



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Physique des plasmas et gaz ionisés*

Par :

Mr AHMED AMMAR Rida

Sur le thème

Etude des mélanges gazeux correspondant aux effluents industriels et qui sont soumis à une décharge couronne pointe plan à la pression atmosphérique

Soutenue publiquement le 24 mai 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr LIANI Bachir	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr LEMERINI Mostefa	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BASSOU Ghaouti	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur
Mr LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr BEKHECHI Smaïne	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

*Mes très chers parents pour tout leur soutien moral durant ces années
d'études et l'amour qu'ils m'ont toujours témoigné,*

Ma chère femme,

Mes chers frères et leurs femmes et leurs enfants,

Toute ma grande famille,

Mes chers amis et tous mes collègues de lycée,

Tous ce qui m'ont enseigné au long de ma vie scolaire.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier DIEU le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, la volonté, la santé et la patience durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique théorique du département de physique, faculté des sciences, université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Je tiens à remercier le directeur de laboratoire LPT LIANI Bachir.

Je voudrais ensuite exprimer ma sincère reconnaissance envers Monsieur LEMERINI Mostefa professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, mon directeur de thèse, qui m'a fait confiance pendant ces années et sans qui, ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Ses compétences, sa motivation, sa rigueur et son enthousiasme ont été pour moi une chance.

Je remercie vivement Monsieur LIANI Bachir, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur BASSOU Ghaouti professeur à l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbes d'avoir accepté d'être membre de jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur LASRI Boumediene professeur à l'Université de Tahar Moulay de Saida d'avoir accepté d'être membre de jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur BEKHECHI Smaine professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté d'être membre de jury.

Merci à tous les membres du laboratoire de physique théorique du département de physique.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans cette thèse, nous nous sommes proposés de simuler numériquement l'évolution de la densité des oxydes d'azote NO_x présents dans le mélange gazeux $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ soumis à différents champs électrique réduits : 100 à 200 Td ($1\text{Td}=10^{-21} \text{ V.m}^2$). Les espèces analysées sont NO , NO_2 et NO_3 à cause de leur abondance. La simulation s'étend de 10^{-9}s jusqu'à 10^{-3}s . Le modèle prend en compte trente espèces (molécules neutres, excitées et ionisées), réagissant entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Nous nous sommes tout principalement intéressés à l'évaluation du taux de réaction de ces différentes espèces.

Les résultats obtenus montrent clairement l'effet de certaines réactions chimiques par rapport à d'autres sur la création ou la destruction de l'ensemble des espèces prises en compte dans le modèle. Dans le cas du monoxyde d'azote c'est la réaction $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ qui participe activement à la réduction et la réaction $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ à la production. Pour la réduction du NO_2 , c'est la réaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ et enfin pour NO_3 , c'est la réaction $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

Mots-clefs :

- *Oxydes d'azote*
- *Plasmas hors équilibre*
- *Plasmas réactifs*
- *Taux de réaction*
- *Mélange gazeux*

Abstract

In this thesis, we proposed to simulate numerically the evolution of the density of nitrogen oxides NO_x present in the gas mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ subjected to various reduced electric fields: 100 to 200 Td ($1\text{Td} = 10^{-21} \text{ V.m}^2$). The analyzed species are NO , NO_2 and NO_3 because of their abundance. The simulation runs from 10^{-9} s up to 10^{-3} s. The model takes into account thirty species (neutral, excited and ionized molecules), reacting between them following two hundred chemical reactions. We were mainly interested in evaluating the response rate of these different species. The results obtained clearly show the effect of certain chemical reactions compared to others on the creation or destruction of all the species considered in the model.

In the case of nitric oxide it is the reaction $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ who actively participates in the reduction and the reaction $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ to production. For the reduction of NO_2 , it's the reaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ and finally for NO_3 , it's the reaction $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

Key words:

- *Nitrogen oxides*
- *Non-Equilibrium Plasma*
- *Reactive plasma*
- *Reaction rate*
- *Gas mixture*

ملخص

في هذه الأطروحة، اقترحنا محاكاة رقمية لتطور كثافة أكاسيد النيتروجين الموجودة في خليط الغاز $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ الخاضع لمختلف المجالات الكهربائية المنخفضة: 100 إلى 200 Td حيث $(1Td=10^{-21} V.m^2)$. الأنواع التي تم تحليلها هي NO، NO_2 و NO_3 بسبب وفرتها. تشغيل المحاكاة من 10^{-9} S إلى غاية 10^{-3} S ويأخذ النموذج بعين الاعتبار ثلاثين نوعا (جزيئات محايدة و متحمسة ومأيئة) وتتفاعل فيما بينها في مائتي تفاعل كيميائي. اهتمنا أساسا بتقييم معدل الاستجابة لهذه الأنواع المختلفة.

النتائج التي تم الحصول عليها تظهر بوضوح تأثير بعض التفاعلات الكيميائية مقارنة مع غيرها على إنشاء أو تدمير جميع الأنواع المأخوذة بعين الاعتبار في النموذج. في حالة أكسيد النيتريك المعادلة التي تشارك بنشاط في الإزالة هي: $NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$ والمعادلة التي تساهم في الإنتاج هي: $NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_3$. المعادلة التي تساهم في إزالة NO_2 هي: $N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$ وأخيرا بالنسبة لـ NO_3 ، المعادلة هي $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$.

الكلمات الدالة:

- أكاسيد النيتروجين
- بلازما خارج التوازن
- البلازما التفاعلية
- معدل التفاعل
- غاز خليط

Sommaire

Dédicaces.....	ii
Remerciements	iii
Résumé en Français, Anglais et Arabe.....	iv
Sommaire.....	vii
Introduction générale.....	1
Référence de l'introduction générale.....	6

Chapitre I : Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

Sommaire de Chapitre I.....	8
I.1. Introduction :	10
I.2. Nature et sources de la pollution atmosphérique :	10
I.2.1. Introduction :	10
I.2.2. Les principaux polluants atmosphériques :	11
I.2.2.1. Les Composés Organiques Volatils (COV) :	11
I.2.2.2. L'ozone (O ₃)	12
I.2.2.3. Le dioxyde de soufre (SO ₂) :	13
I.2.2.4. Le monoxyde de carbone (CO _x).....	14
I.2.2.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	15
I.2.2.6. Les métaux lourds toxiques:.....	15
I.2.2.7. Les oxydes d'azote (NO _x)	16
I.2.2.8. Les particules en suspension (PS ou PM10) et Les particules fines (PF ou PM2.5) :	16
I.3. Conséquences de ces pollutions :	17
I.4. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote:	20
I.4.1. Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote	20
I.4.2. Préliminaires:.....	21
I.4.2.1. L'atome d'azote N:.....	21
I.4.2.2. L'atome d'oxygène O:.....	21
I.4.3. Les molécules.....	21

Sommaire

I.4.2.1. Les molécules NO_2 et N_2O_4	22
I.4.2.2. La molécule NO :.....	23
I.4.2.3. La molécule N_2O_3 :.....	23
I.4.2.4. La solide N_2O_5 :	24
I.4.2.5. La molécule N_2O :	24
I.5. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions.....	25
I.5.1. Formation de NO :	25
I.5.2. Oxydation de NO en NO_2	25
I.5.3. Réaction de NO :	26
I.5.4. Dissociation photochimique de NO_2	26
I.5.5. Réactions avec les hydrocarbures.....	26
I.6. Dépollution des gaz :	27
I.6.1. Techniques classiques de dépollution:	27
I.6.2. Techniques de dépollution par plasmas:	28
I.6.3. Dépollution par décharge couronne :	31
I.7. Plasmas et décharges couronnes.....	35
I.7.1. Définition de Plasmas:	35
I.7.2. Paramètre de plasmas:	36
I.7.3. Classification des plasmas:	38
I.7.4. Génération d'un plasma froid :	39
I.7.5. Décharges couronnes à pression atmosphérique :	40
I.7.5.1. Les décharges couronnes positives :	40
I.7.5.2. Décharges couronnes négatives :	43
I.8. Décharge couronne pointe-Plan :	44
I.9. Application de la décharge couronne :.....	46
I.10. Equilibre thermodynamique complet (ETC) :	47
I.11. Equilibre thermodynamique local (ETL) :.....	47
I.12. Conclusion :	48
Reference de chapitre I.....	49

Sommaire

Chapitre II: Modèle mathématique

Sommaire de chapitre II.....	53
II.1.Introduction:.....	55
II.2. Equations de base décrivant l'évolution des particules dans un plasma.....	55
II.2.1. Equation de Boltzmann :	55
II.2.2. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann.....	56
➤ Vitesse des particules.....	56
➤ L'énergie moyenne.....	58
➤ Flux des particules.....	58
➤ La pression cinétique.....	59
II.3. Le Modèle mathématique:.....	59
II.3.1. Equation de transport de la quantité $\phi(\vec{w})$:.....	59
II.3.2. Equation de transport de la densité :.....	59
II.3.3. Equation de transport de la quantité de mouvement :.....	60
II.3.4. Equation de transport de l'énergie :.....	60
II.4. L'équation d'évolution de la température du gaz :.....	60
II.5. Modélisation de la cinétique chimique :.....	61
II.5.1. Modèle fluide de la décharge à la pression atmosphérique :.....	61
II.5.2. Équation de Poisson :	62
II.6. Modèles numériques et discrétisation des équations fluides-Poisson :.....	62
II.6.1. Modèle zéro-dimensionnel :	62
II.6.2. Modèle de BOLZIG+:.....	63
II.6.3. Coefficient de vitesse.....	64
II.6.4. Equation de transport pour le modèle 0D :.....	65
a) Pour les électrons :	65
b) Pour les ions :	65
c) Pour les particules excitées (les métastables) :.....	65
II.6.5. Modèle de calcul des espèces choisies:.....	66

Sommaire

II.7. Aspet physico-chimique des processus élémentaires dans un plasma :.....	67
II.7.1. Processus collisionels:.....	67
II.7.1.1. Excitation et désexcitation :	69
II.7.1.2. Ionisation et dissociation :	69
II.7.2. Processus radiatifs :	70
II.7.2.1. Transition liée - liée (spectre des raies) :	70
II.7.2.2. Transition libre - lié:	70
II.7.2.3. Transition libre – libre :	71
II.8. Conclusion :	71
Référence de chapitre II	73

Chapitre III : Résultats et discussions

Sommaire de Chapitre III.....	77
III. 1. Problématique:.....	77
III.2. Résultats obtenus:.....	77
III.2.1. Evolution temporelle de la densité de plusieurs espèces:.....	78
III.2.1.1. cas : une valeur du champ électrique réduit :.....	78
III.2.1.2. cas : plusieurs valeurs du champ électrique réduit :.....	83
III.2.2. Evolution temporelle du taux de dépeuplement:.....	88
III.2.3. Etude comparative :.....	99
III.2.4. Analyse temporelle des taux des réactions :.....	103
III.3. Conclusion :.....	116
Référence de chapitre III.....	117
Conclusion générale & perspectives:.....	118

Annexes

Annexe A.....	122
Annexe B.....	128
Annexe C.....	131

Introduction générale

Introduction générale

Cette thèse de doctorat a été effectuée au Laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université de Tlemcen. Ce travail fait suite à d'autres travaux [1-2] déjà réalisés dans notre équipe de recherche. L'objet de cette étude s'articule sur la modélisation et simulation numérique de l'évolution des oxydes d'azote dans un plasma froid hors équilibre. On s'intéresse tout particulièrement au mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ (78% - 18% - 2% - 2%) qui sera soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit. Nous nous sommes limités aux valeurs comprises entre 100 et 200 Td ($1Td=10^{-21} V.m^2$).

Dans ce travail nous simulons numériquement l'évolution temporelle de la densité et des taux de réaction des espèces suivant : les molécules à l'état fondamental (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2), les radicaux (N , O , H , OH), les oxydes d'azotes (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N_2O), les ions positifs (NO^+ , N_2^+ , O_2^+), les ions négatifs (O_4^- , O_3^- , NO_3^-), les espèces métastables $N(^2D)$, $O(^1D)$, $N_2(A3)$ et les électrons. En particulier, nous nous sommes attachés à fournir des éléments d'information supplémentaires que l'expérience n'est pas en mesure de fournir correctement. Il s'agit tout principalement de l'influence des différentes réactions chimiques sur l'évolution de ces différentes espèces.

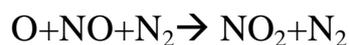
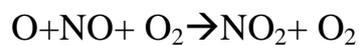
Le développement industriel et technologique qu'a connu le siècle dernier a engendré une consommation d'énergie de plus en plus importante, ce qui a provoqué une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère. Les oxydes d'azote représentent une grande partie de ces polluants et provoquent des effets néfastes sur la santé et l'environnement et sont responsables de certaines maladies lorsque leur concentration dans l'air est importante [3-4-5]. De ce fait, la communauté internationale a mis en place des conventions pour limiter les émanations de ces polluants (NO_x , SO_x , ozone, etc...), ce qui a motivé les chercheurs à trouver de nouveaux moyens de

Introduction générale

dépollutions. Dans ce contexte, plusieurs études ont été effectuées dans le domaine de la dépollution de l'environnement et la réduction des oxydes d'azote.

Parmi ces travaux on peut citer ceux réalisés par *Futamura et al.* [6] qui se sont intéressés au comportement de l'azote N_2 et des oxydes pour des gaz de polluant dangereux pour donner une chronologie de la cinétique chimique dans la création des espèces N_2O , NO_2 , N_2O_5 . Récemment, *Haddouche et al* [7] ont simulé l'évolution des espèces réactives présentes dans la mixture N_2/O_2 (80% N_2 , 20% O_2). Les expériences de spectroscopie d'absorption qu'ils ont mené montrent que la destruction de NO est fortement influencée par la nature de la décharge. En effet, ils ont remarqué que pour la décharge couronne en polarisation négative la réduction est beaucoup plus importante que pour le cas de la polarisation positive. Ceci est dû au fait que le volume de la décharge négative est plus important que celui de la décharge positive, surtout lorsque la tension appliquée est 7kV. Ils ont aussi simulé ce mélange gazeux et ont observé que:

- plus le champ électrique réduit augmente de 100 à 200 Td, meilleure est la réduction du monoxyde d'azote (presque 60%).
- la présence des radicaux primaires (l'oxygène atomique et l'azote atomique) aux premiers instants participent activement à la réduction du NO à travers les réactions :



- la concentration de l'oxyde d'azote diminue presque deux fois plus au profit de la création du NO_2 et de l'ozone O_3 . Tandis que pour les autres espèces, telles que le N_2O_5 , le N_2O ou le NO_3 , leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces.

On peut citer aussi *Mizuno et al* [8] qui ont montré aussi de leur part l'influence de la présence d'humidité dans la réduction du NO . *D. J. Kim et al* [9] ont

Introduction générale

également simulé la conversion des oxydes d'azote par l'application des décharges couronnes en mode pulsé et ont obtenu une conversion presque totale de NO en NO₂. *G.B. Zhao et al.* [10] ont étudié le rôle de l'oxygène dans la réduction des oxydes d'azote dans le mélange gazeux N₂/O₂ en utilisant une décharge couronne pulsée. D'autres auteurs comme *Lemerini et al* [11] et *Medjahdi et al.* [12] ont étudié expérimentalement la réduction de NO par application de la décharge couronne en polarité positive et négative et ont montré l'existence d'une dépendance entre la tension appliquée et la diminution de la concentration des NO_x. Ils ont obtenu une réduction totale de NO en vingt minutes pour la tension 7kV contre cinquante neuf minutes pour 5kV. On peut citer aussi *D. Brunette et al.* [13] ont étudié la formation de l'oxyde d'azote NO dans différents mélanges gazeux. Ils ont montré que la réduction de NO est obtenue par le radical N à travers la formule $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, et la production de NO est obtenue par le radical OH à travers la réaction $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$. *Y. Liu et al.* [14], ont étudié aussi la réduction de l'oxygène d'azote NO pour les faibles températures en utilisant les décharges à barrière diélectrique DBD. Ils ont obtenu une réduction de 84% en appliquant un voltage de 7 kv.

