ensemble des écosystèmes d'une planète. Considéré comme étant une unité fonctionnelle de cette biosphère à savoir étang, forêt, prairie, désert, lande, mer, etc., chacun de ces écosystèmes est soumis à des facteurs liés au milieu (substrat et climat) : composition chimique de la matière organique, pH de l'eau, température de l'air, ensoleillement, oxygène dissous, etc. Cet ensemble de facteurs physico-chimiques représente le **biotop**. L'ensemble des êtres vivants dans l'écosystème soumis à ce biotope forme la **biocénose**.

L'interdépendance est très grande entre ces deux constituants de l'écosystème, ce qui permet d'écrire :

$$\text{Écosystème} = \text{biotop} \leftrightarrow \text{biocénose}$$

La circulation cyclique de la matière à l'intérieur de l'écosphère caractérise les cycles biogéochimiques, à savoir le cycle du carbone, le cycle de l'azote, le cycle de l'eau, etc. Ces cycles impliquent l'activité de producteurs, comme les végétaux, de consommateurs comme les animaux et de décomposeurs comme les micro-organismes ainsi que l'intervention de processus tels que des réactions d'oxydoréduction, de précipitation, de solubilisation et de complexation.

Ce système de rapports permet une autorégulation dynamique, permettant de conserver les propriétés essentielles pour pouvoir survivre aux changements ou altérations possibles de l'environnement.

L'activité humaine, de production et de consommation sont génératrices de grandes pollutions industrielles qui mènent à un dysfonctionnement de ces cycles.

a) *Le biotope*

Le biotope est composé de l'ensemble des facteurs physico-chimiques spécifiques à un écosystème, à savoir liés au substrat, que ce soit l'air, l'eau ou le sol, ou liés au climat (fonction de la température, de l'ensoleillement, etc.).

Nous allons nous concentrer sur les substrats « air et sol », sujets principaux de ce cours.

b) *La biocénose*

La biocénose est formée des êtres vivants d'un écosystème. Ces organismes vivants sont classés en trois domaines et six règnes. Les procaryotes incluent le domaine des archéobactéries ne comprenant que le règne des archéobactéries et le domaine des bactéries ne comprenant que le règne des bactéries. Le troisième domaine est le domaine des eucaryotes subdivisé en quatre règnes :

- Le règne animal
- Le règne végétal
- Le règne des champignons
- Le règne des protistes (algues, protozoaires, etc.)

Les différents organismes peuplant un milieu déterminé (biotope) peuvent se classer en trois catégories selon leur mode de nutrition.

- Les producteurs : Ce sont les végétaux chlorophylliens qui sont capables d'élaborer de l'énergie chimique dans la biomasse organique synthétisée au départ d'énergie solaire grâce à la photosynthèse. On les rencontre surtout dans le milieu terrestre (phanérogames, ptéridophytes, bryophytes) mais aussi en milieu aquatique : algues microscopiques et macroscopiques surtout en milieu marin et algues, bryophytes aquatiques et phanérogames en eaux douces. La production dépend de la teneur en CO₂, de l'éclairement (selon le type de plante), de la température (de l'ordre de 30°C pour la plupart des plantes), de la pluviosité, de la disponibilité des sels nutritifs et de la consommation (une prairie broutée est plus productive suite à l'effet de rajeunissement de la biomasse).
- Les consommateurs qui se subdivisent en plusieurs niveaux :
 - Consommateurs du premier ordre qui consomment les producteurs. Ce sont des herbivores bien connus mais aussi des parasites des plantes vertes.
 - Consommateurs de second ordre qui se nourrissent au détriment des herbivores (carnivores).
 - Consommateurs de troisième ordre, carnivores également, qui se nourrissent des précédents. On peut les dénommer prédateurs (comme les consommateurs de second ordre) qui tuent leur proie pour la dévorer. On pourrait également définir des consommateurs de 4e, 5e et 6e ordre (superprédateurs)
 - On rencontre également des parasites (poux, etc.) qui ne tuent pas leur hôte et enfin des charognards (mangeurs de cadavres).
- Les décomposeurs ou bioréducteurs : ils décomposent la matière organique morte en matière minérale et assurent ainsi le recyclage de la matière. Ce sont surtout des micro-organismes (bactéries, levures, champignons saprophytes) qui décomposent les végétaux morts, les excréments et cadavres en humus et enfin en matières minérales. Le rôle des bactéries hétérotrophes et chemoautotrophes est capital pour ces transformations.

3. Pollution industrielle

Sous le terme pollution sont regroupés les effets nocifs qui résultent de facteurs appelés polluants, quelle que soit la nature de ces derniers. Ces polluants sont tous des sous-produits organiques ou inorganiques des activités humaines. Ces matières sont devenues polluantes au moment où leur production massive a excédé les capacités de destruction et de recyclage des organismes décomposeurs présents dans tout écosystème.

Le terme pollution peut être défini comme suit : « c'est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature »¹.

Les pollutions de l'environnement peuvent être subdivisées en

- Pollutions dues à la réduction de l'espace vital,
- Pollutions d'origine physique,
- Pollutions provoquées par les substances.

Dans la suite, nous parlerons majoritairement des pollutions provoquées par les substances. Dans ces dernières, une distinction sera faite entre les pollutions globales (observées à l'échelle planétaire), régionales (substance répandue jusqu'à 1000 km), locales (entre 0,1 et 100 km) et ponctuelles (jusqu'à 100 m).

a) *Facteurs influençant la pollution*

La pollution de l'environnement peut être calculée sur base de la multiplication de ces trois facteurs :

Pollution = niveau de vie × éco-efficience × densité de la population = (quantité de biens/nombre de personnes) × (pollution/quantité de biens) × (nombre de personnes/superficie)

- Niveau de vie : si les technologies utilisées restent identiques, toute augmentation du niveau de vie et donc du niveau de consommation s'accompagnent d'un accroissement de l'utilisation des ressources et de la pollution de l'environnement. Le niveau de vie utilise le PIB comme indicateur.
- Eco-efficience : un niveau de vie donné peut être satisfait de manière plus ou moins éco-compatible. Si des technologies de pointe sont utilisées, il est possible de réduire la consommation de ressources et les atteintes à l'environnement sans pour autant sacrifier le confort. Ce rapport porte le nom d'éco-efficience.
- Densité de population : Ce n'est pas uniquement le nombre de personnes qui consomment une certaine quantité de biens qui joue un rôle mais aussi la densité avec laquelle elles occupent un espace donné. Si elles sont extrêmement dispersées, la nature peut supporter des pollutions même importantes car son potentiel de régénération naturelle suffit à les éliminer. Par contre, si la densité est trop élevée, ce potentiel de régénération peut être épuisé.

¹ Pour restaurer la qualité de notre environnement, rapport rédigé par le comité scientifique de la Maison Blanche, 1974

b) Classement des pollutions

Les différentes pollutions peuvent être classées en trois grands groupes à savoir les pollutions industrielles, les pollutions d'origine agricole et les pollutions domestiques.

Lors de l'estimation des problèmes qu'une substance peut poser, il faut évaluer :

- La toxicité à long et court terme,
- La persistance,
- Les propriétés de dispersion,
- Les réactions chimiques et, si nécessaire, les produits de dissociation ou d'interaction,
- La tendance à la bioaccumulation,
- La facilité au contrôle.

Toute substance rejetée dans l'environnement, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, se répartit entre les différents réservoirs à savoir l'air, l'eau et le sol. Dans le cadre de ce cours, les compartiments air et sol seront étudiés.

L'air

L'air est une ressource tout aussi importante que l'eau ou la nourriture, voire plus. En effet, on peut vivre 5 semaines sans nourriture, 5 jours sans boire mais seulement 5 minutes sans respirer. L'atmosphère est donc notre lieu de vie principal. Nous allons tout d'abord définir ce qu'est l'atmosphère pour ensuite évoquer les phénomènes qui pourraient s'y passer en termes de pollution. Les cycles géochimiques de principaux composés se retrouvant comme polluants dans l'air seront également explicités dans ce chapitre.

1. L'atmosphère

L'atmosphère, du grec *atmos* (vapeur) et *sphaira* (sphère), est une couche invisible de gaz qui enveloppe la terre. On admet que la limite supérieure se trouve à une altitude de 100 kms ; cette limite est floue suite à la très faible quantité de gaz présents à ce niveau. L'atmosphère se compose de 21% d'oxygène, de 78% d'azote et de 1% d'un mélange d'argon, d'hélium, de dioxyde de carbone et de néon. Elle comprend également de la vapeur d'eau et de petites quantités de polluants atmosphériques tel que le méthane, l'ozone, les particules fines, les microorganismes et les chlorofluorocarbones. Plus on s'éloigne de la terre, moins l'atmosphère est dense. Une représentation de l'atmosphère est disponible à la Figure 3.

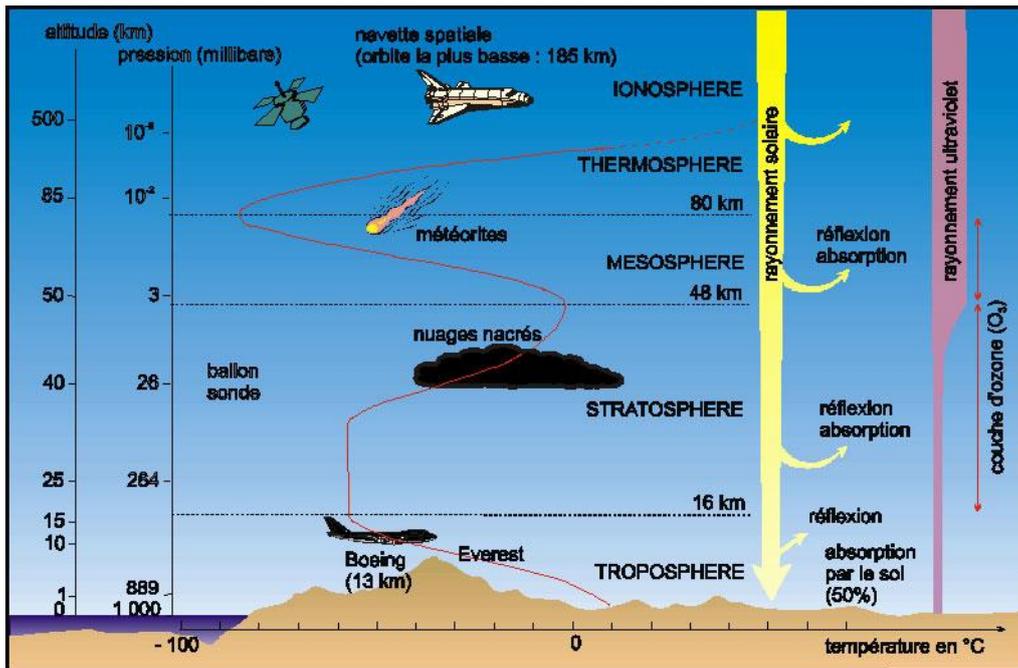


Figure 3 Schéma de l'atmosphère. http://www.mrcc.ugam.ca/effet_serre/serre/composition.html consulté le 23 juillet 2013

La pression atmosphérique diminue avec l'altitude suite à la diminution de la hauteur de la colonne d'air. On observe donc une détente de l'air de type adiabatique (sans échange de chaleur avec l'extérieur). Le nombre de molécules par unité de volume diminue en relation directe avec la pression. La composition chimique change suite aux différences de densité : l'oxygène (d = 1,429) est un peu plus lourd que l'azote (d= 1,25).

On classe ainsi l'atmosphère en différentes couches :

- la **troposphère** s'étend jusqu'à une hauteur d'environ 10 km. La température de la troposphère diminue avec l'altitude à raison de 6,5°C par km. Les vents, les orages et la plupart des nuages se forment dans cette couche. Elle influence fortement la biosphère. On y trouve les ¾ de la masse de l'atmosphère, tous les corps solides et toute l'eau (nuages). La **tropopause** forme la limite entre la troposphère et la stratosphère.
- la **stratosphère** (de 10 à 50 km d'altitude) : c'est une zone stratifiée où la circulation verticale est faible mais les mouvements horizontaux sont intenses mais constants. On y trouve la couche d'ozone (ozonosphère) absorbant la majorité des UV solaires. L'absorption de ces rayons UV par la couche d'ozone réchauffe l'air et fait que la température augmente avec l'altitude de la stratosphère.



La **stratopause** désigne la limite entre stratosphère et mésosphère.

- la **mésosphère** est la zone située entre 50 et 85 km d'altitude. La température y descend jusqu'à - 86°C. La **mésopause** forme la limite entre la mésosphère et la thermosphère.
- la **thermosphère** monte jusqu'à 80-100 km au-dessus de la terre. Il y a une grande absorption des rayons U.V (de $\lambda < 175 \text{ nm}$) et rayons X ce qui fait monter la température jusqu'à 1000 K. Du point de vue de sa composition, les rayonnements produisent une ionisation des atomes encore présents d'où le

nom d'ionosphère donné également à cette couche. C'est dans cette partie de l'atmosphère que naissent les aurores boréales.

- L'**exosphère** est la couche de l'atmosphère la plus éloignée de la planète (>100km). Les atomes y sont très peu concentrés ($10^6/cm^3$) et l'exosphère se dissipe petit à petit jusqu'à ce qu'elle converge avec l'espace interplanétaire.

L'évolution de la température dans l'atmosphère varie en fonction des couches comme illustré sur la Figure 4 ci-dessous.

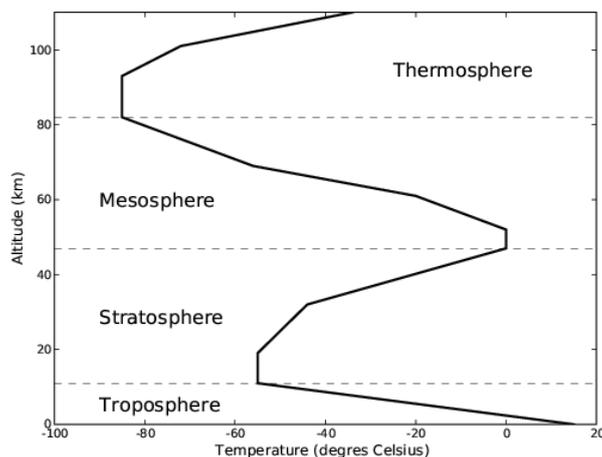


Figure 4 Evolution de la température dans l'atmosphère en fonction de l'altitude. <http://ericc.pagesperso-orange.fr/atmosphere.html> consulté le 23 juillet 2013.

Dans la troposphère, la température diminue avec l'altitude suite à la détente adiabatique ($6,5^\circ C/km$). La source d'énergie vient des radiations du sol transportées par des mouvements convectifs. Cette température diminue jusqu'à $-56^\circ C$ à la tropopause.

Dans la stratosphère, la température est presque constante jusque 20 km puis augmente à $0^\circ C$ à 47 km ce qui indique la base de la stratopause. Cette augmentation est due à la couche d'ozone, plus concentrée par rapport aux couches plus basses de l'atmosphère. Sa formation exothermique est due à l'absorption des rayons U.V ($\lambda < 290\text{ nm}$) par le dioxygène qui est oxydé en ozone.

Dans la mésosphère, la détente adiabatique (sans échange de chaleur) fait descendre la température à $-86^\circ C$ à 86 km, base de la mésopause. La température augmente ensuite dans la thermosphère puis devient constante vers 300 km.

2. Phénomènes thermiques dans l'atmosphère

a) *Le gradient thermique*

Dans la troposphère, la t° diminue avec l'altitude suite à la détente adiabatique et respecte le schéma ci-après (Figure 5) dans le cas normal (A). Suite à des conditions atmosphériques particulières, ce schéma peut être modifié. Ce sont les inversions de température.

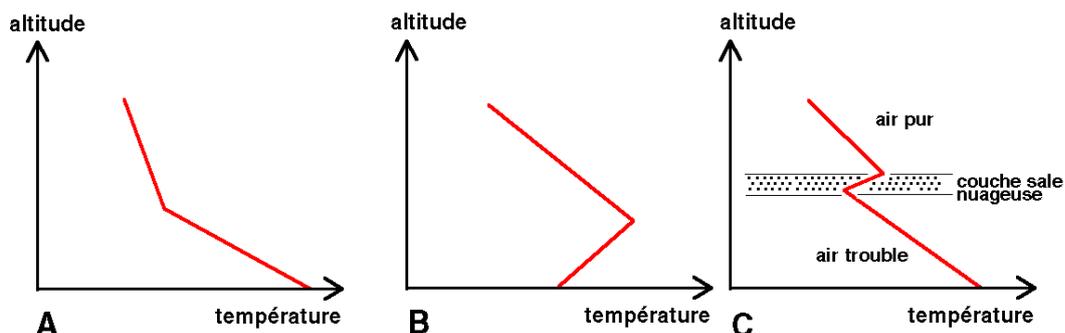


Figure 5 Gradients thermiques dans la troposphère
 A : Gradient "normal"; B : inversion thermique; C : inversion thermique synoptique. <http://www.u-picardie.fr/~beaucham/mbg6/atmos.htm> consulté le 23 juillet 2013.

Cas d'une fumée d'usine et de pollution urbaine

Les fumées des usines sont plus chaudes que l'air environnant et ont donc tendance à s'élever. Elles vont néanmoins osciller quelque peu avant de se stabiliser et de s'écouler horizontalement. En effet, en sortant de la cheminée, les fumées s'élèvent et se refroidissent. En devenant plus froides que l'environnement, elles redescendent et vont donc se réchauffer par compression. Une fois plus chaudes que l'air environnant, elles remontent et ainsi de suite avant de se stabiliser. Cela est présenté à la Figure 6 ci-dessous.

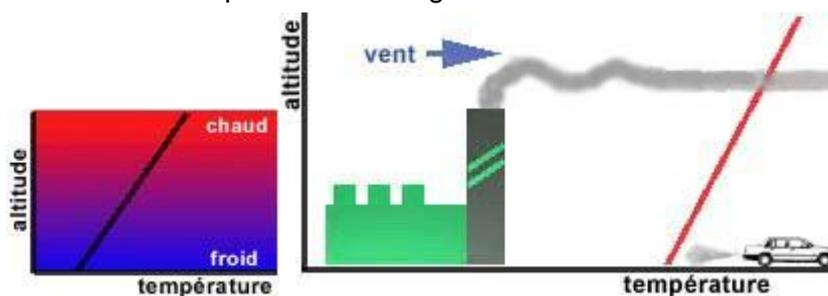


Figure 6 Présentation des fumées dans l'environnement ²

Un autre cas possible est une diminution de la température avec l'altitude près du sol mais une augmentation avec l'altitude plus haut. Dans ce cas, le comportement de la traînée de fumée dépend de la hauteur à laquelle se produit l'inversion. Dans la Figure 7 ci-dessous, la cheminée se trouve sous la couche d'inversion de température. La fumée qui s'échappe de la cheminée est freinée par la couche d'air chaud et stable en altitude et se rabat vers le sol. L'air de la couche inférieure se charge de polluants. On appelle cette pollution le smog, à savoir un brouillard de pollution.

² <http://meteocentre.com/internet/temperature/inversion.htm>

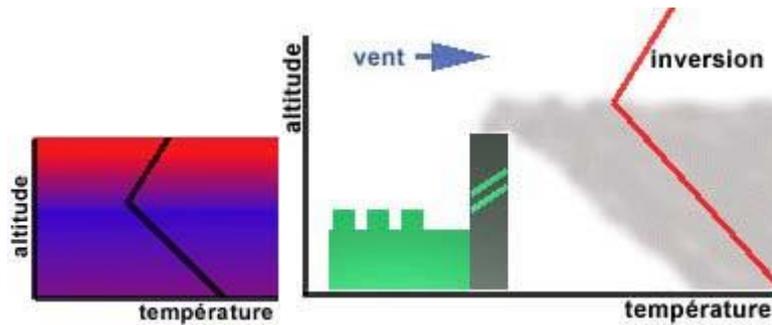


Figure 7 Inversion de température ³

Episode d'inversion thermique à Londres

En 1952, le 5 décembre, Londres a subi les effets d'une inversion thermique qui a engendré de fortes conséquences sur sa population. En effet, 4000 personnes sont directement décédées d'une pollution appelée smog. Ce chiffre a été revu à la hausse et concernerait environ 12 000 personnes et plus de 100 000 cas de maladies.

Avant cet épisode, la météo a engendré une consommation accrue de charbon pour se chauffer. A l'époque la qualité du charbon était relativement médiocre avec un contenu en soufre très important. Lors de la combustion, des oxydes de soufre étaient dès lors obtenus (SO₂). Ces oxydes ont des effets nocifs sur l'environnement. Leurs effets seront vus plus loin dans le cours.

L'atmosphère était dès lors chargée en pollution, que ce soit en particules suite à la pollution par les véhicules ou par les oxydes de soufre provenant de la combustion du charbon.

La veille de l'épisode du smog, un anticyclone est venu s'installer à Londres et a dès lors emprisonné une masse d'air froid en dessous de l'air chaud. La circulation verticale a été interrompue et suite à l'absence de vent, les polluants sont restés piégés dans la basse troposphère engendrant des effets sur la santé humaine allant jusqu'à la mort suite à des infections respiratoires.

³ <http://meteocentre.com/internet/temperature/inversion.htm>

Pollution de l'air

L'usage des combustibles fossiles et diverses activités industrielles entraînent des émissions importantes de polluants dans l'atmosphère. L'atmosphère devient donc le convoyeur pour la forte acidité potentielle mais également pour les substances dangereuses pour les écosystèmes aquatique et terrestre.

Les polluants les plus divers sont soumis à des transformations dues à des facteurs physiques, chimiques et biologiques durant lesquelles ils peuvent être neutralisés ou dispersés avec une augmentation de toxicité.

Du point de vue environnement et santé humaine, les flux sont davantage déterminants que les concentrations des émissions. En effet, ce sont les tonnes rejetées annuellement qui déterminent le niveau de pollution de l'air que nous respirons.

A l'échelle locale ou régionale, la pollution de l'air dépend essentiellement des trois processus suivants :

1. Émissions (rejet de polluants à la source)
2. Transmission (transport et transformation partielle des polluants dans l'air)
3. Immissions (concentration ou dépôt des polluants à l'endroit où ils agissent)

Le rejet de polluants atmosphériques par une source donnée s'appelle émission tandis que lorsque cet agent retombe sur les écosystèmes, on parle d'immission.

Le degré du problème de pollution atmosphérique dépend de l'interaction de ces trois processus. Le temps est un facteur important dans chacun de ces trois cas.

A plus ou moins long terme, ces polluants atmosphériques sont absorbés par différents « puits », tels que les plantes vertes et l'océan mondial pour le gaz carbonique (CO₂).

3. Classification et nature des polluants

Les substances étrangères qui provoquent la pollution atmosphérique sont les agents polluants qui, sous forme solide, liquide ou gazeuse, se concentrent en suspension dans l'atmosphère. Ils ne font pas partie de la composition normale de l'air ou s'y trouvent en quantité anormale.

Les causes de pollution proviennent de la production et de l'utilisation des sources d'énergie, des activités industrielles, du trafic et de l'agriculture.

De nombreuses sources de dispersion des agents polluants situés en amont (industries) jusqu'à l'aval (usagers domestiques) vont avoir lieu.

En fonction de leur nature et de leur origine, il est possible de classer les polluants industriels de manière à pouvoir prendre des dispositions pour y remédier.

a) Origines des polluants

Les polluants peuvent être décrits comme primaires ou secondaires en fonction des conditions d'émissions.

Les polluants primaires sont directement émis dans l'atmosphère par un procédé de fabrication. Il s'agit d'hydrocarbures ou de composés soufrés et nitrés.

Les polluants secondaires peuvent subir des chaînes de réactions chimiques et photochimiques, plus ou moins complexes, pour former des nouveaux polluants comme l'ozone troposphérique, par exemple.

b) Nature des polluants

Les polluants atmosphériques peuvent se retrouver sous deux formes à savoir gazeuse ou sous forme de particules solides. Pour la première forme, gazeuse, les gaz repris sont par exemple, le SO₂, le NO_x, O₃, le CO, les vapeurs, la plupart des solvants chimiques, différents

agents de nettoyage, etc. Les gaz représentent environ 90% des masses globales de polluants rejetés dans l'air. Les particules solides, appelées également aérosols, sont des solides ou liquides finement divisés qui représentent les 10% restants.

c) *Effets des différents polluants*

En fonction de leur nature et de leur durée de vie, les polluants vont avoir des effets différents sur les humains et les écosystèmes. Selon les différents impacts qui seront étudiés ci-après, ces derniers peuvent être classés comme suit :

- Composés toxiques ou cancérigènes, particules ou composés organiques volatils (hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP) : effets sur la santé humaine
- SO_x, NO_x : pluies acides → effets sur les plantes, les sols et les eaux, dégradation de monuments en pierre, corrosion
- CO₂, CH₄, N₂O, COV (gaz à effet de serre) → effets sur le climat par le biais du réchauffement climatique
- COV, NO : destruction de la couche d'ozone → UV néfastes
- COV, NO, NO₂ : formation d'ozone troposphérique → effets sur la santé humaine

d) *Échelles spatiales de pollution*

Il existe différentes échelles spatiales qui découlent directement de la nature et de la durée de vie du polluant. On définit les différentes échelles selon :

- Échelle locale : cela correspond à une pollution à 5 km des zones d'émission. Il s'agit de panache de polluants ou encore d'émissions de CO ou de NO_x à proximité des autoroutes.
- Échelle urbaine : cela correspond à une pollution à 50 km des zones d'émission. Elles sont issues de l'intégration de l'effet de sources locales rapprochées mais également de la formation de polluants secondaires tels que l'ozone troposphérique.
- Échelle régionale : cela correspond à une pollution ayant lieu dans une zone entre 50 et 500 km des zones d'émission. Des polluants primaires peuvent donc être transportés sur une longue distance par rapport à leur point d'émission. Cela est le cas pour des phénomènes de pluies acides, des aérosols ou encore l'ozone troposphérique.
- Échelle continentale : cela correspond à une pollution ayant lieu dans une zone entre 500 et plusieurs milliers de km des zones d'émission. Les pollutions sont similaires aux pollutions régionales mais à l'échelle de petits continents. En effet, des pluies acides peuvent avoir lieu en Scandinavie suite à des émissions qui ont eu lieu en Europe de l'Ouest ou au Royaume-Uni.
- Échelle globale ou planétaire : cela correspond à une pollution planétaire peu importe où les émissions de polluants ont lieu. Il s'agit des phénomènes de la destruction de l'ozone stratosphérique et de l'intensification de l'effet de serre.

e) *Échelles temporelles de pollution*

En plus de disposer d'une échelle spatiale, les polluants peuvent subsister plus ou moins longtemps dans l'environnement en fonction de leur nature. Ainsi la durée de vie des composés gazeux est très variable et peut, par exemple, être un temps très court de l'ordre de la seconde ou de la minute pour des radicaux. Cela implique un renouvellement continu et une concentration très faible dans l'atmosphère. D'autres molécules ont par contre une

durée de vie très longue pour les composés inertes ou réagissant lentement tels que les CFC. Cela engendre donc un enrichissement de ce composé dans l'atmosphère.

La **durée de vie** d'un composé est définie comme étant le temps au bout duquel la **concentration** d'un composé impliqué dans une réaction chimique déterminée est tombée à **1/e (36,8%) de sa valeur initiale** et a donc subi une réduction de 63,2%.

Les différents polluants possèdent également un **temps de mélange** différent. Le temps de mélange est défini comme la **période nécessaire à l'homogénéisation** de la distribution de la substance dans une région déterminée de l'atmosphère. Pour obtenir un mélange homogène dans l'un des hémisphères, il faut compter 1 à 2 mois tandis qu'il faudra 1 à 2 ans pour une répartition homogène au-dessus de l'ensemble de la terre.

f) *Corrélation des échelles spatiales et temporelles*

Sur base de l'explication des échelles spatiales et temporelles, une corrélation peut être obtenue, liant ces différents paramètres.

En effet, si la durée de vie atteint plusieurs années, cela veut dire que le composé peut se répartir de manière homogène sur l'ensemble de l'atmosphère et engendrer une pollution globale à l'échelle spatiale. Cela est le cas de polluants tels que le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂).

Si par contre, la durée de vie du polluant se compte en jour ou en heures, la concentration volumique dépend des mécanismes de production et destruction locales et de la météo. La concentration va donc varier dans le temps et l'espace et engendrer des pollutions locale, urbaine, régionale ou continentale.

La Figure 8 présente la corrélation entre les échelles spatiales et temporelles des différents polluants.

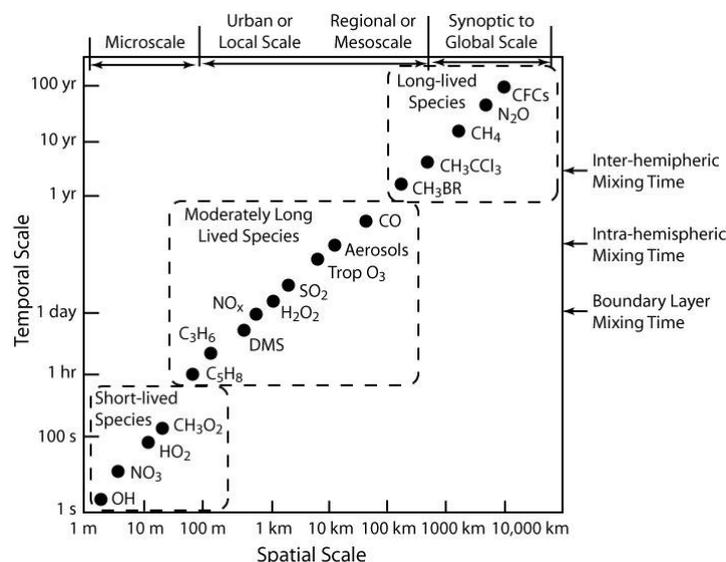


Figure 8 Corrélation entre échelles spatiale et temporelle pour différents polluants

Impacts environnementaux

Ce chapitre vise à présenter brièvement les grands impacts environnementaux obtenus suite à l'émission de polluants dans l'atmosphère. Il s'agit d'un bref rappel du cours de gestion de l'environnement de 1^{er} Bac.

1. Changement climatique

a) Mécanisme de l'effet de serre

La surface et l'atmosphère de la terre restent chaudes presque exclusivement grâce à l'énergie du soleil qui irradie sous forme d'une lumière de nombreux types. Le soleil se comporte comme un corps noir, c'est-à-dire un objet 100% efficace pour émettre et pour absorber la lumière.

La longueur d'onde, λ_{pic} , en micromètres, à laquelle le maximum d'émission d'énergie est produit par un corps noir irradiant diminue inversement à l'augmentation de température en degrés Kelvin T selon

$$\lambda_{pic} = \frac{2,897}{T}$$

Puisque la température à la surface du soleil est d'environ 5800 K, il s'ensuit que la longueur d'onde du pic est d'environ 500 nm, ce qui se situe dans la région visible du spectre. Dans l'énergie solaire reçue par la terre, la moitié est considérée comme de l'infrarouge dans la région 750 – 4000 nm. A la limite, on trouve l'ultraviolet qui a des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm et qui est un composant mineur du rayonnement solaire (Figure 9 et Figure 10).

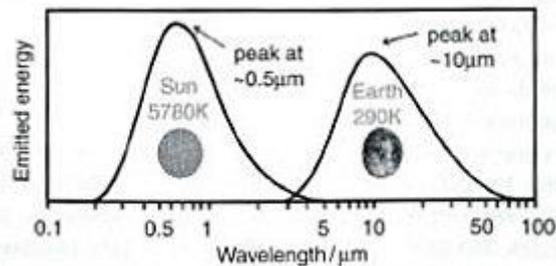


Figure 9 Distribution des longueurs d'ondes du rayonnement émis par le soleil et par la surface de la terre (<http://a141.idata.over-blog.com/4/43/93/58/Corps-noirs.jpg>)

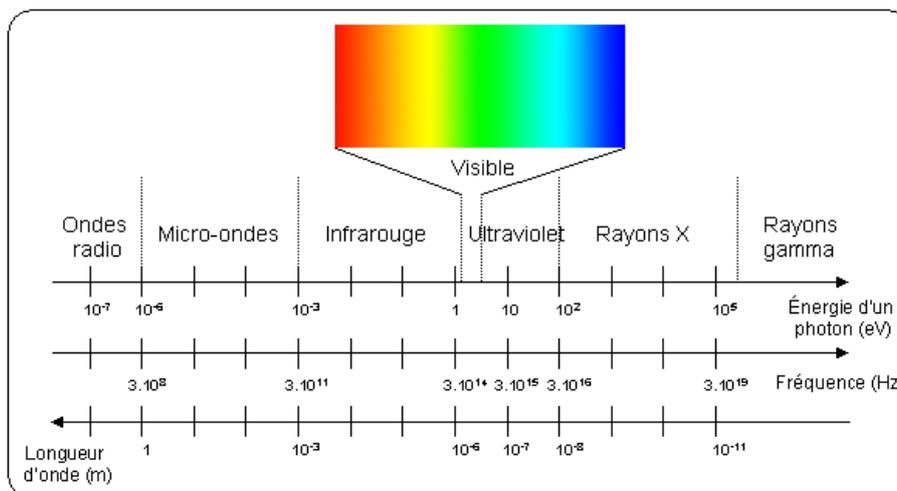


Figure 10 Représentation du spectre électromagnétique en fonction des longueurs d'onde

De la quantité totale de toutes les longueurs d'onde du rayonnement solaire qui impactent la terre, seulement 50% sont absorbés sur la surface et les masses d'eau, les sols, la végétation, les bâtiments, etc.

20% de plus sont absorbés par les gouttes d'eau de l'air et par les gaz moléculaires. Les UV sont absorbés par l'ozone et l'oxygène diatomique. L'infra-rouge est absorbé par le dioxyde de carbone et par la vapeur d'eau. Une petite quantité est absorbée par les particules de carbone noir des suies en suspension.

Les 30% restants de la lumière sont réfléchis par les nuages, les particules en suspension, la glace, la neige, le sable et autres masses réfléchissantes et retournent dans l'espace sans absorption.

La fraction de la lumière réfléchiée dans l'espace par un objet est appelée son **albédo**, qui est de 0,30 environ pour la terre. Les nuages possèdent des albédos variant entre 0,4 et 0,8 en faisant de bons réflecteurs tout comme la neige et la glace pour le visible alors que les sols nus et les masses d'eau ont des albédos faibles. La fonte des glaces dans les régions polaires engendre l'augmentation de la fraction du rayonnement solaire absorbé dans cette région et diminue l'albédo global de la terre.

Une grande partie du rayonnement solaire absorbé à la surface est converti en chaleur qui évapore l'eau des océans, des lacs et rivières ainsi que de la végétation.

Comme tout corps chaud, la terre émet de l'énergie. En effet, la quantité d'énergie que la planète absorbe et la quantité qu'elle rejette dans l'espace doivent s'égaliser à long terme si la température doit rester uniforme. L'énergie émise se situe dans l'infra-rouge car la terre n'est pas assez chaude pour émettre de la lumière visible ou UV. En supposant 300 K comme température de la terre, le pic de longueur d'onde se situe aux environs de 10 000 nm. Réellement, le pic se situe à 1 300 nm et se compose de lumière infrarouge allant de 5 000 nm à 50 000 nm. L'échelle 5 000 – 100 000 nm est appelée région de l'infrarouge thermique.

Plus un corps est chaud, plus il émet d'énergie à la seconde. La vitesse de libération d'énergie sous forme de lumière par un corps noir augmente proportionnellement à la température en K à la puissance 4 à savoir

$$\text{vitesse de libération d'énergie} = k T^4$$

Avec k est une constante de proportionnalité. Pour les conditions actuelles de la surface de la planète, une élévation de température de un degré devrait augmenter la vitesse de rejet d'énergie de 1,3%.

Certains gaz de l'air absorbent l'infrarouge thermique et donc la totalité de l'infrarouge de la surface et de l'atmosphère ne s'échappe pas directement dans l'espace. Peu après son absorption par les gaz de l'atmosphère comme par le CO₂, le photon IR peut être réémis. Cette énergie peut également être absorbée par d'autres molécules qui entrent en collision avec la première qui, à leur tour peuvent réémettre l'IR. La direction de réémission du photon reste aléatoire. Dès lors, une partie de cet IR thermique est redistribuée de nouveau à la surface de la terre ou plus haut dans l'air. Une représentation schématique est donnée à la Figure 11.

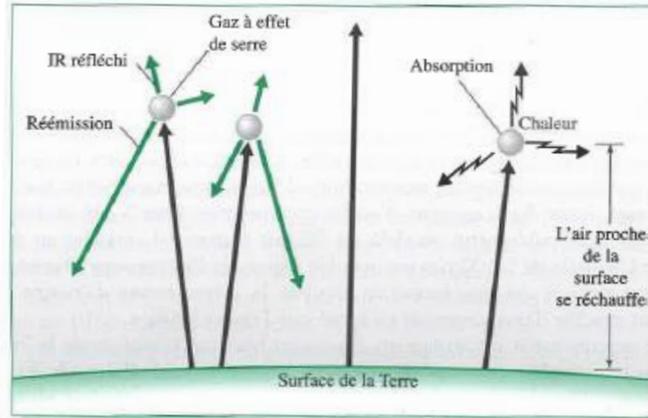


Figure 11 Effet de serre (Baird & Cann)

Cette absorption de photons IR et la redistribution de l'énergie sous forme de chaleur aux molécules avoisinantes engendrent une augmentation de la température de l'air. Le réchauffement de cette masse d'air est limité même si les molécules piègent de plus en plus de lumière infrarouge dégagée. En effet, un phénomène s'y oppose par le biais de l'augmentation de la vitesse de libération d'énergie avec la chaleur.

Le phénomène d'interception par le constituant de l'atmosphère de l'IR dégagé et sa dissipation en chaleur est appelé l'effet de serre. La surface terrestre est chauffée autant par ce mécanisme indirect que par l'énergie solaire directement absorbée.

Les principaux composants de l'atmosphère sont incapables d'absorber le rayonnement infrarouge : N_2 , O_2 et Ar. Les gaz ayant produit dans le passé la plus grande partie du réchauffement par effet de serre sont la vapeur d'eau (2/3) et le dioxyde de carbone (1/4).

b) Bilan simplifié de l'effet de serre

L'existence d'un effet de serre naturel a été mise en évidence suite au bilan simplifié des gaz à effet de serre. Le diagramme ci-dessous présente le bilan énergétique relatif au flux d'énergie émis par le soleil, avec un albédo de 30% engendrant une réémission de la terre de 70% des émissions de base. Par le biais de l'équation de libération de l'énergie, la température de la terre équivalente peut être calculée et donne $-15^\circ C$. Cette température empêcherait toute vie sur terre. La démonstration de cet effet va être réalisée ci-après en plusieurs étapes.

Flux radiatif émis par un corps

Ce calcul se base sur l'équation relative au corps noir avec E l'énergie rayonnée (W/m^2), σ la constante de Stephan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2K^4$) et T la température (K). Dans le cas d'un corps noir, supposé idéal, on obtient la formule ci-dessous.

$$E_b = \sigma T_s^4$$

Dans le cas d'un corps gris, un facteur ϵ est ajouté qui représente l'émissivité et est compris entre 0 et 1.

$$E_b = \epsilon \sigma T_s^4$$

Constante solaire de la terre S

La terre intercepte une partie du flux d'énergie qui provient du soleil. Ce flux, représenté par S est exprimé en W/m^2 de section perpendiculaire aux rayons solaires. Connaissant la température du soleil ($T = 5800 K$) et la constante de Stephan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2K^4$), il est possible de calculer le flux radiatif à la surface du soleil :

$$E_b = \sigma T_s^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot (5800)^4 = 64,165 \cdot 10^6 W/m^2$$

La surface du Soleil étant une sphère, sa puissance est émise dans toutes les directions de l'espace. En connaissant le rayon du soleil qui est de $6,96 \cdot 10^8$ m, il est possible de calculer l'énergie totale irradiée par le soleil :

$$E_S = 64,165 \cdot 10^6 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (6,96 \cdot 10^8)^2 = 3,906 \cdot 10^{26} \text{ W}$$

Le rayonnement solaire étant un rayonnement électromagnétique, sa puissance ne se dissipe pas pendant sa propagation dans l'espace. La puissance totale émise par le soleil est la même que celle qui sort de la sphère géante qui a pour rayon la distance Terre-Soleil (cf. Figure 12 ci-dessous).

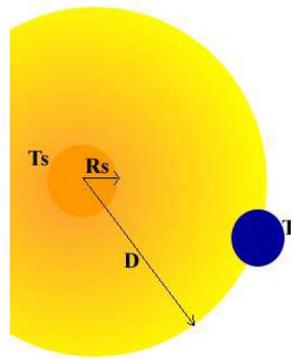


Figure 12 Représentation de la propagation de la puissance solaire

Par contre, cette sphère étant beaucoup plus grande que la surface du soleil, la puissance totale émise par le soleil sera donc distribuée sur une surface plus grande et la puissance par unité de surface sur cette sphère sera donc plus faible.

À la distance Terre-Soleil, cette puissance totale sera donc distribuée sur une sphère de rayon D dont la valeur vaut $1,49 \cdot 10^{11}$ m. La valeur du flux pour chaque mètre carré sera donc :

$$S = \frac{E_S}{S_{\text{mégasphère}}} = \frac{3,906 \cdot 10^{26}}{4 \cdot \pi \cdot (1,49 \cdot 10^{11})^2} = 1400 \text{ W/m}^2$$

La valeur généralement retenue est $S = 1370 \text{ W/m}^2$. Cette grandeur varie légèrement en fonction de l'activité solaire.

Température planétaire de la terre

La température de la Terre en cas d'absence d'atmosphère peut être calculée à partir de l'équilibre radiatif selon lequel l'énergie de courte longueur d'onde absorbée en provenance du soleil est équilibrée par l'énergie de grande longueur d'onde émise par la terre.

La terre intercepte un disque de rayonnement solaire. Ce disque est de rayon égal à celui de la terre (Figure 13).

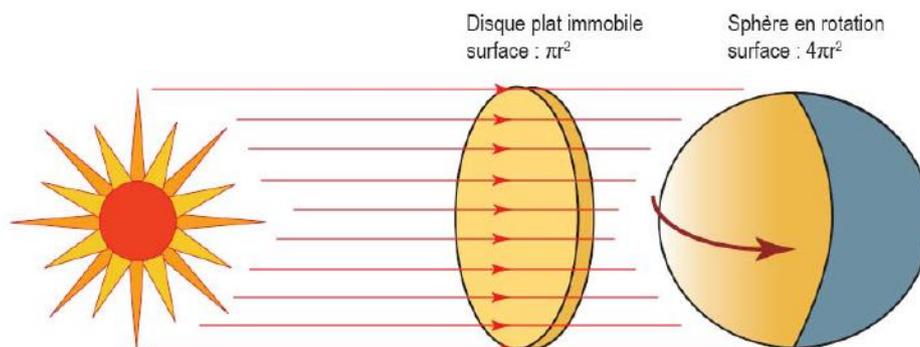


Figure 13 Représentation du flux solaire arrivant à la terre

À la surface de ce disque, la puissance reçue est de 1370 W/m^2 . La puissance totale reçue par ce disque est égale à la puissance réémise par la terre, considérée comme un corps gris avec une émissivité de 0,96 et un albédo moyen de 0,30. L'albédo α représente la fraction du rayonnement d'origine solaire qui est réfléchi par une surface dans un hémisphère. Le bilan est donc représenté par :

$$\begin{aligned} \text{Flux à travers le disque} &= \text{Flux réémis par la terre} \\ \pi \cdot R^2 \cdot S \cdot (1 - \alpha) &= 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{terre}}^4 \\ T_{\text{terre}} &= \left(\frac{S \cdot (1 - \alpha)}{4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma} \right)^{1/4} = \left(\frac{1370 \cdot (1 - 0,3)}{4 \cdot 0,96 \cdot 5,670 \cdot 10^{-8}} \right)^{1/4} = 258 \text{ K} = -15^\circ\text{C} \end{aligned}$$

À cette température, aucune vie ne serait possible sur terre. Cela prouve bien qu'un autre phénomène doit prendre place pour obtenir une température moyenne réelle de 18°C .

Température réelle au niveau du sol et effet de serre

En supposant une température moyenne réelle de 18°C ou 291 K, on peut calculer une émission de la terre équivalente à

$$\varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 = 0,96 \cdot 5,670 \cdot 10^{-8} \cdot (291)^4 = 390 \text{ W/m}^2$$

L'émission obtenue suite à l'utilisation de la température planétaire de 258 K vaut, quant à elle,

$$\varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 = 0,96 \cdot 5,670 \cdot 10^{-8} \cdot (258)^4 = 241 \text{ W/m}^2$$

On peut dès lors constater un piégeage d'énergie par l'atmosphère de $390 - 241 = 149 \text{ W/m}^2$. Ce piégeage est une manifestation de l'effet de serre naturel, suite à la présence de certains composants de l'atmosphère, appelés gaz à effet de serre. Ces derniers absorbent donc le rayonnement IR émis par l'atmosphère et la surface terrestre. Cela engendre une température moyenne réelle plus élevée que la température moyenne planétaire, et ce, de 33°C .

Modèle simplifié des échanges d'énergie du système espace – atmosphère – surface terrestre

La Figure 14 représente le bilan simplifié avec piégeage des gaz à effet de serre naturellement présent dans l'atmosphère.

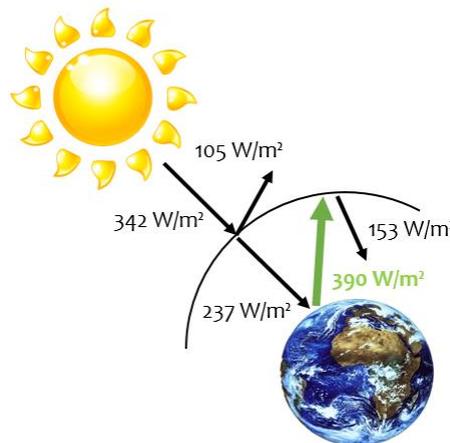


Figure 14 Bilan simplifié des échanges d'énergie soleil - terre

Le flux provenant du soleil est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Flux du soleil sur le disque} = \text{Flux arrivant sur la terre}$$

$$\begin{aligned} \pi \cdot R^2 \cdot S &= 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot E_b \\ E_b &= \frac{S}{4} = \frac{1370}{4} = 342 \text{ W/m}^2 \end{aligned}$$

Connaissant l'albédo de la terre d'une valeur de 30%, le flux qui ne traverse pas la stratopause vaut

$$E_{stratopause} = 342 \cdot 0,3 = 103 \text{ W/m}^2$$

Cela veut dire que la terre agit comme si 61% de l'énergie reçue par le soleil était réémise et non la globalité. Cette valeur est appelée coefficient global de transmission.

$$t_{IR} = \frac{F_{espace-atmosphère}}{F_{Terre-atmosphère}} = \frac{239}{390} = 0,61$$

Cela veut donc dire qu'il y a un flux radiatif piégé dans l'atmosphère qui s'élève à 151 W/m². Les gaz naturellement présents dans l'atmosphère jouent donc un rôle d'effet de serre, permettant de remonter les températures de 35°C, température ambiante permettant la vie sur terre. Cet effet est appelé le forçage radiatif. Les gaz relatifs à cet effet de serre sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Table 2: Global Warming Potentials (GWP) and Atmospheric Lifetimes (Years) Used in the Inventory

Gas	Atmospheric Lifetime	100-year GWP ^a	20-year GWP	500-year GWP
Carbon dioxide (CO ₂)	50-200	1	1	1
Methane (CH ₄) ^b	12±3	21	56	6.5
Nitrous oxide (N ₂ O)	120	310	280	170
HFC-23	264	11,700	9,100	9,800
HFC-125	32.6	2,800	4,600	920
HFC-134a	14.6	1,300	3,400	420
HFC-143a	48.3	3,800	5,000	1,400
HFC-152a	1.5	140	460	42
HFC-227ea	36.5	2,900	4,300	950
HFC-236fa	209	6,300	5,100	4,700
HFC-4310mee	17.1	1,300	3,000	400
CF ₄	50,000	6,500	4,400	10,000
C ₂ F ₆	10,000	9,200	6,200	14,000
C ₄ F ₁₀	2,600	7,000	4,800	10,100
C ₆ F ₁₄	3,200	7,400	5,000	10,700
SF ₆	3,200	23,900	16,300	34,900

Source: IPCC (1996)

^a GWPs used here are calculated over 100 year time horizon

^b The methane GWP includes the direct effects and those indirect effects due to the production of tropospheric ozone and stratospheric water vapor. The indirect effect due to the production of CO₂ is not included.

Depuis l'ère industrielle, les gaz à effet de serre ont augmenté de manière significative, engendrant une augmentation globale de la température terrestre. La Figure 15 ci-dessous présente l'augmentation des teneurs de certains gaz dans l'atmosphère au fil du temps.

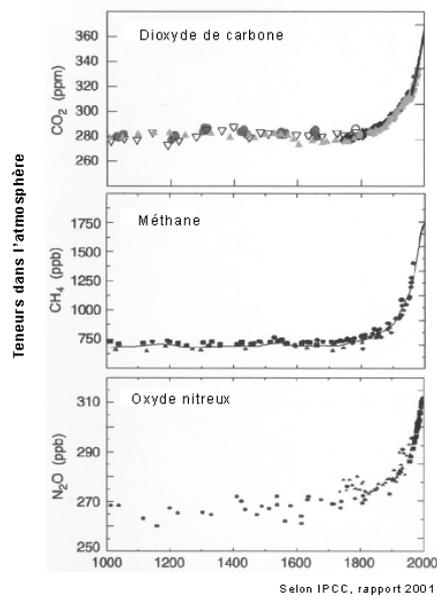


Figure 15 Augmentation des teneurs en CO₂, CH₄ et N₂O au fil du temps

Cette augmentation engendre comme effet premier une augmentation de la température comme exposé dans la Figure 16 ci-dessous.

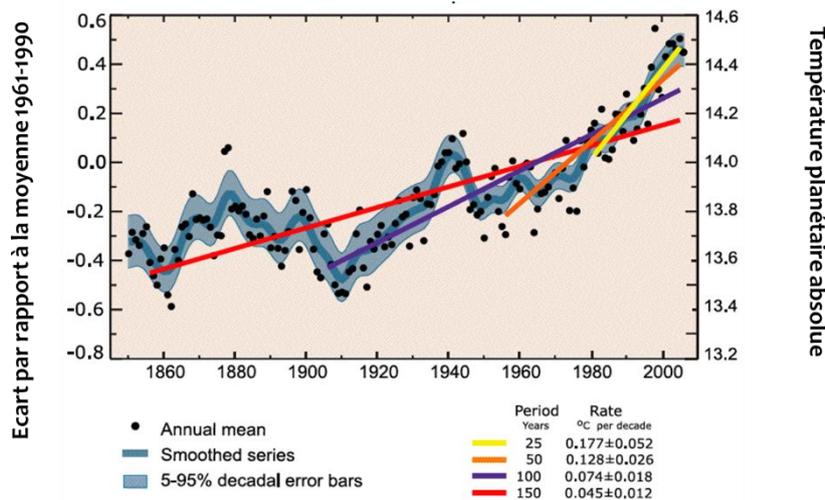


Figure 16 Elévation des températures au fil des ans suite à l'augmentation des gaz à effet de serre

D'autres effets secondaires ont également lieu à savoir l'augmentation des précipitations suite à l'augmentation des quantités d'eau évaporées, la fonte de la banquise, le recul des glaciers, etc.

c) Absorption de l'énergie par les gaz à effet de serre

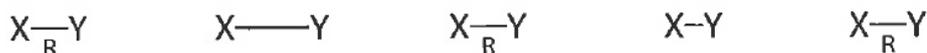
Les molécules absorbent la lumière avec d'autant plus de probabilité que la fréquence correspond presque exactement à celle d'un mouvement interne de la molécule. Les mouvements internes relatifs à la fréquence de la région infrarouge sont les vibrations relatives des atomes de la molécule les uns vis-à-vis des autres.

Il existe différents types de mouvements vibrationnels à savoir la vibration d'élongation (encore appelée de valence) ou une vibration de déformation.

Pour la vibration d'élongation (cf. Figure 17), il s'agit d'un mouvement oscillatoire de deux atomes X et Y liés l'un à l'autre. La distance X à Y augmente au-delà de sa valeur moyenne R puis revient à R, se contracte ensuite à une valeur inférieure pour revenir finalement à R. Ce type de mouvement se produit dans toutes les liaisons de toutes les molécules, peu importe

les conditions de température, et ce, un nombre immense de fois par seconde (environ 10^{13}). La fréquence exacte dépend du type de liaison (simple, double ou triple) et de l'identité des deux atomes impliqués. Pour le C-H ou le O-H, la fréquence d'étirement ne tombe pas dans la région de l'infrarouge thermique. Par contre, pour la liaison carbone-fluor, la fréquence d'étirement est dans la région de l'infrarouge thermique, ce qui permettra à la molécule d'absorber et donc d'augmenter l'effet de serre.

(a) Vibration d'élongation



(b) Vibration de déformation

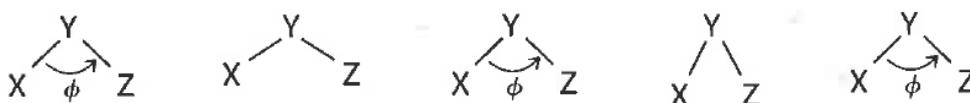


Figure 17 Vibrations d'une molécule : élongation ou déformation

Pour la vibration de déformation, il s'agit d'une oscillation de la distance entre deux atomes X et Z liés à un atome commun Y mais non liés entre eux. Toutes les molécules de trois atomes ou plus possèdent des vibrations de déformation. Les mouvements de vibration de déformation de la plupart des molécules organiques se produisent dans l'infrarouge thermique.

Pour que de l'infrarouge puisse être absorbé par une molécule au cours d'une vibration, il faut, à un certain moment du mouvement, une différence de position entre le centre des charges positives (noyau) et le centre des charges négatives (nuages d'électron). Il faut donc un moment dipolaire à un moment quelconque de la vibration.

Les molécules diatomiques comme O_2 et N_2 ne possèdent pas de moment dipolaire et ce, à tout moment de leur vibration. Ces molécules, tout comme l'argon, n'absorbent pas le rayonnement IR.

Pour le CO_2 , lors du mouvement vibratoire symétrique, c'est-à-dire que les deux distances CO s'agrandissent et se raccourcissent simultanément, il n'y a pas de moment dipolaire et elle ne peut donc pas absorber de la lumière infrarouge. Cela devient l'inverse dans le cas de l'élongation asymétrique (voir Figure 18).

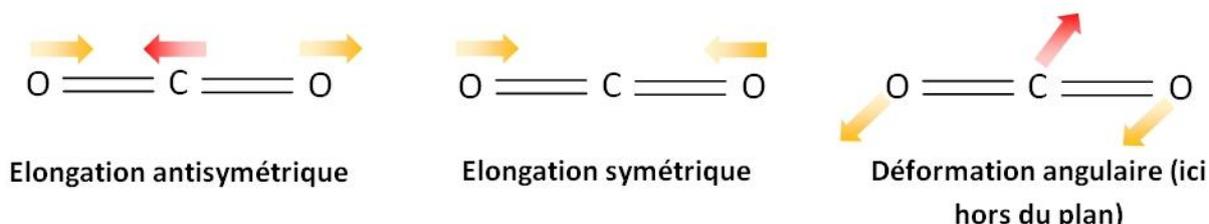


Figure 18 Vibrations de la molécule de CO_2

En ce qui concerne la vibration de déformation, les trois atomes n'adoptent pas une géométrie colinéaire et peut donc absorber le rayonnement IR à cette fréquence.

Les molécules qui ont trois atomes ou plus ont généralement des vibrations qui absorbent l'IR. En effet, CH_4 , présente une structure moyenne parfaitement tétraédrique et donc un moment dipolaire moyen égal à zéro. Cela se maintient si les quatre liaisons s'étirent et se contractent simultanément sauf si certaines liaisons s'étirent alors que les autres se contractent. De telles vibrations peuvent donc absorber la lumière infrarouge.

Exercices

- Lesquelles de ces molécules pourront absorber la lumière infrarouge suite à des mouvements vibrationnels internes :

(a) H₂ (b) CO (c) Cl₂ (d) O₃ (e) CCl₄ (f) NO

- Aucune des quatre molécules diatomiques de l'exercice ci-dessus n'absorbe beaucoup, si elles en absorbent, de la lumière émise par la Terre dans la région de l'infrarouge thermique. Qu'est-ce que cela implique pour la fréquence de vibration d'élongation de ces molécules qui peuvent en principe absorber la lumière IR ?

Il est à noter que de la lumière de fréquence un peu plus basse ou un peu plus élevée que celle de la vibration est absorbée par toute une série de molécules. Elles peuvent donc absorber le rayonnement infrarouge sur une faible échelle de fréquences plutôt qu'à une seule fréquence. On définit dès lors un spectre d'absorption du dioxyde de carbone.

L'effet de serre traduit dès lors une propriété physique qui est l'absorption du rayonnement infrarouge par un corps et ce, en fonction de la structure des molécules. La terre réémet dans l'infra-rouge à des valeurs entre 4 et 40 μm . Les molécules ayant des bandes d'absorption dans cette gamme contribueront à l'effet de serre.

d) Principaux gaz à effet de serre

Dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone possède un spectre d'absorption avec un maximum de rayonnement à une longueur d'onde de 15 μm ce qui correspond à une fréquence de $2 \cdot 10^{13}$ cycles par seconde. Cette absorption est située à la fréquence de la vibration de déformation OCO. Un autre pic d'absorption est également obtenu à 4,26 μm ; il correspond à la fréquence de vibration antisymétrique OCO de $7 \cdot 10^{13}$ cycles par seconde. La Figure 19 présente le spectre d'absorption infrarouge du dioxyde de carbone.

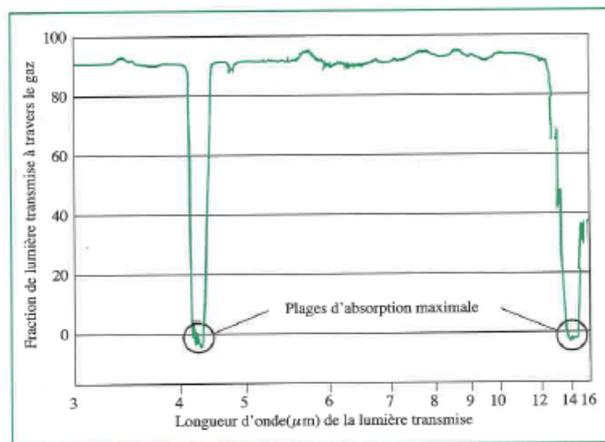


Figure 19 Spectre d'absorption infrarouge du dioxyde de carbone (Baird & Cann)

La Figure 20 présente la différence entre l'émission de la terre et ce qui quitte l'atmosphère. Cela permet de mettre en évidence l'intensité de l'absorption des gaz à effet de serre dans des longueurs d'onde bien déterminées.

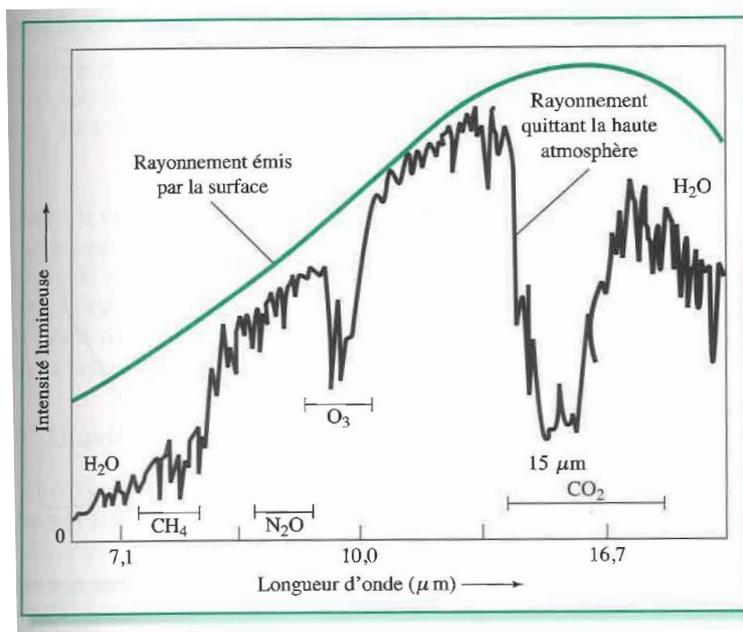


Figure 20 Intensité mesurée expérimentalement (noir) d'IR thermique quittant la surface de la Terre comparée à l'intensité théorique sans absorption des GES (Baird & Cann)

Exercice

Calculer l'énergie absorbée par mole et par molécule de dioxyde de carbone lorsqu'elle absorbe le rayonnement infrarouge à 15,0 μm et à 4,26 μm. Pour rappel, $E = hv = hc/\lambda$ avec $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$

En termes de quantité dans l'atmosphère, le CO₂ n'a fait que croître depuis l'ère industrielle. Les mesures de l'air emprisonné dans les blocs de glace d'Antarctique indiquent que la concentration atmosphérique avant 1750 était autour de 280 ppm. En 2010, la concentration avait augmenté de presque 40% avec 390 ppm. Dans la période 1975 à 2000, la concentration s'est accrue à une vitesse annuelle de 0,4% soit 1,6 ppm. Au cours de la première décennie du 21^{ème} siècle, la vitesse d'augmentation a atteint jusqu'à 2 ppm par an. La Figure 21 présente cette augmentation au fil des ans.

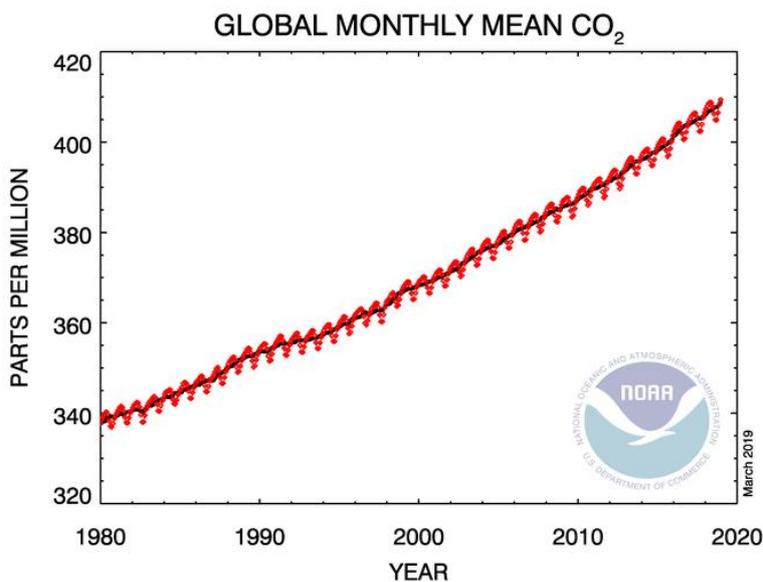
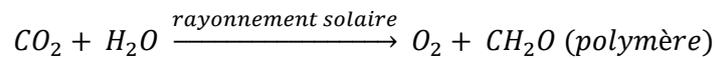


Figure 21 Augmentation des émissions de CO₂ au fil du temps

Les fluctuations saisonnières des concentrations de CO₂ sont dues à la poussée de végétation au printemps et en été, qui diminue le CO₂ de l'air et à l'arrêt du cycle de végétation en automne et en hiver qui l'augmente.

Au printemps et en été, il s'agit du phénomène de photosynthèse



Le dioxyde de carbone qui a été transformé en cellulose (approximé par un polymère) lors de la photosynthèse ne peut plus agir comme gaz à effet de serre et est alors appelé carbone fixé. Lors de la décomposition de la matière, l'inverse est obtenu avec la décomposition de la matière.