Tous ces travaux montrent que l'application des réacteurs plasma froid hors équilibre sont des techniques prometteuses pour la destruction des oxydes d'azote. Aussi le traitement des gaz pollués par les décharges couronnes est notamment rendu possible par la multiplication des décharges électriques et par l'augmentation de leur fréquence d'apparition [15]. Mais par contre, leur efficacité dépend de plusieurs paramètres, tels que la géométrie des électrodes, la nature du polluant, ou encore le temps de résidence et le régime d'alimentation en tension (pulsé, continu, etc..). Cependant, ces décharges ne durent que quelques centaines de nanosecondes à la pression atmosphérique, ce qui limite l'analyse et le diagnostic expérimental de ces mélanges. Il faut donc coupler les études expérimentale et théorique pour permettre une bonne

Introduction générale

compréhension des mécanismes qui influencent l'évolution des diverses espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, radicaux, oxydes, etc...).

En résumé, notre travail a été réparti en trois chapitres et a pour objectif d'étudier la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne dans la gamme 100-200Td, et surtout montrer l'influence des réactions sur cette réduction.

Après une introduction générale, nous avons réservé le premier chapitre à une recherche bibliographique diversifiée sur les décharges électriques et en particulier les décharges couronne et leurs utilisations dans la dépollution. Parmi ces techniques, nous trouvons les techniques classiques, les techniques par plasmas et les techniques utilisant les décharges couronne.

Le deuxième chapitre a été réservé au modèle mathématique qui a permis l'analyse de l'évolution temporelle des différentes espèces contenues dans la mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$. Ce modèle repose sur les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique.

Les résultats obtenus dans cette thèse sont présentés et discutés dans le troisième chapitre en deux étapes :

- la première étape concerne l'influence du champ électrique réduit sur l'évolution temporelle de l'ensemble des espèces contenues dans notre mélange gazeux,
- la deuxième étape concerne l'influence des réactions chimiques qui ont été sélectionnées dans la littérature et appliquées dans le modèle pour voir leur influence effective sur l'évolution temporelle des espèces en générale et des oxydes d'azote en particulier.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale sur les travaux entrepris et les résultats obtenus dans cette étude, ainsi que les perspectives d'avenir qui peuvent compléter ce travail pour comprendre encore mieux les différents processus de réduction des oxydes d'azote par plasma froid hors équilibre.

Références de l'introduction générale

- [1] S.I. MEDJAHDI, "Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne," Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [2] A. HADDOUCHE, "Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels," Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [3] M. Laroussi "Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma" *IEEE Trans. Plasma Sci.* 24 1188, 1996.
- [4] K. Kelly-Winterberg, T.C. Montie, C. Brickman "Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with a one-atmosphere uniform glow discharge plasma" *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.* 20 69, 1998.
- [5] S. Yu Akishev, A.A. Deryugin, I.V. Kochetov "DC glow discharge in air flow at atmospheric pressure in connection with waste gases treatment" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 1630-7, 1993.
- [6] S. Futamura, S. Einaga, H. Zhang, "Comparison of reactor performance in the nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants", *IEEE IND AP*, 37(4), pp. 978-985, 2001.
- [7] A. HADDOUCHE, M. LEMERINI, " Chemical Analysis of NO_x Removal Under Different Reduced Electric Fields, " *Plasma Science and Technology*, 17(7), 589 (2015).
- [8] A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti "NO_x removal process using pulsed discharge plasma", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol. 31, 957-961, 2001.
- [9] D.J. kim, Chakarabarti A, Descles L. "Effects of process variables on NO_x conversion by pulsed corona discharge" *process plasma chemistry and plasma*, vol 21, n°4, 2001.
- [10] G.B. Zhao, S. V. B. Janardhan Garikipati, X. Hu, M. D. Argyle, M. Radosz, "Effect of oxygen on nonthermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen, " *Energy and Environmental Engineering*, 2005 51(6)
- [11] M. Lemerini et al., "Numerical Simulation of Neutral Dynamics in Stationary Short - Gap Discharge in Air," *Rev. Energ. Ren.* Vol. 2 (1999) 123-129
- [12] I.S. MEDJAHDI et al., "Experimental Study of Evolution of NO and NO₂ in a Positive Corona Discharge", *Advanced Materials Research*, Vol. 227, pp. 189-194, 2011.
- [13] D. Burnette, I. Shkurenkov, I.V. Adamovich and W.R. Lempert "Kinetics of NO formation and decay in nanosecond pulse discharges in Air, H₂-Air, and C₂H₄-Air mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 025012 (11pp).
- [14] Y. LIU, R. ZHANG, H. HOU, S. CHEN and R. ZHANG, "NO reduction using low-temperature SCR assisted by a DBD method," *Plasma Sci. Technol.* 20 (2018) 014002 (8pp)
- [15] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A and Silakov V P "Kinetic scheme of the nonequilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures" *Plasma Sources Sci. Technol.* 1 207-20, 1992.

Chapitre I

Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

Sommaire de chapitre I

I.1. Introduction :	10
I.2. Nature et sources de la pollution atmosphérique :	10
I.2.1. Introduction :	10
I.2.2. Les principaux polluants atmosphériques :	11
I.2.2.1. Les composés organiques volatils (COV) :	11
I.2.2.2. L'ozone (O ₃)	12
I.2.2.3. Le dioxyde de soufre (SO ₂) :	13
I.2.2.4. Le monoxyde de carbone (CO _x).....	14
I.2.2.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	15
I.2.2.6. Les métaux lourds toxiques:.....	15
I.2.2.7. Les oxydes d'azote (NO _x)	16
I.2.2.8. Les particules en suspension (PS ou PM10) et Les particules fines (PF ou PM2.5) :	16
I.3. Conséquences de ces pollutions :	17
I.4. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote:	20
I.4.1. Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote	20
I.4.2. Préliminaires:.....	21
I.4.2.1. L'atome d'azote N:.....	21
I.4.2.2. L'atome d'oxygène O:.....	21
I.4.3. Les molécules.....	21
I.4.2.1. Les molécules NO ₂ et N ₂ O ₄	22
I.4.2.2. La molécule NO:.....	23
I.4.2.3. La molécule N ₂ O ₃ :.....	23
I.4.2.4. La solide N ₂ O ₅ :	24
I.4.2.5. La molécule N ₂ O :	24
I.5. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions.....	25
I.5.1. Formation de NO:	25
I.5.2. Oxydation de NO en NO ₂	25

Sommaire de chapitre I

I.5.3. Réaction de NO :	26
I.5.4. Dissociation photochimique de NO ₂	26
I.5.5. Réactions avec les hydrocarbures.....	26
I.6. Dépollution des gaz :	27
I.6.1. Techniques classiques de dépollution:	27
I.6.2. Techniques de dépollution par plasmas:	28
I.6.3. Dépollution par décharge couronne :	31
I.7. Plasmas et décharges couronnes.....	35
I.7.1. Définition de Plasmas:	35
I.7.2. Paramètre de plasmas:	36
I.7.3. Classification des plasmas:	38
I.7.4. Génération d'un plasma froid :	39
I.7.5. Décharges couronnes à pression atmosphérique :	40
I.7.5.1. Les décharges couronnes positives :	40
I.7.5.2. Décharges couronnes négatives :	43
I.8. Décharge couronne pointe-Plan :	44
I.9. Application de la décharge couronne :.....	46
I.10. Equilibre thermodynamique complet (etc) :	47
I.11. Equilibre thermodynamique local (etl) :.....	47
I.12. Conclusion :	48
Reference de chapitre I.....	49

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

I.1. Introduction :

La pollution de l'air est devenue l'un des sujets les plus traités dans ces dernières décennies. L'augmentation rapide du développement industriel et le changement dans le mode de vie de l'être humain entraînent une consommation énergétique de plus en plus importante. Ce qui engendre une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère [1].

La pollution de l'air désigne l'ensemble des phénomènes qui perturbent la composition naturelle de l'air. Il y a pollution lorsque le milieu contient des substances qui comportent un risque notable pour la santé et le bien-être de l'homme, ou qui peuvent atteindre indirectement celui-ci par leurs répercussions sur son patrimoine naturel, culturel ou économique.

Dans ce chapitre on va citer les différents niveaux de pollution, classifications des sources de pollutions ainsi que les principaux polluants gazeux et particules qui sont traités par décharge électrique tels que les oxydes d'azote, les oxydes de soufre et de carbone, les composés organiques volatils et les particules en suspension sans omettre de mentionner leurs effets sur la santé et l'environnement, et on donne un résumé sur les décharges électriques liés à la dépollution de l'air [2].

I.2. Nature et sources de la pollution atmosphérique :

I.2.1. Introduction :

Nous respirons chaque jour environ 15000 litres d'air, ce qui en fait le premier élément nécessaire à la vie. La composition moyenne de l'air sec est de 78% de diazote (N_2), 21% de dioxygène (O_2) et 1% d'autres gaz, dont majoritairement l'Argon (Ar) puis le dioxyde de carbone (CO_2). De nombreux autres constituants sont présents à des concentrations très inférieures. Parmi ces constituants, un polluant atmosphérique peut être défini comme une substance présente à une concentration suffisamment supérieure à son niveau normal pour produire un effet néfaste mesurable sur l'homme, les animaux, les végétaux ou les matériaux. L'origine de la pollution atmosphérique est multiple puisqu'elle fait intervenir

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

aussi bien des sources biogéniques ou origine naturelles (éruptions volcaniques, poussières, émissions de composés organiques volatils provenant des plantes) que des sources anthropiques liées à l'activité humaine (transport, industrie, agriculture, ménages ...). Cette dernière s'étant considérablement développée depuis la première révolution industrielle. La pollution atmosphérique regroupe plusieurs familles de polluants classées selon leur nature et le degré de dispersion de leurs composants. On distingue:

- Les polluants inorganiques : oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x), l'ozone (O_3), sulfure d'hydrogène (H_2S), ammoniac (NH_3) ...,
- Les polluants organiques : hydrocarbures saturés, insaturés, cycliques, polycycliques, aldéhydes, cétones, soufrés, chlorés... Ces polluants organiques constituent pour la plupart les composés organiques volatils (COV),
- Les aérosols (particules, suies, fumées ...) [3].

I.2.2. Les principaux polluants atmosphériques :

Les polluants atmosphériques peuvent se présenter sous forme gazeuse ou solide avec une nocivité liée soit à leurs caractéristiques intrinsèques soit à celles des substances adsorbées à la surface des particules. En réalité c'est un cocktail de centaines de substances diverses qui se retrouvent dans l'atmosphère dont certaines en très faible quantité. Dans ce qui suit, nous ne présenterons que certains polluants primaires : les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2), les particules fines, et les composés organiques volatils (COV) [3-4-5].

I.2.2.1. Les Composés Organiques Volatils (COV) :

Les composés organiques volatils, ou COV, sont des polluants atmosphériques d'origine principalement anthropique dont il faut réduire ou éliminer les émissions. Ces polluants sont de natures variées et ont différents impacts sur la santé publique et l'environnement. Leur impact sur l'environnement est indirect : ils favorisent la réactivité atmosphérique responsable de la production de radicaux libres très réactifs susceptibles de perturber le cycle de Chapman qui contrôle la production d'ozone. Cette perturbation est responsable d'une

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

augmentation de l'ozone troposphérique. Le COV est un composé organique, c'est-à-dire un composé ayant au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène, ce dernier pouvant être substitué par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore, de silicium ou d'halogène (chlore, fluor et brome). Selon la directive européenne IED 2010/75/UE, les COV sont des composés organiques ayant une pression de vapeur saturante supérieure ou égale à 0.01 kPa à une température de 293.15K (20 C) et une pression de 1013 hPa ou une volatilité correspondante dans les conditions particulières de son utilisation, autrement dit les COV sont au moins partiellement à l'état de vapeur dans les conditions normales de pression et température(**Fig. I.1**).

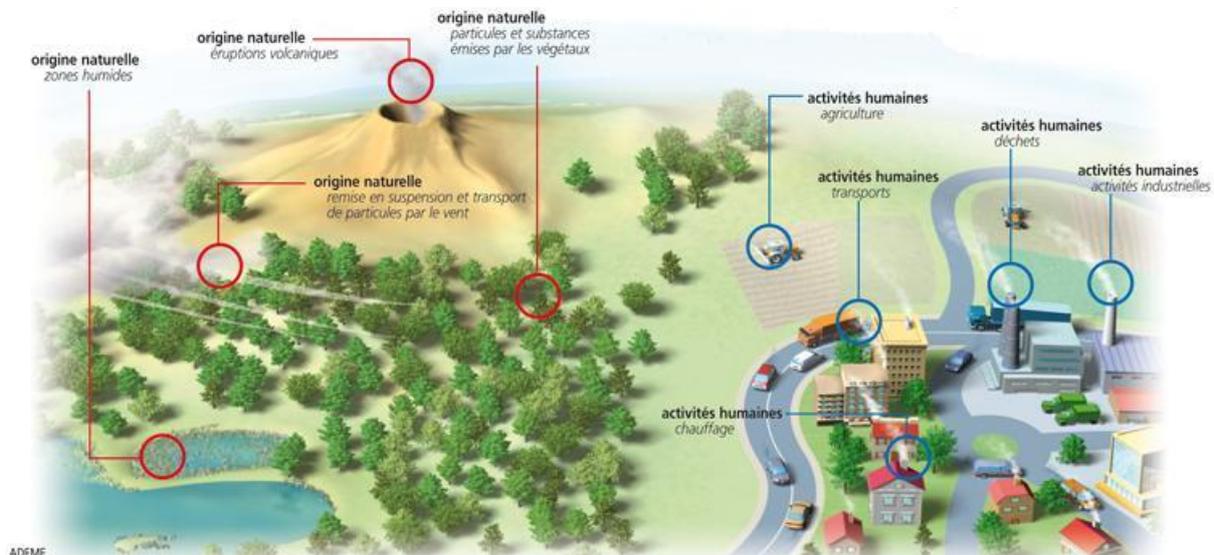


Figure I.1. Les principaux émetteurs de polluants pour l'air ambiant [6].

I.2.2.2 L'ozone (O₃) :

Molécule chimique composée de trois atomes d'oxygène, l'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère, notamment à une trentaine de kilomètre d'altitude, dans la stratosphère, où il constitue la "couche d'ozone". Cet ozone stratosphérique joue un rôle bénéfique de filtre qui protège la surface terrestre des rayons ultraviolets du soleil. L'ozone troposphérique (**Fig. I.2 et I.3**), présent dans la première couche de l'atmosphère et notamment au niveau du

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

sol, est paradoxalement nocif pour l'environnement à trop fortes concentrations. Il est ainsi considéré comme polluant de l'air.



Figure I.2. Formation d'ozone [7].