Une grande partie de l'augmentation de la contribution du CO₂ provient de la combustion des carburants fossiles. Une quantité notable de dioxyde de carbone est ajoutée lorsque les forêts sont éclaircies et que le bois est brûlé pour fournir des terres agricoles.

La durée de vie d'une molécule de dioxyde de carbone libérée dans l'atmosphère est difficile à estimer car, contrairement à la plupart des gaz, elle n'est pas décomposée chimiquement ou photochimiquement. En moyenne, après quelques années, le CO₂ va certainement se dissoudre à la surface de l'eau ou être absorbée par une plante en croissance. Néanmoins, au vu de la décomposition des plantes, il ne s'agit que d'un puits temporaire.

Le seul puits permanent est sa dissolution dans les eaux profondes des océans et/ou sa précipitation sous forme de carbonate de calcium insoluble. Cela prend néanmoins des centaines d'années pour que le CO₂ à la surface atteigne les profondeurs des océans.

L'atmosphère se débarrasse de presque la moitié de tout nouveau CO₂ en une décennie ou deux mais requiert beaucoup plus de temps pour le reste. Cela prend généralement entre 50 et 200 ans pour que le niveau de CO₂ atteigne sa nouvelle concentration d'équilibre si la source augmente.

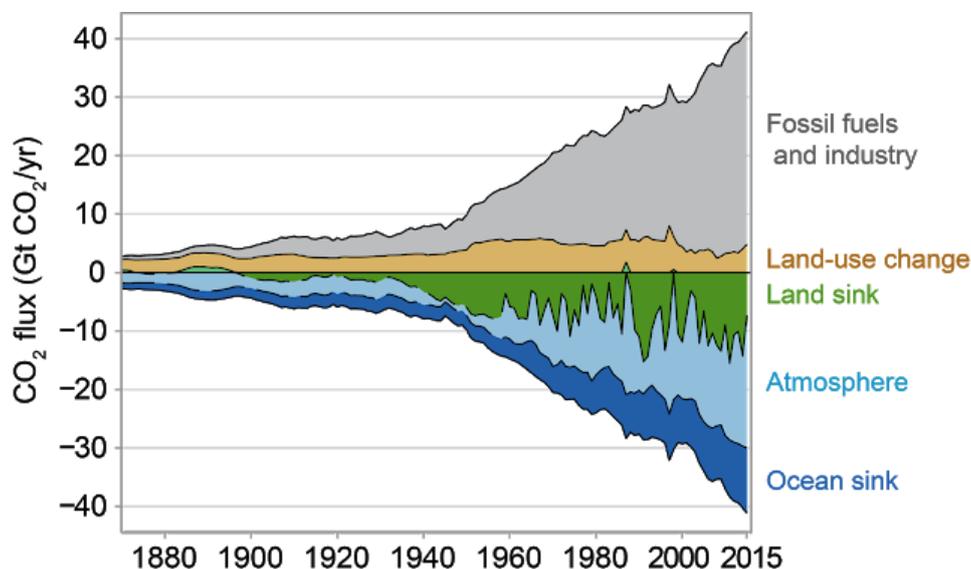


Figure 22 Sources et puits de CO₂ au fil du temps

Au vu de la Figure 22, on remarque que moins de la moitié des émissions anthropogéniques de CO₂ est rapidement éliminée. À court ou moyen terme, le gaz continue de s'accumuler dans l'atmosphère. L'absorption par les océans et la terre ne suffit pas à faire face à l'augmentation des émissions.

Exercice

- Considérant que la charge atmosphérique de carbone augmente annuellement d'environ 4,1 t, calculer l'augmentation de la concentration en ppm du dioxyde de carbone que cela entraîne.
- Etant donné que sa concentration totale était de 390 ppm en 2010, calculer la masse totale de CO₂ qui était présente dans l'air. Après conversion en masse de carbone, la valeur obtenue est-elle en accord avec un bilan atmosphérique disant que 800 Gt de carbone sont stockées ?

Notez que la masse de l'atmosphère est égale à $5,2 \times 10^{21}$ g et que la masse moyenne de l'air est de 29 g/mol.

Vapeur d'eau

Les molécules d'eau, abondantes dans l'air, absorbent le rayonnement infrarouge par l'intermédiaire de la vibration de déformation de H-O-H avec un pic se situant à 6,3 μm . La quantité d'IR arrivant dans cette région est interceptée par la vapeur d'eau. L'eau est dès lors le plus important gaz à effet de serre de l'atmosphère terrestre. Il apporte en effet bien plus de réchauffement que n'importe quel autre gaz bien que l'absorption soit moins efficace que pour le CO₂.

Bien que certaines activités humaines (combustion) produisent de l'eau, la concentration de la vapeur d'eau dans l'air est déterminée majoritairement par la température et par d'autres aspects météorologiques.

L'élévation de la température de l'air qui est causée par les augmentations de concentration d'autres gaz à effet de serre et par d'autres facteurs du réchauffement global, réchauffe l'eau de surface et la glace et provoque plus d'évaporation.

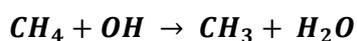
L'augmentation consécutive de la concentration en vapeur d'eau causée par le réchauffement global par l'augmentation entre autres du CO₂ produit une quantité accrue de réchauffement suite à la vapeur d'eau, d'un ordre de grandeur comparable à la somme des quantités d'origine dues aux autres gaz à effet de serre. Cela s'appelle la rétroaction positive qui est l'action d'un phénomène produisant un résultat qui, lui-même, amplifie ce résultat. Il s'agit d'un cycle d'auto-renforcement.

L'augmentation de l'effet de serre par le biais de l'augmentation en vapeur d'eau apparaît comme un effet indirect de l'augmentation des niveaux des autres gaz. L'eau n'est généralement pas mentionnée parmi les gaz dont l'augmentation des concentrations augmente l'effet de serre.

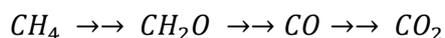
Méthane

Le méthane est le troisième plus important gaz à effet de serre après le CO₂ et l'eau. En effet, les vibrations de déformation d'angle H-C-H absorbent à 7,7 μm , près de la limite de la fenêtre de l'IR thermique (entre 7 et 18 μm).

À l'opposé de la durée de vie d'un siècle des émissions de dioxyde de carbone, les molécules de méthane dans l'air ont une durée de vie moyenne légèrement inférieure à une décennie. Le puits principal du méthane atmosphérique est sa réaction avec les molécules d'hydroxyle OH, le radical présent dans l'air en très faible concentration. Cette réaction constitue 90% de la perte de CH₄ dans l'atmosphère.



Cette réaction est la première étape de plusieurs séquences qui vont transformer le méthane en CO et en CO₂.



Les deux autres puits du méthane sont sa réaction avec le sol et sa perte dans la stratosphère vers laquelle quelques pourcents d'émission s'échappent.

À l'échelle d'une molécule, le pouvoir de réchauffement d'une molécule de méthane est beaucoup plus important qu'une molécule de CO₂ car elle est plus susceptible de capter l'IR thermique.

À l'heure actuelle, plus de 70% des émissions de méthane sont d'origine anthropogénique comme la production d'énergie, l'agriculture et l'élimination de déchets. Il y a également des sources naturelles qui impliquent la décomposition végétale selon un processus anaérobique. On liste généralement 6 sources d'émissions de méthane à savoir les terres humides naturelles, la production et distribution d'énergie, l'élevage de ruminants, la production de riz, la combustion de la biomasse et les décharges.

En termes de concentration, avant 1750, le méthane était présent dans l'atmosphère autour de 0,75 ppm. Depuis l'époque préindustrielle, elle a plus que doublé jusqu'à 1,8 ppm. Cette élévation est certainement due aux émissions d'activité humaine comme la production de nourriture et l'utilisation de carburants fossiles.

Oxyde nitreux

Un autre gaz à effet de serre important est l'oxyde nitreux, N₂O ou protoxyde d'azote appelé aussi gaz hilarant. Il a une structure en NNO linéaire. Sa vibration de déformation absorbe l'IR vers 8,6 µm. Sur la base d'une molécule libérée, N₂O est 206 fois plus efficace que CO₂ pour provoquer une augmentation immédiate du réchauffement global. Sa durée de vie est d'environ 120 ans. Jusqu'il y a près de 300 ans, la concentration en N₂O était restée stable aux alentours de 275 ppb pour augmenter jusqu'à 323 ppb en 2010.

Environ 30 à 40% des émissions de N₂O sont d'origine humaine comme par exemple la production du nylon (désormais modifiée pour ne plus émettre ce gaz).

La plus grande partie des origines naturelles d'oxyde nitreux provient du rejet par les océans et des processus survenant dans les sols. Le N₂O est un sous-produit du processus biologique de dénitrification en conditions aérobies et de la nitrification en conditions anaérobies.

De plus, l'utilisation accrue des engrais en agriculture représente la majorité des émissions.

Il n'existe pas de puits pour l'oxyde nitreux dans l'atmosphère. Le gaz passe finalement dans la stratosphère où chaque molécule absorbe de l'UV et se décompose généralement en N₂ ou bien réagit avec l'oxygène atomique.

CFC

Les molécules appelées chloro-fluoro-carbone sont des gaz à effet de serre les plus puissants, possédant le plus fort potentiel pour le réchauffement global. En effet, ils sont à la fois persistants et absorbent fortement dans la région 8 à 13 µm. La vibration de valence de la liaison C-Cl et de nombreuses vibrations d'angle de déformation impliquant des atomes de carbone liés à des halogènes, apparaissent à des fréquences situées dans la région d'émission de la terre.

Les molécules de CFC ont un temps de résidence très long, c'est-à-dire un temps moyen qu'une de ces molécules subsiste dans l'air avant d'être éliminée d'une façon ou d'une autre.

De par leur capacité à absorber les rayons IR thermiques ainsi que leur persistance, les CFC peuvent causer la même quantité de réchauffement que des dizaines de milliers de CO₂.

Suite à la destruction de la couche d'ozone par ce type de molécules, elles ont été remplacées par des HCFC ou des HFC qui ont des durées de vie atmosphérique plus courtes et absorbent moins au milieu de la région de la fenêtre d'émission de la terre. Cela représente donc une moindre menace pour l'effet de serre.

L'utilisation de ces molécules se doit d'être en circuit fermé et elles doivent être récupérées des équipements avant leur destruction.

SF₆

L'hexafluorure de soufre est un gaz à effet de serre peu connu. Il est un très bon absorbeur d'IR thermique (23 900 fois plus fort que le CO₂) et a une durée de vie très longue, proche de 3200 ans.

Ce gaz est utilisé dans les équipements électriques et dans l'industrie des semi-isolants comme gaz isolant. Auparavant, il s'échappait des équipements lors des maintenances. De nos jours, il est recyclé.

Ozone troposphérique

L'ozone troposphérique est un gaz à effet de serre naturel au même titre que le méthane ou le protoxyde d'azote. Celui-ci a par contre un temps de résidence court.

La molécule d'O₃ possède une vibration d'élongation symétrique qui se produit entre 9 et 10 μm et peut donc absorber le rayonnement IR.

Cet ozone est formé dans la troposphère suite à de la pollution. Sa formation sera vue en détails lors du chapitre relatif à la production d'ozone troposphérique.

2. Production de l'ozone stratosphérique

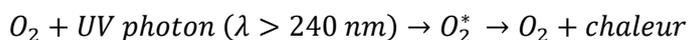
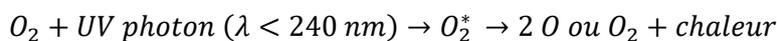
La lumière peut être considérée comme un phénomène ondulatoire mais aussi comme ayant des propriétés particulières. En effet, elle est absorbée par la matière uniquement en quantité finie, appelée photons. Cette énergie peut être associée à chaque photon et reliée par la fréquence et la longueur d'onde selon la relation suivante :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

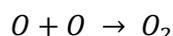
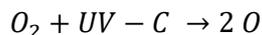
Ici, h est la constante de Planck ($6,626218 \times 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière (3×10^8 m.s⁻¹) et λ la longueur d'onde de la lumière.

Au plus la longueur d'onde est petite, au plus l'énergie transférée est grande. L'énergie des photons dans les régions de lumière UV et visible est du même ordre de grandeur que la variation d'enthalpie des réactions chimiques, de dissociation par exemple.

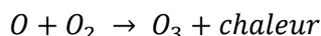
Pour la dissociation de l'oxygène, on peut calculer la longueur d'onde nécessaire pour fournir l'énergie au photon. Sur base de l'enthalpie de la réaction, à savoir 498,4 kJ/mol, la longueur d'onde à fournir pour dissocier une molécule d'oxygène est de 240 nm.



Au-dessus de la stratosphère, l'air est fortement raréfié et la concentration des molécules est si faible que la plupart de l'oxygène existe sous la forme atomique, les molécules d'O₂ ayant été dissociées par les photons d'UV-C de la lumière solaire. La collision éventuelle des atomes d'oxygène entre eux conduit à la reformation des molécules d'O₂, qui se re-dissocient ensuite photochimiquement lorsque plus de rayonnement est absorbé.



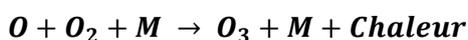
Dans la stratosphère elle-même, l'intensité des rayons UV-C est moindre, car ils sont déjà filtrés par les molécules d'oxygène diatomique se trouvant au-dessus. De plus, comme l'air est plus dense, la concentration molaire en oxygène est plus forte dans la stratosphère. C'est pour cette raison que l'oxygène stratosphérique existe plus sous la forme de molécules diatomiques que d'oxygène atomique. Dès lors, au vu du faible taux en oxygène atomique, leur destinée n'est pas de se rencontrer pour reformer l'oxygène diatomique mais plutôt de réagir avec de l'oxygène diatomique pour former de l'ozone.



Cette réaction constitue la source de l'ozone de la stratosphère. Dans la couche inférieure de la stratosphère, l'abondance de l'O₂ est beaucoup plus grande que dans celle du haut car la densité de l'air augmente avec la diminution de l'altitude. Cependant, l'oxygène est peu dissocié à ce niveau et donc peu d'ozone est formé car tous les UV de haute énergie ont été filtrés avant qu'ils ne parviennent à cette altitude. C'est pourquoi la couche d'ozone ne s'étend pas en dessous de la stratosphère.

La concentration en ozone est maximale là où le produit de l'intensité des UV-C et de la concentration d'O₂ est le plus grand. Globalement, la majorité de la concentration en ozone est située dans la région comprise entre 15 et 35 km, soit la basse et la moyenne stratosphère.

Une troisième molécule, désignée par M , telle que N₂ ou H₂O ou encore O₂ est requise pour transporter l'énergie calorifique générée lors de la collision entre l'oxygène atomique et O₂, qui produit l'ozone. De manière plus réaliste, la réaction peut s'écrire :

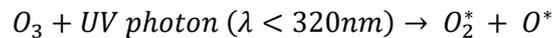


Le rejet de chaleur a pour effet que la température de la stratosphère dans son ensemble est plus haute que celle de l'air qui se trouve au-dessus ou en dessous. L'air est dès lors stratifié, ce qui donne le nom à cette couche.

Au contraire, dans la troposphère, il y a un mélange vertical intense de l'air. Le soleil chauffe le sol, et donc l'air qui est en contact avec lui, beaucoup plus que ce qu'il ne fait avec l'air qui se trouve quelques kilomètres plus haut. C'est pour cela que la température de l'air baisse avec l'augmentation d'altitude dans la troposphère.

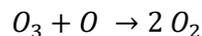
3. Destruction de l'ozone stratosphérique

L'ozone absorbe efficacement les rayons UV avec des longueurs d'ondes plus courtes que 320 nm et l'état excité produit de la sorte subit une réaction de dissociation. L'absorption d'un photon UV-C ou UV-B par une molécule d'ozone dans la stratosphère a pour résultat la décomposition de cette molécule. Cette réaction justifie une grande partie de la destruction de l'ozone dans la moyenne et haute stratosphère.



Les atomes d'oxygène produits dans la réaction de l'ozone avec le rayonnement UV ont une configuration électronique qui diffère de la configuration de plus basse énergie, et de ce fait existent dans un état électroniquement excité. Les molécules d'oxygène sont également dans un état excité.

La plupart des atomes d'oxygène produits dans la stratosphère par décomposition photochimique de l'ozone ou de l' O_2 réagissent ensuite avec des molécules d' O_2 intactes pour reformer de l'ozone. Néanmoins, certains atomes d'oxygène réagissent avec des molécules d'ozone et par ce processus les détruisent, les convertissant en O_2 . Néanmoins, peu de collisions entre O_3 et O se font avec une énergie suffisante pour assurer la réaction suivante :



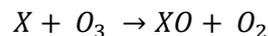
Les processus de production et destruction font partie du cycle que l'on appelle **Cycle de Chapman**. L'ozone est constamment formé, décomposé et reformé pendant les heures diurnes par une série de réactions qui ont lieu simultanément mais à des vitesses différentes selon l'altitude. Cela veut dire que l'ozone est dans un état stationnaire.

L'ozone, produit dans la stratosphère au vu du nombre suffisant d'UV-C provenant de la lumière solaire, filtre les rayons UV-B et UV-C mais est détruit temporairement par ce processus ou en réagissant avec des atomes d'oxygène atomique. La durée de vie moyenne de la molécule d'ozone à une altitude de 30 km est d'une demi-heure alors qu'elle est d'un mois dans la basse stratosphère. La concentration d'ozone dans la couche d'ozone n'excède jamais 10 ppm.

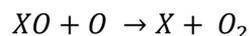
Au début des années 1960, l'existence de mécanismes de destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère a été prouvée. Ces derniers impliquent des catalyseurs présents dans l'air. Deux mécanismes peuvent être décrits.

a) Mécanisme catalytique de destruction n°1 – avec oxygène atomique

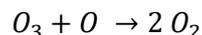
Il existe un nombre d'espèces moléculaires et atomiques, désignées en général par X, qui réagissent efficacement avec l'ozone par abstraction d'un atome d'oxygène selon la réaction suivante :



Dans les régions de la stratosphère où la concentration en atomes d'oxygène est importante, les molécules XO réagissent ensuite avec un atome d'oxygène pour produire O_2 et reformer X.



En sommant les deux équations précédentes, on retrouve finalement la réaction

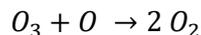
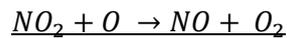
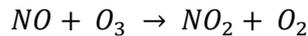


Les espèces X sont donc des catalyseurs pour la destruction de l'ozone dans la stratosphère car elles accélèrent la réaction, se retrouvent intactes et sont capables de recommencer un cycle. Tous les catalyseurs sont des radicaux libres, qui sont des atomes ou des molécules contenant un nombre impair d'électrons.

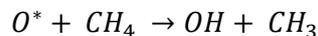
La destruction catalytique de l'ozone survient même dans un air propre, au vu de la concentration naturelle, mais faible de catalyseurs. Un exemple est le monoxyde d'azote, NO. Ce dernier est produit quand les molécules de protoxyde d'azote, N₂O, s'élèvent dans la troposphère jusqu'à la stratosphère où elles pourront entrer en collision avec un atome d'oxygène excité produit par décomposition photochimique de l'ozone. La plupart de ces collisions donneront comme produits N₂ + O* mais quelques-unes entraîneront la formation de monoxyde d'azote :



Les molécules de NO détruisent catalytiquement l'ozone en extrayant un atome d'oxygène de l'ozone et en formant le dioxyde d'azote selon



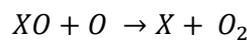
Un autre catalyseur se trouvant dans la stratosphère est le radical hydroxyle OH. Il tire son origine de la réaction des atomes excités, O*, avec les molécules d'eau ou de méthane, CH₄.



Le méthane provient d'émissions à la surface terrestre, dont une petite fraction survit suffisamment longtemps pour migrer vers la stratosphère.

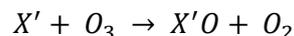
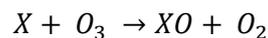
b) Mécanisme de destruction catalytique n°2 – sans oxygène atomique

Le mécanisme n°1 est limité par la nécessité pour l'oxygène atomique d'achever le cycle en réagissant avec XO pour permettre la régénération du catalyseur X sous une forme utilisable à savoir :



Néanmoins, la concentration d'atomes d'oxygène est très basse dans la basse stratosphère, de telle sorte que la destruction de l'ozone par des réactions qui nécessitent des atomes d'oxygène est particulièrement lente.

Dès lors, il existe un autre mécanisme dans la basse stratosphère, qui se déroule lorsque les concentrations de catalyseurs X sont relativement fortes. Il s'agit de l'origine de la majorité de l'appauvrissement de l'ozone par les produits chimiques d'origine humaine. Le mécanisme est présenté ci-dessous :

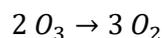


Lors de la deuxième équation, le symbole X' a été utilisé car la substance utilisée n'est pas nécessairement la même que pour la première équation. X est généralement du chlore et X' peut être du chlore ou du brome.

Dans les étapes suivantes, les molécules XO et X'O possèdent un oxygène additionnel et réagissent l'une avec l'autre. Dès lors, les catalyseurs X et X' sont régénérés à la fin, après que la molécule instable XOOX' se soit formée et soit décomposée par la chaleur ou la lumière.



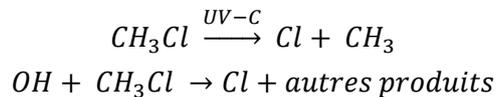
La réaction globale est



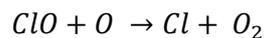
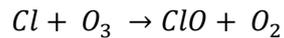
c) Effet du chlore comme catalyseur

Le chlore atomique est un radical libre et un catalyseur X très efficace. Sa concentration dans la stratosphère a été fortement augmentée au 20^{ème} siècle par des rejets de gaz contenant du chlore à la surface de la terre. Ces gaz étaient utilisés comme réfrigérants et carburants propulseurs ininflammables. Seulement, au vu de leur stabilité, ils passent du niveau de la

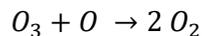
troposphère à la stratosphère où ils se décomposent en donnant des atomes de chlore. Outre les gaz synthétiques, des gaz naturels amènent une concentration en chlore depuis toujours. Il y a par exemple le chlorure de méthyle CH_3Cl , gaz produit à la surface de la Terre, principalement dans les océans par l'interaction de l'ion chlore avec la végétation en décomposition. Seule une partie des molécules de chlorure de méthyle est détruite dans la troposphère. Quand les molécules intactes atteignent la stratosphère, elles sont décomposées par les UV-C ou attaquées par les radicaux OH. Le chlore atomique, Cl est finalement produit.



Le chlore peut contribuer à la destruction de la couche d'ozone selon le mécanisme n°1.

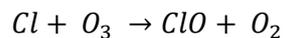


Réaction nette

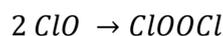


En majorité, les réactions entraînant la destruction de la couche d'ozone sont réalisées selon le mécanisme II.

Etape 1



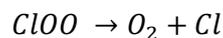
Etape 2a



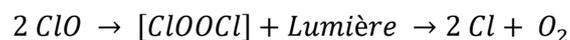
Etape 2b



Etape 2c



Etape 2 globale



Les chlorofluorocarbures (CFC), fluides frigorigènes utilisés de manière massive dans les années 1980, ne possèdent pas de puits d'évacuation au niveau troposphérique et sont dès lors transportés jusqu'à la stratosphère. Ces molécules migrent vers les parties moyennes et supérieures de la stratosphère où il y a suffisamment d'UV-C non filtrés pour les décomposer photochimiquement et dès lors relâcher des atomes de chlore. Ils nécessitent des longueurs d'onde inférieures à 220 nm pour leur photolyse. Du fait de la lenteur du mouvement vertical dans la stratosphère, leur durée de vie est longue, et engendre donc la même durée pour voir la diminution de concentration du chlore.

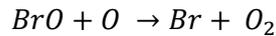
Un autre type de composé carboné-chloré largement utilisé et ne possédant pas de puits d'évacuation est le tétrachlorure de carbone CCl_4 , décomposé chimiquement dans la stratosphère et produisant du chlore. Sa durée de vie est de 26 ans.

Le méthylchloroforme (CH_3CCl_3), utilisé pour le nettoyage des métaux engendre le même type de problèmes. Néanmoins, sa durée de vie est plus courte (5 ans) et son utilisation a été arrêtée, ce qui permet de diminuer son effet dans la stratosphère.

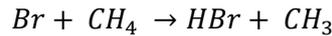
d) Effet du brome comme catalyseur

Le brome existe également de manière synthétique (les halons) ou de manière naturelle dans l'atmosphère. Le bromure de méthyle fait partie de la deuxième catégorie (CH_3Br) et une partie atteint la stratosphère où elle est décomposée photochimiquement pour donner du brome

atomique. Comme pour le chlore, les atomes de brome peuvent détruire catalytiquement l'ozone selon le mécanisme n°1.



Par contraste avec le chlore, tout le brome de la stratosphère reste sous la forme des radicaux libres Br et BrO, car les formes inactives HBr et BrONO₂ sont décomposées par voie photochimique par le rayonnement solaire. De plus, la formation d'HBr provenant de l'attaque du brome atomique sur le méthane est plus lente que la réaction analogue impliquant le chlore atomique. Elle est plus endothermique et demande une plus haute énergie d'activation.



Une plus faible proportion de brome stratosphérique existe sous forme inactive, en comparaison avec le chlore, à cause de la vitesse plus lente de cette réaction et de l'efficacité de décomposition photochimique. Le brome est dès lors plus actif, d'un facteur de 40 à 50, que le chlore mais il y est beaucoup moins présent, de sorte que globalement, son importance est moindre.

Les halons sont des substances contenant du brome et dépourvues d'hydrogène, telles que CF₃Br et CF₂BrCl. Vu l'absence de puits troposphérique, ils remontent également vers la stratosphère où ils sont décomposés par voie photochimique avec rejet de brome atomique (et de chlore s'il est présent). Cela engendre, selon les mêmes mécanismes discutés, la destruction de la couche d'ozone. Les halons sont utilisés dans les extincteurs.

e) Remplacement des CFC

Les composés CFC et CCl₄ n'ont pas de puits troposphérique car ils n'entrent dans aucun processus normal d'élimination. Ils ne sont pas solubles dans l'eau et donc non lessivés de l'air par la pluie. Ils ne sont pas non plus attaqués par le radical hydroxyle ni par aucun autre gaz atmosphérique. Leur décomposition photochimique par la lumière visible ou par les UV-A n'est pas possible au vu de la faible énergie de ces rayons.

Les composés mis en œuvre pour remplacer les CFC sont des molécules contenant des atomes d'hydrogène liés au carbone. Dès lors, une majorité de ces molécules sera éliminée par une série de réactions commençant par l'enlèvement de l'hydrogène par le radical hydroxyle.



Ces produits sont appelés les HCFC, hydrochlorofluorocarbures. Les produits qui sont entièrement dépourvus de chlore et qui, de ce fait ne présentent aucun danger pour l'ozone stratosphérique constituent les ultimes substituts pour le CFC et les HCFC.

4. Processus photochimique du smog

Le smog photochimique a lieu lorsque de fortes concentrations en ozone troposphérique sont produites à la suite de réactions chimiques de polluants induites par la lumière. Les principaux réactifs impliqués dans un épisode de smog photochimique sont les molécules de monoxyde d'azote NO et les hydrocarbures résiduels ou partiellement oxydés émis dans l'air par la combustion interne des moteurs. De façon générale, les substances, y compris les hydrocarbures et leurs dérivés qui se vaporisent aisément dans l'air sont appelées composés organiques volatils ou COV.

Un autre composant essentiel pour la formation du smog photochimique est la présence de rayonnement lumineux, qui sert indirectement à augmenter la concentration de radicaux libres qui participent au processus chimique de formation de smog. Les substances qui sont émises directement dans l'air sont appelées polluants primaires. Les substances issues de la transformation de ces polluants primaires sont appelées polluants secondaires (l'ozone, l'acide nitrique, et des composés organiques partiellement oxydés).

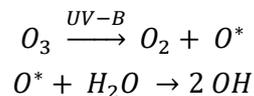
Une réaction globale approximative de la formation du smog peut être la suivante, présentée ci-dessous.



Les COVs tels que les hydrocarbures de la famille des alcènes et des aldéhydes sont particulièrement réactifs avec le radical hydroxyle.

a) *Radical hydroxyle*

Le radical hydroxyle est produit quand une petite fraction des atomes d'oxygène excités résultant de la décomposition photochimique de traces d'ozone O₃ réagit avec l'eau sous forme gazeuse pour enlever un atome d'hydrogène à chaque molécule d'eau.

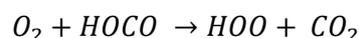


La durée de vie de ce radical est d'une seconde environ, car il réagit rapidement avec l'un des nombreux gaz atmosphériques. En réagissant avec d'autres gaz stables, dont les molécules contiennent des liaisons multiples, OH s'y ajoute, formant un radical libre plus grand.

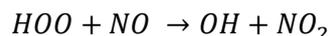
Avec le monoxyde de carbone, la réaction est présentée ci-dessous.



L'oxygène moléculaire réagit rapidement avec des radicaux libres tels que HOCO selon la réaction suivante.

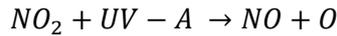


Ce radical hydroperoxyde produit lors du processus d'oxydation atmosphérique du monoxyde de carbone et de la plupart des molécules, est converti en radical hydroxyle lors de son oxydation de l'oxyde d'azote NO.



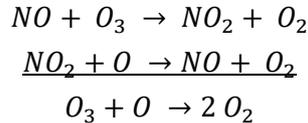
Le radical hydroxyle est très important pour la chimie troposphérique car c'est lui qui initie l'oxydation de presque tous les gaz réduits et non O₂. Sans la présence d'OH et de l'espèce réactive HOO, la plupart des gaz naturels et polluants ne seraient pas éliminés de façon efficace dans la troposphère. Cela peut correspondre à une combustion sans flamme à température ambiante.

En l'espace de quelques minutes, la plus grande partie du dioxyde d'azote NO₂ produit dans le cycle OH/HOO au cours de la journée absorbe les UV-A du rayonnement solaire et se décompose photochimiquement en monoxyde d'azote et oxygène atomique.



Les atomes d'oxygène produits dans ce cycle réagissent rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former de l'ozone. Cette réaction est la seule source d'ozone dans la troposphère.

Si le cycle dynamique était équilibré, on aurait la destruction de l'ozone suivant les réactions vues précédemment :



Néanmoins, cela ne se passe pas. En effet, le NO ne réagit pas avec l'ozone formé mais bien avec les radicaux hydroperoxyde HOO ou peroxyde qui sont des radicaux formés par l'oxydation de CH₄, CO, HC et COV par le radical hydroxyle.

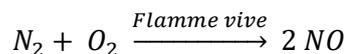
Les conditions pour obtenir un smog photochimique sont donc les suivantes :

- Présence d'un trafic automobile substantiel pour avoir une émission suffisante de NO, d'hydrocarbures réactifs et autres COV dans l'air.
- De la chaleur et un ample rayonnement solaire pour que les réactions photochimiques se fassent à vitesse rapide
- Peu de mouvement dans la masse d'air ne permettant pas l'évacuation ou la dilution des réactants dont une inversion thermique.

b) Production de monoxyde d'azote

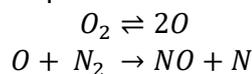
Au vu de l'importance de NO et de NO₂ dans le smog photochimique, il est important de comprendre leur origine en tant que polluants atmosphériques. Les gaz de monoxyde d'azote sont produits par deux réactions chaque fois qu'un carburant est brûlé dans une flamme.

- De l'oxyde nitrique est produit par l'oxydation des atomes d'azote contenus dans les molécules de carburant lui-même. Il est appelé carburant NO. Cette partie ne compte que pour une faible fraction des émissions de NO car les carburants contiennent peu d'azote, qui lui-même est transformé entre 30 et 60% en NO.
- Du monoxyde d'azote est produit par l'oxydation d'azote atmosphérique à des températures de combustion élevées. Il est appelé NO thermique. À des températures de flamme élevées, une partie des gaz d'azote et d'oxygène de l'air se combine pour former NO.