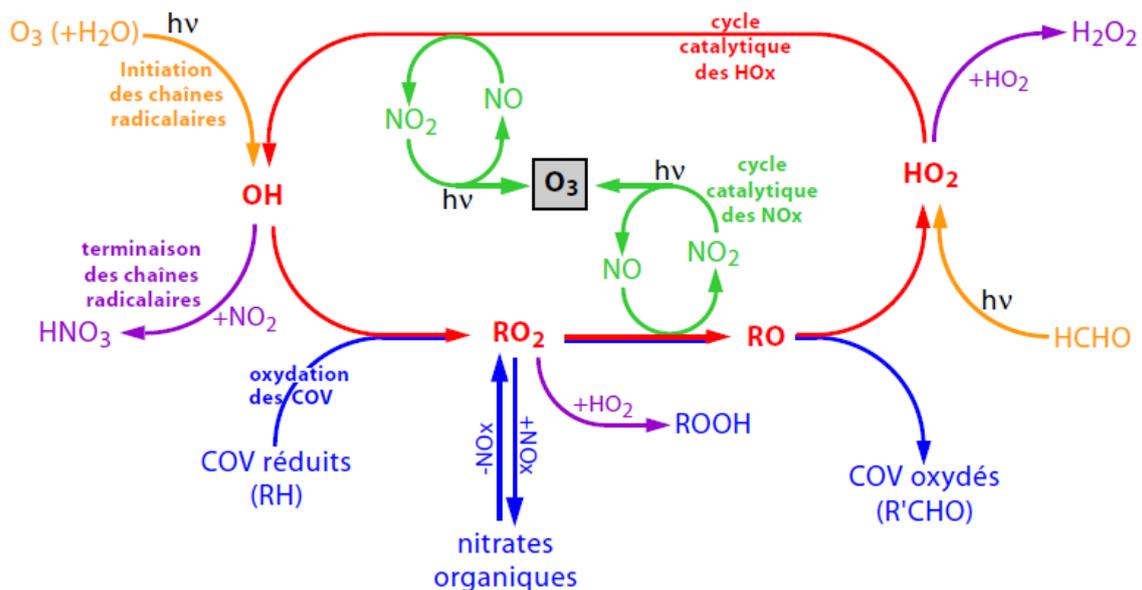


Figure I.3. Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone [7].

I.2.2.3. Le dioxyde de soufre (SO_2) :

Le dioxyde de soufre (SO_2) (Fig. I.4), principal composé soufré, est un gaz incolore, d'odeur piquante et irritante. Historiquement, dans les années 1950, des

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

épisodes aigus de pollution soufrée furent à l'origine de la prise de conscience qui motiva la mise en œuvre de politiques de prévention. Le dioxyde de soufre est principalement issu de la combustion de matières fossiles, telles que les charbons et les fiouls, par oxydation des impuretés soufrées par le dioxygène de l'air.

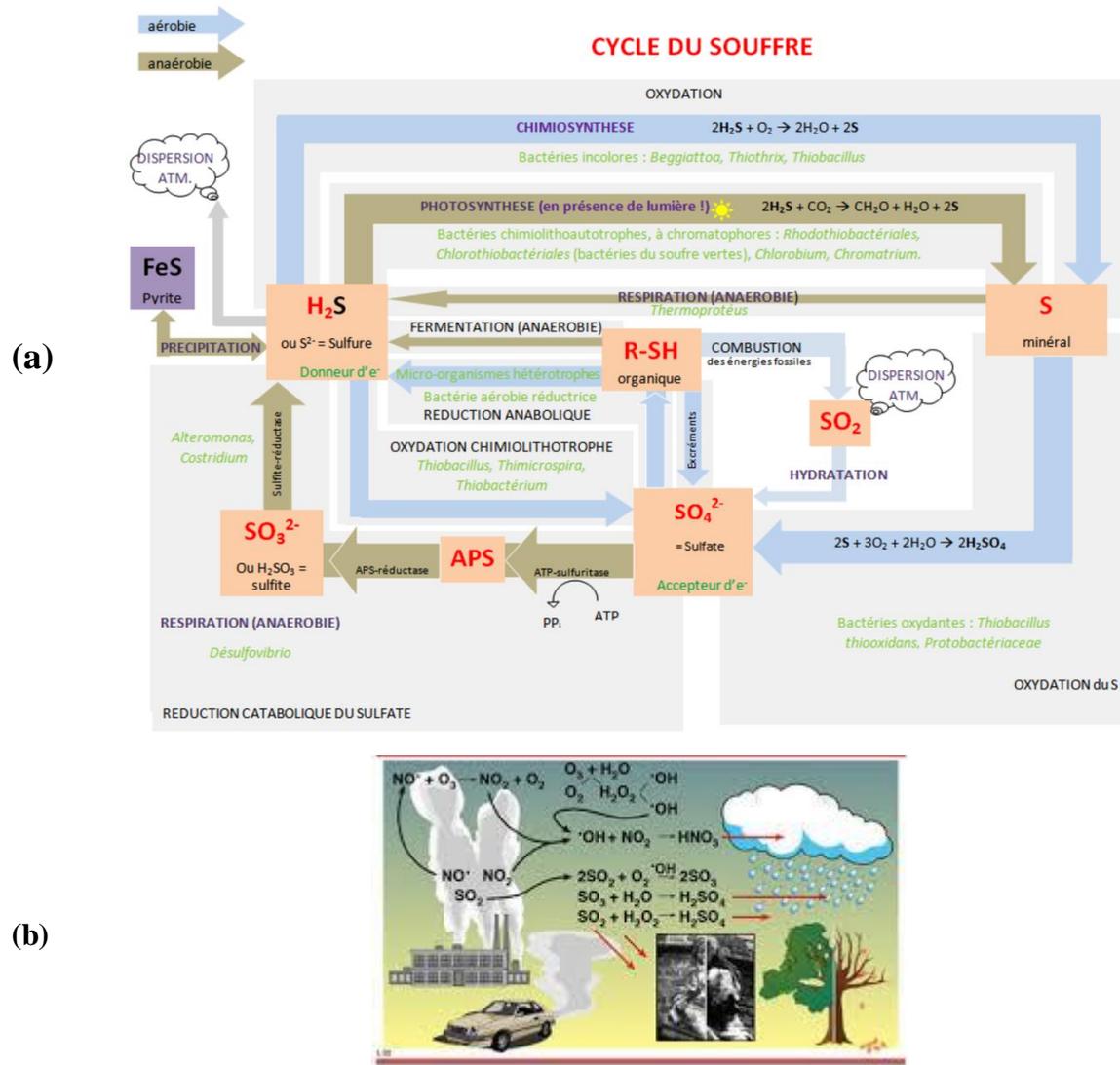


Figure I.4. (a) et (b) indique la composition de dioxyde de soufre (SO₂) [8].

I.2.2.4. Les oxydes de carbone CO_x:

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz incolore et inodore, ce qui le rend difficilement détectable et contribue grandement à sa dangerosité aux fortes concentrations. Il est responsable de nombreux décès en cas de dysfonctionnement d'appareils de chauffage domestique ou de dispositifs

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

d'aération en milieu clos. Le monoxyde de carbone est issu de la combustion incomplète des produits carbonés.

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz incolore et inodore, est quant à lui, le produit final de la combustion des combustibles fossiles, lorsqu'une quantité d'air suffisante est apportée au foyer. La concentration moyenne en (CO_2) dans l'environnement, loin de toute agglomération ou de toute source locale de pollution, est de 300 ppm. Dans les villes, où sont concentrées des sources fixes et mobiles, la teneur en CO_2 peut dépasser 600 ppm. Les premières manifestations sur l'homme apparaissent lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2 % de CO_2 (augmentation de l'amplitude respiratoire) et s'aggravent pour des concentrations plus importantes. Toutefois, la principale préoccupation liée au CO_2 en matière de pollution est l'effet de serre qu'il engendre. On considère que le CO_2 est responsable de la moitié de l'effet de serre, les autres gaz mis en cause étant le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), les chlorofluorocarbones (CFC) et l'ozone troposphérique (O_3).

L'augmentation de l'effet de serre par émission massive de CO_2 notamment, un réchauffement du climat à l'échelle planétaire, ce qui peut avoir de graves conséquences humaines, socio-économiques et écologiques [9].

I.2.2.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) forment une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure des molécules comprend au moins deux cycles aromatiques accolés. Les HAP se trouvent dans l'environnement sous forme de mélanges complexes de plus d'une centaine de composés différents. Les HAP se forment essentiellement lors de la combustion, en particulier celle de la biomasse lors de l'utilisation du chauffage au bois dans le secteur résidentiel.

I.2.2.6. Les métaux lourds toxiques:

On regroupe sous cette appellation l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. La réglementation et la

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

surveillance concernent principalement le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le Cadmium (Cd) et le Nickel (Ni). Les métaux toxiques proviennent de la combustion des charbons et pétroles, de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels spécifiques, notamment métallurgiques. Ils sont généralement agrégés sur les particules, à l'exception du mercure, principalement gazeux.

I.2.2.7. Les oxydes d'azote (NO_x) :

Le terme d'oxydes d'azote (NO_x) regroupe divers composés chimiques azotés, dont le protoxyde (N₂O), le monoxyde (NO), le dioxyde (NO₂, connu également sous sa forme dimère, N₂O₄), le trioxyde (N₂O₃) et le pentoxyde (N₂O₅). De tous ces oxydes, seuls NO, NO₂ et NO₃ jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique et sont désignés sous la forme abrégée NO_x. Le N₂O (gaz hilarant), considéré comme inoffensif il y a encore quelques années, est aujourd'hui reconnu comme nocif (puissant gaz à effet de serre).

Le NO est un gaz incolore à température ordinaire. Il est peu soluble dans l'eau. Son odeur, douceâtre ou piquante, est perceptible dès 0,3 ppm. Le NO₂ ne se présente quant à lui pas comme une espèce moléculaire pure. A des températures inférieures à -11°C, il est polymérisé en dimère N₂O₄ tandis qu'à des températures supérieures à 158°C, seule la forme monomère subsiste. Aux températures de 27°C, 64°C et 100°C, les proportions N₂O₄/NO₂ sont respectivement 80%-20%, 50%-50% et 10%-90% [1].

I.2.2.9. Particules en suspension (PS ou PM10) et particules fines (PF ou PM2.5):

L'appellation "particules en suspension", ou aérosol, regroupe toutes les particules solide et liquide en suspension dans l'air. Elles constituent un ensemble très hétérogène de substances minérales ou organiques, dont la taille reste inférieure à un dixième de millimètre (soit 100 micromètres). Selon leur granulométrie, on distingue généralement les PM10, de diamètre moyen

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

inférieur à 10 μm , des $\text{PM}_{2,5}$ de diamètre moyen inférieur à 2,5 μm . Principalement d'origine naturelle à l'échelle du globe (soulèvement de poussières désertiques par le vent, embruns, éruptions volcaniques...) les particules en suspension ont une composante anthropique généralement prépondérante en milieu urbain. Elles sont alors des résidus de combustion de matières fossiles ou d'incinération (cendres minérales et imbrûlés carbonés...) ou générées par certains procédés industriels (fabrication de ciment et d'engrais, métallurgie...).

I.3. Conséquences de ces pollutions :

Les effets de la pollution de l'air dépendent de notre état de santé (**Fig. I.5** et **I.6**), de la concentration des polluants, de la durée pendant laquelle on les respire. Les êtres humains fragiles, comme les enfants ou les personnes âgées, sont plus sensibles à ces pollutions. Une mauvaise qualité de l'air peut comporter des risques à court et à long terme.

Les expérimentations ont montré que le N_2O est quatre fois plus toxique que le NO et dix fois plus toxique que le CO . Le mécanisme de l'intoxication par le NO repose sur la réduction de l'oxyhémoglobine en un composé stable (méthémoglobine) et qui n'est plus capable de fixer l'oxygène. Il s'ensuit une diminution de la capacité du sang à transporter l'oxygène ce qui entraîne des cas d'hypoxie. Les doses élevées de méthémoglobine se manifestent par une cyanose dès que 10 à 15 % de l'hémoglobine totale est atteinte (les sujets ont alors une coloration bleuâtre caractéristique). Le N_2O provoque quant à lui une modification des tissus spécifiques de la structure des poumons. Cette modification est réversible mais peut être un facteur d'emphysème pulmonaire si l'agression est répétée. Les NO_x ont aussi un effet nocif sur les végétaux et réagissent avec l'eau de pluie pour former de l'acide nitrique (pluies acides). Il convient de préciser que l'eau de pluie normale (non polluée) possède un pH de 5.6 alors que le pH moyen des pluies d'Europe est inférieur à 4.5. Les concentrations moyennes annuelles de dioxyde d'azote dans les zones urbaines

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

sont généralement comprises entre 10 et 45 ppb. Les niveaux changent cependant de manière significative tout au long de la journée, avec des maxima se produisant généralement deux fois par jour aux heures de pointe. Les concentrations peuvent alors atteindre 200 ppb. Il faut enfin noter que la présence d'autres polluants comme les COV peut modifier, par des réactions plus ou moins complexes, le cycle des NO_x dans l'atmosphère.

SO₂ Participe aux phénomènes de pluies acides et à la pollution acido-particulaire. Une usine d'acide sulfurique, avec une production de 100T/j, émet 4.4 T/j de SO₂. Une fonderie de cuivre traitant quotidiennement 2200 T de minerai, concentré à 3% de soufre, peut émettre 1350 T/j de SO₂. Une raffinerie de pétrole peut en produire 400 à 500 T/j.

Ces effets sur la santé:

C'est un gaz irritant. Le mélange acido-particulaire peut :

➤ Déclencher des effets spastiques chez l'asthmatique.

Augmenter les symptômes respiratoires aigus chez l'adulte.

Altérer la fonction respiratoire chez l'enfant.

➤ Concentration sans effet : 1000 µg/m³ sur 10 min.

➤ 1% du SO₂ inhalé atteint les bronches.

➤ Les effets irritants respiratoires peuvent décompenser une pathologie cardiorespiratoire préexistante.

➤ Effet chronique : augmentation de la morbidité respiratoire au-dessus de 250 µg/m³ pendant 24 heures.

Les premières manifestations sur l'homme apparaissent lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2% de CO₂ (augmentation de l'amplitude respiratoire) et s'aggravent pour des concentrations plus importantes. Toutefois, la principale préoccupation liée au CO₂ en matière de pollution est l'effet de serre qu'il engendre. On considère que le CO₂ est responsable de la moitié de l'effet de serre, les autres gaz mis en cause étant le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), les chlorofluorocarbones (CFC) et l'ozone troposphérique (O₃).

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

L'augmentation de l'effet de serre par émission massive de CO_2 notamment, un réchauffement du climat à l'échelle planétaire, ce qui peut avoir de graves conséquences humaines, socio-économiques et écologiques.

En conclusion, l'émission des COV dans la troposphère influe sur le mécanisme photochimique, et mène à l'augmentation d'ozone troposphérique. Bien sûr les réactions sont encore plus compliquées et notre but était seulement de montrer le rôle des COV dans ces mécanismes.

Par exemple, à court terme, certains polluants provoquent des irritations des yeux et des infections des voies respiratoires. Le dioxyde de soufre (SO_2) est en majorité absorbé au niveau de la gorge. Il provoque de la toux, de l'essoufflement. L'ozone (O_3) et le dioxyde d'azote (NO_2) pénètrent, eux, jusqu'aux bronches. Ils peuvent passer dans notre organisme au niveau des alvéoles pulmonaires et peuvent être responsables de l'aggravation des crises d'asthme. Les particules les plus grosses sont retenues dans le nez ou la gorge. Elles nous font tousser ou éternuer. Les autres (moins de 0,001 mm) vont d'autant plus loin qu'elles sont fines. Même s'il est difficile de mettre en lien

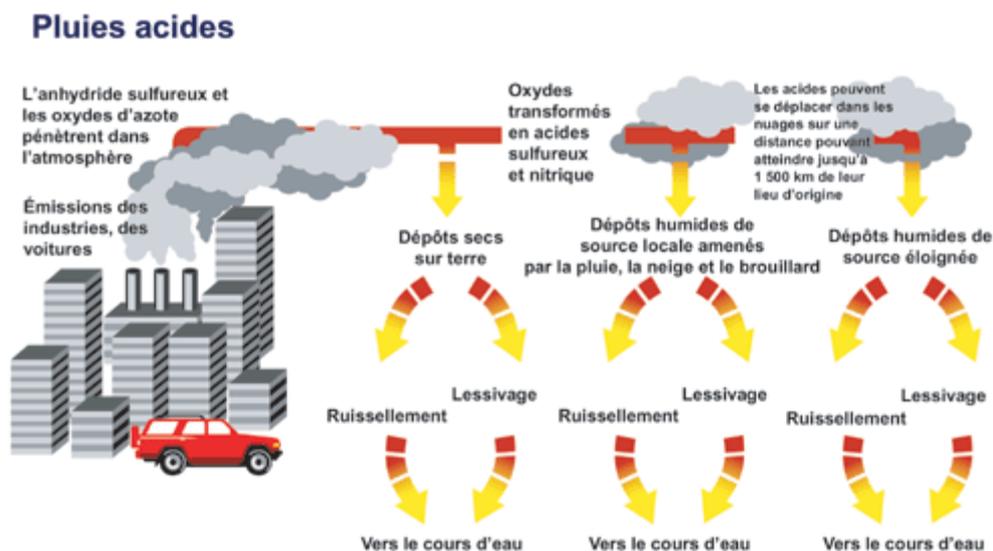


Figure I.5. Pluies acides [11].

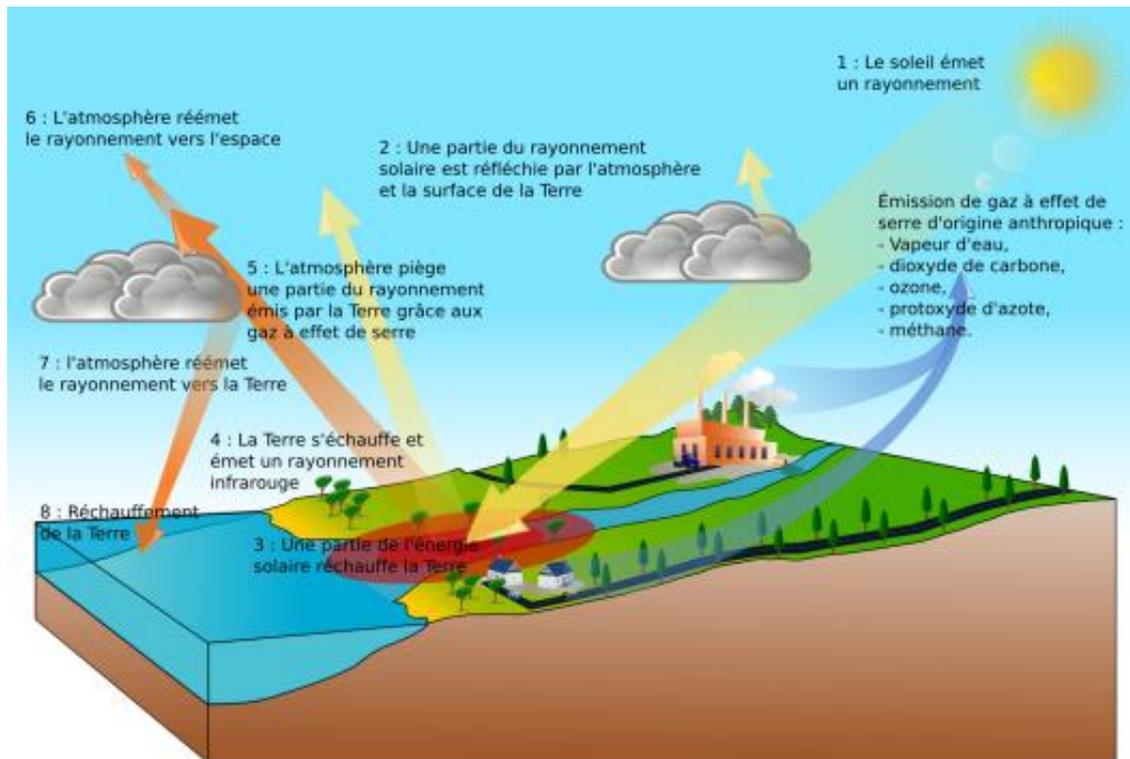


Figure I.6. Effet de serre [12].

l'apparition d'un cancer et l'exposition passée à une mauvaise qualité de l'air, il est avéré que certains polluants comme la fumée de tabac, le radon (gaz radioactif), les émissions des moteurs Diesel et à essence sont responsables de certains cancers, notamment des poumons. Ainsi, l'amiante extraite des roches, qui était utilisée comme isolant résistant au feu à l'intérieur de bâtiments est désormais interdite dans les constructions. On sait à présent que ces très fines fibres pénètrent nos poumons, et provoquent parfois des lésions et des cancers, des dizaines d'années plus tard [10].

I.4. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote:

I.4.1. Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote :

Nous étudions la pollution par les oxydes d'azote. Dans des conditions de pression et de température normales, les oxydes d'azote se présentent sous leur phase gazeuse. Nous nous restreindrons donc à l'étude des NO_x en phase gazeuse [5, 13, 14].

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

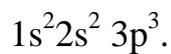
Nous commencerons par étudier les deux atomes constitutifs des NO_x : l'atome d'azote et l'atome d'oxygène.

I.4.2. Préliminaires :

I.4.2.1. L'atome d'azote N :

Sa masse atomique est de 14.008 g, son point de fusion de -210°C , sa température d'ébullition standard de -196°C . Il se présente dans les conditions normales du laboratoire sous la forme d'un gaz incolore. Son numéro atomique est : $Z=7$.

L'azote est donc un élément du bloc p du tableau périodique de Mendeleïev. Nous avons, selon la règle de Hund, la configuration électronique suivante :



Cet élément a donc trois électrons non appariés qui lui permettent de former trois liaisons covalentes avec d'autres éléments. Il possède un doublet non liant qui conduit à une hybridation sp^3 dans de nombreux cas (géométrie tétraédrique). On dit qu'il est tétravalent. L'azote est un élément relativement électronégatif (électronégativité $\chi = 3.0$).

I.4.2.2. L'atome d'oxygène O :

Le numéro atomique de l'oxygène est : $Z=8$

L'atome d'oxygène a donc généralement une valence de 2. Cet atome capte facilement deux électrons pour compléter sa couche de valence. C'est pourquoi il possède souvent un nombre d'oxydation égal à $(-II)$ dans les composés oxygénés. Comme l'azote, il fait partie du bloc p de la classification périodique de Mendeleïev. Son électronégativité est plus forte que celle de l'azote ($\chi = 3.5$).

I.4.3. Les molécules :

La détermination de la structure moléculaire et de la géométrie d'une molécule est basée sur la théorie de Lewis (1916). Son principe est la "règle de l'octet" : les atomes évoluent, par échange d'électrons, vers l'état énergétique plus faible du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

I.4.3.1. Les molécules NO₂ et N₂O₄ :

Le dioxyde d'azote est un gaz brun qui contribue à colorer le brouillard. La molécule de dioxyde d'azote NO₂ possède un total de $(5 + 2 \times 6)$ 17 électrons de valence. Elle a donc huit doublets d'électrons et un électron non apparié. La formule comprend une double liaison (N⁺=O) et une liaison simple (N⁺-O). La longueur des liaisons (N=O) sont égales à 0.120 ± 0.002 nm. Mais la formule chimique est symétrique et les atomes d'oxygène y sont équivalents.

Nous avons donc stabilisation de cette molécule par mésomérie. L'électron non apparié de cette molécule lui confère d'une part un rôle d'accepteur d'électron, i.e: NO₂ est un oxydant, et d'autre part un caractère paramagnétique. Considérons maintenant la géométrie du dioxyde d'azote. Nous avons déjà vu que l'atome d'azote est hybridé sp³. Nous avons donc une molécule angulaire. Selon la théorie de Gillespie, l'angle de liaison (O=N=O) est de 120°. Mais compte tenu de la présence d'un seul électron libre, la molécule peut minimiser l'énergie de répulsion entre les deux atomes d'oxygène en augmentant l'angle (O=N=O). Nous avons donc un angle réel de 132°. L'énergie de liaison de NO₂ est $E_1 = -301 \text{ KJ.mol}^{-1}$.



Figure I.7. Structures du (a) NO₂ et (b) N₂O₄ [15]

Comme nous l'avons dit, NO₂ est un composé paramagnétique. L'électron non liant qui lui confère cette propriété aura tendance à s'associer soit en récupérant un électron (caractère oxydant de NO₂), soit en se liant à l'électron non apparié d'une autre molécule de NO₂ suivant la réaction :



Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

N_2O_4 , peroxyde d'azote, est un dimère diamagnétique (tous les spins électroniques y sont appariés). La liaison entre les deux molécules NO_2 est une liaison covalente pure : la paire d'électrons est partagée entre les deux atomes N. N_2O_4 est incolore. N_2O_4 et NO_2 sont en équilibre en phase gazeuse.

I.4.3.2. La molécule NO :

NO est le monoxyde d'azote. Il a (5+6) c'est à dire 11 électrons de valence. Cette molécule présente donc cinq doublets électroniques et un électron non apparié, avec une double liaison (N=O). La longueur des liaisons (N=O) y est égale à 0.114 nm. Cette molécule possède un électron non apparié, c'est donc un composé paramagnétique. Son énergie de liaison est $E_l = -667 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette énergie est plus forte que pour le dioxyde d'azote. C'est pourquoi NO est plus stable que NO_2 . Cela est confirmé par les distances (N=O) plus grandes dans NO_2 que dans NO, car le recouvrement des orbitales électroniques y est moins grand.

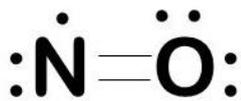


Figure I.8. Structures du NO [15]

I.4.3.3. La molécule N_2O_3 :

Le trioxyde de diazote résulte de la combinaison à -20°C de NO et NO_2 . C'est un gaz brun instable. Sa masse atomique est de 76.01 g, son point de fusion de -102°C . Cette molécule possède 28 électrons de valence soit 14 doublets électroniques. La liaison créée entre les molécules de NO et NO_2 n'est pas une liaison covalente pure comme dans N_2O_4 , car les deux atomes d'azote ne sont pas équivalents ici : l'un d'eux est lié à deux atomes d'oxygène tandis que le second ne l'est qu'à un seul.

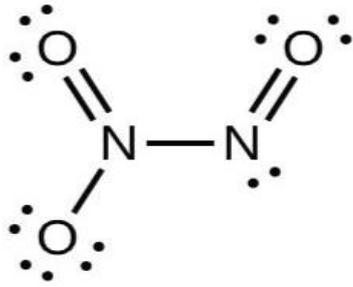


Figure I.9. Structures de N_2O_3 [15]

I.4.3.4. La solide N_2O_5 :

Sa masse atomique est de 108.01 g, son point de fusion de $30^\circ C$. Le pentoxyde de diazote, ou anhydride nitrique, a 40 électrons de valence. Nous avons donc 20 doublets électroniques. Sa structure ionique est formée des motifs NO_3 et NO_2 . Les distances (N-O) y sont égales à $0.124 \pm 0.001 nm$. Elles ont donc plus grandes que dans le dioxyde d'azote, ce qui lui confère une stabilité encore plus faible.

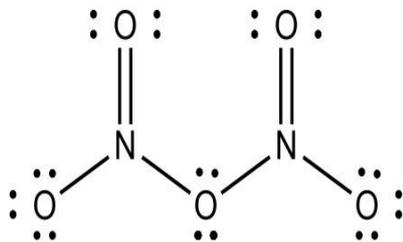


Figure I.10. Structures de N_2O_5 [15]

I.4.3.5. La molécule N_2O :

Sa masse atomique est de 44.01 g, son point de fusion de $-90.8^\circ C$, son point d'ébullition de $-88.5^\circ C$. Il se présente sous la forme d'un gaz ou d'un liquide incolore. Il n'y en a que des traces dans l'atmosphère.

L'oxyde azoteux a 16 électrons de valence. Il a donc 8 doublets électroniques. Cette molécule a une structure linéaire, asymétrique. Son moment électrique n'est pas nul. Son modèle de Lewis comprend une liaison ($N \sim O$) et une triple liaison ($N \equiv N^+$). La liaison ($N \sim N$) y est de 0.112 nm tandis que la liaison ($N \sim O$) est de 0.119 nm.

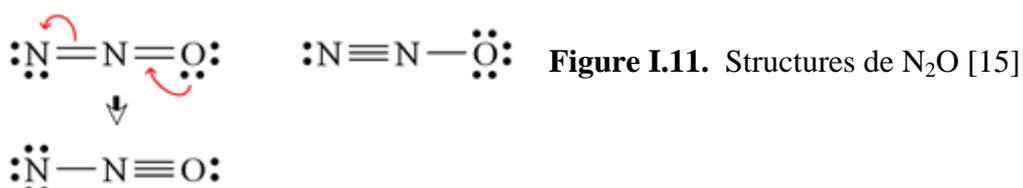


Figure I.11. Structures de N_2O [15]

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

I.5. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions :

Les deux oxydes d'azote ayant un rôle réellement important dans la pollution atmosphérique sont le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂. Ils réagissent avec différents composés de l'atmosphère pour donner d'autres substances qui sont parfois encore plus toxiques.

Commençons par aborder la formation du monoxyde d'azote. Il est de loin le principal oxyde d'azote formé pendant la combustion. Son origine est d'une part l'azote atmosphérique, d'autre part les corps azotés contenus éventuellement dans le combustible.

I.5.1. Formation de NO :

à partir de l'azote moléculaire atmosphérique La formation du monoxyde d'azote à partir de la molécule de N₂ est fortement endothermique à cause de l'enthalpie de dissociation élevée de l'azote moléculaire, et s'effectue suivant la réaction :



avec $\Delta H^\circ = +181 \text{ KJ.mol}^{-1}$ Suivant le principe de Le Chatelier, la composition à l'équilibre se déplace en faveur de NO quand la température augmente. Il en résulte que NO se forme dans la zone de combustion des moteurs d'avion et d'automobile. Ces phénomènes de combustion sont différents selon la zone d'espace dans laquelle s'effectue la réaction. La combustion proprement dite se déroule dans une zone extrêmement étroite, où règnent de hautes températures, appelée front de flamme. Il convient de distinguer une seconde zone plus proche de l'extérieur dans laquelle les températures décroissent par échange thermique, tout en conservant une valeur élevée : la zone des produits de combustion.

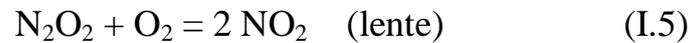
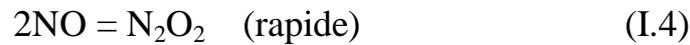
I.5.2. Oxydation de NO en NO₂ :

Dans les installations de combustion, le NO₂ n'est en effet pas produit directement, mais résulte de l'oxydation lente de NO dans l'atmosphère :



Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

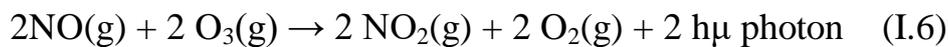
On se place dans des conditions de températures allant de 150° à 1000°C. Il n'y a donc pas d'interactions entre les NO_x et l'ozone, et ces réactions ne sont pas à prendre en compte. Cette réaction doit se décomposer en plusieurs étapes élémentaires, et nous choisirons le mécanisme suivant :



Soit v la vitesse de formation de NO₂. L'étape (I.5) est limitante, et la réaction (I.1) est supposée à l'équilibre.

I.5.3. Réaction de NO :

avec l'ozone la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère :



O₃ disparaît par la réaction (I.6), NO est régénéré par la réaction (I.8), et peut à nouveau détruire O₃. Ainsi, une petite quantité de NO peut éliminer une grande quantité de O₃. La première réaction est extrêmement rapide. Elle est accompagnée d'une émission lumineuse qui est utilisée pour la mesure de NO et de NO₂ dans l'air.