Plus la température de flamme est élevée, plus il y a de NO produit. Cette réaction est endothermique, sa constante d'équilibre étant très basse à température ordinaire mais augmente rapidement au fur et à mesure de l'augmentation de température. La réaction inverse possède une énergie d'activation très élevée. De plus, le flux de gaz dans la zone de combustion est si rapide que le NO n'a pas le temps pour réagir aux températures élevées que sa réaction nécessite. Dès lors, les concentrations de NO produites durant la combustion sont maintenues dans les gaz d'échappement froids. L'équilibre ne peut pas être rétabli et l'azote est figé sous forme de NO.

Deux étapes sont nécessaires pour produire l'azote thermique :



La vitesse du second mécanisme, étape la plus lente, est proportionnelle à [O][N₂]. Avec la première étape, on remarque que la [O] est proportionnelle à la racine carrée

de $[O_2]$, dès lors la vitesse de formation de NO est proportionnelle à $[N_2][O_2]^{1/2}$. Le processus sera donc relativement lent dans des conditions pauvres en oxygène.

5. Smog acide

a) *Particules*

Les matières particulaires sont de minuscules particules solides ou liquides, autres que celles de l'eau pure, qui se trouvent temporairement suspendues dans l'air et qui sont généralement individuellement invisibles à l'œil nu.

Les particules en suspension dans une masse d'air donnée n'ont ni toutes la même taille ni la même forme et n'ont pas la même composition chimique. Bien que les particules ne soient pas rigoureusement sphériques, on les considère comme telles sachant que la propriété la plus importante est leur diamètre.

Les particules sont classées en grosses ou en fines en fonction de leur diamètre et s'il est respectivement supérieur ou inférieur à 2,5 μm .

D'autres termes peuvent être utilisés pour caractériser les particules atmosphériques à savoir poussières et suies pour les éléments solides et brume ou brouillard pour les éléments liquides. Un aérosol est quant à lui un ensemble de matières particulaires, solide ou liquide dispersées dans l'air.

Au vu de leur taille relativement faible, ces particules ne tombent pas forcément à la surface de la terre. Les fines particules restent dans l'air pendant des jours ou des semaines alors que les grosses peuvent tomber plus rapidement.

En termes d'origine, les grosses particules sont généralement de source primaire. En effet, elles peuvent provenir de :

- Tempêtes de sable
- Grosses particules formées par la désintégration mécanique des couches de feuilles mortes par le vent
- Le pollen
- Les feux de forêts et les éruptions volcaniques
- Du NaCl dans les embruns de mer
- Activités humaines comme les carrières de pierres ou l'agriculture

Pour les particules fines, il peut y avoir des sources primaires ou secondaires. Pour les sources primaires, cela peut provenir de l'usure des pneus et des freins des véhicules, ou de la poussière de métallurgie. La combustion incomplète de carburants provoque également des suies, issues des moteurs diesel.

Alors que les grosses particules proviennent principalement de la cassure de particules encore plus grosses, les particules fines sont essentiellement formées par des réactions chimiques entre des gaz et par l'agrégation d'espèces plus petites incluant des molécules à l'état de vapeur.

La part organique moyenne des particules fines est généralement plus importante que celle des grosses particules. Dans les zones soumises au smog photochimique, une fraction importante des composés organiques de la phase particulaire est formée par réaction photochimique des COV et des oxydes d'azote.

Les autres particules fines importantes en suspension dans l'atmosphère consistent principalement en des composés inorganiques du soufre et de l'azote.

Indices PM

Pour la mesure de la qualité de l'air, le paramètre relatif à la concentration en particules est le PM, à savoir la quantité de matière particulaire présente dans un volume donné. Cette matière n'étant pas homogène, il n'existe pas de masse moléculaire et les concentrations sont appliquées en masse de particules présentes. L'unité est généralement le $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les petites

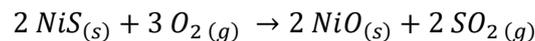
particules étant plus nocives que les grosses, seules celles qui ont un diamètre inférieur au seuil sont collectées et prises en compte. Les seuils sont spécifiés comme tels :

- PM 10 : concentration totale de toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 10 μm . Ce sont des particules inhalables car elles peuvent atteindre les poumons.
- PM 2,5 : toutes les particules fines dont le diamètre est inférieur à 2,5 μm à savoir les particules respirables pouvant pénétrer profondément dans les poumons.

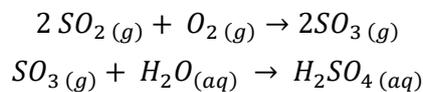
b) Emissions de produits soufrés

La plus grande partie du SO_2 est produite par les volcans et par l'oxydation de divers gaz soufrés issus de la décomposition des plantes. Ce dioxyde de soufre est émis dans la haute atmosphère ou à distance des centres habités, ce qui donne une concentration de base du gaz dans l'air pur d'environ 1 ppb. Néanmoins, les activités humaines engendrent une augmentation de cette concentration par suite des activités industrielles et principalement de la combustion du charbon. En effet, tout le soufre présent dans le charbon est oxydé en SO_2 quand il est brûlé.

Une autre source du dioxyde de soufre est l'industrie métallurgique des métaux non-ferreux, où le minerai est transformé en métal. De nombreux métaux comme le cuivre et le nickel existent dans la nature sous forme de minerais qui contiennent l'ion sulfure S^{2-} . Lors de la première étape de conversion en métal, ils sont généralement « torrifiés » à l'air libre pour retirer le soufre. Celui-ci est transformé en SO_2 . Un exemple de réaction est présenté ci-dessous.

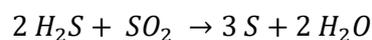


La concentration du SO_2 dans les gaz produits dans le procédé conventionnel de torrification est élevée. Il est dès lors possible de faire passer le gaz sur un catalyseur d'oxydation qui transforme une fraction importante du SO_2 en trioxyde de soufre, auquel de l'eau peut être ajoutée pour produire de l'acide sulfurique concentré commercial (H_2SO_4).



Le soufre est présent à hauteur de quelques pourcents dans le pétrole brut mais est réduit à quelques dizaines, voire quelques centaines de ppm dans les carburants essence et diesel. Du dioxyde de soufre est émis dans l'air directement sous forme de SO_2 ou indirectement sous forme de H_2S par l'industrie du pétrole quand le brut est raffiné ou quand le gaz naturel est nettoyé avant livraison.

Le composé prédominant dans les puits de gaz naturel est parfois H_2S plutôt que le méthane. Les quantités de H_2S extraites du brut et du gaz naturel peuvent être converties en soufre élément, solide, par un procédé en phase gazeuse, appelée la réaction de Claus.



Le H_2S doit absolument être retiré avant dispersion dans l'air car cette substance est beaucoup plus dangereuse que le SO_2 .

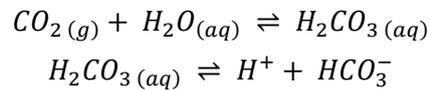
c) Production du smog acide

Dans de nombreux endroits, les particules fines sont acides du fait de leur contenu en acides sulfurique et nitrique. L'acide nitrique est le produit final de l'oxydation des gaz atmosphériques azotés tels que NH_3 , NO et NO_2 . Pour l'acide sulfurique, il est le produit de l'oxydation de SO_2 . On appelle smog acide, une accumulation de ce type de polluants dans l'atmosphère. En effet, la combinaison de SO_2 avec des particules peut engendrer des problèmes respiratoires très importants, ce qui a été le cas lors de l'épisode du smog à Londres en 1952. Contrairement au smog photochimique, ce smog peut être qualifié de primaire, car les polluants ne subissent pas de transformation mais leur seule présence suffit à engendrer ce phénomène.

6. Pluies acides

Un des plus sérieux problèmes environnementaux menaçant de nombreuses régions du monde concerne les pluies acides. Ce terme regroupe à la fois les brouillards acides et les neiges acides, tous correspondant à des précipitations atmosphériques de forte acidité.

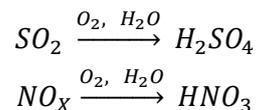
Les pluies acides sont des précipitations qui sont nettement plus acides que les pluies naturelles, qui sont elles-mêmes souvent légèrement acides du fait de la présence du dioxyde de carbone atmosphérique dissous, qui forme l'acide carbonique H_2CO_3 .



À cause de cette source d'acidité, le pH d'une pluie naturelle non polluée est d'environ 5,6. Pour considérer des pluies comme acides, il faut que le pH soit inférieur à 5, ce qui donne une présence d'acides forts.

Les acides forts tels que le chlorure d'hydrogène HCl, produits par les émissions lors d'éruption volcanique peuvent donner temporairement naissance à des pluies acides naturelles. Au contraire, des pluies naturelles peuvent avoir un pH un peu plus élevé que 5,6 de par la présence de substances faiblement basiques, telles que les carbonates provenant des particules aériennes de sols dissoutes en partie dans les gouttes.

Les deux acides prédominants dans les pluies acides sont l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide nitrique HNO_3 . En général, les pluies acides emmenées par le vent tombent loin de la source de polluants primaires à savoir le SO_2 et le NO . Les acides forts se forment pendant le transport de la masse d'air qui contient les polluants primaires :



Les pluies acides s'accompagnent d'une série de conséquences dommageables pour l'environnement et la présence de particules acides dans l'air peut avoir des effets directs sur la santé humaine. Néanmoins, les effets des pluies acides sur les sols peuvent varier dans de grandes proportions d'une région à l'autre.

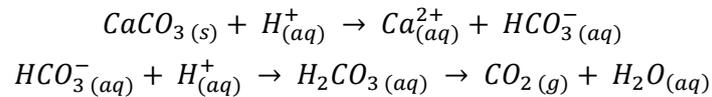
Les polluants primaires (SO_2 et NO_x) ne sont pas directement responsables de l'acidité de l'eau de pluie. Cependant, la masse de certains de ces polluants est convertie en quelques heures ou quelques jours en polluants secondaires, eux étant des acides forts, solubles dans l'eau.

En plus des précipitations acides qui tombent sur les sols, une quantité équivalente est déposée à la surface de la Terre sous forme sèche, par suite du dépôt au niveau du sol sur des surfaces solides ou liquides de composés chimiques non aqueux contenus dans l'air. Une partie du gaz SO_2 n'est pas oxydée dans l'air mais est éliminée par déposition sèche. L'oxydation et la conversion en acide sulfurique se produisent après déposition. Le dépôt par voie humide comprend le transfert de polluants à la surface du globe par pluie, neige ou brouillard. Ces dernières années, une nouvelle source d'acide sulfurique est apparue, correspondant à l'oxydation du soufre dans les marais asséchés par le réchauffement global. De plus, l'oxydation de l'ion ammonium NH_4^+ , en nitrate produit des ions hydrogène qui engendrent l'acidification du sol.

L'acidification diminue le développement de certaines plantes dont celles des systèmes aquatiques. À cause de cette diminution dans les lacs et les cours d'eau, la quantité de carbone organique dissous (COD) dans les eaux de surface a diminué. Le COD contient des molécules qui absorbent une partie des UV ce qui engendre donc, par sa diminution, une plus forte pénétration de la lumière dans les couches inférieures des lacs.

a) Neutralisation des pluies acides par les sols

Le degré auquel les précipitations acides affectent la vie dépend fortement de la composition du sol et du socle rocheux. Si le sol est de nature calcaire, l'acide est neutralisé de façon efficace selon la réaction ci-dessous.



Cette réaction se produit jusqu'à la disparition des ions H^+ et engendre la dissolution de la roche et le remplacement des ions H^+ par des ions Ca^{2+} .

Les régions fortement affectées par les pluies acides sont celles qui ont du granit et un socle rocheux de quartz car ce type de sol ne sait pas neutraliser les acides.

b) Calcul des pluies acides

Bien qu'une partie du SO_2 soit oxydé dans des réactions en phase gazeuse, la majeure partie est transformée en acide sulfurique après avoir été dissoute dans des gouttelettes d'eau en suspension dans les nuages, les brumes, etc. Nous supposons ici que le SO_2 n'est pas oxydé et se transforme donc complètement en H_2SO_4 , tout comme le NO_2 en HNO_3 .

Il est également supposé que l'acide sulfurique est un acide fort pour les deux dissociations.

Exercice

- Un échantillon de précipitation acide présente un pH de 4,2. L'analyse révèle une concentration de soufre de 10^{-5}M . Calculer la concentration d'acide nitrique dans l'échantillon, et à partir du rapport entre acide nitrique et acide total, déterminer de quelles activités provient majoritairement la pollution.

Mécanismes de combustion

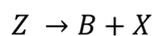
1. Réactions en chaîne

Les réactions de combustion sont des réactions en chaîne. Une réaction en chaîne est une réaction qui se produit par l'intermédiaire d'une ou plusieurs espèces radicalaires ou atomiques aptes à la déclencher et qui, étant continuellement régénérés, permettent à la réaction de continuer à se dérouler. La propagation de la chaîne se fait via des centres actifs (c.a. = espèces radicalaires ou atomiques).

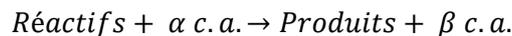
Les réactions se déroulent en trois grandes étapes :

- Initiation = étape de production des centres actifs
- Propagation = déroulement de la réaction via la régénération de centres actifs
- Terminaison = réactions menant à la disparition des centres actifs

Ci-dessous est présenté un exemple de réaction en chaîne allant de A vers B via l'intervention des centres actifs X, Y et Z.



Une écriture synthétique de l'étape de propagation peut être la suivante.



En fonction des valeurs de α et β , trois types de propagation sont possibles :

- $\alpha = \beta$: propagation simple de la chaîne
 - À chaque cycle, la réaction consomme autant de c.a. qu'elle en produit \rightarrow [c.a.] = constante
 - À [réactifs] constante et température constante, la vitesse de réaction est constante
 - Réaction en chaîne linéaire
- $\alpha < \beta$: Ramification de la chaîne
 - À chaque cycle, la réaction consomme moins de c.a. qu'elle en produit \rightarrow [c.a.] croît exponentiellement
 - À [réactifs] constante et température constante, la vitesse de réaction croît exponentiellement avec le temps = emballement de la réaction
 - Réaction en chaîne ramifiée
 - Cas des réactions de combustion avec effet thermique supplémentaire au vu des réactions exothermiques (loi d'Arrhénius)
- $\alpha > \beta$: Décroissance de la chaîne
 - À chaque cycle, la réaction consomme plus de c.a. qu'elle en produit \rightarrow [c.a.] décroît exponentiellement
 - À [réactifs] constante et température constante, la vitesse de réaction décroît exponentiellement avec le temps

Lors de l'étape d'initiation, la valeur d' α vaut 0 et celle de β est différente de 0 tandis que c'est l'inverse lors de l'étape de terminaison.

2. Excès d'air et richesse de mélange

Deux types de combustion existent, à savoir la combustion complète et la combustion incomplète. La différence se base sur la quantité d'air de référence nécessaire dans les conditions stœchiométriques, à savoir la quantité de comburant strictement nécessaire pour oxyder complètement le combustible.

Dans les combustions industrielles, un excès de comburant est généralement utilisé lors de combustions industrielles. Cet excès est défini tel que

$$e(\%) = 100 \frac{(\text{comburant})_{\text{réel}} - (\text{comburant})_{\text{stœchiométrique}}}{(\text{comburant})_{\text{stœchiométrique}}}$$

En pratique, la valeur de l'excès d'air est comprise entre 5% et 50%.

Une autre notion peut également être utilisée, il s'agit de la notion de richesse, qui est préférée à l'excès d'air dans le cas des moteurs thermiques. Son équation et sa relation avec l'excès d'air sont représentées ci-dessous.

$$\phi = \frac{(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}})_{\text{réel}}}{(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}})_{\text{stœchiométrique}}}$$
$$e(\%) = 100 \frac{1 - \phi}{\phi}$$

Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, ϕ vaut 1. Il est inférieur à 1 pour un mélange pauvre et supérieur à 1 pour un mélange riche. On retrouvera un mélange pauvre ($0,4 < \phi < 0,5$) pour un moteur diesel, un mélange riche ($1,05 < \phi < 1,1$) dans les moteurs à allumage commandé et un mélange très pauvre ($0,2 < \phi < 0,25$) dans un turboréacteur.

Des optimums d'excès d'air peuvent être définis pour les installations fixes à savoir :

- Gaz naturel : de 5 à 20
- Huile combustible : de 10 à 25
- Charbon : de 25 à 50

Une combustion incomplète peut intervenir en cas de disponibilité insuffisante d'oxygène, que ce soit par un mauvais mélange ou un dérèglement de la combustion. Cela peut également provenir d'une température insuffisante suite à un trop grand excès d'air ou défaut de carburant lié à un problème de carburation. La production de CO suite à une combustion incomplète est favorisée par de fortes variations de régime (démarrage à froid des moteurs).

Techniques de réduction des émissions de polluants de la combustion

La réduction des émissions de polluants de la combustion peut se voir à deux niveaux. En effet, il est possible d'agir avant la production de la pollution et dès lors appliquer des mesures préventives ou alors réduire les émissions effectivement produites et dès lors s'attaquer à des mesures curatives ou secondaires.

1. Mesures primaires

Les mesures primaires consistent en des mesures de prévention permettant d'éviter la pollution due à la combustion. Plusieurs pistes existent. Deux d'entre elles vont être explicitées ci-dessous. La première concerne la quantité de combustibles fossiles brûlés et la seconde la combustion plus propre des combustibles fossiles.

a) Réduction de la quantité des combustibles fossiles brûlés

La quantité totale d'énergie primaire consommée est directement reliée avec les notions de démographie et de développement économique par le biais de l'intensité énergétique et de l'amélioration des rendements énergétiques. La consommation mondiale annuelle d'énergie primaire peut être représentée par l'équation ci-dessous avec E_s la consommation mondiale annuelle d'énergie primaire, H la consommation individuelle annuelle d'énergie primaire (moyenne par pays), A l'intensité énergétique, R le revenu national brut annuel par habitant et P le nombre d'habitants. L'intensité énergétique a comme définition la consommation d'énergie par unité monétaire de revenu national brut.

$$E_s = \sum_{\text{pays}} H.P$$
$$H = A.R$$

En ce qui concerne l'intensité énergétique, la population mondiale ne cesse d'augmenter (voir Figure 23 et Figure 24 ci-dessous), principalement dans les pays en voie de développement qui vivent un véritable boom de population et de consommation énergétique (passage du secteur primaire au secteur secondaire).

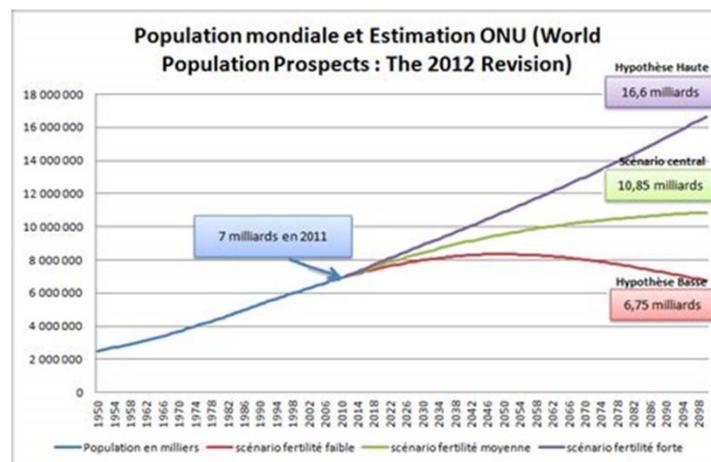


Figure 23 Evolution de la population mondiale depuis 1950 jusqu'en 2098

Population mondiale selon les différentes variantes de la projection, par grande région, 1950, 1975, 2005 et 2050

Grande région	Population (millions)			Population en 2050 (millions)			
	1950	1975	2005	Variante faible	Variante moyenne	Variante élevée	Variante constante
Ensemble du monde	2 519	4 074	6 465	7 680	9 076	10 646	11 658
Régions développées	813	1 047	1 211	1 057	1 236	1 440	1 195
Régions moins développées	1 707	3 027	5 253	6 622	7 840	9 206	10 463
Pays les moins avancés	201	356	759	1 497	1 735	1 994	2 744
Autres pays moins développés	1 506	2 671	4 494	5 126	6 104	7 213	7 719
Afrique	224	416	906	1 666	1 937	2 228	3 100
Asie	1 396	2 395	3 905	4 388	5 217	6 161	6 487
Europe	547	676	728	557	653	764	606
Amérique latine et Caraïbes	167	322	561	653	783	930	957
Amérique du Nord	172	243	331	375	438	509	454
Océanie	13	21	33	41	48	55	55

Source : Division de la population du Département des affaires économiques et sociales du Secrétariat de l'ONU (2005). *World Population Prospects: The 2004 Revision Highlights*. New York: Nations Unies.

Figure 24 Populations mondiales en fonction des régions du monde

Cependant, l'intensité de consommation énergétique devrait être moindre pour eux car ils bénéficieront du développement antérieur des autres pays qui les ont précédés. De plus, l'évolution des structures économiques (mondialisation et économies d'échelle) ainsi que la hausse des prix de l'énergie couplées aux avancées technologiques favorisent la décroissance de l'intensité énergétique. Cette tendance est présentée sur la Figure 25 ci-dessous.

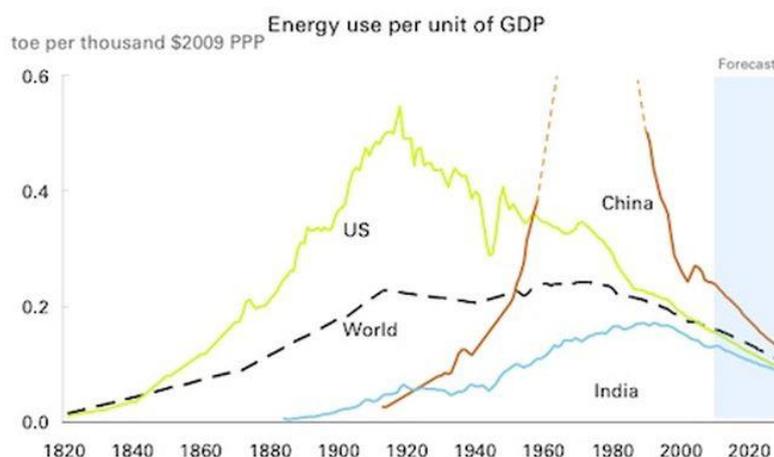


Figure 25 Intensité énergétique au fil du temps selon différents pays

Une autre possibilité pour réduire la quantité globale de combustibles consommés est de diminuer la part relative des combustibles fossiles dans la consommation totale d'énergie primaire.

Des projections selon la richesse des pays sont présentées à la Figure 26 ci-dessous.

Évolution de la consommation d'énergie primaire

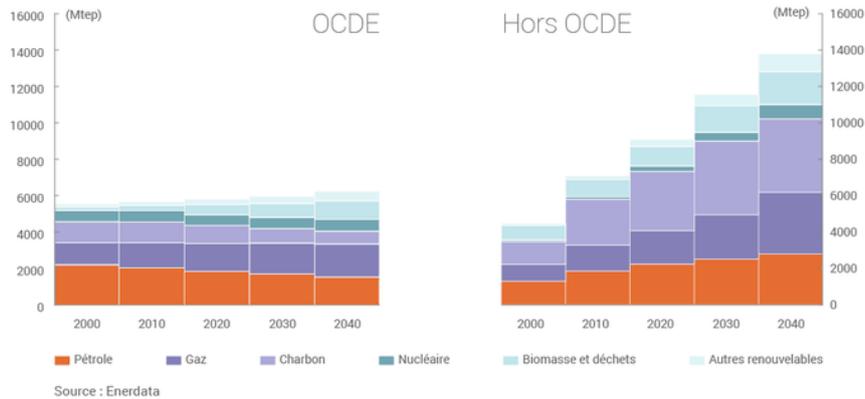


Figure 26 Evolution des consommations d'énergie primaire en fonction de la richesse des pays

Une diminution de l'énergie primaire peut se faire par le biais de la réhabilitation de l'énergie nucléaire, mais sans oublier les problèmes du traitement des déchets, de la dissémination du plutonium et du stockage des déchets ainsi que de l'acceptation sociale de cette énergie.

L'augmentation de la part des énergies renouvelables est également à souligner avec une diffusion à plus grande échelle et un raccourcissement du temps d'introduction des technologies.

Enfin, l'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique permet la conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique.

Si la conservation des combustibles fossiles est indispensable, ils ne polluent pas tous de la même manière. En effet, dans l'ordre croissant des émissions polluantes se trouvent le gaz naturel puis les liquides pétroliers et finalement le charbon.

b) *Épuration des combustibles fossiles avant combustion*

Le but de l'épuration des combustibles avant la combustion est principalement l'élimination du soufre afin d'éviter la formation des SO_x . L'épuration de l'azote n'a pas d'intérêt. En effet, la majorité des NO_x proviennent de l'azote de l'air sous la forme de NO thermique. Les méthodes d'épuration préalable des différents combustibles fossiles vont être passées en revue, à savoir pour le charbon, les fractions pétrolières et le gaz naturel.

Le charbon

Désulfuration physique

Le charbon peut être désulfuré par méthode physique. Après extraction, le charbon subit, à la mine même, une série d'opérations de nettoyage physique à savoir le lavage, le broyage, le triage par densité ayant pour but d'éliminer la presque totalité des matières minérales externes. Ces opérations enlèvent également, dans les installations modernes, entre 30 et 90% du soufre inorganique (soufre pyritique FeS_2). Pour qu'une technique de nettoyage physique soit la plus efficace possible, il est nécessaire de libérer les inclusions minérales, dont la pyrite, par broyage du charbon. Le potentiel d'élimination du soufre sera d'autant plus grand que la taille des particules de charbon approchera celle des cristaux de pyrite.

La grande majorité des procédés commerciaux de nettoyage physique du charbon se base sur la différence de densité du charbon et de ses impuretés à savoir 1,2 pour le charbon, 2,4 pour le schiste et 5 pour la pyrite en utilisant un liquide de densité 1,4-1,5.

D'autres procédés de séparation sont à l'étude, basés sur la différence de propriétés de surface entre le charbon et les impuretés minérales comme l'affinité pour l'eau (charbon

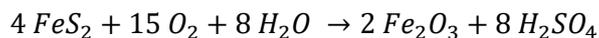
hydrophobe tandis que les impuretés minérales sont hydrophiles, méthode par flottation ou agglomération à l'huile) ou sur des différences de propriétés électrostatiques ou magnétiques. En cas de soufre organique, ce dernier est intimement lié dans la matrice et nécessite une désulfuration chimique et biochimique.

Désulfuration chimique

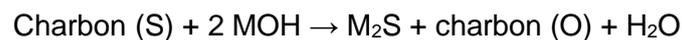
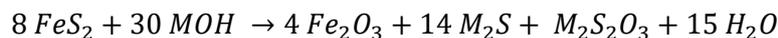
Les composés soufrés organiques ne sont ni facilement accessibles car présents dans la matrice organique sous forme de molécules, ni particulièrement réactifs. Il faudra dès lors broyer très finement le charbon avant épuration et d'autre part recourir à des attaques chimiques énergétiques, souvent à des températures et des pressions élevées, au risque de pyrolyser partiellement le charbon et d'altérer sa structure organique.

Généralement, deux types de réactions sont préconisés et présentés ci-dessous.

La première consiste en l'oxydation du soufre appelé oxydésulfuration.



La deuxième consiste en un déplacement du soufre à l'aide de sodium ou de potassium représenté par M. L'hydroxyde MOH est considéré en solution ou en fusion. Les sulfures M_2S et $M_2S_2O_3$ sont solubles dans la phase liquide.



Actuellement, le nettoyage chimique du charbon reste un procédé très coûteux et il n'est pas réalisé commercialement.

Désulfuration biochimique

Des efforts en termes de recherche et développement ont lieu en ce qui concerne le nettoyage biochimique du charbon. En effet, un certain nombre de micro-organismes enlevant sélectivement le soufre ont été identifiés. La désulfuration biochimique est fort attractive a priori car elle se produit à basse température et à pression ambiante et n'entraîne pas de pertes de charbon. Actuellement, un enlèvement de 90% du soufre inorganique est possible mais le soufre organique reste problématique.

Les principaux problèmes liés à la désulfuration biochimique du charbon sont les suivants :

- Une très grande surface de contact requise par l'activité microbienne → cela demande un broyage inférieur à 100 µm
- Une faible vitesse de réaction et donc un temps de contact de plusieurs jours et des bioéacteurs de grands volumes
- Une grande sensibilité des populations microbiennes aux conditions opératoires (T, pH) et à la présence de certains éléments en trace dans le charbon
- Un nombre limité d'espèces microbiennes très actives
- Un coût du séchage du charbon après traitement

Les produits pétroliers

Lors de la distillation, pratiquement toutes les fractions de pétrole brut sortant de la colonne de distillation primaire subissent une désulfuration plus ou moins poussée. L'enlèvement du soufre est réalisé par réaction catalytique des molécules soufrées avec de l'hydrogène. Il s'agit de l'**hydrodésulfuration** qui convertit le soufre en H_2S . Un schéma de ce procédé est présenté à la Figure 27.

Des réactions types d'hydrodésulfuration sont

- Pour les mercaptans : $RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
- Pour les sulfures : $RSR' + 2 H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$

- Pour les disulfures : $RSSR' + 3H_2 \rightarrow RH + RH' + 2 H_2S$

Ces réactions sont réalisées à une température comprise entre 320 et 400°C, sous une pression variant entre 20 et 150 bar selon le taux de désulfuration recherché et en présence d'un catalyseur constitué d'oxydes métalliques (oxyde de cobalt et oxyde de molybdène) déposés sur de l'alumine poreuse. Ces derniers sont très sélectifs, faciles à régénérer et résistants aux poisons.

Il est à noter que d'autres réactions utiles se produisent dans les conditions de l'hydrodésulfuration à savoir l'hydrodénitrification qui réduit l'azote du combustible.

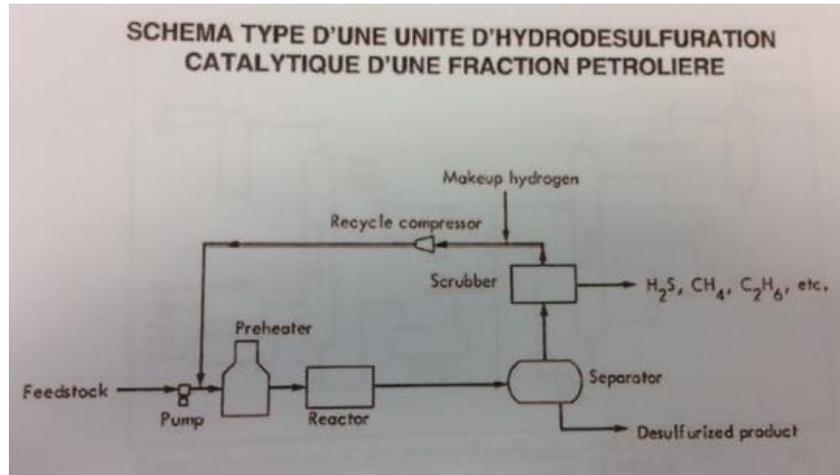
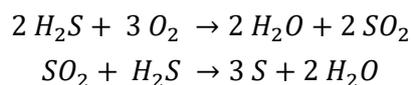


Figure 27 Schéma type d'une hydrodésulfuration catalytique

Le sulfure d'hydrogène H_2S formé est séparé du gaz brut d'hydrodésulfuration par diverses méthodes dont les plus courantes sont basées sur l'absorption, la sélectivité vis-à-vis du H_2S se fondant sur une affinité de type physique ou de type chimique. Lorsqu'une séparation très poussée est requise, on recourt à l'adsorption sur tamis moléculaire, charbon actif, oxyde de zinc, etc.

Par la suite, le H_2S concentré est ensuite transformé en soufre élémentaire par le procédé Claus consistant en une combustion partielle de H_2S suivie d'une réaction catalytique, toutes deux présentées ci-dessous.



Le taux de récupération du soufre avoisine les 98%.