I.5.4. Dissociation photochimique de NO₂ :

Sous l'action de la lumière, NO₂ peut donner de nouveau NO par photolyse :



Cette réaction se produit plutôt dans la troposphère. Le cycle photochimique suivant de NO, NO₂, et O₃ résume bien les réactions qui se déroulent dans l'atmosphère :

I.5.5. Réactions avec les hydrocarbures :

Il est généralement admis que le type et la concentration des hydrocarbures sont les deux paramètres importants de la formation des brouillards photochimiques. Les hydrocarbures réagissent avec les NO_x en libérant de l'ozone O₃. Dans le cas

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

des pots d'échappement, la quantité de NO_x émise est optimale pour conduire à un ratio HC/NO_x favorable à la réaction, et l'ozone est produit après une courte période d'irradiation solaire.

I.6. Dépollution des gaz :

I.6.1. Techniques classiques de dépollution:

Les principales techniques classiques [16, 17, 18] de dépollution des rejets gazeux sont:

- ✓ **La filtration** : ce procédé est intéressant à mentionner car il est à la base de toute séparation et prétraitement d'effluents pollués. Le principe consiste en une séparation entre une phase discontinue solide ou liquide et une phase continue liquide ou gazeuse. La filtration est obtenue en interposant sur le parcours du fluide sous pression une membrane semi perméable qui retient les particules à la surface. On peut aussi obtenir le même effet en piégeant les particules indésirables dans une masse poreuse.
- ✓ **L'adsorption** : cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer de se transférer à la surface d'un adsorbant. Ce phénomène met en jeu des forces de faibles intensités appelées forces de Van der Waals. L'adsorption peut être réversible ou pas, cette particularité permet dans certains cas de désorber les substrats piègeurs et donc de régénérer de l'adsorbant sans avoir à le remplacer.
- ✓ **L'absorption** : cette méthode dépolluante utilise un substrat qui retient les substances à éliminer d'un effluent gazeux. Par exemple, le polluant gazeux pénètre dans une phase liquide et y reste piégé : on parle de « lavage du gaz ». La captation des particules solides ou liquides est essentiellement due à des forces d'inertie ou forces d'impact. Pour des polluants gazeux il faut utiliser les propriétés thermodynamiques et chimiques des trois composants : le gaz porteur, le polluant et le liquide.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

- ✓ **Le piégeage cryogénique** : cette méthode utilise d'autres propriétés physiques de la matière, les températures de travail sont inférieures à 200K et permettent l'apparition dans le gaz à épurer des phénomènes tels que la condensation et la distillation fractionnée des mélanges de gaz, le refroidissement et liquéfaction des gaz, absorption et adsorption cryogéniques.
- ✓ **La combustion** : cette technique est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Ces derniers sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud obtenue à des températures comprises entre 900 et 1200 K. Il est nécessaire de connaître la teneur et la nature des polluants à détruire afin d'éviter d'enflammer les fumées en cours de traitement, et d'obtenir une température de travail suffisamment homogène de l'ensemble de la masse gazeuse.

I.6.2. Techniques de dépollution par plasmas :

Les techniques de dépollution par plasmas [18, 19, 20] sont divisées en deux groupes. Le premier groupe utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) pour faire monter la température du gaz (500 à 1200K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Le second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour ensemenecer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants. Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont :

- La Réduction Catalytique Sélective (SCR) qui se base sur l'injection d'ammoniac (NH_3) et sur la réduction de NO en azote (N_2) en présence d'un catalyseur.
- La Réduction Non Catalytique Sélective (SNCR ou « Thermal DeNO_x ») qui n'utilise pas de catalyseur mais requiert une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des agents à base d'urée.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

- La Réduction Catalytique Non Sélective (NSCR) disponible depuis 1945 et qui demande l'utilisation d'additifs d'hydrocarbures afin d'accomplir la réduction de NO, ceci en présence d'un catalyseur.
- Le procédé RAPRENO_x qui fonctionne de la même manière que le procédé « Thermal DeNO_x » mais qui implique l'injection de l'acide isocyanique comme additif.

Ces méthodes ne sont pas adaptées à l'élimination des effluents toxiques présents en quantité minoritaire dans des milieux gazeux occupant de grands volumes (ce qui est le cas des gaz d'échappement). En effet, ces techniques demandent le chauffage des molécules de manière non sélective : cela est coûteux énergétiquement et par conséquent financièrement.

Plus récemment des projets basés sur la formation de plasmas froids non thermiques ont fait l'objet de recherche dans plusieurs pays. Ces techniques sont basées sur :

- Le bombardement (ou irradiation) du gaz d'échappement par faisceau électronique. Cette technique a été initiée dans les années 1970 par la société japonaise EBARA puis elle s'est développée dans les années 1980 en Allemagne et aux Etats-Unis.

Le procédé permet d'oxyder les NO_x et SO₂ en HNO₃ et HSO₄ ces derniers étant ensuite neutralisé par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides récupérés par des filtres mécaniques ou des précipitateurs électrostatiques et sont ensuite valorisés en tant que sels fertilisants.

- Les décharges électriques hors équilibre. Différents types de décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être utilisées comme les décharges couronne, les décharges à barrières diélectriques, les décharges de surface et les décharges glidarc.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

Les décharges couronne s'établissent dans un intervalle gazeux séparé par deux électrodes dissymétriques entre lesquelles s'établit un champ géométrique non uniforme. Des performances élevées de décomposition pour les oxydes d'azote et de soufre sont atteintes avec ce type de réacteur couplé ou non avec un catalyseur.

A titre d'exemple, le **tableau I.1** donne le pourcentage relatif de conversion de quelques espèces initialement présentes dans un mélange $N_2 - O_2 - CO_2 - CO - NO_x - SO_2$ traité par décharge couronne en géométrie fil – cylindre sous deux régimes de tension continue (DC+) et (DC-) (c'est à dire lorsque la haute tension est appliquée au fil ou au cylindre).

Espèces	CO ₂	O ₂	CO	NO _x	SO ₂
Concentration initiale	2 (%)	18,5 (%)	500 ppm	40 ppm	300ppm
% relatif de conversion (DC+)	-8 (%)	+1,1 (%)	-27 (%)	-62 (%)	-79 (%)
% relatif de conversion (DC-)	-8 (%)	+2 (%)	-23 (%)	-100(%)	-94 (%)

Tab. I.1. Résultats de conversion pour un mélange $N_2 - O_2 - CO_2 - CO - NO_x - SO_2$ obtenus par décharge couronne DC en géométrie fil-cylindre [19].

Les décharges à barrières diélectriques sont réalisées dans un espace inter – électrodes de faible distance, isolé par la présence d'au moins un diélectrique sur l'une des électrodes métalliques (limitant ainsi le risque de passage à l'arc). Elles sont utilisées depuis 1857 par Siemens pour la formation d'ozone. Elles restent le principe de base pour la production industrielle de cette molécule utilisée pour le traitement des eaux de consommation. Les recherches en laboratoire montrent que ce type de réacteur est adapté à l'élimination de polluants oxydables [21, 22, 23, 24, 25].

Les décharges de surface sont de configuration plane ou cylindrique. Un diélectrique (céramique) sur lequel une décharge rampante se propage est incorporé entre les électrodes. L'électrode active est une grille placée en surface

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

de la céramique et l'électrode de masse est un film métallique incorporée dans cette dernière. Ce type de réacteur a des propriétés similaires à celles rencontrées dans les décharges couronne [26, 27].

Les décharges glidarc apparaissent dans des réacteurs constitués de deux électrodes divergentes. La décharge s'amorce au niveau du col des électrodes puis se propage le long de celle-ci du fait du flux de gaz à traiter. Les décharges obtenues sont intermédiaires entre les plasmas hors équilibre et les arcs électriques, la température du gaz étant de l'ordre de 4000°C [28, 29].

Ces techniques utilisant les plasmas non thermiques peuvent initier le même type de réduction chimique que les techniques dites « thermiques » sans toutefois élever la température du gaz et ont également le potentiel d'éliminer de façon simultanée différents types de polluants. De plus, elles sont adaptées au traitement de gaz d'échappement où les molécules toxiques sont en très faible concentration. La différence essentielle est que le processus de traitement est gouverné par les énergies électroniques (de plusieurs milliers de degrés Kelvin) et non par la température du gaz (qui reste quasi inchangée d'où le nom de milieu hors équilibre thermique). D'un point de vue économique, l'avantage réside dans le fait que l'énergie apportée par l'alimentation électrique sert essentiellement à créer des électrons énergétiques. Cette énergie accumulée par les électrons dans le champ électrique est ensuite consommée lors des collisions électron – neutre sans chauffage inutile des neutres tout en créant des radicaux et des espèces excitées chimiquement actifs.

I.6.3. Dépollution par décharge couronne :

La dépollution des effluents gazeux par plasmas froids ou non thermiques s'effectue par l'intermédiaire des décharges électriques. L'une des décharges la plus adaptée est la décharge couronne. Elle permet de traiter les gaz à pression atmosphérique, au sein même de leur conduit d'évacuation.

Le traitement s'effectue soit en détruisant les espèces toxiques soit en les transformant en espèces moins nocives et/ou plus facilement traitables par d'autres techniques de dépollution. Les espèces toxiques traitées peuvent être

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

des oxydes d'azote et de soufre du type NO_x et SO_x ou des Composés Organiques Volatils (COV).

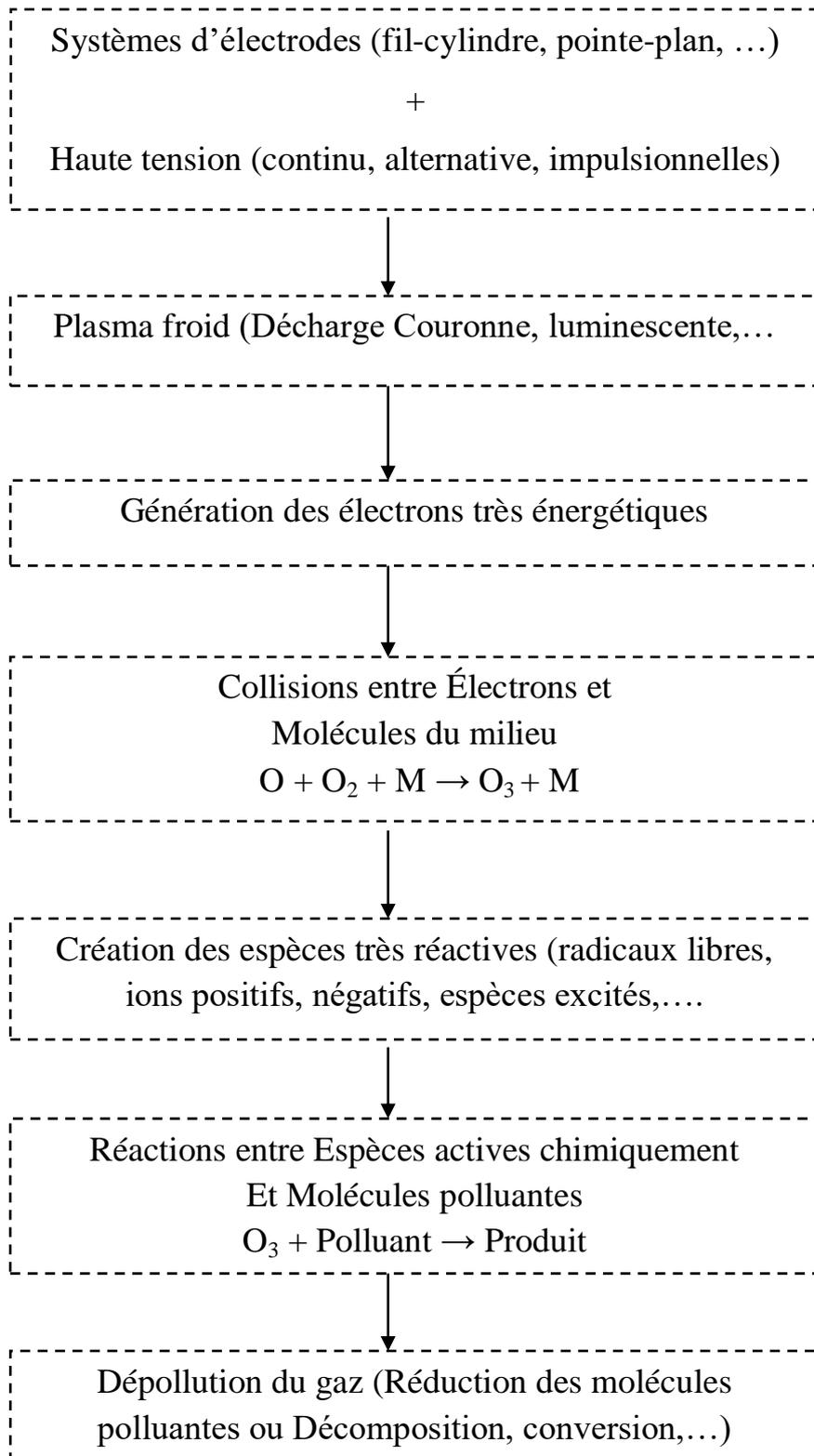


Figure I.12. Schéma du principe de dépollution de gaz par plasma froid [9].

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

Des recherches sont également en cours pour estimer le potentiel de traitement des suies par des dispositifs hybrides couplant les décharges couronne avec des catalyseurs. Dans certains cas, le réacteur corona peut également servir de précipitateur électrostatique et piéger les poussières ou les particules lourdes. Dans son principe, et comme nous l'avons déjà indiqué, la décharge couronne permet de créer des radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont réagir avec les espèces toxiques.

A titre d'exemple, les COV sont fractionnés en espèces plus petites et moins nocives. Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sels solides.

- Pour les COV :



- Pour oxydes :



Au bilan, le traitement d'un gaz d'échappement par réacteur corona s'effectue en trois principales étapes correspondant à des échelles de temps bien distinctes [17, 30] :

- création des radicaux (étape 1),
- destruction des oxydes ou des autres espèces toxiques (étape 2),
- réactions ultérieures (étape 3). Ces étapes sont schématisées sur la **fig.I.13**.

La première étape est la phase de décharge en elle-même qui dure moins d'une microseconde. Pendant cette phase de décharge, il y a création de radicaux du type OH, H, N, O, HO₂, etc. Ces radicaux sont formés par des réactions primaires telles que les collisions entre les électrons et les particules majoritaires du gaz (collisions électron–neutre), puis par des réactions secondaires telles que les collisions entre les ions et les molécules majoritaires du gaz. On peut noter

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

que les collisions électron – polluant ou ion – polluant sont totalement inefficaces dans la réduction directe des polluants à cause de la très faible concentration de ces derniers (1000 à 10000 fois plus faible que les molécules majoritaires) et donc à une très faible probabilité d'interaction.