Le gaz naturel

Le seul composant gênant du point de vue émission de polluants à la combustion est le soufre, généralement sous la forme de H_2S dans des proportions variables selon le gisement mais généralement faible.

Afin d'éliminer le H_2S présent, le procédé Claus peut également être utilisé, comme présenté ci-avant.

c) Réduction de l'émission de polluants pendant la combustion

Lors de la combustion, les émissions peuvent être réduites par le biais des conditions opératoires ou par le captage des polluants par réaction chimique.

En ce qui concerne les conditions opératoires, les pistes d'amélioration vont dépendre du type d'installation, à savoir fixe ou mobile.

Pour les installations mobiles, cela concerne spécifiquement les moteurs des véhicules essence et diesel. Les conditions opératoires sont mises en œuvre de manière à limiter

l'émission de polluants. Un compromis est dès lors nécessaire entre la diminution des émissions globales de polluants et les critères liés aux performances (puissance, consommation, etc.), ou à performance égale, entre les taux d'émission de chaque polluant.

L'optimisation des conditions opératoires pour les installations fixes est présentée ci-dessous.

Optimisation des conditions opératoires

Dans le cadre de cette optimisation, c'est principalement la production de NO thermique qui est visée. Il s'agit en effet de l'oxyde d'azote le plus abondant dans les flammes d'installations fixes fonctionnant avec un excès d'air.

$$\frac{d(NO_{thermique})}{dt} \div e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{[O_2] \cdot [N_2] \cdot [H_2]}{[H_2O]}$$

La réduction de la production de NO thermique peut être réalisée par réduction de la température maximum dans la flamme ou par réduction de la concentration d'oxygène, surtout là où la température est élevée. Les techniques de combustion à bas NO_x appliquent ces principes de manière séparée ou simultanée.

Les méthodes ne s'appliquent pas au soufre car tout le soufre du combustible est converti intégralement et directement en SO_x dans les conditions de la flamme. Pour les SO_x, la méthode de capture par réaction chimique, présentée plus bas, sera utilisée.

Combustion avec un faible excès d'air (e ≤ 5%)

Cette méthode réduit la concentration d'O₂ dans la flamme, donc la vitesse de formation des NO_x. La réduction de l'excès d'air conduit cependant également à une augmentation de la température maximale de flamme et donc à une augmentation de la production des NO_x. L'effet global apparaît néanmoins en faveur d'une réduction des NO_x.

La réduction de l'excès d'air est cependant limitée par la nécessité de réaliser un mélange parfait combustible/comburant sinon la réaction risque d'être incomplète avec une production de CO et d'hydrocarbures.

Au global, la méthode par combustion en faible excès d'air permet de réaliser des taux de réduction modérés en NO_x avec un maximum de 15%.

Recirculation partielle des fumées

Cette méthode consiste à prélever une partie des fumées au pied de la cheminée, à raison de 15 à 25% et de les recirculer à l'entrée du brûleur où elles sont mélangées avec l'air de combustion. La dilution de l'air comburant par les fumées a pour effet de provoquer un appauvrissement en O₂ et une réduction de la température maximale de flamme. Ces deux effets jouent en faveur d'une réduction des NO_x qui peut atteindre 80% pour 20% de recirculation comme présenté à la Figure 28.

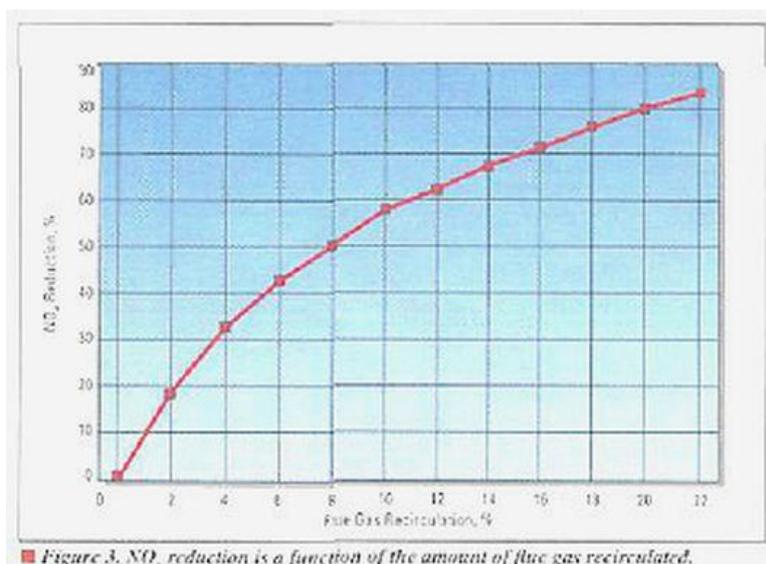


Figure 28 Effet de la recirculation sur la réduction des NO_x

Cette technique apparaît actuellement comme une des plus efficaces et des plus fiables pour les brûleurs à gaz naturel.

Injection d'eau

Cette méthode poursuit le même objectif que la précédente à savoir une dilution de l'air comburant par un inerte (H₂O) dont il résulte un appauvrissement en O₂ et une réduction de la température maximale de combustion, d'où une diminution de la vitesse de production des NO_x.

À l'effet d'une dilution s'ajoute une réduction supplémentaire de la température résultant d'une consommation d'enthalpie pour la vaporisation de l'eau dans l'air, avant qu'elle n'atteigne la zone de combustion primaire. Cet effet supplémentaire n'intervient pas si l'eau est injectée sous forme vapeur.

Cette méthode permet d'atteindre des taux de réduction des NO_x de 60 à 70%.

Réduction de la température de préchauffage de l'air comburant

La diminution de la température de préchauffage de l'air comburant engendre une diminution de la température maximale de flamme et donc de la vitesse de production des NO_x.

Cette méthode permet d'atteindre des taux de réduction des NO_x de 60 à 70%.

Combustion étagée

Les mesures primaires décrites ci-avant sont des actions globales permettant d'agir sur les niveaux de température et de concentration en oxygène dans la flamme et/ou dans la chambre de combustion. L'étagement de la combustion est une méthode plus fine qui cherche à agir sur les profils de ces variables dans la flamme et/ou dans la chambre de combustion.

Etagement de l'air de combustion

La méthode consiste à brûler la majeure partie du combustible dans un défaut d'air (80 à 90% de l'air stœchiométrique) et à injecter en aval le restant de l'air nécessaire :

- La zone primaire de combustion, qui est la plus chaude, voit sa température ainsi que sa concentration en O₂ toutes deux limitées, d'où une réduction de la vitesse de production des NO_x
- La zone secondaire de combustion fonctionne en milieu oxydant, mais à une température suffisamment abaissée (défaut de combustible et gros excès d'air) pour qu'y soit limitée la production de NO_x.

La méthode par étagement de l'air comburant revient à faire en sorte que les zones les plus chaudes de la flamme soient celles qui sont les moins riches en O₂. L'étagement d'air peut être externe (au niveau de la chambre de combustion) ou interne (à l'intérieur de la flamme) comme présenté à la Figure 29.

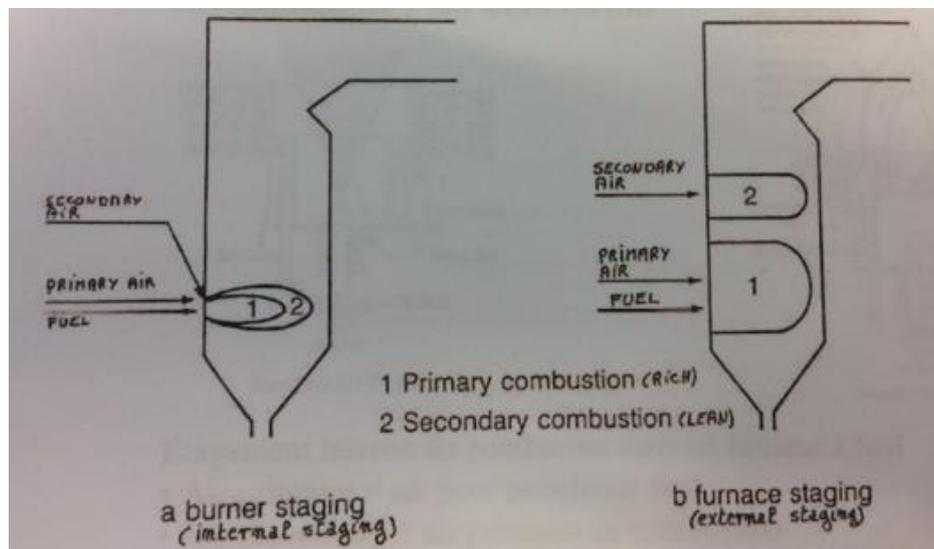


Figure 29 Etagement interne/externe de l'air comburant

En ce qui concerne l'étagement externe, il est réalisé au niveau de la chambre de combustion. L'air additionnel de la zone secondaire est injecté par des orifices spécifiques d'alimentation d'air par des lances à air disposées à la périphérie de chaque brûleur ou éventuellement par des brûleurs hors service. Cette technique est applicable à tous les types de combustibles et conduit à des réductions de NO_x de l'ordre de 30 à 60%.

En ce qui concerne l'étagement interne, il est réalisé à l'intérieur même de la flamme. Le dispositif de répartition de l'air conduisant successivement à une combustion en défaut d'oxygène, puis en excès d'oxygène. Ces brûleurs, dits brûleurs à bas NO_x sont particulièrement bien adaptés à la combustion de fuel. Ils conduisent à une réduction des NO_x de l'ordre de 30 à 50%.

Etagement du combustible

Cette méthode consiste à répartir le combustible en deux zones successives :

- Une zone primaire où le combustible (≈90%) est brûlé dans une atmosphère oxydante et où se forme l'essentiel des NO_x
- Une zone secondaire riche en combustible (≈10%) et génératrice de radicaux hydrocarbonés réduisant les NO_x en N₂. L'air comburant doit être réparti de sorte que la combustion soit complète dans la dernière partie de la flamme. Cela se fait par ajout additionnel après la zone secondaire.

L'étagement externe du combustible est réalisé au niveau de la chambre de combustion (voir Figure 30). Des combustibles différents peuvent être utilisés dans les deux zones. Le gaz naturel est bien adapté pour la zone secondaire à cause de sa facilité d'ignition. Le taux de réduction obtenu est de 40 à 50%.

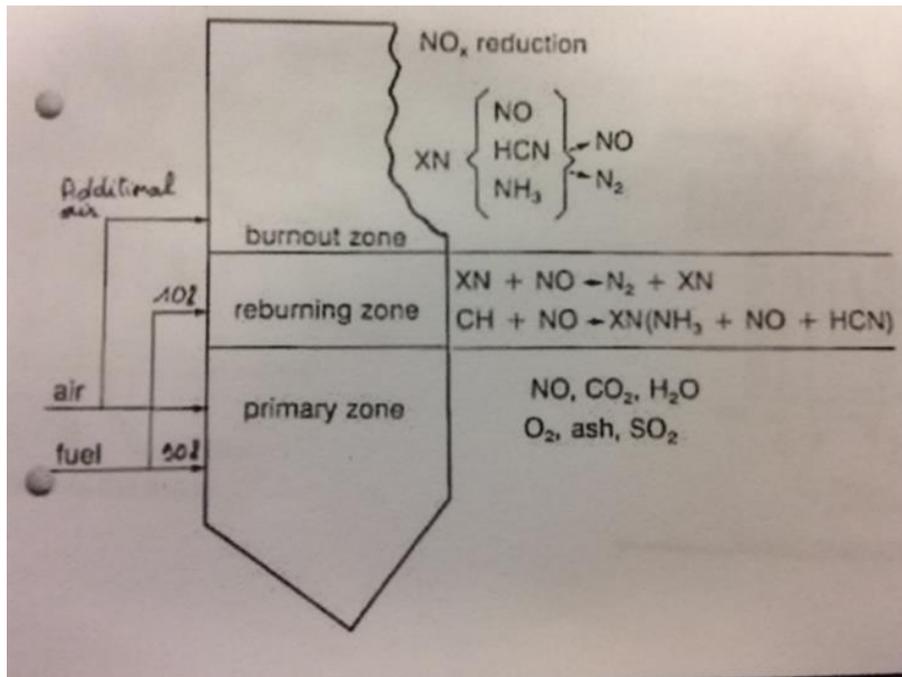


Figure 30 Etagement externe du combustible

L'étagement interne du combustible (voir Figure 31) est réalisé à l'intérieur de la flamme par une répartition adéquate du combustible résultant de la conception du brûleur. Ces brûleurs, dit brûleurs à bas NO_x , sont particulièrement bien adaptés à la combustion de gaz. Ils permettent un taux de réduction des NO_x de 40 à 50%.

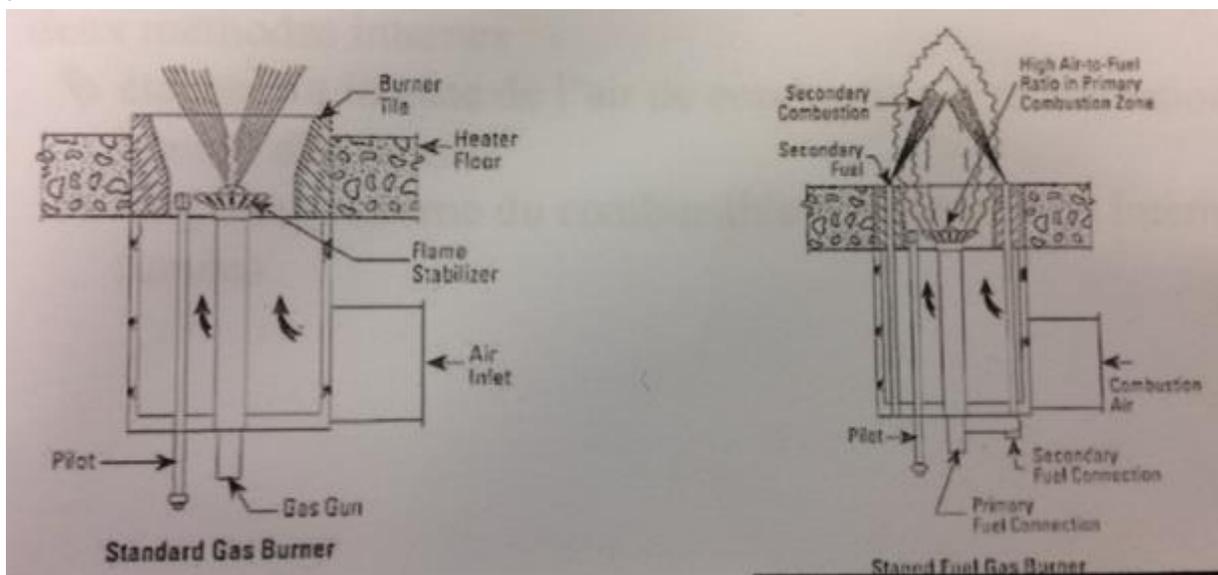


Figure 31 Etagement interne du combustible

La méthode de combustion étagée par étagement du combustible paraît avoir le meilleur potentiel pour la réduction de NO_x mais elle est plus délicate à mettre en œuvre du point de vue aéro-thermo-chimique. Des brûleurs à ultra-bas NO_x combinant deux méthodes internes sont développés :

- Étagement de l'air de combustion + recirculation interne des fumées
- Étagement interne du combustible + recirculation interne des fumées.

Captage des polluants par réaction chimique

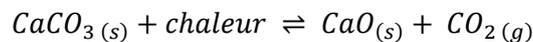
Pour les SO_x

Cette méthode primaire s'applique exclusivement aux installations fixes avec pour but de capter les SO_x dans les combusteurs de charbon à lit fluidisé.

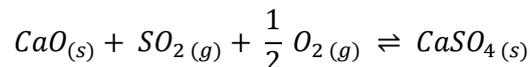
Le principe consiste à mélanger au charbon injecté dans le lit fluidisé un sorbant solide qui réagit avec le SO₂. Celui-ci est ainsi fixé à l'état solide et se retrouve à l'état de sulfate dans les cendres.

Les sorbants les plus utilisés sont à base de calcium à savoir le calcaire (CaCO₃), la chaux (CaO), la chaux hydratée (Ca(OH)₂) et de calcium et de magnésium à savoir la dolomie (CaCO₃.MgCO₃).

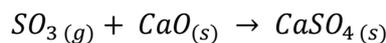
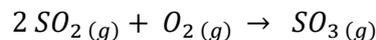
Le sorbant le plus utilisé est le calcaire. Le mécanisme de captage de SO₂ procède en deux étapes à la température de combustion (850°C). La première étape est la calcination endothermique du CaCO₃. Cette réaction est thermodynamiquement presque complète à la pression atmosphérique et à 850°C. La réaction de calcination est très rapide et elle crée, par dégagement de CO₂ dans le sorbant une microstructure poreuse engendrant une grande surface spécifique dont il résultera une grande réactivité de CaO vis-à-vis de SO₂.



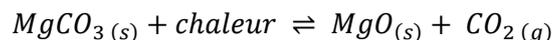
La deuxième réaction est la sulfatation de CaO. Le mécanisme de la réaction présenté ci-dessous reste discuté. La pression partielle de SO₂ à l'équilibre dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène. On considère que SO₂ et O₂ présents en phase gazeuse diffusent dans la porosité du CaO pour former le CaSO₄.



D'autres suggèrent que SO₂ est oxydé en SO₃ en dehors de la particule CaO, suite à l'action catalytique d'éléments en traces dans le charbon comme le vanadium V (V₂O₅). Par la suite, le SO₃ diffuse dans les pores du CaO où il réagit comme présenté ci-dessous.

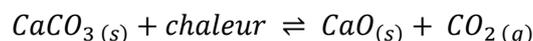


Si de la dolomie est utilisée (CaCO₃.MgCO₃), le carbonate de magnésium est également décomposé thermiquement et quasi-complètement selon la réaction ci-dessous.

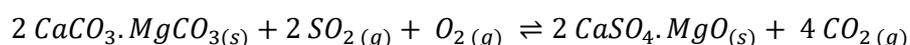
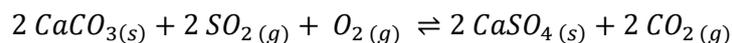


L'oxyde de magnésium formé ne réagit pratiquement pas avec SO₂. La seule contribution du carbonate de magnésium à l'action désulfurante de la magnésie est une contribution au développement de la porosité du sorbant par dégagement de CO₂.

La réaction

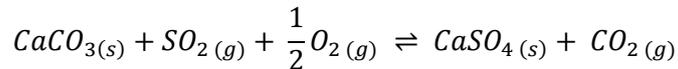


est déplacée vers la gauche lorsque la pression totale augmente. Dans ces conditions, le carbonate de calcium est directement sulfaté selon les réactions ci-dessous.



À quantités molaires égales, la dolomie présente de meilleures performances suite au développement de la porosité du sorbant par dégagement de CO₂ résultant de la calcination de MgCO₃ qui se produit sous pression élevée.

Le sulfate de calcium produit forme progressivement une couche imperméable sur la surface de CaO, empêchant une sulfatation ultérieure. Il en résulte la nécessité d'utiliser des quantités de calcaire nettement supérieures à la quantité stœchiométrique.



En conditions stœchiométriques, 100,1 kg de calcaire permet de réagir avec 32,1 kg de soufre, ce qui donne 3,12 kg de calcaire par kg de S. Cela ne conduit qu'à une désulfuration d'environ 50%. Pour atteindre 90% de désulfuration, un besoin d'environ 10 kg de calcaire par kg de S est à noter.

De grandes quantités de réactifs mais également de gypse (CaSO₄) sont produits. Les possibilités d'amélioration sont d'augmenter l'efficacité d'utilisation du calcaire en optimisant les conditions opératoires avec une taille optimale (0,3 à 0,4 mm) des particules et une température optimale (820-840°C) ou en traitant le calcaire par différents traitements :

- Pré-calcination : dégagement plus rapide de CO₂ et porosité plus importante
- Traitement thermique du calcaire calciné : meilleure répartition des gros pores et donc possibilité de pénétration plus uniforme de SO₂
- Traitement chimique : addition de petites quantités de chlorures (NaCl) ce qui donne des réarrangements texturaux conduisant à une pénétration plus uniforme du SO₂.

Une autre possibilité est de régénérer le sorbant sulfaté par le biais d'une hydratation du CaO restant dans le sorbant partiellement sulfaté qui permet la formation de Ca(OH)₂ engendrant une bonne réactivité pour SO₂. La régénération du CaSO₄ peut également être réalisée pour obtenir CaO selon les réactions suivantes :

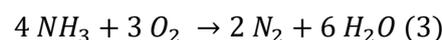
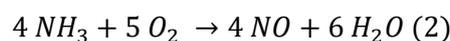
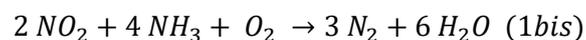
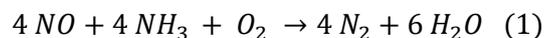


Le gaz de réduction CO + H₂ est produit par gazéification du charbon. La faisabilité de cette méthode dépend de la réactivité et de la résistance à l'altération du sorbant durant les cycles successifs de sulfatation – désulfatation et de la production d'un effluent suffisamment riche en SO₂ pour être traitable pour les procédés de récupération de soufre.

Pour les NO_x

Les NO_x formés dans la chambre de combustion peuvent être partiellement réduits en N₂ par réaction thermique (non catalytique) avec des composés chimiques réducteurs, les plus fréquemment utilisés étant l'ammoniac (NH₃), et l'urée (CO(NH₂)₂). D'autres composés sont étudiés en laboratoire à savoir les amines ou les amides.

Les réactions avec l'ammoniac sont présentées ci-dessous.



La réduction des NO_x doit être réalisée dans une fenêtre de température étroite, de 900 à 1100 °C pour l'ammoniac et l'urée. Si la température est plus basse, l'agent réducteur ne réagira pas suffisamment rapidement (réactions (1) et (1 bis) lentes) et se retrouvera dans les fumées. Si la température est trop élevée, on observe une production nette de NO (prépondérance de la réaction (2)). Une autre réaction parasite peut être la combustion de l'ammoniac (3).

Dans la fenêtre de température, la réduction des NO_x est très rapide (<0,1 s). Un bon mélange du réactif réducteur et des fumées est essentiel pour le bon résultat de l'opération. Le réactif

réducteur peut être véhiculé par de l'eau, de la vapeur d'eau, de l'air sous pression et, le cas échéant, par l'air étagé ou les fumées recirculées.

En vue de réaliser l'injection du réactif réducteur dans la bonne fenêtre de température, quelle que soit la charge de la chaudière, plusieurs points d'injection sont généralement prévus. La Figure 32 ci-dessous présente de manière quantitative l'ammoniac utilisé pour les différentes réactions présentées ci-avant.

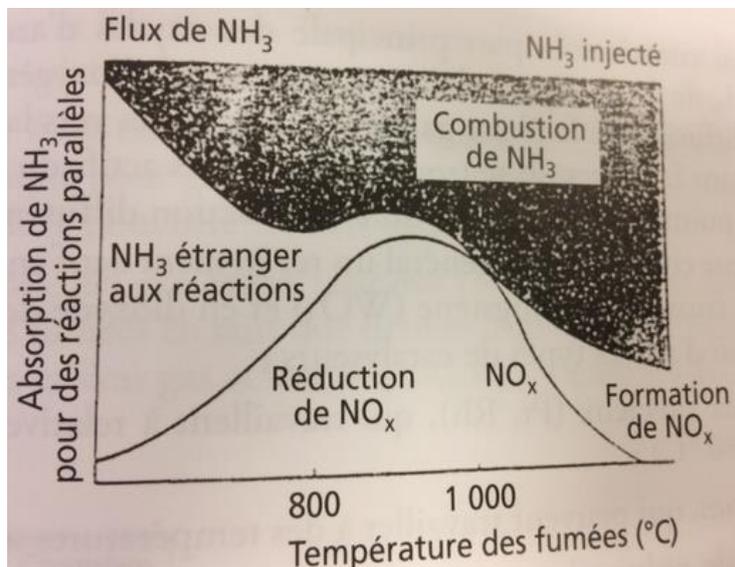
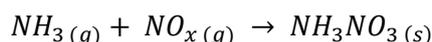


Figure 32 Analyse quantitative du devenir de l'ammoniac en fonction de la température des fumées et de la concentration

Les procédés utilisant la réduction thermique des NO_x sont connus sous le nom de SNCR (Selective Non Catalytic Reduction). Le taux de réduction moyen varie de 30 à 50%.

Un point important à contrôler est l'émission d'agent réducteur n'ayant pas réagi. En plus de son éjection finale dans l'air par la cheminée, il peut générer des problèmes dans les appareillages à l'aval de la chambre de combustion par obstruction du nitrate et du sulfate d'ammonium formé.



2. Mesures secondaires

Les mesures secondaires sont appliquées lorsque les mesures primaires sont insuffisantes ou inapplicables. Comme pour les mesures primaires, les applications dépendent du cas des installations fixes ou mobiles.

a) Installations fixes

Dans le cas des installations fixes, quatre modèles d'épuration des fumées vont être étudiés. Il s'agit de la désulfuration des fumées, de la dénitrification des fumées, des procédés mixtes et de la séparation des cendres volantes.

Désulfuration des fumées (FGD)

Les procédés de désulfuration font appel à un sorbant qui réagit avec SO_x et élimine donc le soufre en donnant un sous-produit liquide ou solide. Les procédés sont classés en deux grandes catégories à savoir avec ou sans régénération selon le sort réservé au sorbant après captage du SO_x. Dans les procédés sans régénération, le sorbant chargé de SO_x est un déchet, ou, au mieux un sous-produit valorisable, comme le gypse (CaSO₄). Dans les procédés avec régénération, le sorbant est régénéré par voie thermique ou chimique. Le SO_x

est alors libéré et converti en S solide, H₂SO₄ ou SO₂ liquides, tous trois vendus comme matières premières. Le sorbant est alors réutilisé dans le procédé.

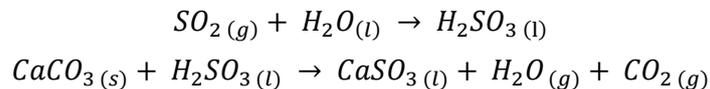
Les procédés avec régénération sont nettement moins répandus que ceux sans régénération à cause de leur plus grande complexité et donc des investissements plus importants requis. Ils sont par contre plus intéressants du point de vue environnemental puisqu'ils génèrent beaucoup moins de déchets. De plus, les procédés de désulfuration sont encore subdivisés en procédés humides et en procédés secs, selon la forme sous laquelle le sorbant est mis en contact avec les fumées.

Procédé de désulfuration sans régénération – voie humide

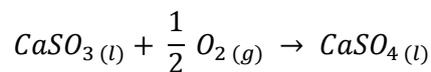
Le procédé le plus répandu dans le monde est l'absorption de SO_x dans un slurry de sorbant alcalin (calcaire ou chaux).

Le calcaire, plus rarement la chaux, finement broyé est mélangé à de l'eau pour former un slurry distribué au sommet d'une tour d'absorption où il entre en contact à contre-courant avec les fumées. Le calcaire réagit avec le SO₂ pour former un mélange aqueux de sulfite/sulfate de calcium qui est séché et mis en décharge, généralement en mélange avec les cendres volantes, séparées par ailleurs.

Les réactions de désulfuration sont présentées ci-dessous.



Une partie du sulfite de calcium est oxydée en sulfate de calcium par l'oxygène présent dans les fumées selon la réaction ci-dessous.



Bien qu'utilisé largement aux USA, ce procédé a été amélioré pour diminuer le volume de déchets générés. En effet, le mélange sulfite/sulfate est difficile à valoriser et est mis en décharge. Le but est dès lors d'atteindre une réaction complète du sulfite en sulfate par une étape d'oxydation complémentaire réalisée soit dans le bas de la colonne d'absorption, soit dans un réacteur d'oxydation séparé.

Dans cette version, le gypse produit est utilisable dans l'industrie de la construction en remplacement du gypse naturel. Même en cas de non-utilisation, ce gypse est plus facile à sécher et à mettre en décharge que le mélange sulfite/sulfate de calcium produit par les procédés de FGD sans oxydation complémentaire.

Selon les procédés, le taux de désulfuration varie entre 90 et 98% et la consommation d'électricité entre 1 et 2 % de la production de la centrale.

D'autres procédés humides sans régénération ont été développés en utilisant d'autres sorbants (carbonate de calcium, double alkali, eau de mer, hydroxydes de magnésium, etc.). Ils sont cependant moins répandus que le procédé au calcaire au vu du prix du sorbant et de la génération d'un sous-produit moins facilement valorisable. La Figure 33 présente un schéma d'unité de désulfuration en voie humide.

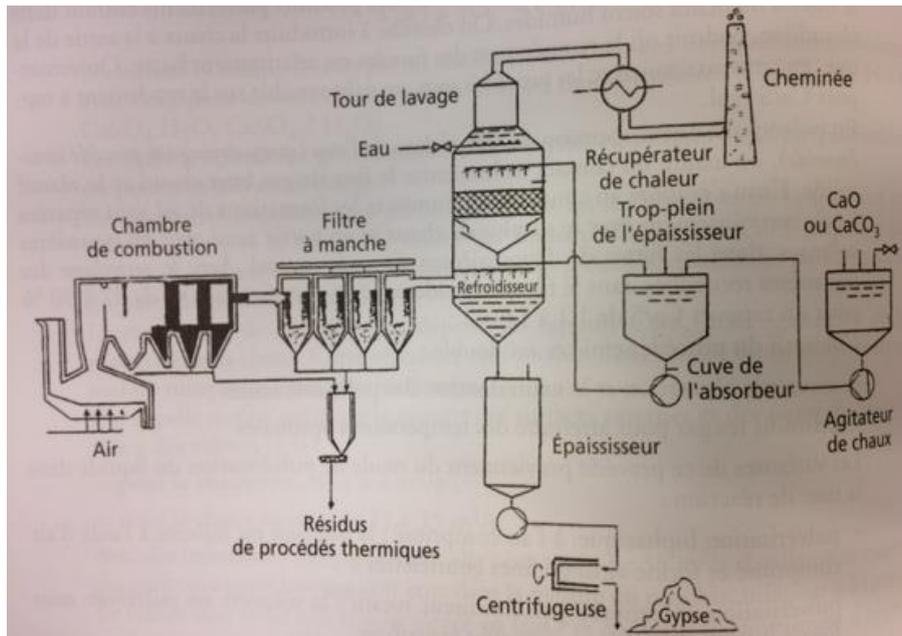
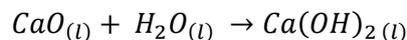


Figure 33 Schéma type d'une unité de désulfuration en voie humide

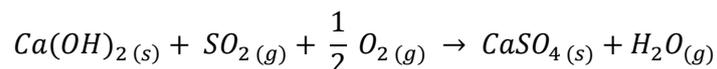
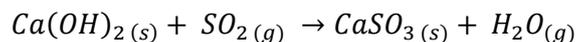
Procédé de désulfuration sans régénération – voie sèche

Dans les procédés secs se trouve le procédé d'atomisation en milieu sec. Le sorbant utilisé est généralement de la chaux CaO. Celle-ci est mélangée à de l'eau pour former un slurry qui est injecté dans les gaz de combustion sous forme de spray atomisé très finement. Au contact du gaz chaud, l'eau s'évapore et le SO₂ réagit avec le sorbant solide pour former un mélange de sulfite/sulfate de calcium retiré des fumées dans le collecteur à poussière.

La réaction se déroulant dans le slurry est la suivante.



Après atomisation et séchage, on obtient les réactions présentées ci-dessous.



Le mélange CaSO₃/CaSO₄/cendres volantes a des utilisations très limitées et doit être mis en décharge. L'efficacité de désulfuration est comprise entre 85 et 95%. L'avantage principal de cette technique est sa simplicité et son faible coût d'investissement.