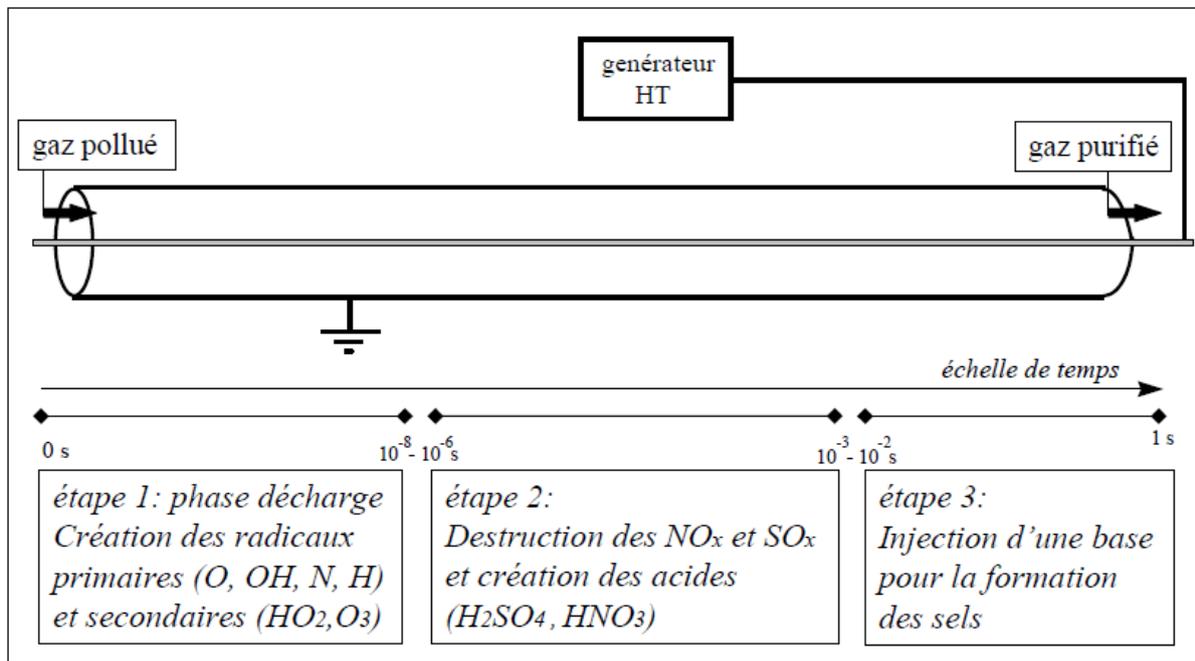


Figure I.13. Représentation schématique des principales étapes de la destruction des oxydes toxiques par décharge couronne [30].

La seconde étape est une phase de post – décharge. Elle est décalée spatialement et/ou temporellement par rapport à la première étape et dure de quelques microsecondes à quelques millisecondes. Durant cette phase, les radicaux qui ont été formés lors de la première étape réagissent avec les espèces polluantes pour former de nouvelles espèces stables. Les oxydes NO_x et SO_x sont transformés en acides tels que l'acide nitrique (HNO_3) et sulfurique (H_2SO_4).

La dernière étape peut intervenir beaucoup plus tard dans le temps et/ou l'espace. La cinétique réactionnelle liée à cette étape fait intervenir différents processus. Par exemple, dans le cas d'une décharge couronne dans l'air humide (gaz d'échappement), les acides formés précédemment vont s'entourer de molécules d'eau et former une phase liquide. L'adjonction d'une base qui réagit

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

avec les acides entraîne la formation de sels. Ces derniers pourront être utilisés comme fertilisants par exemple.

Dans tous les cas, l'efficacité de traitement d'un gaz d'échappement est étroitement couplée à la formation des radicaux durant la phase de décharge.

I.7. Plasmas et décharge couronne :

On effectue une courte synthèse bibliographique sur les différentes décharges électriques à pression atmosphérique. Ces décharges électriques générant un plasma froid hors équilibre, nous commençons dans un premier temps par quelques rappels et généralités sur les plasmas. Nous rappellerons les différents paramètres et processus physiques qui interviennent au sein des plasmas et qui permettent ainsi de les classer. Dans un second temps, nous allons présenter les décharges couronne.

I.7.1. Définition de plasmas

Le plasma est défini comme étant le quatrième état de la matière, en suivant les états « solide-liquide-gaz » et défini aussi comme étant un gaz partiellement ou totalement ionisé. Ce terme a été introduit pour la première fois en physique en 1928 [31] par le physicien américain Irving Langmuir pour expliquer un état de la matière contenant des espèces chargées positivement ou négativement, mais globalement neutre. Ceci peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz. Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions [32-33-34] :

- les collisions élastiques, qui sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur. Elles conduisent essentiellement à un changement de trajectoire des particules et des transferts d'énergie cinétique, sans modification des énergies internes.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

- les collisions inélastiques, qui sont responsables de changements au niveau de l'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, etc.), en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces collisions participent à la réactivité chimique des plasmas.

I.7.2. Paramètres de plasmas

Tous les plasmas n'ont pas les mêmes caractéristiques et peuvent être ainsi classifiés en fonction de certains paramètres précis. Ces paramètres sont essentiellement [16, 35] :

- ✓ Densité électronique: est le nombre d'électrons libres n_e par unités de volume (cm^{-3}).
- ✓ Degré d'ionisation : est le rapport du nombre d'électrons libres n_e et le nombre de particules totales $n_e + N$, où N est le nombre des particules neutres par unité de volume, tel que donné par :

$$\alpha_i = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (\text{I. 14})$$

On parle de gaz faiblement ionisés lorsque $\alpha_i \leq 10^{-4}$ (principales interactions de type collisions électron-neutre) et de gaz partiellement voire fortement ionisés lorsque $\alpha_i > 10^{-4}$ (les interactions coulombiennes ne sont plus négligeables collision de type électron-ion).

Dans les plasmas froids hors équilibre, les électrons vont pouvoir acquérir des énergies suffisamment élevées pour induire des collisions inélastiques générant des radicaux, des ions et des espèces métastables. L'énergie électrique est dans ce cas transformée en énergie chimique entraînant de l'ionisation, de la dissociation et de l'excitation des atomes et des molécules du milieu gazeux [36].

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

On utilise également le rapport $\frac{n_e}{N}$ qui traduit l'importance des collisions entre particules chargées par rapport aux collisions entre particules chargées et neutres.

- ✓ Température électronique T_e : qui correspond à la température absolue en Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) des électrons. On utilise aussi parfois l'énergie électronique kT_e (en électron-volt eV) avec k la constante de Boltzmann, sachant que $kT_e \sim 1,4 \times 10^4 \text{ K}$.
- ✓ Libre parcours moyen : le libre parcours moyen λ correspond à la distance moyenne parcourue par une particule chargée entre deux collisions. Il dépend de la vitesse des particules, la section efficace de collision et la pression.
- ✓ La fréquence de Langmuir : cette fréquence est caractéristique des oscillations des charges électriques présentes dans les milieux conducteurs et ces oscillations se produisent, à faible température électronique, à la pulsation suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}} \quad (\text{I. 15})$$

- ✓ Longueur de Debye λ_D : Cette longueur définit la distance sur laquelle les effets du champ électrique dus à une charge électrique, e ne sont pas neutralisés par l'ensemble de charges de signe opposé. Elle représente aussi la limite de neutralité électrique du plasma si elle est inférieure aux dimensions du plasma, celui-ci sera globalement neutre. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{I. 16})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, n_e la densité électronique et T_e la température électronique.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

I.7.3. Classification des plasmas :

A partir des paramètres ci-dessus, il est possible alors de distinguer et de classer les différents plasmas. La Figure (I.14) propose une classification des différents plasmas en fonction de la densité électronique, de l'énergie électronique et de la longueur de Debye. Cette classification permet alors de ressortir deux grandes catégories de plasmas : les plasmas « froids » et les plasmas « chauds ». [37, 38, 39].

Les plasmas thermiques sont les plasmas de fusion et aussi interstellaires qui se trouvent à des températures de plusieurs millions de degrés et ils sont caractérisés par une seule température de gaz T_g , les autres températures des électrons T_e , des ions T_i et des neutres T_N étant proches, voire égale à celle de gaz.

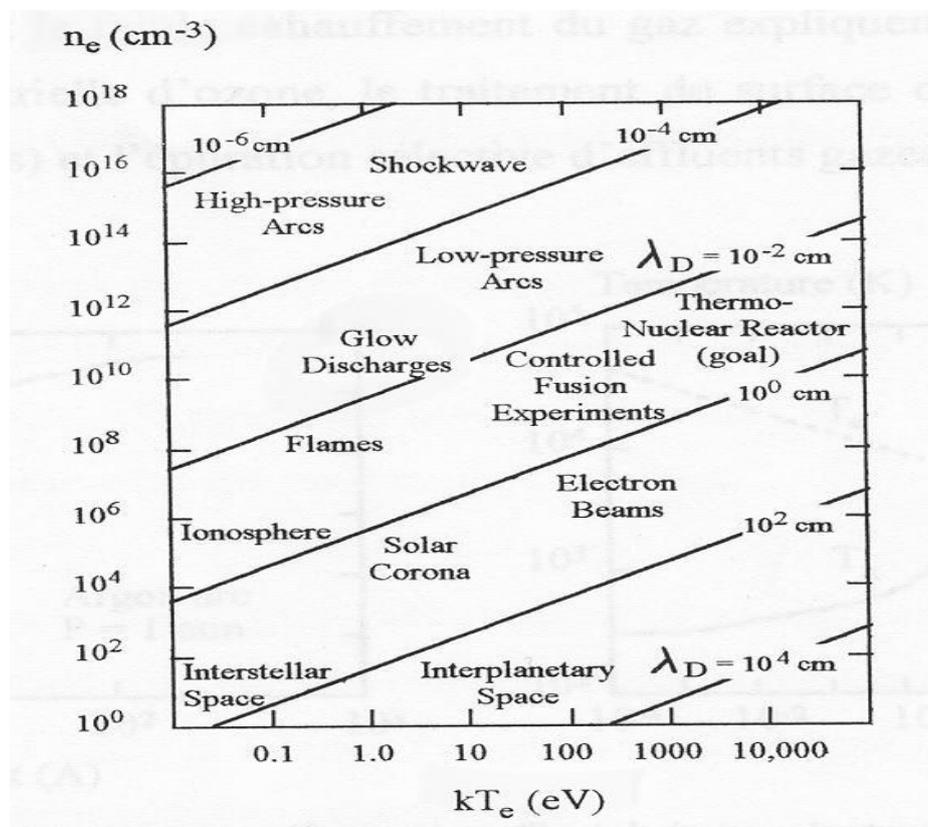


Figure I.14. Différentiation des plasmas en fonction de la densité électronique n_e , l'énergie électronique kT_e et la longueur de Debye λ_D . [35, 38]

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

Les plasmas thermiques Tandis que dans les plasmas froids, on distingue les plasmas froids thermiques qui ont généralement une température électronique proche de celle du gaz dont la température peut aller d'environ 5000 K à 50 000 K. Ces plasmas sont en général à l'équilibre quasi-thermodynamique. Les énergies mises en jeu sont importantes. Les arcs et les torches à plasmas (utilisées en industrie pour la découpe et la soudure) sont des exemples de plasmas thermiques.

A l'inverse, les plasmas froids non thermiques sont donc généralement à l'équilibre thermodynamique local (ETL). En revanche, cet équilibre thermodynamique est loin d'être vérifié dans le cas des plasmas froids non thermiques qui nous intéressent dans le cadre de cette étude.

Ces plasmas non thermiques sont naturellement caractérisés par plusieurs températures. La température des électrons T_e est très grande devant celle de gaz T_g qui reste assez proche de la température ambiante, il y a également une température des ions qui peut être assez grande par rapport à celle du gaz surtout à basse pression ainsi qu'une température propre aux états excités notamment les états vibrationnels qui sont un réservoir d'énergie souvent à l'origine de la dynamique du gaz provoquée au sein de ces plasmas froids non-thermiques. Ce sont donc des plasmas en régime hors équilibre thermodynamique mais aussi chimique parce que la micro-réversibilité n'est naturellement pas vérifiée lors des collisions inélastiques [53].

I.7.4. Génération d'un plasma froid :

Deux types de technique permettent de générer un plasma froid à pression atmosphérique [40] :

- **les techniques à faisceaux d'électrons** où les électrons sont créés puis accélérés sous vide. Ces électrons très énergétiques sont ensuite introduits dans le gaz à traiter après avoir traversé une fenêtre semi-conductrice. Dans ce gaz, qui est à pression atmosphérique, les électrons créent un plasma à mesure qu'ils provoquent des collisions avec les molécules de gaz.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

- **les techniques à décharge électrique** où les électrons sont directement créés et accélérés, à pression atmosphérique, dans le volume de gaz à traiter par l'application d'une haute tension entre deux électrodes. Ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz, transférant immédiatement leur énergie à mesure qu'ils circulent d'une électrode vers l'autre. Il est à noter que l'énergie moyenne des électrons créés par décharge électrique est beaucoup plus faible que celle des électrons obtenus par faisceaux d'électrons. Pour des raisons économiques et techniques, les montages à faisceaux d'électrons restent néanmoins peu utilisés. La majorité des plasmas hors équilibre sont générés par des décharges électriques parmi lesquelles on distinguera particulièrement les décharges à barrière diélectrique, qui sont les plus couramment employées dans le domaine de la dépollution d'effluents gazeux.

I.7.5. Décharges couronnes à pression atmosphérique :

À haute pression, le libre parcours moyen est très faible ($\lambda = 70\text{nm}$ à 1 bar) et la fréquence de collisions est très élevée. Par conséquent, le critère de Meek est rapidement atteint et les décharges électriques créées par un champ électrique uniforme (géométrie d'électrodes plan-plan) sont principalement de type streamer. Les instabilités ont aussi une plus grande probabilité d'apparaître. La décharge transite rapidement en un arc électrique. Pour obtenir un plasma non-thermique, il faut empêcher le développement de ces instabilités soit en limitant la valeur du courant, soit en coupant le champ avant que les instabilités puissent se développer, c'est-à-dire en utilisant un mode de fonctionnement impulsionnel.

I.7.5.1. Les décharges couronnes positives :

On appelle décharge couronne positive (**Fig. I.15**) le cas où une électrode de petit rayon de courbure est portée à une haute tension positive. Dans ce cas le champ électrique est orienté de cette électrode (l'anode) vers une ou plusieurs autres électrodes de grand rayon de courbure à la masse ou à un potentiel plus faible. Les électrons dérivent en sens contraire du champ électrique sous l'effet

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

de la force de Coulomb donc vers l'anode. Une fois dans la couronne leur énergie augmente au fur et à mesure qu'ils approchent de la surface. Ils ionisent de plus en plus les particules sur leur parcours jusqu'à être absorbés par l'électrode métallique. Comme ils sont très énergétiques ils s'attachent peu aux particules neutres même électronégatives, comme l'oxygène moléculaire. Peu d'ions négatifs sont créés.

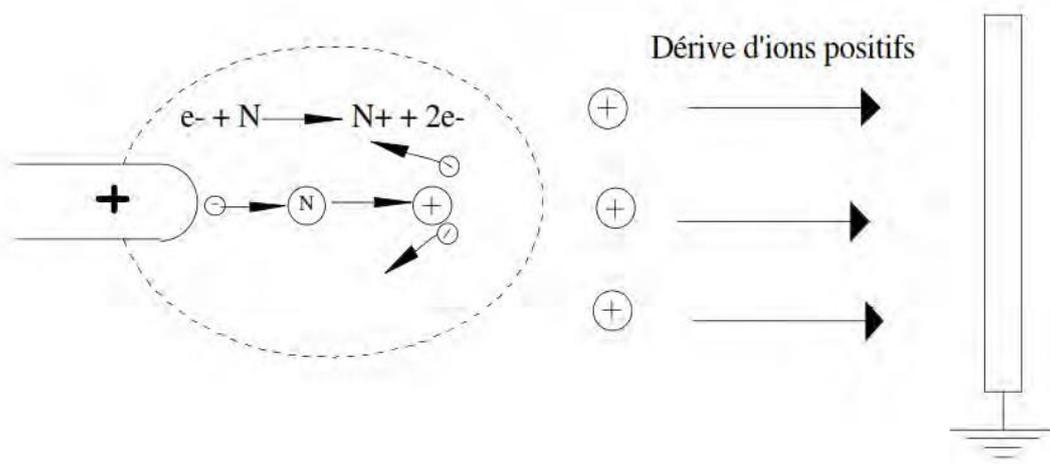


Figure I.15. Représentation schématique des zones autour de la pointe et proche du plan dans le cas d'une décharge couronne positive [35].

La couronne est donc essentiellement constituée d'ions positifs et d'électrons. Les ions quant à eux dérivent dans le sens du champ électrique et finissent par sortir de la couronne où il n'y a plus d'ionisation donc peu d'électrons. Il se crée alors une zone unipolaire positive au delà de la limite de la couronne car les ions positifs y sont majoritaires. On remarque que dans ce cas il n'y a pas d'ions qui restent à proximité de la surface de l'anode [35, 40, 41].