Un autre système sans régénération par voie sèche est un système à injection de sorbant sec à l'aval de la chambre de combustion. Cela provient du fait que le sulfate de calcium (CaSO₄) n'est pas stable thermodynamiquement à des températures supérieures à 1200°C dans un environnement typique de gaz de combustion de charbon fortement sulfuré (200 – 4000 ppmv). Pour cette raison, le sorbant CaO ou Ca(OH)₂ peut être injecté dans la canalisation des fumées, entre le préchauffeur d'air et le séparateur de particules solides. L'injection subséquente d'eau active le sorbant et conditionne les particules en vue d'un fonctionnement efficace du dépoussiéreur.

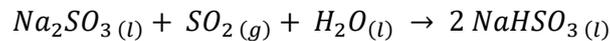
L'avantage de cette technique est son extrême simplicité, sa facilité d'adaptation à des installations anciennes et sa faible consommation d'électricité. L'efficacité en termes de désulfuration est comprise entre 50 et 70%.

Le couplage de l'injection de sorbant dans la chambre de combustion à celle dans la canalisation, appelé injection hybride de sorbant, permet d'atteindre des efficacités de désulfuration d'au moins 80%.

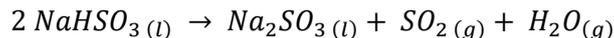
Procédés de désulfuration avec régénération – procédé humide

Procédé Wellman-Lord

Le procédé avec régénération le plus utilisé est le procédé Wellman-Lord utilisant du sulfite/bisulfite de sodium. Il est basé sur l'équilibre sulfite de sodium/bisulfite de sodium. Dans un premier stade, la fumée est lavée à contre-courant dans un absorbeur par une solution de sulfite de sodium qui se convertit progressivement en bisulfite selon la réaction présentée ci-dessous.



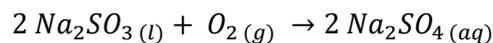
La solution de bisulfite de sodium collectée au pied de l'absorbeur est alors régénérée par décomposition thermique dans un évaporateur à circulation forcée selon



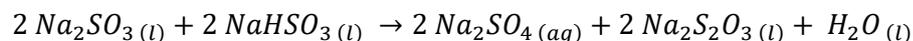
Le gaz quittant l'évaporateur est riche en $\text{SO}_2(g)$ (environ 95%), ce qui facilite sa conversion en soufre solide, en acide sulfurique ou en dioxyde de soufre liquide. Le sulfite cristallise et est redissous avant de retourner à l'absorbeur pour un nouveau cycle d'absorption.

Néanmoins, deux réactions parasites se produisent :

- Dans la colonne d'absorption, le sulfite réagit avec l'oxygène pour former du sulfate de sodium. Le sulfite ne sert donc plus à absorber le SO_2 . Le sulfate de sodium est partiellement éliminé par cristallisation, ce qui maintient sa concentration à un niveau acceptable.



- Dans l'évaporateur, les solutions de sulfite et de bisulfite réagissent ensemble pour former du sulfate et du thiosulfate. La concentration en thiosulfate est abaissée via une purge.



Du NaOH est ajouté pour compenser la perte en sodium via Na_2SO_4 et de l'EDTA (acide éthylène diaminotétraacétique – voir Figure 34) est ajouté pour inhiber l'oxydation du sulfite en sulfate.

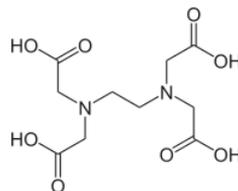


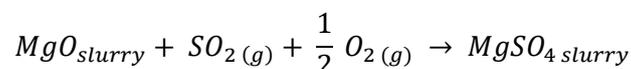
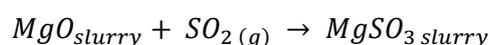
Figure 34 Représentation de l'EDTA

Avant d'entrer dans l'absorbeur, les fumées traversent un prélaveur à eau, en vue de retenir les halogénures et les cendres volantes ayant échappés au dépoussiérage.

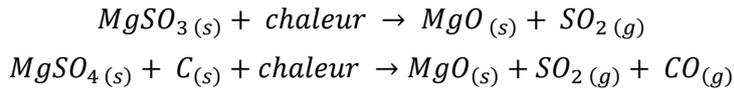
Le taux de désulfuration est très élevé, de 95 à 98% tout comme l'investissement et la complexité.

Procédé à l'oxyde de magnésium MgO

Un autre procédé avec régénération en voie humide est le procédé à l'oxyde de magnésium MgO. Dans l'absorbeur, le SO_2 est capté par un slurry de MgO selon les réactions présentées ci-dessous.



Dans l'étape de régénération, le mélange slurry $\text{MgSO}_3/\text{MgSO}_4$ est calciné vers 900°C en présence de carbone. Les réactions sont présentées ci-dessous.

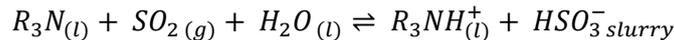


Le MgO peut alors être réutilisé dans un nouveau cycle d'absorption et le SO₂ peut être converti en soufre, H₂SO₄ ou SO₂ liquide.

Ce procédé n'est pas encore couramment utilisé. Des taux de désulfuration de 95 à 98% sont annoncés. Néanmoins, une importante consommation d'énergie thermique est requise pour la régénération.

Procédé aux amines R₃N

Le procédé aux amines est basé sur l'équilibre d'absorption – désorption présenté ci-dessous.

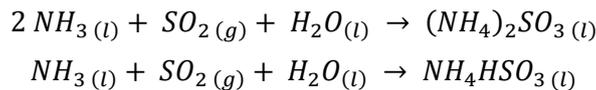


Il n'y a pas d'intervention d'une phase solide dans ce procédé, ce qui est gage de simplicité et de fiabilité. Le sorbant aminé est très stable thermiquement et l'énergie thermique de régénération est faible.

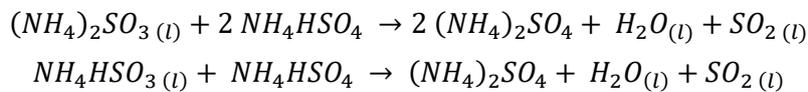
Des unités de démonstration sont en voie de construction et des taux de désulfuration de 90 à 99% sont annoncés.

Procédé à l'ammoniac

Dans ce procédé, le SO₂ est tout d'abord transformé en sulfite et bisulfite d'ammonium à l'aide d'ammoniac.



La deuxième étape consiste en l'acidification de la solution liquide par ajout de bisulfate d'ammonium.



L'eau et le SO₂ sont vaporisés. L'eau est alors condensée et le SO₂ récupéré peut être converti en soufre, H₂SO₄ ou SO₂ liquide.

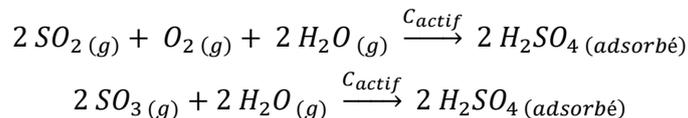
La troisième étape consiste en la régénération du bisulfate d'ammonium en ammoniac.

Le rendement de désulfuration de cette méthode est de 95%.

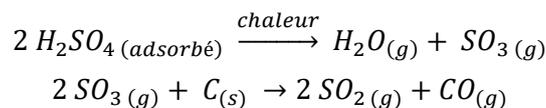
Procédés avec régénération – voie sèche

Le seul procédé en application commerciale est celui au charbon actif.

Dans un premier stade, les fumées, à une température entre 120 et 160°C, traversent un lit mouvant de charbon actif (carbone à grande surface spécifique). Le SO₂ est adsorbé et réagit avec O₂ et H₂O pour être finalement fixé sur la surface poreuse sous forme de H₂SO₄.



Le charbon actif chargé de H₂SO₄ est alors transféré dans le régénérateur où il est régénéré thermiquement à une température d'environ 400°C.



Le taux de désulfuration est supérieur à 98%.

Dénitrification des fumées

La dénitration des fumées est réalisée pour plus de 95% par le procédé de réduction catalytique sélective des NO_x (SCR), 3% par le procédé de réduction sélective non catalytique (SNCR) et le reste dans des procédés mixtes de désulfuration/dénitrification.

Réduction catalytique sélective (SCR)

De l'ammoniac est injecté dans les fumées, en présence d'un catalyseur, en vue de réduire les NO_x en N₂ et H₂O. Les catalyseurs préconisés et leur plage de température optimale sont

- Oxyde de titane/vanadium (le plus utilisé) : 270-400°C
- Zéolite (silicate d'alumine) : 300-430°C
- Oxyde de fer : 380-430°C
- Charbon actif : 100-150°C

L'unité de SCR peut être placée en divers endroits du circuit des fumées, en fonction de la température optimale du catalyseur utilisé. On distingue les localisations suivantes :

- High dust (Figure 35): entre l'économiseur et le préchauffeur d'air. Le niveau de température est bon (350°C) mais il y a le passage des poussières et des oxydes de soufre.
- Low dust : entre le dépoussiéreur et le préchauffeur d'air. Les gaz sont dépoussiérés mais non désulfurés, ce qui cause un risque de formation de sulfate d'ammonium sur le catalyseur.
- Tail end (Figure 36): après l'unité de désulfuration. Les gaz sont alors dépoussiérés et désulfurés mais il est nécessaire de réchauffer les fumées à 350°C.

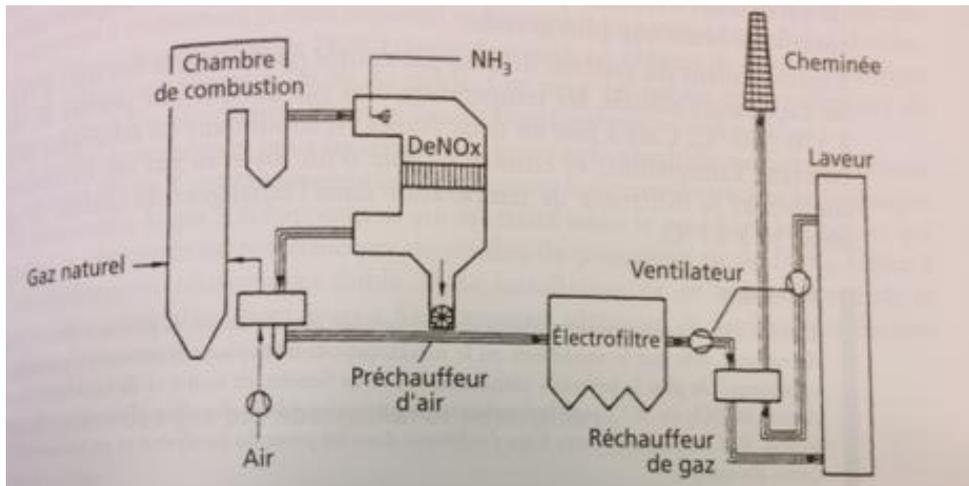


Figure 35 Schéma type d'une DENOX - High Dust

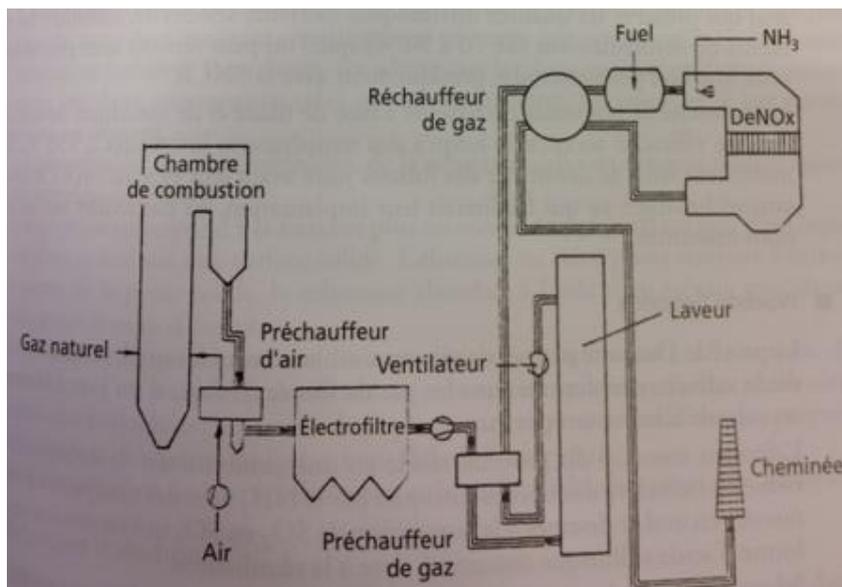
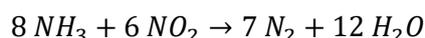
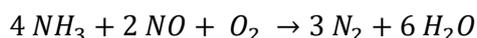
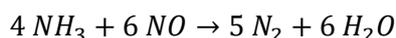
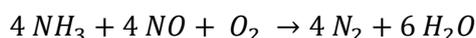


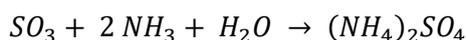
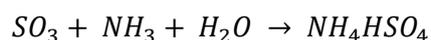
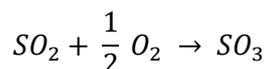
Figure 36 Schéma d'une DENOX - Tail end

Les réactions de dénitrification catalytique s'écrivent :



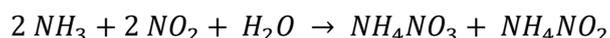
On observe que le rapport stœchiométrique de la réaction entre les NO_x et NH_3 est voisin de 1 et que la présence d'oxygène accélère la vitesse de réaction.

La présence de SO_2 dans les fumées peut être gênante suite aux réactions suivantes.



Les deux dernières réactions entraînent le salissement des surfaces exposées et le colmatage des pores du catalyseur. Il faut donc des charbons avec une teneur en soufre de moins de 1,5%.

Tout l'ammoniac injecté ne réagit pas et se retrouve à la cheminée. Une partie peut réagir dans la zone à 100-200°C avant le rejet à la cheminée, ce qui entraîne un dépôt sur les parois mais également un risque d'explosion selon la réaction suivante.



De plus, une partie part à la cheminée, ce qui est appelé ammonia slip.

Le taux de dénitrification des procédés est compris entre 70 et 90%, le plus souvent supérieur à 80%. L'investissement et les frais opératoires sont élevés.

Réduction non catalytique sélective (SNCR)

Les NO_x formés dans la chambre de combustion peuvent être partiellement réduits en N_2 par réaction thermique avec des composés chimiques réducteurs. Ce procédé est en tout point identique à celui présenté lors des mesures primaires.

Procédés mixtes de désulfuration – dénitrification

De nombreux procédés sont en cours de développement en vue de réaliser simultanément la désulfuration et la dénitrification à un coût moindre que la mise en série d'un procédé conventionnel FGD et un procédé SCR. Les deux procédés les plus avancés sont le procédé régénératif au charbon actif et le procédé catalytique. Nous n'entrerons pas dans les détails de ces procédés dans ce cours.

Séparation des cendres volantes

Au cours de la combustion, la matière minérale du combustible est convertie en cendres. Une partie de ces dernières se retrouve au fond de la chambre de combustion sous forme de cendres de cendrier, tandis que le reste est emporté par les gaz de combustion sous forme de cendres volantes. La concentration en cendres volantes doit être réduite dans les fumées, aussi bien pour des raisons relatives aux performances et à l'intégrité des composants en aval, que pour des raisons environnementales. Selon le type de combusteur, l'efficacité du dispositif de dépoussiérage doit se situer entre 95 et 99,8% pour être conforme avec les normes actuelles d'émission.

Les techniques de séparation des poussières sont de 4 types :

- Techniques électriques – électrofiltres
- Techniques à couche poreuse – filtres à manche
- Techniques hydrauliques – laveurs
- Techniques mécaniques/inertielles – cyclones

Les techniques électriques et à couche poreuse sont les plus largement utilisées dans les centrales à charbon pulvérisé. Les techniques hydrauliques sont souvent utilisées en conjonction avec un procédé de désulfuration des fumées par voie humide. Les techniques mécaniques peuvent être utilisées pour une première étape de dépoussiérage car elles ont une efficacité limitée pour les fines particules ($< 10 \mu\text{m}$).

Techniques électriques

Les fumées passent dans un champ électrique créé par des électrodes entre lesquelles on maintient une différence de potentiel continue de 30 à 75 kV. Les particules ionisées viennent se fixer sur les électrodes réceptrices (positives), d'où elles sont évacuées périodiquement par frappage par des marteaux articulés.

Le dépoussiéreur électrostatique peut être placé avant le préchauffeur d'air ($300\text{-}450^\circ\text{C}$) ou après ce dernier ($120\text{-}180^\circ\text{C}$). La perte de charge est faible et l'efficacité excellente. Une représentation schématique d'un électrofiltre est disponible à la Figure 37.

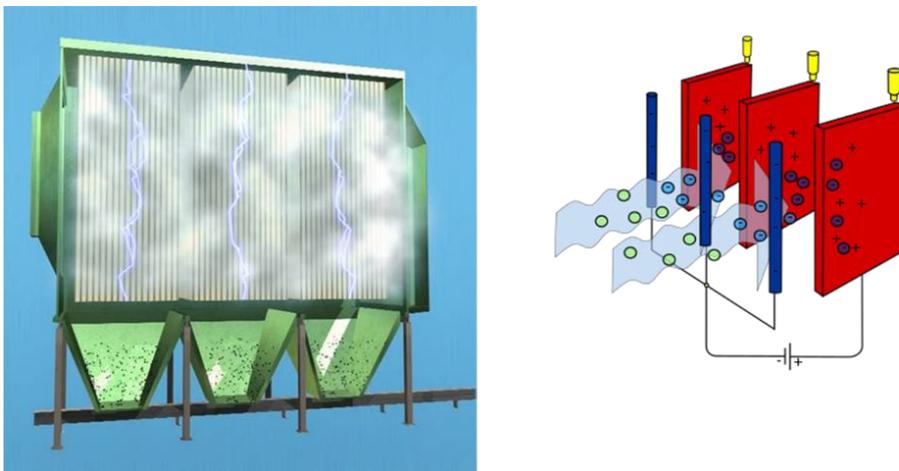


Figure 37 Représentation schématique d'un électrofiltre

Techniques à couches poreuses

Les fumées sont dépeussières par passage à travers une couche d'un matériau poreux, classiquement sous forme d'un tissu ou d'un feutre en laine de verre, téflon. Le média filtrant est mis en œuvre sous forme de sacs de diamètre de 10 à 30 cm et d'une longueur de 5 à 10 m. Les filtres à manche sont installés après le préchauffeur d'air (120-180°C) et comportent plusieurs compartiments comprenant chacun entre 150 et 400 sacs. Il est essentiel de collecter périodiquement les cendres arrêtées par le tissu, en vue de limiter la perte de charge et d'éviter le colmatage. Les filtres à manches (Figure 38) sont généralement classés en fonction de leur système de nettoyage.

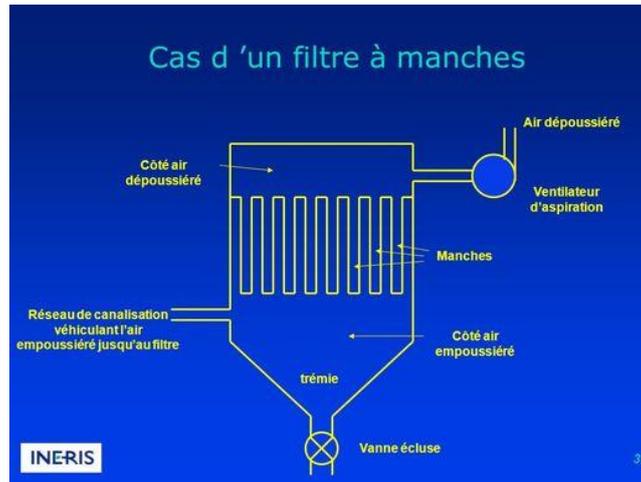


Figure 38 Représentation type d'un filtre à manches

L'inconvénient majeur du filtre à manche est sa perte de charge élevée. Sa température de fonctionnement est également limitée (125 à 160°C) sauf pour les fibres céramiques.

Techniques hydrauliques

Les poussières sont enlevées par lavage des fumées à l'eau dans un contacteur gaz-liquide dans lequel on met simultanément en œuvre une désulfuration par voie humide, un sorbant étant ajouté à l'eau de lavage. Le dépeussièreur hydraulique (Figure 39) consomme beaucoup d'énergie et génère des sous-produits humides.

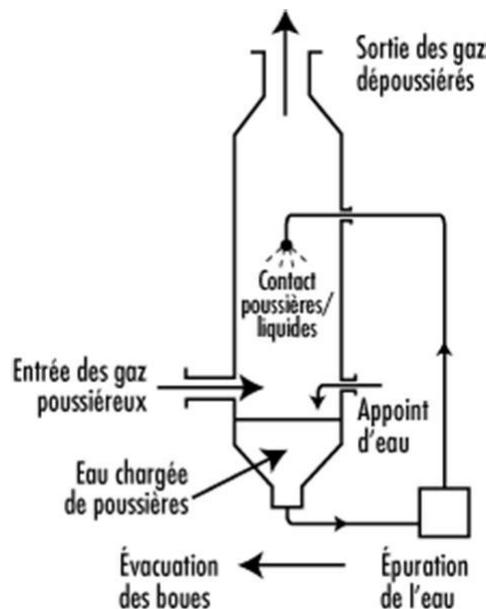


Figure 39 Schéma type d'une tour de lavage

Techniques mécaniques/inertielles

La technique mécanique la plus largement utilisée est celle du cyclone représenté à la Figure 40). Il s'agit d'un récipient cylindrique terminé dans le bas par une partie conique. Les fumées y entrent tangentiellement, de sorte qu'il s'établit un mouvement circulaire avec concentration des particules contre la paroi par effet de force centrifuge.

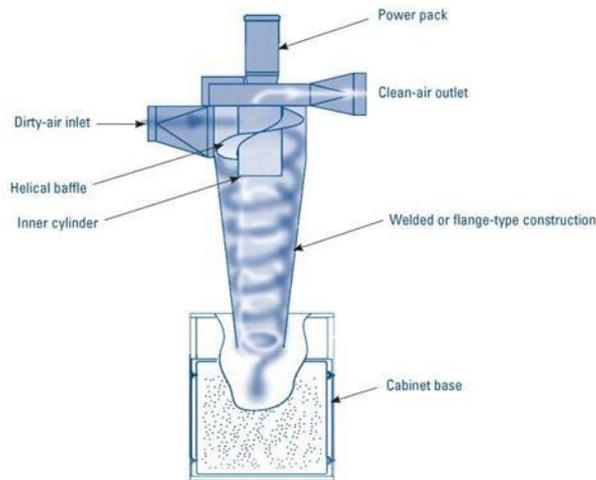


Figure 40 Schéma type d'un cyclone

Les collecteurs mécaniques sont de construction simple et robuste mais leur efficacité est limitée, notamment pour la collecte de particules de petit diamètre. Les cyclons sont souvent installés en série pour augmenter l'efficacité globale.

b) Installations mobiles

Par suite de la promulgation de limites réglementaires de plus en plus sévères, des dispositifs permettant l'épuration catalytique des gaz d'échappement des véhicules automobiles ont été développés. Il s'agit des pots catalytiques.

Il existe deux grandes classes de procédés d'épuration catalytiques des gaz d'échappement :

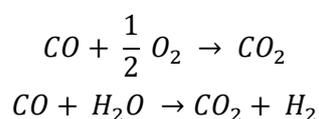
- La catalyse trois voies pour le traitement des échappements des moteurs à allumage commandé fonctionnant à la stœchiométrie. Cette technique est universellement adoptée et doit son nom au traitement simultané des trois polluants CO, HC et NO_x.
- La catalyse d'oxydation pour le traitement des échappements des moteurs fonctionnant en mélange pauvre à savoir l'allumage commandé, le diesel ou le deux temps.

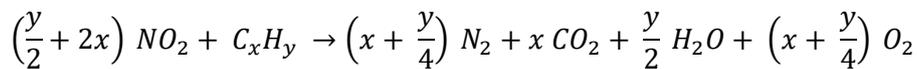
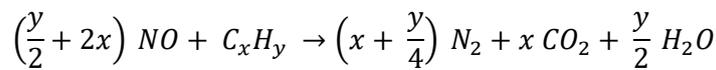
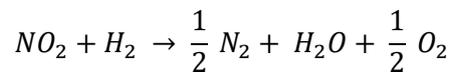
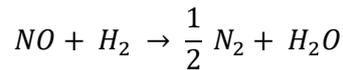
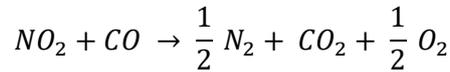
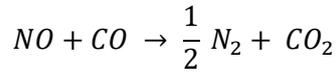
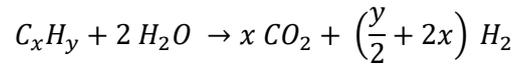
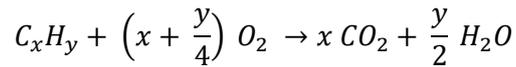
Pour les moteurs à essence, le fonctionnement en mélange pauvre (ϕ entre 0,85 et 0,95) est souhaitable en régime de croisière car il permet d'obtenir un rendement maximal du moteur. En revanche, l'alimentation en mélange riche (ϕ entre 1,05 et 1,15) offre un surcroît de puissance en cas d'accélération.

Les moteurs à diesel et les réacteurs d'avion fonctionnent en mélange pauvre (ϕ est compris entre 0,3 et 0,7).

Catalyse trois voies

Les principales réactions de la catalyse trois voies sont présentées ci-dessous. Elles sont relatives à l'oxydation du CO à l'aide d'un catalyseur de platine ou de palladium, à l'oxydation des hydrocarbures (HC), à l'aide des mêmes types de catalyseur et la réduction des NO_x à l'aide de rhodium.





Il peut y avoir des réactions parasites qui vont créer du protoxyde d'azote. Ce dernier pourra être réduit selon la réaction suivante.

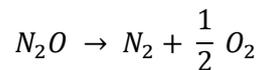


Figure 41 Représentation schématique d'un pot catalytique

La Figure 41 présente un schéma d'un pot catalytique effectuant la catalyse trois voies.

Les réactions d'oxydation du CO et des HC se produisent à une richesse inférieure ou égale à 1 (mélange pauvre), tandis que les réactions de réduction des NO_x sont favorisées en mélange riche. Réaliser dans les mêmes conditions opératoires et de manière significative l'ensemble de ces réactions n'est possible que si l'air et le comburant sont présents en quantités stœchiométriques. Il est en effet impératif de respecter une fenêtre très étroite de variation de richesse, sinon les taux de conversion de l'un ou l'autre polluant chutent rapidement. La richesse est maintenue entre 0,98 et 1,02 au moyen d'une sonde qui mesure l'oxygène dans les gaz d'échappement et transmet à la centrale de commande du système d'injection un signal électrique spécifique à cette composition. L'effet du type de mélange sur les réductions est présenté à la Figure 42.

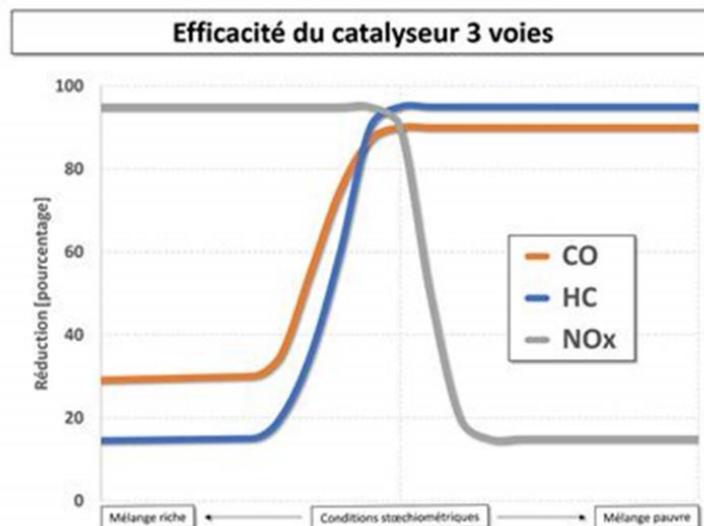


Figure 42 Fonctionnement de la catalyse trois voies - niveau de richesse

Pour être actifs, les catalyseurs trois voies doivent avoir atteint une température d'au moins 300 à 350°C. Au-delà, ils permettent une élimination de plus de 90% des trois polluants, sous réserve que le mélange air-carburant brûlé par le moteur soit stœchiométrique. On appelle température d'amorçage celle pour laquelle un taux de conversion de 50% est atteint (environ 300°C).

Les catalyseurs 3 voies, tels que conçus et installés sur les véhicules ne deviennent efficaces qu'après 2 à 3 minutes de fonctionnement. La majeure partie des émissions est causée par un démarrage à froid du moteur, tant que l'amorçage du catalyseur n'a pas eu lieu.

Pour accélérer la période de chauffage, on peut envisager de rapprocher le pot catalytique du moteur mais ce n'est pas toujours compatible avec une tenue satisfaisante du catalyseur aux hautes températures. Une autre solution consiste à installer, en amont du pot catalytique principal, un premier pot d'amorçage caractérisé par une faible capacité thermique et une mise en action rapide, ce qui permet de mettre en œuvre le traitement des polluants très peu de temps après le démarrage. La durée de vie d'un pot catalytique est d'environ 160 000 km.

Catalyse deux voies

Cette catalyse n'est pas aussi répandue que la catalyse trois voies car les niveaux réglementaires sont également atteints en CO et HC. Le gros souci avec les moteurs diesel est la présence de particules. La catalyse d'oxydation n'a pas d'effet sur les particules ni sur les oxydes d'azote. Les moteurs diesel fonctionnent avec un grand excès d'air, ce qui ne pose pas de problème pour l'oxydation mais engendre une faible température du mélange réactionnel. Il faut atteindre 200°C pour l'amorçage. A 300°C, le SO₂ s'oxyde en SO₃ ce qui a comme effet un accroissement des émissions de particules. Cela présente la nécessité d'utiliser un diesel fortement désulfuré.

Filtre à particules

Comme expliqué précédemment, un des gros soucis des véhicules diesel est l'émission de particules. Dès lors, la mise en place d'un filtre à particules, permettant de retenir les fines particules devient indispensable, surtout au vu des normes Euro 5 et 6.

Il s'agit d'un nid d'abeille en céramique frittée dont la géométrie force le passage du gaz à travers la paroi poreuse, ce qui engendre une filtration comme présenté à la Figure 43.

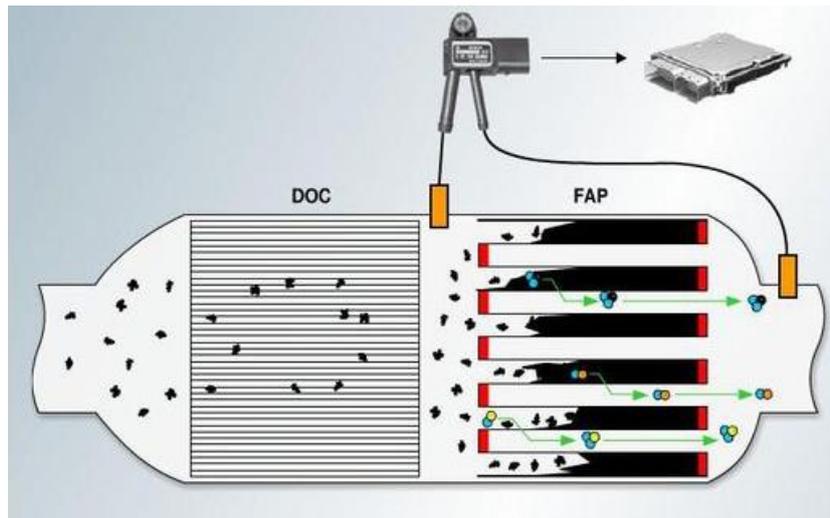


Figure 43 Représentation schématique du filtre à particules

Il existe deux phases de fonctionnement à savoir la filtration où se forme une couche de suie en surface et la régénération avec la combustion des suies par élévation de température.

Gestion des déchets solides

Le problème des déchets n'est pas nouveau. Depuis l'époque romaine jusqu'au moyen-âge, les ordures s'amoncelaient dans les rues et les cités empestaient de leurs saletés. Petit à petit, les villes tentent de s'organiser. En 1870, l'Angleterre tente les premiers essais d'incinération et à Paris, les déchets sont broyés et utilisés comme engrais. À Liège, le ramassage commença en 1836. En 1884, Eugène-René Poubelle, préfet de Paris, entreprend d'organiser le ramassage des ordures dans des poubelles. Les déchets représentaient à cette époque quelques dizaines de kg par an et habitant. Cette production s'est multipliée par 10 au moins actuellement.

Sensu lato, le terme "déchet" désigne tout objet ou matière dont le détenteur doit ou désire se débarrasser. Cela inclut donc tant les rejets gazeux, que les eaux usées ou des matières solides. Toutefois, ces dernières sont souvent aussi qualifiées de déchets au sens strict ("*sensu stricto*").

La philosophie de gestion des déchets solides (= déchets "*sensu stricto*") repose sur l'**échelle de Lansink** qui définit une hiérarchie des opérations à mener pour gérer correctement une filière "déchet". Pour rappel, on y trouve essentiellement 4 échelons (voir Figure 44) :

- la **prévention**, qui privilégie les actions destinées à limiter les quantités produites (prévention quantitative), voire, à défaut, à limiter la dangerosité (prévention qualitative) ;
- la **valorisation matière**, qui vise à donner une nouvelle vie économique au déchet, soit dans la même fonction (réutilisation), soit dans une fonction nouvelle après reconditionnement (recyclage) ;
- la **valorisation énergie**, qui permet de récupérer l'énergie incluse dans le déchet via sa combustion complète ;
- l'**élimination**, qui correspond au stockage final d'une matière qui n'a plus aucune fonction économique actuellement (= déchet ultime) via son dépôt en Centre d'Enfouissement Technique (décharge).



Figure 44 Echelle de Lansink

Cette hiérarchie ne correspond pas nécessairement à une succession d'étapes dans une filière déchet, mais donne une gradation négative des interventions possibles. Dans l'esprit de l'échelle de Lansink, il faut privilégier la prévention et, si possible, bannir l'élimination.

En fait, l'objectif fondamental consiste à concevoir les biens et services pour que l'étape d'élimination soit réduite au minimum voire inexistante. C'est la logique de l'**économie circulaire**, qui voudrait bannir les "déchets ultimes" en faisant en sorte de réintroduire toutes les formes de déchets, tels que définis par la loi, dans un circuit économique. Cela soulève un important problème juridique car la taxation des déchets est largement plus élevée que celle de sous-produits valorisables.

1. Définition du déchet

Une définition légale est donnée au terme déchet par le biais du décret du 27/06/96 à savoir : « Toute matière ou tout objet qui relève des catégories figurant à l'annexe I dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ». La directive cadre 2006/12/CE donne une définition identique. Les différences entre directives et décrets sont présentées ci-dessous :

- une **directive** est un texte de loi Européen (UE) qui impose des résultats aux Etats membres tout en leur laissant la liberté des moyens à mettre en œuvre pour atteindre ces objectifs. Pour être d'application au sein d'un Etat, une directive doit être transposée dans la législation de l'état en question. Une directive précise dès lors le délai de transposition et le délai d'obtention des résultats imposés.
- un **décret** est un texte de loi Wallon à portée générale. Il sera précisé au niveau de sa mise en œuvre par des AGW (Arrêtés du Gouvernement Wallon) voire par des AM (Arrêtés Ministériels).

Les déchets sensu stricto (ss) sont classés soit selon leur origine, soit selon leur destination. Le premier système de classification détermine l'entité responsable de leur gestion.

Ainsi, les déchets dits "ménagers" - c'est-à-dire ceux qui proviennent de la consommation, au sens économique du terme, où les "ménages" sont, par définition, les agents de la consommation - sont pris en charge par le secteur public. Plus précisément ce sont les communes, éventuellement groupées en intercommunales, qui en assurent la gestion. Il s'agit donc bien de la consommation de biens et services et pas de la consommation de matières premières au niveau d'une entreprise.

Les déchets dits "industriels" sont ceux qui résultent d'un processus de production. Ils résultent donc de l'activité économique de "production" qui dépend de l'agent économique "entreprise". C'est le secteur privé qui prend en charge ce type de déchets. Toutefois, tous les intervenants dans cette filière doivent être agréés par l'autorité publique. Les déchets industriels comprennent des huiles usées, des scories, des poussières, du gypse, des boues d'électrolyse, etc.

D'autres origines de production de déchets sont également répertoriées dans la mesure où elles nécessitent des systèmes de collecte et/ou de traitement particuliers. C'est le cas des déchets agricoles dont certains présentent une toxicité très élevée (résidus et emballage de pesticides) ou des volumes importants (films plastiques des balles de préfané ou de couverture des silos). Cela concerne également les déchets hospitaliers qui englobent certains déchets des installations de soin au sens large. Parmi ceux-ci se retrouvent des pièces anatomiques (résultats d'amputations) ou des matières infectieuses qui doivent bien évidemment suivre des filières de traitement spécifiques. Il est à remarquer que certains déchets issus des entreprises au sens large (donc y compris l'agriculture et les établissements de soins) sont définis comme "assimilés aux déchets ménagers". Cela signifie que, malgré leur origine, ils peuvent suivre le trajet des déchets ménagers. Il s'agit en fait des déchets de secrétariat (papier, cartons, etc.) et de cantine (restes alimentaires, emballages, etc.).

Mais les déchets peuvent aussi être classés selon les risques qu'ils présentent et, indirectement, sur base de leur mode d'élimination. Ainsi, les déchets "dangereux" devront être pris en charge par des entreprises agréées et leurs éventuels transferts vers des entreprises de traitement sont extrêmement codifiés, particulièrement si des frontières doivent être franchies. Les CET (Centre d'Enfouissement Technique = lieu de stockage des déchets ultime) susceptibles de les accueillir sont exclusivement de classe 1. A l'opposé, les déchets considérés comme "inertes" sont censés avoir un impact réduit sur l'environnement. Une législation particulière détermine leurs possibilités de recyclage ainsi que les caractéristiques des CET qui leur sont dédiés (classe 3). Enfin, les déchets "ménagers et assimilés" iront en

CET de classe 2, ou pourront être compostés ou "biométhanisés" s'ils sont reconnus comme "biodégradables" par le législateur.

En Belgique, la gestion des déchets radioactifs quelle que soit leur origine (centrales nucléaires, hôpitaux, universités, etc.) relève exclusivement du niveau fédéral.

Le caractère "dangereux", "inerte", "assimilé aux D. M." voire "biodégradable" d'un déchet est déterminé légalement et figure dans le "Catalogue des déchets" publié par la Région wallonne et disponible sur <http://environnement.wallonie.be/legis/dechets/decat026.htm> .

2. Types et devenir des déchets

a) Ordures ménagères

La collecte sélective des déchets ménagers ainsi que les mesures réalisées dans les recyparcs (= "parcs à conteneurs") permettent d'estimer les différentes fractions qui les constituent. La Figure 45 présente une composition moyenne en 2010.

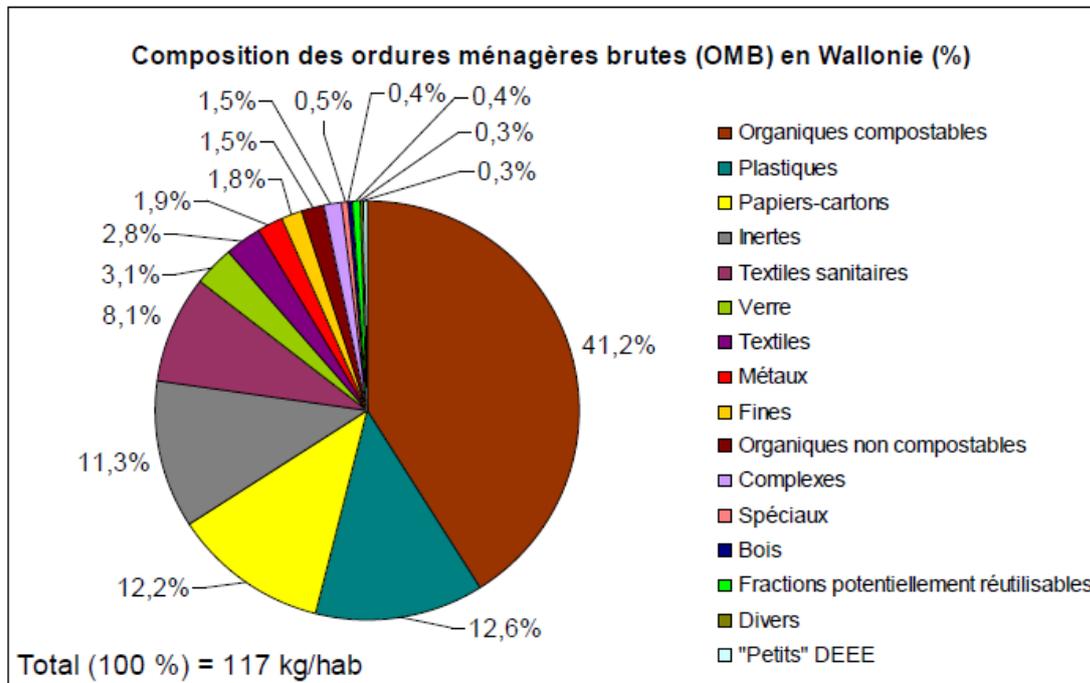


Figure 45 Composition moyenne des OMB en Wallonie - 2010

On constate que la part la plus importante des déchets ménagers est représentée par des "organiques compostables". Il s'agit essentiellement de résidus alimentaires. Cette fraction peut s'avérer intéressante dans la mesure où elle peut servir de substrat pour la **biométhanisation** et ainsi produire un combustible de substitution - le **biogaz**, composé de CH_4 , de CO_2 et de traces d'autres gaz (dont H_2S) - ainsi qu'un amendement organique intéressant- le **digestat**, partie solide restant après la méthanisation. Les déchets biodégradables peuvent également être simplement compostés, auquel cas on obtient un **compost** - qui est aussi un amendement organique - mais l'élimination d'une partie du carbone se fait dans ce cas uniquement sous forme de CO_2 . Il n'y a donc pas de biogaz produit en cas de compostage proprement dit.

Le compostage domestique, très souvent préconisé pour limiter les quantités de déchets ménagers, peut induire des effets pervers s'il n'est pas correctement effectué. En effet, si l'aération des tas de matière en cours de compostage est insuffisante, une situation anoxique s'installe ce qui favorise le développement de microorganismes méthanogènes naturellement présents dans certains éléments (e.g. : terre des épluchures de légumes). Du méthane va donc être produit. Or ce gaz est largement plus "performant" en termes d'effet de serre que le CO_2 . En tentant de solutionner un problème, on en crée un autre, peut-être plus grave ... Pour éviter ce risque, il s'agit d'assurer une conduite efficace du compostage, en gérant de façon efficace l'aération des tas : retournements réguliers ou aération forcée.

b) Devenir des déchets de type ménager

D'une façon générale, la politique de gestion des déchets ménagers repose sur l'échelle de Lansink. Dès lors, il s'agit de stimuler toutes les **opérations préventives** possibles comme

l'information des consommateurs, les incitants financiers (sacs poubelles payants, paiement de l'enlèvement des déchets en fonction du poids, taxes urbaines, Recupel (concerne les DEEE [= Déchets d'Équipement Électriques et Électroniques] = taxe incorporée dans le prix de vente des appareils électriques et électroniques. Les commerçants sont obligés de reprendre en vue de recyclage les DEEE correspondants au nouvel appareil acheté), ...

Ensuite, c'est-à-dire dans le cas où la prévention quantitative est insuffisante, viennent les opérations de **tri** et de **collecte**. Le tri doit être opéré le plus tôt possible dans la filière. C'est pourquoi, les autorités ont introduit les sacs "bleus" (PMC pour Plastics, Métaux, Cartons), la reprise des "papiers et cartons" à domicile, le ramassage spécifique des "organiques" soit dans des sacs biodégradables (sacs blancs, à Liège) soit en conteneurs. Parallèlement, la multiplication des bulles à verre rend ce tri relativement aisé et le développement des recyparcs limite également les risques de dépôts sauvages.

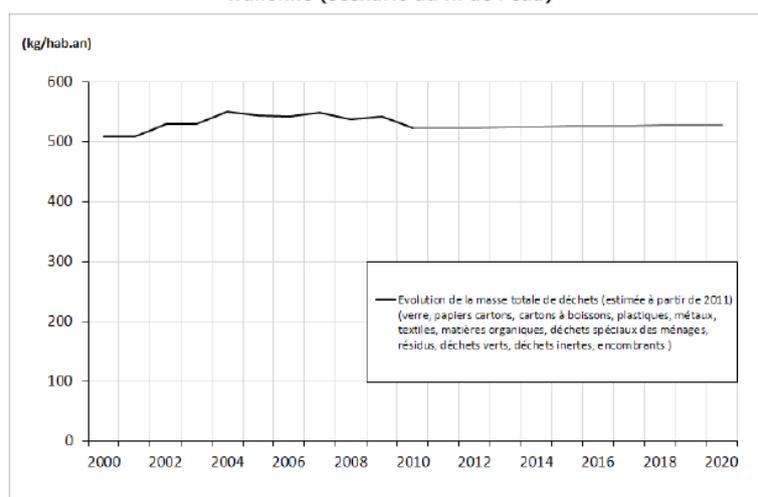
Un tri sélectif bien mené et une collecte bien organisée permettent d'assurer la **valorisation matière** d'une partie importante des déchets ménagers.

Le solde soit subira une **valorisation énergie**, soit sera **éliminé** (placé en CET). La valorisation énergétique passe par l'**incinération** en UVE (= Unité de Valorisation Énergétique). Il s'agit de centrales électriques thermiques dont le combustible est constitué majoritairement de déchets ménagers voire industriels assimilés. L'ajout de fuel est parfois nécessaire, ne fut-ce qu'au démarrage des fours pour atteindre et maintenir une température suffisante pour assurer la dégradation de molécules telles que les dioxines.

Enfin, les déchets non valorisables (déchets ultimes) seront quant à eux déposés en **Centre d'Enfouissement Technique**, ce qui ne représente plus grand-chose à l'heure actuelle vu les performances au niveau du tri et surtout l'interdiction de placer en décharge autre chose que des déchets ultimes.

La Figure 46 montre que la quantité globale de DM (Déchets Ménagers) et DAM (Déchets Assimilés aux déchets Ménagers) ne diminue guère au cours du temps, au contraire, elle semble même avoir augmenté durant les dernières années de l'enquête. Ceci s'explique peut-être par une amélioration des moyens de collecte (multiplication des bulles à verre, augmentation du nombre de recyparcs) induisant une diminution des dépôts sauvages. Ce qui, en soi, est une chose positive.

Figure 2 : Evolution passée et perspectives de collecte de OMA à l'horizon 2020 en Région wallonne (scénario au fil de l'eau)



Source : Avenant à la préparation du volet prévention des déchets ménagers et assimilés du futur plan wallon des déchets, Région wallonne, septembre 2012

Figure 46 Evolution de la collecte des OMA au fil du temps

Par contre, on voit clairement évoluer les modes de gestion (voir Figure 47). En effet, le recours à la mise en CET s'est très fortement réduit, en relation avec l'interdiction d'y placer autre chose que des déchets ultimes. De même, l'incinération pure et simple diminue au profit de la valorisation énergétique. En fait, il s'agit de la même opération "brûler les déchets". Toutefois, l'incinération désigne le fait de placer les déchets dans un four en vue d'en réduire le volume et de les inérer tout en récupérant un peu d'énergie. La valorisation énergétique est, quant à elle, axée avant tout sur la production d'énergie dont le combustible est un peu spécial puisqu'il s'agit d'une matière relativement complexe. Le résultat de l'opération est toutefois le même : obtention de cendre et mâchefers inertes et de relativement faible volume d'une part, et production d'énergie d'autre part.

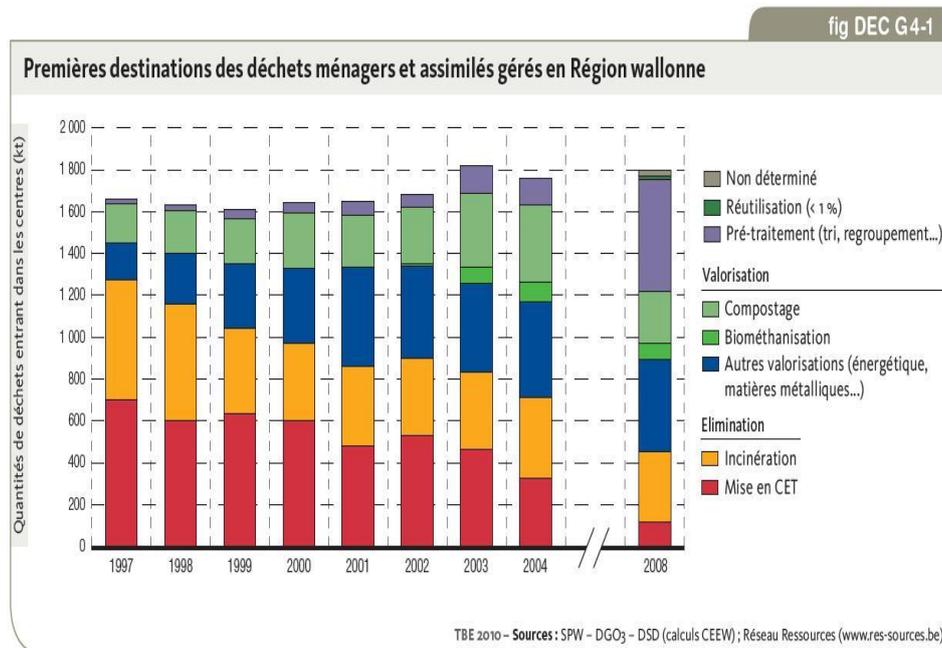


Figure 47 Evolution des traitements des déchets au fil du temps

Du point de vue de la valorisation de la fraction organique, on observe une augmentation du recours à la biométhanisation au détriment du compostage. Cela semble logique dans la mesure où, en compostage il n'y a pas de récupération d'énergie (le C du déchet est partiellement éliminé sous forme de CO_2 et le reste est resynthétisé (biosynthèses) sous forme de nouvelles molécules beaucoup plus stables (acides humiques et fulviques)). Par contre, en biométhanisation, une partie du C organique est transformée en CH_4 , qui est un gaz (biogaz, contenant aussi du CO_2 et d'autres traces telles que H_2S , etc.) combustible. Il reste également un "digestat" qui possède à peu près les mêmes propriétés qu'un compost.

c) Déchets industriels

En ce qui concerne la filière de prise en charge des **déchets industriels**, l'ensemble des opérations relèvent du secteur **privé**. Toutefois, chaque acteur de la chaîne doit être **agréé** par la RW. Cet agrément est limité à certains types de déchets et doit être renouvelé régulièrement. La RW tient à jour la liste des différents intervenants ainsi que le type de déchets pour lesquels ils sont agréés.

La filière inclut des étapes intermédiaires au cours desquelles les déchets seront préparés en vue de faciliter leur valorisation ultérieure. Ainsi sont prévus des **centres de regroupement** destinés simplement à les stocker provisoirement afin d'en accumuler une quantité suffisante pour rentabiliser leur transport et leur traitement ultérieurs. À ce niveau, aucune opération ne peut intervenir.

En aval par contre on peut prévoir des **centres de prétraitement** où des opérations exclusivement physiques peuvent être accomplies : mélanges, filtration, etc. On peut par exemple obtenir un mélange d'huiles usagées et de sciures en vue de produire du recyfuel, combustible de substitution largement utilisé en cimenterie.

Dans le cadre de la **valorisation énergétique**, les entreprises très énergivores peuvent jouer un rôle significatif en utilisant certains déchets comme combustibles. C'est le cas en particulier pour les fours de cimenterie (recyfuel et pneus) et les hauts fourneaux. Le cas des cimenteries est particulièrement intéressant dans la mesure où les cendres résultant des incinérations peuvent être incorporées dans une certaine mesure dans les clinkers.

Les fours de cimenterie peuvent exploiter un très grand nombre de combustibles +/- élaborés. C'est ainsi que lors de crise de la dioxine en Belgique en 1999, des centaines de tonnes de poulets soupçonnés d'être contaminés par de la dioxine ont servi de "combustible" (matière organique) dans ces fours. L'avantage étant que les dioxines sont détruites durant le processus vu les hautes températures nécessaires pour la cuisson du clinker.

3. Gestion des déchets

Dans l'"histoire" d'un déchet, à partir du moment où il est considéré comme tel (pour rappel : un objet dont le possesseur doit se débarrasser), interviennent plusieurs étapes. On retrouve bien évidemment la structure de l'échelle de Lansink dont il a déjà été question précédemment. Comme expliqué, cette échelle représente la hiérarchie des opérations de gestion des déchets en fonction de leurs effets sur l'environnement et/ou la santé.

Quoi qu'il en soit, la gestion d'une filière déchet doit toujours commencer par la **prévention**, c'est-à-dire la mise en œuvre de principes visant à produire le moins de déchets possible (prévention quantitative) ou, du moins, à faire en sorte qu'ils soient le moins toxiques pour l'environnement (prévention qualitative) et/ou qu'ils soient aisément valorisables.

Une fois le déchet produit, il est impératif d'avoir la maîtrise de son devenir. Il est dès lors impératif de concevoir des filières de **collecte** efficaces afin d'éviter des accumulations voire des dépôts sauvages non contrôlés.

Par ailleurs, afin de permettre une valorisation la plus performante possible, la qualité du **tri** est primordiale. Celui-ci sera d'autant plus fonctionnel qu'il sera pratiqué précocement dans la filière.

L'objectif final étant de limiter le stockage des déchets, on cherche à les réintroduire dans le circuit économique, éventuellement après certaines transformations. C'est la **valorisation matière**. Cette dernière est cependant limitée car on assiste le plus souvent (pas toujours) à une dégradation progressive des propriétés de la matière au fil des cycles de valorisation (notion de sous-cyclage plutôt que de recyclage).

Si une valorisation matière est impossible, il restera à tenter dans la mesure du possible de récupérer l'énergie présente dans le déchet en l'utilisant comme combustible. On entre ainsi dans la logique de la **valorisation énergie**.

Certains déchets ne sont toutefois pas valorisables, soit du fait de leur composition ou de leur complexité, soit à cause du coût de la mise en place d'une filière. Il s'agit dès lors de les stocker. On parle alors d'**élimination**. Celle-ci doit être gérée de façon à limiter les impacts des lieux de stockage sur l'environnement. Il existe alors le concept de "Centre d'Enfouissement Technique", qui désigne des emplacements spécifiquement dédiés aux dépôts de déchets ultimes, c'est-à-dire non valorisables.

a) Prévention

Divers moyens permettent aux autorités gestionnaires des filières de stimuler la prévention.

La conscientisation des entités productrices ("ménages" [= consommateurs] et personnel des entreprises) est certes la première opération à mener dans cette optique. En particulier, l'**information** et la **formation** sur l'importance et la façon de réaliser le tri peuvent permettre certaines économies car il est plus aisé de valoriser - au sens économique du terme - des déchets correctement triés que du "tout venant". Au niveau industriel, ceci est notamment significatif dans le secteur de la construction, spécifiquement en démolition (déconstruction avec séparation des différents types de déchets : gravats, bois, câbles électriques, tuyaux, etc.).

Au-delà de cet aspect "formation" qui, en industrie devrait être pris en charge par l'entreprise elle-même, interviennent alors les **incitants financiers** par lesquels l'autorité administrative peut orienter le fonctionnement de la population (tant les ménages que les entreprises). Ceux-ci sont soit **positifs**, lorsqu'ils permettent des gains financiers via des subsides à la recherche (moyens de diminuer les quantités et/ou la toxicité d'un déchet, possibilité de créer une filière pour tel ou tel déchet, techniques permettant de rendre un déchet valorisable, etc.), des exonérations d'impôts si telle ou telle technologie est privilégiée par rapport à une autre, des réductions de charge sociale via le paiement du personnel à l'aide d'écochèques qui ne sont

utilisables que pour l'achat de certains produits labellisés "écologiquement corrects". Cependant, l'autorité dispose d'une autre arme, souvent plus efficace, celle des incitants **négatifs**. Il s'agit alors de pénaliser la production de déchets via des **taxes** (sacs poubelles payants, taxes pour le dépôt en centre de regroupement, taxes sur la mise en décharge, etc.) et des **amendes** (sanctions financières en cas de non-respect des règlements). Dans cet esprit, des **écotaxes** peuvent aussi être mises en œuvre. Il s'agit de taxes appliquées directement aux biens et services considérés comme "écologiquement non corrects" de façon à orienter le choix des consommateurs vers des produits moins nocifs pour l'environnement. L'arsenal des incitants financiers doit néanmoins être utilisé avec parcimonie au risque d'induire l'apparition de filières parallèles voire mafieuses, ou à tout le moins de dépôts sauvages de déchets non triés.

Restent enfin les **incitants légaux**, dont découlent d'ailleurs les amendes dont il était question ci-dessus. Il s'agit de toute la législation qui encadre les filières déchets. Celle-ci dépend en Belgique des Régions, à l'exception de la filière des déchets radioactifs et des transferts transfrontaliers. En RW, cette législation repose sur un décret cadre : le **décret "déchets" du 27/06/1996**, modifié à plusieurs reprises depuis cette date.

Pour que le tri des déchets soit performant, il est nécessaire qu'il soit réalisé le plus **tôt** possible dans la filière. En effet, dès qu'une matière se retrouve en mélange avec d'autres, il devient de plus en plus difficile d'en récupérer des éléments +/- purs au fur et à mesure que ce mélange se complexifie. C'est pourquoi la gestion des déchets "tout venant" coûte plus cher que celle de déchets pré-triés. Par ailleurs, la valorisation est d'autant plus aisée et rentable que le produit est "pur". Dès lors, un tri efficace permet de gagner sur deux tableaux : moins de taxes pour le traitement voire l'élimination et meilleur prix pour une valorisation. En ce qui concerne la taxation des déchets mélangés, c'est la taxe correspondant au déchet le plus "mauvais" - et donc la taxation la plus élevée - qui est appliquée à l'ensemble, d'où l'intérêt d'un tri précoce, une fois de plus.

Toutefois, il n'est pas toujours facile d'opérer un tri optimal. Pour que le public (ménages) ou le personnel (entreprise) participe utilement il est aussi impératif que les critères de sélection soient simples et clairs, d'une part, et qu'il soit aisé de se débarrasser du déchet trié, d'autre part. Les techniques de collecte interviennent donc aussi dans les performances de la gestion des déchets avec par exemple, la distance maximale par rapport à une bulle à verre, l'aide par du personnel informé au niveau d'un recyparc, la fréquence des collectes en porte à porte, etc. D'une façon générale, c'est le secteur **public**, en l'occurrence les communes le plus souvent regroupées en intercommunales, qui assure la gestion de la filière des **déchets ménagers non dangereux**. Par contre, ce sont des **entreprises privées**, mais agréées par l'autorité (la Région en Belgique) qui s'occupent des **déchets industriels et des déchets ménagers dangereux** (collectés par les recyparcs). Réciproquement, les déchets industriels assimilés aux déchets ménagers (DAM) sont pris en charge par le secteur public.

b) Valorisation Matière

Recyclage

En termes de valorisation matière, des nuances de vocabulaire permettent de distinguer différents "sous échelons" dans l'échelle de Lansink. Ainsi, le fait de pouvoir réinsérer un déchet exactement dans la même fonction que celle qu'il exerçait est qualifié de **emploi**. Cela correspond, par exemple, au cas d'un emballage consignés susceptible d'être réutilisé tel quel (ex : bouteille) ou au fait de réparer un objet.

Remarquons que la consigne n'induit pas nécessairement du emploi. Ainsi, consigner les canettes en aluminium aurait surtout pour objectif d'en améliorer la collecte, mais elles ne seront pas lavées et réutilisées comme récipient à boisson. Elles seront fondues pour en

réutiliser l'aluminium. Il s'agit dans ce cas de **recyclage** au sens strict. Pour rester dans l'exemple des récipients à boissons, les bouteilles en verre non consignées récoltées via les "bulles à verre" alimenteront les verreries en "groisil" (verre concassé). Ce dernier entre dans la fabrication du verre et sera donc refondu dans une certaine proportion avec de la silice, matière première de la fabrication du verre. Il s'agit donc dans ce cas de recyclage et non de rempli. On gagne néanmoins ainsi simultanément en évitant une opération d'élimination (stockage d'un déchet) de verre, tout en limitant le recours à une ressource naturelle. Les exemples de recyclage sont extrêmement nombreux et se multiplient grâce à la philosophie de l'écoconception qui cherche précisément à concevoir un objet en tenant compte de son devenir en tant que déchet. Comme exemple de recyclage intéressant, on peut également parler du papier. Toutefois, dans ce cas-ci on est plutôt face à un cas de "**sous-cyclage**" dans la mesure où les traitements récurrents des pâtes à papier altèrent progressivement la qualité des fibres de cellulose qui en constituent la matière principale. C'est pourquoi, on observe une gradation de la qualité des différentes formes de papier : papier glacé et autres papiers haut de gamme fabriqués avec de la cellulose vierge (bois) → papier recyclé → cartons d'emballage structuré (boîtes, caisses) → cartons d'emballage non structuré (boîtes à œufs, coques de protection d'appareils hi-fi, ...) → papier "essuie-tout", papier WC. Il est à remarquer que ce phénomène de "sous-cyclage" est pratiquement universel car tôt ou tard des impuretés s'introduiront dans les systèmes de collecte, induisant l'impossibilité de fabriquer un matériel haut de gamme avec des matières premières non originelles. D'où l'existence, par exemple, de bulles à verre blanc et à verre coloré car il est impossible de produire du verre blanc à partir de verre coloré... Et pour des verres spéciaux (ex : panneaux photovoltaïques), seule la silice pure est utilisable.

Reste une dernière nuance : le terme "**réutilisation**" désigne le fait de redonner une utilité à un objet ou une partie de celui-ci sans en changer les caractéristiques, mais dans une autre fonction. On approche ici de réalisations artistiques ou de débrouillardise. Ex : lampadaire à partir de bouteilles, épouvantail à l'aide de CD, décoration, etc.

Compostage

Le **compostage** reproduit le processus naturel d'**humification**, par lequel la microflore des sols stabilise les déchets organiques (feuilles mortes, cadavres, etc.) des écosystèmes terrestres. Celui-ci fait intervenir des Matières Organiques Fermentescibles (MOF) qui seront transformées en acides humiques et fulviques. Ce sont des macromolécules (polymères organisés en réseaux) organiques stables, principaux constituants de l'humus. Avec l'argile, ils forment le complexe argilo-humique du sol, qui est responsable des propriétés de rétention de l'eau et des ions nutritifs destinés aux plantes.

L'humus, partie superficielle des sols plus ou moins épaisse selon la quantité de matière organique apportée et la vitesse de minéralisation, est en fait un compost naturel, provenant de l'humification des apports organiques. Ainsi, la couche d'humus est souvent beaucoup plus épaisse en forêt, où la chute des feuilles amène une quantité de matière importante alors que, simultanément, le fait que le sol ne soit pas travaillé induit une minéralisation relativement lente. Par contre, sur un terrain activement exploité et où la matière organique produite n'est pas ou peu restituée (car les productions agricoles ne retournent que partiellement au sol), non seulement il y a peu d'humus formé, mais celui-ci tend à disparaître. Dans une exploitation mixte incluant de l'élevage, le problème est moins grave vu l'apport de fumier (matières fécales + litière → solide) ou de lisier (matières fécales sans litière → liquide) qui amènent de la matière organique. Par contre, dans les exploitations exclusivement "végétales", malgré l'enfouissement éventuel des résidus après récolte (fanés de pommes de terre, feuilles et collets de betteraves, chaumes des céréales, etc.), il y a une demande pour des matières organiques externes, telles que des boues d'épuration ou du compost industriel. Ces apports

organiques sont qualifiés d'"**amendement** organique". Ils se distinguent des "**engrais**" dans la mesure où - contrairement à ceux-ci - leur fonction principale n'est pas d'apporter des nutriments au sol et donc aux plantes, mais de participer à l'amélioration des **propriétés physiques** du sol. En effet, la matière organique du sol contribue à la rétention en eau, à la résistance au compactage induit par le passage des engins agricoles, à la fixation des éléments chimiques apportés par les engrais, au développement d'une microflore active, etc.