Dans ce cas particulier Moreau et al. [42, 43] distinguent cinq régimes de décharge différents dont la dénomination est liée à l'aspect visuel et au comportement électrique de la décharge :

- ✓ **Régime point spot** C'est le premier régime à apparaître dans l'exemple de cette configuration. Il correspond à des courants $I < 0,2$ mm ce courant dit linéique & correspond au courant moyen que l'on aurait pour un fil de

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

longueur 1 m ; il s'agit du courant réel moyen divisé par la longueur exprimée en mètres). La décharge est concentrée en quelques points lumineux sur la surface de l'électrode.

- ✓ **Régime couronne steamer steamer coronal** Ce régime correspond à des courants $0,2 < I < 0,8$ mA. Il se caractérise par un courant électrique qui présente une composante continue sa valeur linéique est notée en rouge sur la figure à laquelle s'ajoutent des impulsions de quelques mA en amplitude et d'une durée de quelques ms comme indiqué sur la figure I.16. Une luminosité bleutée assez homogène apparaît sur toute la surface diélectrique inter-électrodes figure I.17(a)).
- ✓ **Régime couronne lumineuse Blow coronal** Ce régime correspond à des courants $0,8 < I < 2,5$ mA. Ce régime se caractérise par des points lumineux très rapprochés sur toute la longueur de l'électrode, voire par une couronne lumineuse violette continue. La composante alternative du courant est très faible voire nulle ce qui traduit l'absence de streamer. L'espace inter-électrodes n'est pas lumineux figure I.17(b)).
- ✓ **Régime filamentaire (filamentary)** Dans ces conditions la décharge présente de nombreux filaments. Ce régime peut apparaître dès $0,6$ mA/m. Il est très instable et peut entraîner le passage à l'arc si l'on augmente encore la tension.

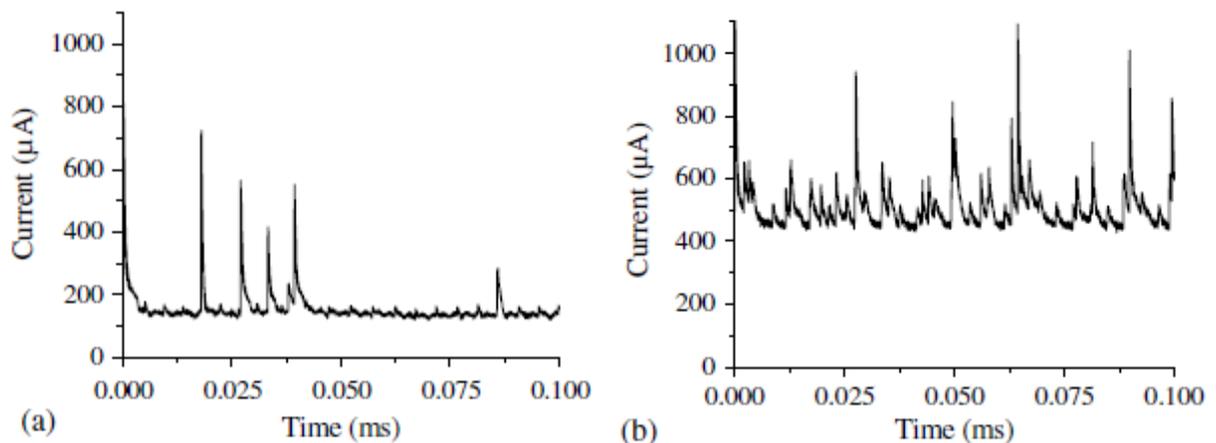


Figure I.16. Observation du fond continu et des impulsions de courant en régime couronne steamer moreau et al [43]- La longueur des fils est de 33cm.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

- ✓ **Régime d'arc** Ce régime apparaît lorsque la tension dépasse la tension de claquage. La décharge se développe de sorte à joindre les électrodes par un canal ionisé de faible résistance. Par conséquent un très fort courant concentré dans ce canal préférentiel traverse la zone inter-électrodes, entraînant localement une élévation importante de la température. Ce courant atteint généralement les limites de l'alimentation.



(a)



(b)

Figure I.17. (a) Décharge positive en mode ronron in streamer obtenue par Moreau et al. [43], et (b) Décharge positive en régime couronne luminescente obtenue par Moreau et al. [42, 43].

I.7.5.2. Décharges couronnes négatives :

Dans le cas d'une décharge sur une cathode, du fait de la grande différence de rayon de courbure entre les électrodes des précipitateurs (classiquement des fils et des plaques), le champ électrique est fortement inhomogène (**Fig. I.18**). L'avalanche électronique se développe dans ce cas jusqu'à une distance telle que l'intensité du champ électrique n'est plus suffisante pour assurer la

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

multiplication électronique. Ces mécanismes sont à l'origine de la formation d'une charge d'espace ionique dans l'espace inter-électrodes. En dehors de cette région d'ionisation, les électrons libres s'attachent rapidement aux molécules neutres pour former des ions négatifs. A partir d'une certaine distance de l'électrode ionisante, tout se passe comme si l'électrode à faible rayon de courbure émettait des ions de la même polarité qu'elle.

Les phénomènes d'ionisation qui ont lieu dans la couronne lumineuse et qui génèrent les électrons libres, donnent aussi naissance à une forte densité d'ions positifs. Sous l'action du champ électrique, ces ions se déplacent vers le fil et en raison de leur mobilité bien plus petite que celle des électrons, une charge d'espace ionique se forme dans cette zone (Figure (I-18)) [40, 41].

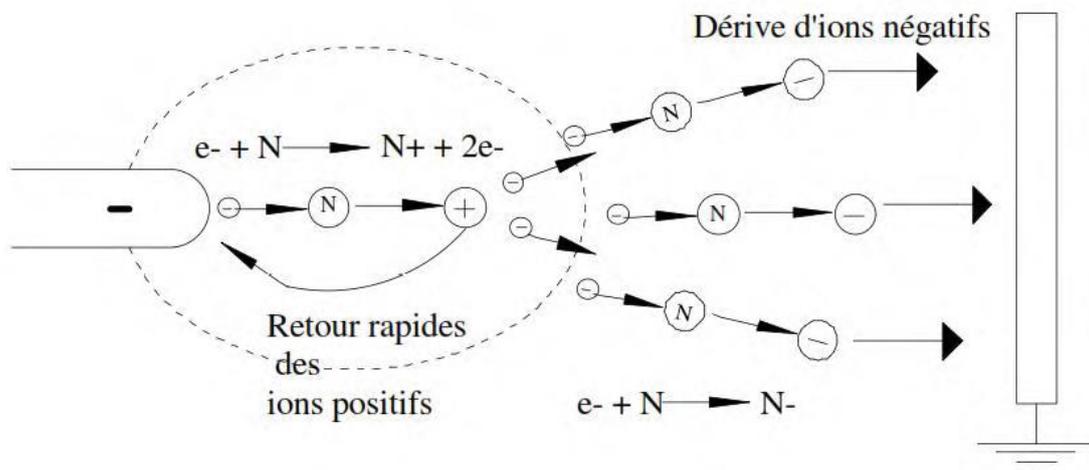


Figure I.18. Représentation schématique d'une décharge couronne négative.

I.8. Décharge couronne pointe-Plan :

On va rappeler ici la succession des régimes de pré-décharge qui apparaissent entre une pointe et un plan, dans l'air à la pression atmosphérique pour des petites distances inter électrodes.

Plusieurs phases peuvent être distinguées dans le développement d'une décharge dans un intervalle pointe plan. Leur existence ou leurs caractéristiques

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

dépendent notamment de la géométrie, de l'intervalle, de la forme et de l'amplitude de l'onde appliquée.

La première couronne :

C'est la première manifestation lumineuse visible près de l'électrode H.T. peu après le début du choc. Elle se présente comme un ensemble de filaments lumineux à structure ramifiée. Les streamers se développent sur une distance variable en direction du plan. Le phénomène est bref et se déroule dans un temps dont l'ordre de grandeur est la centaine de nanosecondes.

La période sombre :

Après la première couronne, suivant les caractéristiques de l'électrode H.T. et de la forme d'onde, il existe une période de durée variable caractérisée par l'absence de toute émission lumineuse au niveau de la pointe. C'est la période sombre.

Le leader :

A la suite de cette phase, la tension ayant suffisamment crue, l'ionisation reprend et un canal de décharge, se développe en direction du plan. Son extrémité est constituée d'une couronne semblable à celle déjà observée au niveau de l'électrode.

La luminosité de la décharge est due pour l'essentiel à la couronne de tête du leader, le canal du leader étant peu lumineux.

Le trajet suivi par le leader est très tortueux et ne correspond pas aux lignes de force du champ électrostatique initial bien qu'il soit plus ou moins influencé par celui-ci. La vitesse d'avancement du leader est d'environ $2 \text{ cm } / \mu\text{s}$ et son diamètre de l'ordre de quelques millimètres.

Cependant la progression du leader peut devenir discontinue, en particulier si l'onde de tension croît très lentement. Dans ce cas le canal du leader s'allonge en même temps qu'une couronne intense apparaît à sa tête.

Selon la tension de crête du choc appliqué et le développement spatial du leader, il se produit un amorçage qui débute alors par le saut final.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

Le saut final :

A l'instant T_f , les premiers filaments de la couronne situés à la tête du leader touchent le plan. On observe une vive réillumination des streamers de cette couronne depuis le plan jusqu'à la tête du leader, dont la vitesse croit alors de façon exponentielle passant de 2 cm / μ s au début du saut final à quelques mètres par microseconde à l'arrivée du leader au plan. La durée totale de cette phase est d'environ 20 μ s et varie peu dans une large gamme de conditions expérimentales.

A partir de l'instant où le saut final a débuté, la décharge devient certaine et un arc électrique se forme entre les deux électrodes [44].

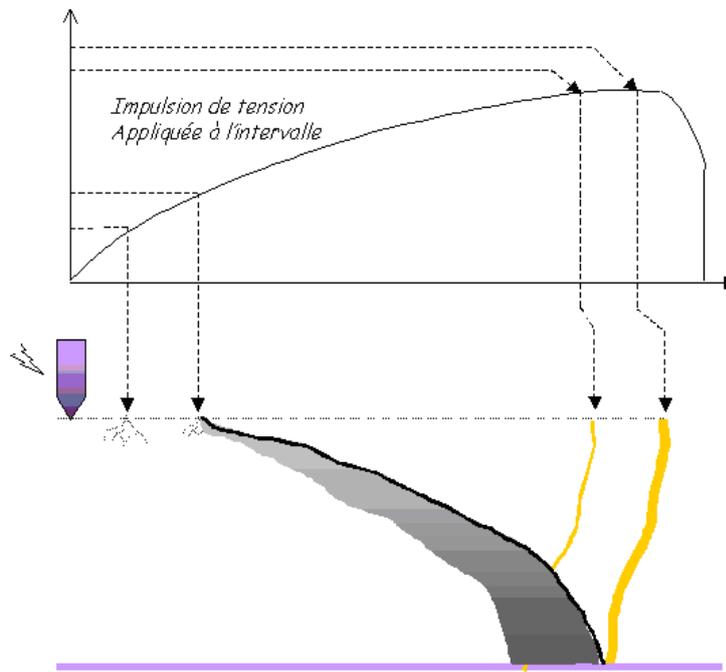


Figure I. 19. les étapes de la décharge couronne pour un intervalle pointe plan [9].

I.9. Application de la décharge couronne :

Les décharges couronnes ont de nombreuses applications commerciales et industrielles telle que [23] :

- ✓ Production d'ozone.
- ✓ Filtrage des particules contenues dans l'air (système d'air conditionné).
- ✓ Destruction de particules organiques contenues dans l'atmosphère : pesticide, solvant, ...etc.

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

- ✓ Traitement de surface de certain polymère.
- ✓ Photocopieur.
- ✓ Laser à azote.
- ✓ Séparation électrostatique de matières conductrices et non-conductrices.

I.9. Equilibre thermodynamique complet (ETC) :

Le plasma peut atteindre un état d'équilibre thermodynamique complet en absence des gradients de température et de pression. On peut alors parler d'une température unique, le théorème de l'équipartition est vérifié :

les différentes espèces de particules du milieu ont alors la même énergie cinétique moyenne.

Il s'ajoute à cette condition un équilibre entre les phénomènes de création et de disparition comme l'ionisation et la recombinaison, l'excitation et la désexcitation ou l'émission et l'absorption de photon. Autrement dit chaque processus est contrebalancé par son processus inverse. Dans ces conditions le plasma doit suivre les lois d'équilibre [44].

I.10. Equilibre thermodynamique local (ETL) :

Les lois que nous venons de voir s'appliquent à des milieux dont la température est uniforme. Il n'existe pas de gradient de température. Les flux sont isotropes et donc algébriquement nuls en un point. Dans la réalité, les conditions précédentes ne sont jamais réalisées dans le cas des plasmas d'arc. Il existe des gradients de température et de densité, il ne peut donc y avoir micro-réversibilité des processus radiatifs. Par conséquent, la distribution spectrale du rayonnement ne suit pas la loi de Planck. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet n'est donc plus valable pour ce type de plasma. Mais, si les densités électroniques sont supérieures à 10^{22} m^{-3} pour des températures au-dessus de 9000K, les travaux de Griem nous indiquent que les phénomènes collisionnels électroniques sont prépondérants devant les phénomènes radiatifs, qu'il y a micro-réversibilité des processus collisionnels et

Chapitre I Généralités sur plasmas, dépollution et oxydes d'azote

que certaines lois sont toujours valables (la loi de Maxwell, la loi de Boltzmann, la loi de Saha, la loi de Guldberg - Waage) Dans ce cas, nous pouvons supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du milieu. Le plasma est donc considéré à l'équilibre thermodynamique local (ou ETL) [44].

I.9. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités sur le plasma et les différentes décharges électriques et plus précisément la décharge couronne avec ses deux types de polarisation (positive et négative) et dans le but de montrer son rôle efficace dans la dépollution des gaz.

Les différentes techniques fondées sur la génération des plasmas froids sont actuellement opérationnelles. Il reste malgré tout un grand nombre d'interrogations sur les mécanismes fondamentaux qui entrent en jeu lors d'un processus de dépollution.

Dans ce domaine, d'autres techniques existent sur la dépollution de l'environnement, à savoir :

- Les techniques de dépollution classiques.
- Les techniques de dépollution par plasma.