Un site de **compostage** industriel est conçu pour optimiser l'activité microbienne responsable de l'humification. Il est constitué d'une dalle imperméable sur laquelle sont déposées les matières à composter. En amont de celle-ci se trouvent des étapes de tri +/- importantes selon le type de matière à traiter. Ainsi, s'il s'agit d'ordures ménagères, un électro-aimant retirera les matériaux ferreux, tandis que des tables vibrantes permettront d'extraire la "fraction lourde" (verre, pierre, non ferreux, etc.). Un "trommel" - sorte de grand tambour dans lequel circule un courant d'air à contre-courant des ordures - éliminera la "fraction légère" ("fluff") constituée de papiers, textiles, plastiques, etc. Il ne restera ainsi que la matière compostable +/- purifiée. Celle-ci, après un dernier broyage, est alors déposée en tas (andains) sur la dalle. Très rapidement (quelques heures) après ce dépôt, le démarrage de l'activité microbienne se traduit par une élévation de la température au sein du tas, qui passe aisément de la T° ambiante à 55 - 65°C. Ce niveau thermique se maintient tant que la microflore active a accès aux nutriments et à l'O₂. Si un de ces facteurs devient limitant, le compostage ralentit, ce qui se traduit par une diminution de la température des tas. A ce moment, il est nécessaire de retourner ceux-ci afin à la fois de mélanger les matières et d'ainsi redonner de la nourriture aux microorganismes composteurs et de réaérer les tas. Suite à ce retournement, l'activité métabolique reprend et la T° remonte, pour diminuer à nouveau quelques jours plus tard. Et ainsi de suite, de retournements en retournements, la matière brute évolue, se transforme en compost. Il arrivera un moment où, malgré un nouveau retournement, la température ne remontera plus. C'est le signe que le compost est "mûr", c'est-à-dire que toute la matière biodégradable l'a été. Le processus est alors quasi terminé. En général, on stockera encore la matière quelques temps avant de l'ensacher, afin qu'elle se stabilise définitivement par une légère déshydratation.

Les différentes étapes mentionnées sont présentées à la Figure 48.

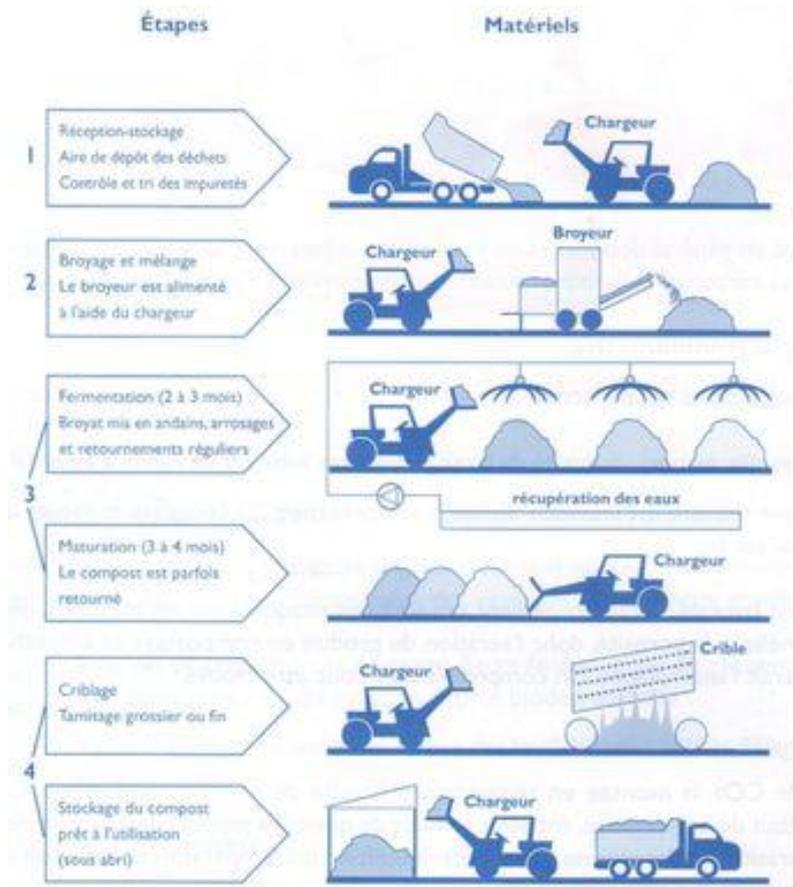


Figure 48 Présentation des étapes du compostage

Certaines installations sont équipées de système d'injection d'air dans les tas afin d'améliorer les apports d'O₂ et d'accélérer les processus.

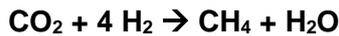
Biométhanisation

La **biométhanisation** est également un processus parfaitement naturel qui intervient chaque fois que de la matière organique fermentescible se trouve en situation **anaérobie** (absence d'O₂) et en présence d'une population microbienne adéquate. Celle-ci se trouve naturellement dans le sol et dans les sédiments lacustres et fluviaux. C'est ce phénomène qui explique la production des "feux follets" dans les cimetières ou dans les décharges d'ordures et du "gaz de marais" et plus généralement du "gaz naturel".

Dans ce cas-ci, la matière organique est progressivement transformée en une phase solide +/- équivalente à un compost, que l'on qualifie de "**digestat**", et une phase gazeuse constituée d'un mélange de CH₄ et de CO₂ ainsi que de traces de H₂, H₂S, etc. qualifiée de "**biogaz**". Ce dernier est intéressant dans la mesure où sa teneur +/- élevée en méthane en fait un combustible exploitable, d'autant qu'il demeure dans le cycle court du carbone. En effet, la combustion de ce biogaz n'introduit pas de C supplémentaire dans le cycle puisqu'il provient de matières récemment synthétisées. En exploitant l'énergie ainsi produite, on évite le recours aux hydrocarbures fossiles dont la combustion réintroduit dans le cycle court du C qui en était sorti.

La **méthanogénèse** biologique fait appel à des bactéries très archaïques (on parle du domaine des "*Archea*") capables de produire du CH₄ par deux voies :

a) réduction du CO₂ en présence d'H₂, lui-même résultant de l'activité d'autres microorganismes



b) clivage de l'acide acétique, qui provient lui-même de la scission des molécules organiques complexes

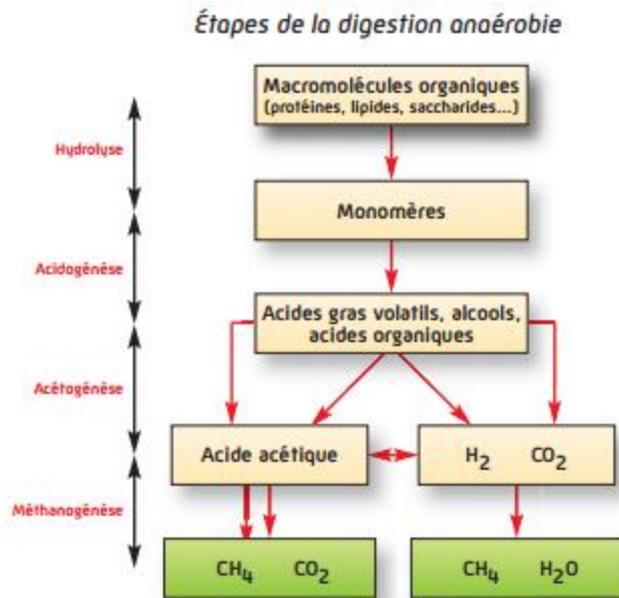
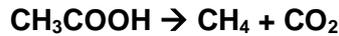


Figure 49 Etapes de la biométhanisation

Des équilibres très complexes entre différentes populations bactériennes sont nécessaires pour assurer le fonctionnement des réactions présentées à la Figure 49.

La biométhanisation industrielle consiste à exploiter les microflore naturelles pour produire simultanément un combustible alternatif (le biogaz) et un amendement organique des sols (le digestat). Ce processus peut être conduit aux alentours soit de 35°C (procédé mésophile), soit de 55°C (procédé thermophile). Dans nos contrées, c'est évidemment la méthode mésophile qui est privilégiée, même si elle est plus lente que l'autre. Cette exigence de température induit un handicap important : la nécessité de chauffer le digesteur en hiver, si bien que le biogaz produit pendant cette période n'est plus guère disponible pour d'autres applications.

En fonction des matières utilisées, le potentiel méthanogène n'est pas identique et les quantités de biogaz produites peuvent changer comme présenté à la Figure 50 ci-dessous.

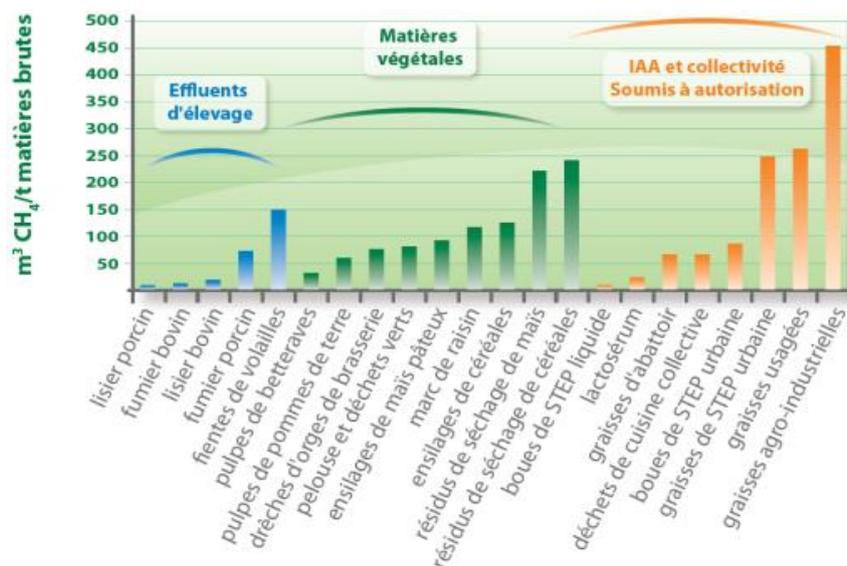


Figure 50 Potentiel méthanogène des différentes sources

La composition du gaz obtenu peut également varier. Le Tableau 1 ci-dessous présente une composition possible du biogaz. Il est majoritairement composé de méthane et de dioxyde de carbone mais peut également présenter des composés nocifs pour les infrastructures en aval.

Tableau 1 Exemple de composition de biogaz

Composés du biogaz	Concentrations dans un biogaz agricole
CH ₄	50-75% du volume
CO ₂	25-45% du volume
H ₂ O	2-7% du volume
H ₂ S	De 200 à 5000 ppm
N ₂	< 2% du volume
O ₂	< 500ppm
H ₂	< 1% du volume

Hormis quelques applications pour lesquelles le biogaz peut être utilisé directement, il est généralement purifié. L'épuration consiste à éliminer les éléments trace (H₂S, H₂O) mais également le CO₂ pour enrichir le biogaz en méthane. L'épuration se fait généralement à des pressions de quelques dizaines de bar.

L'eau est généralement éliminée car elle peut dissoudre le dioxyde de carbone. Cela engendre dès lors de l'eau acide, corrosive qui peut endommager quelque peu les infrastructures en amont.

Afin d'éliminer le sulfure de dihydrogène, le gaz est lavé avec une solution contenant des amines. Cette réaction permet de solubiliser le H₂S qui réagit totalement avec la solution aminée.

L'élimination du dioxyde de carbone se fait, par exemple, par pression alternante sur tamis moléculaire.

c) Valorisation énergétique

La **valorisation énergétique** consiste à brûler le déchet pour en récupérer l'énergie. Cela n'est évidemment pas applicable à n'importe quelle matière.

On constate une évolution dans la philosophie, passant de la notion d'incinérateur à celle d'unité de valorisation énergétique (**UVE**). En fait, il s'agit de la même opération, mais, si en incinération l'objectif prioritaire est d'assurer la réduction des volumes de déchets ainsi que leur hygiénisation tout en récupérant si possible un peu d'énergie, dans une UVE au contraire, il s'agit avant tout de produire de l'énergie à l'aide d'un combustible particulier sans pour autant rejeter trop de polluants atmosphériques.

Le schéma de fonctionnement d'un incinérateur d'ordures comprend 3 zones (voir Figure 51):

- **Réception - tri** : il s'agit de préparer les déchets en vue d'optimiser les performances du four qui vient en aval. On effectue donc l'extraction des matériaux non combustibles et on réalise des mélanges pour tâcher d'obtenir quelque chose de plus ou moins homogène ;
- **Incinération** : il s'agit du four proprement dit, dont la température doit être suffisamment élevée (700 à 1000°C) pour oxyder certaines molécules toxiques telles que les dioxines. À cette fin, il est parfois nécessaire de compléter le PCI des déchets en injectant du gaz de ville ou du fuel dans le four ;
- **Traitement des fumées** : vu la complexité du combustible, les fumées sont elles aussi extrêmement difficiles à traiter. Plusieurs opérations interviennent afin de piéger ou de réoxyder certaines molécules dont le rejet n'est pas autorisé.

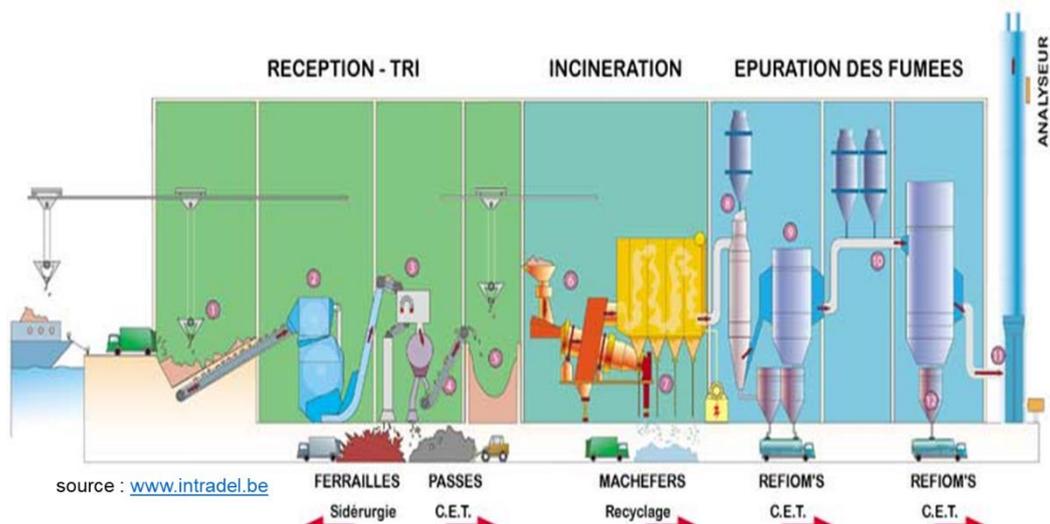


Figure 51 Etapes d'un incinérateur

La Figure 52 ci-dessous présente l'incinération en tant que telle dans le four à grille.

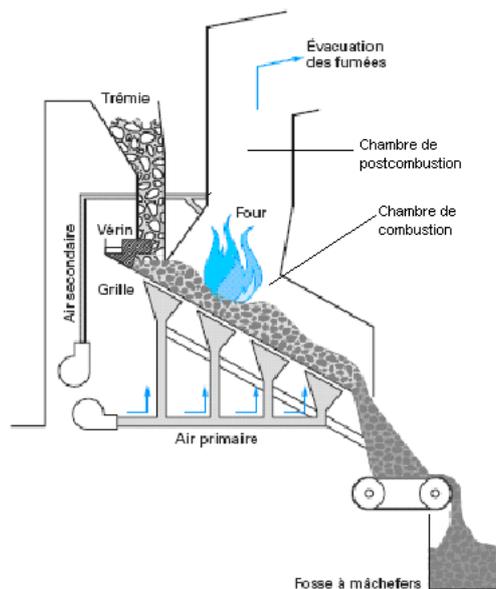


Figure 52 Four à grille

Enfin, il faut encore envisager le devenir des substances solides provenant du processus. Outre les refus du tri d'amont, cela comprend les mâchefers (cendre du four) et les REFIOM (Résidus de l'Épuration des Fumées d'Incinérateurs d'Ordures Ménagères). Ces matières sont inertisées puis placées en CET. Certaines REFIOM peuvent néanmoins être mélangées au clincker dans la production de certains ciments Portland.

d) *Elimination*

L'**élimination** des déchets correspond à la dernière étape de leur gestion. Ecologiquement parlant, c'est évidemment la moins favorable puisqu'elle consiste simplement à les stocker en attendant un moyen de le valoriser qui n'existe pas à l'heure actuelle.

Dans cet esprit, il est important ici aussi de tâcher de stocker des lots les plus homogènes possible afin de pouvoir le cas échéant les exploiter aisément dans l'avenir. À titre d'exemple, on peut citer le terril du Hena à Flémalle, constitué quasi exclusivement de cendres volantes issues du traitement des fumées de la centrale électrique au charbon des Awirs. Ce stock de $1,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ dont la stabilité laissait à désirer est en cours d'évacuation en vue d'un recyclage en tant qu'apport de carbone pour une cimenterie de la région.

Historiquement, les sites d'élimination ont porté différents noms. Ainsi, le terme **dépotoir** désigne simplement un lieu destiné à accueillir des déchets. En général, le critère principal de choix de ceux-ci était leur distance par rapport aux habitations, permettant d'éviter les incommodations visuelles et olfactives. Dans cette perspective, d'anciennes carrières convenaient très bien, mais des terrains +/- éloignés et masqués par une forêt pouvaient aussi faire l'affaire. Aucune contrainte relative aux apports, aucune surveillance n'était exercée : tout un chacun pouvait aller déverser ce que bon lui semblait. Réciproquement, les "chiffonniers" y accédaient aussi pour effectuer une sorte de recyclage voire réutilisation. C'est pourquoi la RW a accueilli de très nombreux déchets +/- toxiques au cours du temps.

Dans les années 1970, la conscience écologique prenant forme, on s'est aperçu des pollutions et nuisances provoquées par ces accumulations de matières diverses, susceptibles en outre d'interagir entre elles. Le législateur s'est alors emparé du sujet et les sites d'élimination ont été rebaptisés "**décharges**" voire "décharges contrôlées". La différence réside dans le fait que l'accès au site est strictement limité aux organismes agréés. S'en suit dès lors l'installation de clôtures et une surveillance des apports, avec échantillonnage et pesée des camions.

Parallèlement la catégorisation des déchets en déchets ménagers et industriels ainsi que la définition de critères de dangerosité, a abouti à définir dans un premier temps 5 classes de décharges en fonction de la catégorie de déchets susceptibles d'y être stockés.

Actuellement, la législation a encore progressé et les textes utilisent - en RW - le terme "**Centre d'Enfouissement Technique**" (CET) pour désigner un lieu spécifiquement dédié au stockage des déchets. Le choix de tels sites tient ici compte d'une multitude de critères incluant le caractère plus ou moins imperméable des couches géologiques sous-jacentes, la présence éventuelle d'une nappe phréatique et sa profondeur, l'accessibilité, la distance par rapport aux riverains, etc. En outre, des aménagements techniques et des modes de gestion adaptés permettent de limiter les conséquences de ces activités.

C'est la **SPAQuE** (Société Publique d'Aide à la Qualité de l'Environnement) qui a été chargée de sélectionner des endroits répondant aux critères d'autorisation d'implantation d'un C. E. T. en RW. La SPAQuE a également pour rôle de repérer les anciens dépotoirs et autres décharges et d'étudier leur dangerosité par rapport à l'environnement. Le cas échéant, elle devra intervenir pour assainir des sites reconnus comme hautement pollués (cfr www.spaque.be).

Une décharge induit une multitude de nuisances. C'est la raison pour laquelle, l'annonce par la SPAQuE de la liste des sites potentiellement exploitables comme C. E. T. a provoqué une réaction de type NIMBY (Not In My BackYard) très intense. Depuis lors, aucun nouveau site n'a été ouvert et les craintes se sont un peu estompées.

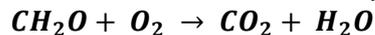
Cela dit, il est vrai qu'une décharge polluée, d'où la nécessité de concevoir le site de façon à limiter au maximum les nuisances potentielles. Celles-ci touchent aux écosystèmes en général, et au confort humain en particulier.

Dans le premier groupe, on peut placer

- La production de **lixiviats**. Il s'agit des "jus de décharge". Ceux-ci proviennent de la présence d'eau dans les tas de déchets. Cette eau peut être pluviale, ou faire partie intégrante des déchets (cas des déchets organiques avec par exemple l'eau contenue dans les déchets alimentaires, dans les litières d'animaux de compagnie, etc.) voire résulter de réactions chimiques et/ou biologiques au sein de la masse (respiration cellulaire des microorganismes contenu dans les déchets et du sol, etc.). Les lixiviats constituent donc une solution aqueuse extrêmement complexe regroupant les molécules mises en solution au cours de la percolation de l'eau au travers de la décharge. Cette solution est plus ou moins métabolisée par la microflore présente dans la matière stockée si bien qu'elle est assez riche en molécules très difficiles à épurer et toxiques. Si la décharge se trouve sur une couche géologique perméable, ces jus peuvent la traverser et atteindre la nappe phréatique, induisant une pollution grave des eaux souterraines.
- La production de **biogaz**. Les gaz de décharge résultent de l'activité de microorganismes méthanogènes naturellement présents sur les déchets et dans la terre. Pour peu que de la matière organique (cas des déchets ménagers et des DAM) soit présente, vu l'enfouissement et le tassement, les conditions sont au moins localement anaérobies, ce qui favorise l'activité de ces microflores. Il en résulte la production de méthane, de H₂S et autres mercaptans générateurs d'un risque d'explosion (le méthane est inflammable) et/ou de mauvaises odeurs. Encore une fois, si le site n'est pas parfaitement imperméabilisé, ce gaz peut s'infiltrer dans les interstices du sol et gagner l'air libre. Outre le fait qu'il peut s'enflammer (d'où apparition de "feu follets" en surface de la décharge et risques d'incendies), le CH₄ est un très puissant gaz à effet de serre ! Il peut aussi atteindre les habitations si elles ne sont pas suffisamment éloignées et s'accumuler dans les caves, d'où risque également d'explosion.

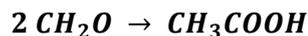
On distingue trois étapes dans la décomposition des ordures dans une décharge.

- Au cours de la première étape, courte, aérobie, de l'oxygène est disponible dans les déchets ; les matières organiques sont donc oxydées en CO₂ et H₂O avec libération de chaleur. La température interne peut monter jusqu'à 70-80°C. Du dioxyde de carbone est libéré de la matière organique à mesure qu'elle se décompose et rend le lixiviat acide, facilitant de ce fait sa capacité à entraîner les métaux qui se trouvent dans les ordures. Dans la mesure où la majorité de la matière biodégradable est de la cellulose, dont la formule empirique est approximativement CH₂O, la réaction peut être résumée à :



Une partie de la matière organique est partiellement oxydée en aldéhydes, cétones et alcools.

- Au cours de la deuxième phase anaérobie acide, le processus de fermentation acide se produit, générant les gaz ammoniac, hydrogène et dioxyde de carbone ainsi que de grandes quantités de composés organiques partiellement dégradés, spécialement des acides organiques. Le pH du lixiviat est, dans cette phase, de 5,5-6,5 et donc chimiquement agressif. D'autres substances organiques et inorganiques se solubilisent dans ce lixiviat à cause de son acidité. Cette phase de réaction peut se résumer comme suit :



Néanmoins, il se forme initialement des acides gras à plus longues chaînes, qui se décomposent par la suite en acide acétique, CH₃COOH, ainsi que de l'hydrogène. Dans cette phase, le lixiviat a une forte demande en oxygène (DBO et DCO) et des concentrations élevées en métaux lourds. La décomposition anaérobie produit des acides carboxyliques volatils et des esters, qui se dissolvent dans l'eau présente.

- La troisième étape anaérobie ou méthanogène débute de six mois à un an environ après la couverture de la décharge, mais peut se poursuivre durant de très longues périodes. Les bactéries anaérobies agissent lentement pour décomposer les acides organiques et l'hydrogène produits au cours de la deuxième étape. Du fait que les acides organiques sont consommés dans ce processus, le pH s'élève jusqu'à 7 ou 8, et le lixiviat devient moins réactif. Les principaux produits de cette étape sont le dioxyde de carbone et le méthane, CH₄. En première approximation, la réaction globale ici est :



La génération de méthane se poursuit généralement pendant dix à vingt années, puis chute relativement rapidement. Du méthane est aussi formé lorsque l'hydrogène se combine au dioxyde de carbone. Lors de cette phase, on note une valeur nettement moindre de DBO et un volume moindre de la décharge. Puisque le lixiviat n'est pas acide, les concentrations de métaux lourds diminuent car ces éléments ne sont pas solubles aux pH plus élevés.

Concernant les nuisances plus orientées vers le bien-être humain, on peut citer

- Les **odeurs**, liées à la putréfaction des matières organiques éventuellement présentes ;
- Le développement d'une **faune** particulière (mouettes, renards, rongeurs, etc.) attirée par les résidus et susceptible de disperser ceux-ci aux alentours ;
- L'augmentation du **trafic** due aux camions qui viennent déposer le résultat des collectes de déchets ;
- Le **bruit** provoqué par les activités du site : nivellement des tas à l'aide de bulldozers, déversements des camions, etc.

- L'**altération** générale du **paysage** induite par l'accumulation de matériaux +/- hétéroclites ;
- Etc.

Pour limiter les impacts d'un C. E. T. sur son environnement écologique et donc humain, toute une série de précautions sont prises. Outre les considérations générales relatives au choix de l'emplacement déjà mentionnées, divers aménagements spécifiques seront réalisés :

- **Clôture** intégrale du site, tant pour empêcher l'accès de la faune nuisible que pour éviter les dépôts sauvages de déchets illicites ;
- **Accès contrôlé** et mesuré : seuls les transporteurs agréés ont accès et les apports sont échantillonnés et pesés à l'entrée ;
- **Drainage des gaz** dans le volume et traitement de ceux-ci soit via une **torchère** qui permet d'oxyder la plupart des molécules (et en particulier le CH₄ sera oxydé en CO₂, moins impactant en termes de réchauffement climatique), soit via une turbine à gaz et une installation de **cogénération** permettant de produire à la fois de l'électricité et de l'eau chaude tout en brûlant les gaz.
- **Imperméabilisation** et **drainage** de fond afin de récupérer les **lixiviats** et de les traiter via une **station d'épuration** spécifique. Les caractéristiques de ces lixiviats (DCO/DBO très élevé) ne permettent en effet guère de les épurer dans une station classique.
- Présence d'une **girouette** et d'un anémomètre, afin de limiter les activités lorsque le vent est orienté vers les habitations riveraines ;
- **Haies** et/ou plantation d'arbres en bordure afin d'améliorer l'impact visuel ;
- Etc.

En ce qui concerne la gestion quotidienne du site, des procédures particulières seront souvent mises en œuvre :

- Travail par **casiers** : on n'ouvre que des parties de la surface disponible afin de pouvoir recouvrir les apports le plus rapidement possible ;
- Limitation voire arrêt des activités si risque d'importuner (odeurs et bruits) les riverains à cause de la direction et de l'intensité des vents ;
- Pulvérisation de substances "anti odeurs" si nécessaire ;
- Etc.

Lorsqu'un C. E. T. est saturé, il sera étanchéifié en surface à l'aide de membranes (**géotextiles**) qui isoleront les casiers de l'environnement extérieur. Les gaz et lixiviats continueront cependant à être pompés et traités et une couche de terre recouvrira l'ensemble afin de l'intégrer autant que faire se peut au paysage.

Enfin, les exploitants de décharges en gardent la responsabilité longtemps après que celle-ci soit remplie et fermée. C'est ce qu'on appelle la **post-gestion**, durant laquelle il s'agit d'assurer le maintien de la stabilité du site, de la récupération et du traitement des gaz et des lixiviats, de l'inaccessibilité.

L'**étanchéité** est le facteur essentiel de l'efficacité à long terme d'un C. E. T. En effet, le but est d'isoler complètement les déchets de l'environnement en attendant leur minéralisation naturelle ou du moins la neutralisation de leur toxicité qui peuvent prendre des dizaines voire des centaines d'années. (N. B. : on ne parle pas ici des déchets radioactifs, dont la dangerosité peut être largement supérieure et la durée de vie beaucoup plus longue). Cette étanchéité concerne tant les émanations de gaz volatils susceptibles de polluer l'atmosphère, que les percolations gravitaires liées aux liquides apportés (pluie et déchets). Elle vise aussi à éviter

les envois de déchets légers ou l'entraînement de matériaux en dehors du site par la faune locale.

On aura donc une imperméabilisation du **fond** et des **parois** de la fosse. Elle est si possible naturelle (d'où l'importance de l'étude géologique dans le choix d'un emplacement) mais de toutes façons, cette éventuelle étanchéité naturelle sera complétée par le dépôt de différentes couches d'isolants qui seront recouvertes d'un matériau drainant pour faciliter la récolte des percolats (lixiviats). Lors de la fermeture d'un casier, la **surface** sera également imperméabilisée par plusieurs couches de matériaux divers. Le tout sera enfin recouvert de terre.

Le traitement des lixiviats pose d'énormes problèmes à cause de la nature des molécules dont ils sont composés. Des techniques particulières d'épuration doivent être appliquées : traitement anaérobie, osmose inverse, adsorption sur charbon actif, etc. Cela engendre donc la nécessité d'une station d'épuration spécifique. Envoyer les lixiviats vers une station classique via le réseau d'égouts risquerait non seulement d'endommager celui-ci, mais aussi de perturber le fonctionnement de la station réceptrice, sans que l'eau de sortie soit conforme.

Exercices

1. Calculer le volume de gaz méthane à 15°C et sous 1 atm qui est rejeté annuellement par décomposition anaérobie de 1 kg d'ordure en supposant que ce dernier consiste pour 20% en cellulose biodégradable et que la décomposition se fait de façon uniforme sur une période de vingt années.
2. La composition molaire du biogaz considéré est de CH₄ : 60%, CO₂ : 39%, H₂S : 0,10% et H₂O : 0,90%. Avant son utilisation, le biogaz doit être purifié, c'est-à-dire qu'on doit enlever les traces en H₂S et H₂O.

L'eau solubilise le dioxyde de carbone. La dissolution du CO₂ est soumise à l'équilibre avec la loi de Henry selon

$$K_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{P_{CO_2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ à } 300 \text{ K}$$

Calculer le pH des de l'eau suite à la dissolution de CO₂ dans l'eau sous une pression de 10 atm et à 300 K.

3. Afin d'éliminer le H₂S présent dans le gaz, le gaz peut être lavé par une solution en diéthanolamine (DEA) de formule NH(CH₂CH₂OH)₂, de concentration 0,1 M. La dissolution du H₂S répond à la même loi que le CO₂ décrite précédemment. La constante à la température est de 1,0 10⁻¹.

Ecrire la réaction entre le DEA et le H₂S et calculer la constante de la réaction en sachant que le Ka (H₂S/HS⁻) = 10⁻⁷ et que le Ka (DEA⁺/DEA) = 10⁻⁹. La réaction est-elle totale ?

Bibliographie

Les notes de cours sont inspirées des ouvrages ou références suivants. Pour les figures et les tableaux, leur origine est généralement mentionnée en même temps que leur apparition.

BAIRD & CANN, Chimie de l'environnement (5^{ème} édition), de boeck supérieur, Louvain-la-Neuve, 2016

LEONARD Angélique, Notes de cours « Réduction des polluants issus de la combustion », cours de 3^{ème} technique Ingénieur Civil chimiste, ULiège, 2008

DAUBY Baudouin, Notes de cours « Gestion des effluents solides et gazeux », cours de Master 1 ingénieur industriel en GED, HELMo Gramme, 2017

KOLLER Emilian, Traitement des pollutions industrielles (2nd édition), L'usine nouvelle Dunod, Paris, 2009