Références de chapitre I

- [1] A. Abahazem, N. Merbahi, O. Eichwald, M. Yousfi, A. Ihlal, "Etude électrique et spectroscopique de la décharge couronne dans l'air à la pression atmosphérique pour la dépollution des gaz," *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2544-2549.
- [2] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, M. D. Benabdessadok, "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases", *J. Appl. Phys.*, vol 82 (10), pp 4781-4794, 1997.
- [3] <http://www.atmoauvergne.asso.fr/>
- [4] Huu Thien PHAM , "Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs, " Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2014).
- [5] A. HADDOUCHE, "Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels, " Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [6] <http://lapollutionjunichi.blogspot.com>
- [7] M. Camredon et B. Aumont "Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux" *Pollution atmosphérique - 2007 - N° 193*, Janvier-Mars 2007.
- [8] <https://commons.wikimedia.org>
- [9] TOUHAMI Aicha, ' Dépollution de l'air des particules polluantes par décharge électrique, ' thèse de Magister, université USTO Oran (2007).
- [10] <http://www.mtaterre.fr/>
- [11] <http://www.ec.gc.ca>
- [12] <http://chatique.e-monsite.com>
- [13] A. Reboux, 'Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les installations de combustion, ' 1974, *Pollution atmosphérique* n°62.
- [14] P. Pascal, 'Nouveau traité de chimie minérale, ' tome X, Masson et Cie, 1956.
- [15] <http://www.thegeoexchange.org/chemistry/bonding/Lewis-Structures>
- [16] S. I. MEDJAHDI, 'Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne, ' Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [17] S. LACHAUD, "Décharge pointe-plan dans les mélanges gazeux correspondant aux effluents industriels: étude électrique et physico-chimique, application à la destruction du dioxyde d'azote, " Thèse de doctorat, Université de Toulouse France (2002).
- [18] D. DUBOIS, "Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement, " Thèse de doctorat, Université de Toulouse III (2006).
- [19] J. HART, " modélisation de la cinétique chimique pour la transformation des oxydes d'azote des gaz d'échappement par décharges couronne", "Génie des Procédés Plasmas" UPS, Stage DEA (1994).
- [20] F. FRESNET, "Traitement par plasma non thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air", Thèse Orsay, 2001

Références de chapitre I

- [21] R. DORAI and M. J KUSHNER «Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO_x using dielectric barrier discharges», J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 574–583, 2001.
- [22] S. K. DHALI et al. "Dielectric-barrier discharge for processing of NO_x/SO₂", J. Appl. Phys.69, 6319-6324, 1991.
- [23] D. J. HELFRITCH et al. "No thermal plasma technique for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 33, 1993.
- [24] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin and J.M. Pouvesle "Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed D.B.D. - Gas temperature and molecular fraction effects," J. Phys. D: Applied Physics, 2000, 33, 1493-1498.
- [25] L.A. ROSACHA ET al. "Non thermal plasma techniques for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 281, 1993.
- [26] S. MASUDA "Summary about study report on novel dry DeNO_x/DeSO_x technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced plasma chemical process (PPCP)", Association industries Japan and research institute of energy engineering, Japan, 1991.
- [27] T. NOMURA et al. "Reduction rate of NO_x by superimposing surface and silent discharges", The 11th Int. Conf. On gas discharge and their applications, Chuo University, Tokyo, II.422-II.426, 1991.
- [28] S. BRETHES-DUPOUEY Thèse UPPA, "Dépollution plasma chimique en phase gazeuse : application à la destruction de l'hydrogène sulfuré", 1998.
- [29] A. CZERNICHOWSKI et al. "Gliding discharge reactor for H₂S valorization or destruction", NATO ARW on non thermal plasma techniques of pollution control, Cambridge England, 1992.
- [30] N.A. GUNTORO Thèse UP, "Modélisation de la dynamique des neutres et de la cinétique chimique dans les réacteurs plasmas de dépollution des gaz d'échappement", 2001.
- [31] I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S., 14, 627 (1928).9.3, 2003.
- [32] J. L. Delacroix, "Physique des plasmas", Tome 1, savoir actuels- inter Edition /CNRS Edition, Paris 1994.
- [33] M. Goldman, A. Goldman " Les plasmas froids à pression atmosphérique, " DOPEE .Ed. Electra, Paris, 1991.
- [34] P. FAUCHAIS "Plasmas thermiques : aspects fondamentaux", les techniques de l'ingénieur Dossier D2 810, 2007.
- [35] Abderrahmane MRAIHI," réalisation, caracterisation et bilan energetique de reacteurs corona mono et multi-pointes dans l'air a la pression atmospherique pour application a la décontamination, "Thèse du doctorat, l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier (2012).
- [36] A. ABAHAZEM, "études expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz, " thèse du doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [37] A. M. POINTU, J.PERRIN, J.JOLLY "Plasmas froids de décharge: Propriétés électriques", les techniques de l'ingénieur Dossier D2 830, 2007.
- [38] J.R Hollahan, A.T Bell, "Techniques and applications of plasma chemistry", WileyInterscience, NewYork, 1974.

Références de chapitre I

- [39] M.A Lieberman and A.J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing". 1st edition ed. 1994, New York: John Wiley & Sons, Inc. 572
- [40] Hennane Omar, "Étude de l'influence de la charge d'espace sur la dynamique des particules neutres dans une décharge pointe plan, " Thèse de magister, Université de Tlemcen (2012).
- [41] Philippe Bérard, "Étude du Vent Ionique Produit par Décharge Couronne à Pression Atmosphérique pour le Contrôle d'Écoulement Aérodynamique, "Thèse de doctorat, École Centrale Paris.
- [42] MOREAU E. Application des Plasmas non Thermiques au Contrôle des Ecoulements. Habilitation à diriger des recherche Université de Poitiers novembre 2004.
- [43] MOREAU E. Air flow control by non-thermal plasma actuators. J. Phys. D & App. Phys. H (2007), 605-636.
- [44] BELHACINI Nawal, "Étude d'un mélange gazeux pollué à différentes concentrations. Application à la réduction des espèces polluantes, " thèse de Magister Université de Tlemcen (2010).

Chapitre II

Modèle mathématique

Sommaire de chapitre II

II.1. Introduction:.....	55
II.2. Equations de base décrivant l'évolution des particules dans un plasma.....	55
II.2.1. Equation de Boltzmann :	55
II.2.2. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann.....	56
➤ Vitesse des particules.....	56
➤ L'énergie moyenne.....	58
➤ Flux des particules.....	58
➤ La pression cinétique.....	59
II.3. Le Modèle mathématique:.....	59
II.3.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$:.....	59
II.3.2. Equation de transport de la densité :.....	59
II.3.3. Equation de transport de la quantité de mouvement :.....	60
II.3.4. Equation de transport de l'énergie :.....	60
II.4. L'équation d'évolution de la température du gaz :.....	60
II.5. Modélisation de la cinétique chimique :.....	61
II.5.1. Modèle fluide de la décharge à la pression atmosphérique :.....	61
II.5.2. Équation de Poisson :	62
II.6. Modèles numériques et discrétisation des équations fluides-Poisson :.....	62
II.6.1. Modèle zéro-dimensionnel :	62
II.6.2. Modèle de BOLZIG+:.....	63
II.6.3. Coefficient de vitesse.....	64
II.6.4. Equation de transport pour le modèle 0D :.....	65
a) Pour les électrons :	65
b) Pour les ions :	65
c) Pour les particules excitées (les métastables) :.....	65
II.6.5. Modèle de calcul des espèces choisies:.....	66
II.7. Aspet physico-chimique des processus élémentaires dans un plasma :.....	67
II.7.1. Processus collisionels:.....	67

Sommaire de chapitre II

II.7.1.1. Excitation et désexcitation :	69
II.7.1.2. Ionisation et dissociation :	69
II.7.2. Processus radiatifs :	70
II.7.2.1. Transition liée - liée (spectre des raies) :	70
II.7.2.2. Transition libre - lié:	70
II.7.2.3. Transition libre - libre :	71
II.8. Conclusion :	71
Référence de chapitre II	73

II.1. Introduction:

La modélisation mathématique d'une décharge électrique hors-équilibre est relativement complexe à cause des nombreux phénomènes mis en jeu et de leur fort couplage, par exemple celui entre la variation des densités de particules chargées et celle du champ électrique. Dans les conditions de décharge qui nous intéressent dans ce travail, le degré d'ionisation est inférieur à quelques 10^{-4} . Pour ce faible degré d'ionisation, l'équation de Boltzmann ne prend pas en compte les interactions à longue portée entre particules chargées, mais suppose que les collisions sont ponctuelles et instantanées pour décrire le transport des électrons et leurs collisions avec les neutres.

II.2. Equations de base décrivant l'évolution des particules dans un plasma :

Un plasma peut contenir des électrons, des ions et des neutres (molécules et/ou atomes) dans leur état fondamental ou excité. Ces particules peuvent transférer leur énergie cinétique par collisions élastiques et/ou inélastiques contribuant à la perte ou la génération de nouvelles espèces. Tout cela dépend de la température du gaz. A cet effet, la température cinétique du gaz plasma correspond à une distribution en énergie des particules. En conséquence, la description d'un plasma est basée sur une loi de distribution statistique et probable des états étudiés [1].

II.2.1. Equation de Boltzmann :

Si $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ représente la fonction de distribution à une particule des vitesses d'une collection des N particules de masse m , l'évolution de cette fonction de distribution dans tout l'espace obéit à l'équation de Boltzmann qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} \quad (\text{II. 1})$$

où: $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ étant la fonction de distribution à une particule des vitesses d'un ensemble de N particules, \vec{w} représente la vitesse particulière.

$\frac{\vec{F}}{M}$ représente l'accélération imposée aux particules de masse M par les forces extérieures.

$\vec{\nabla}_r$ représente le gradient dans l'espace des positions.

$\vec{\nabla}_w$ représente le gradient dans l'espace des vitesses.

$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}}$ représente le taux de variation de la fonction de distribution due aux collisions.

II.2.2. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann :

On dit que la fonction de distribution est en milieu d'équilibre thermodynamique quand la solution de l'équation de Boltzmann est indépendante du temps en absence de toute force extérieure. Dans ce cas, les particules en interaction ne causent aucun changement à la fonction de distribution avec le temps et il n'existe aucun gradient de densité des particules dans l'espace. A cet égard, la solution de l'équation de Boltzmann correspond à l'équilibre thermodynamique local et conduit à une fonction de distribution de Maxwell quelque soit le type de particules considérées. La fonction de Maxwell Boltzmann ou la fonction de distribution des vitesses est déterminée par [1, 2, 3, 4] :

$$f(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{II. 2})$$

L'état du système est caractérisé uniquement par sa température T et la densité des diverses particules.

➤ Vitesse des particules

La figure II.1 représente la fonction de distribution maxwellienne en fonction d'une composante moyenne de vitesse pour deux valeurs de température électronique. Elle traduit le nombre de particules dans un élément de volume. Nous remarquons que la fonction est une distribution gaussienne de variance:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (\text{II. 3})$$

Avec $i=x, y, z$.

La racine carrée de la largeur moyenne de la distribution gaussienne est donc donnée par l'équation suivante :

$$\langle v_i^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 4})$$

L'allure de la courbe de (v) montre que le facteur exponentiel décroît plus vite lorsque v croît. Cette courbe atteint son maximum pour une vitesse v_{pp} considérée comme la vitesse la plus probable :

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\text{II. 5})$$

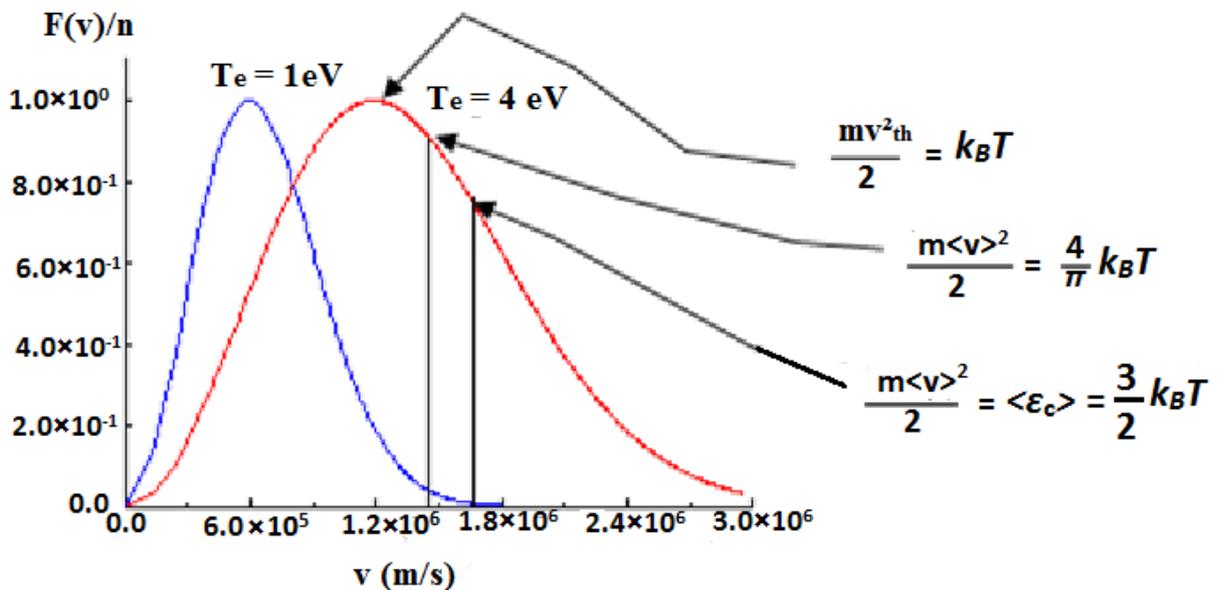


Figure II.1 : Allure de la fonction de distribution maxwellienne [2, 4]

La vitesse moyenne se calcule en utilisant la formule :

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{\iiint_{(v)} \vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}, t) \cdot d^3 \vec{v}}{\iiint_{(v)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \cdot d^3 \vec{v}} \quad (\text{II. 6})$$

et qui est égale à :

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 7})$$

On peut aussi définir la vitesse quadratique moyenne :

$$\langle v_{rms}^2 \rangle = \frac{1}{n} \int v^2 f d^3 v \quad (\text{II. 8})$$

qui donne :

$$\sqrt{\langle v_{rms}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (\text{II. 9})$$

Il faut noter que les trois valeurs de vitesse trouvées (v_{pp} , $\langle v \rangle$, $\sqrt{\langle v_{rms}^2 \rangle}$) sont proportionnelles au terme de variance $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$. Cette vitesse croit avec la température. Nous constatons que l'on a toujours l'inégalité :

$$v_{pp} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v_{rms}^2 \rangle} \quad (\text{II. 10})$$

Ce qui montre la dissymétrie de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann par rapport à son maximum.

➤ *L'énergie moyenne*

L'énergie cinétique moyenne des électrons est représentée par l'équation suivante :

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{n_e} \int d^3 v \frac{1}{2} mv^2 f_e(v) = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (\text{II. 11})$$

Cette équation traduit l'équipartition de l'énergie.

➤ *Flux des particules*

Le flux des particules $\Gamma_{\vec{n}}$ dans une direction \vec{n} normale à la surface, peut être calculé en écrivant :

$$\Gamma_{\vec{n}}(r, t) = n \langle v \rangle = \int f v \cdot \vec{n} d^3 v \quad (\text{II. 12})$$

n est le nombre de particules et $\langle v \rangle$ est leur vitesse moyenne.

Cette intégrale donne:

$$\Gamma_{\vec{n}} = n \frac{\langle v \rangle}{4} \quad (\text{II. 13})$$

➤ *La pression cinétique*

La pression cinétique p des particules est déterminée en utilisant la fonction de distribution maxwellienne :

$$p = nk_B T \quad (\text{II. 14})$$

II.3. Le Modèle mathématique:

Le modèle fluide a également occupé un grand espace dans la simulation des décharges plasmas [4, 5, 6]. Il permet la description du phénomène de transport des différentes composantes de plasma en considérant ces dernières comme des grandeurs macroscopiques. Le modèle fluide est basé sur les équations du transport pour les particules. Elles sont obtenues en prenant les trois premiers moments de l'équation microscopique de Boltzmann qui correspondent aux grandeurs physiques caractéristiques du plasma (densité, quantité de mouvement, pression cinétique, flux d'énergie thermique,...).

II.3.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$:

Considérons une fonction $\varphi(\vec{w})$ qui peut être un scalaire, un vecteur ou un tenseur et multiplions l'équation (II. 1) par cette fonction, ensuite nous intégrons l'ensemble dans tout l'espace des vitesses (Voir annexe B):

$$\begin{aligned} \iiint_{(\vec{w})} \left[\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right] \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \\ = \iiint_{(\vec{w})} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II. 15})$$

L'équation de transport de la propriété $\langle \varphi(\vec{w}) \rangle$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} + \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} - \frac{\vec{F}}{M} \{n(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle\} \\ = \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II. 16})$$

II.3.2. Equation de transport de la densité :

Si on pose dans l'équation (II.16) $\varphi(\vec{w}) = 1$ et $\langle \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle = \vec{V}(\vec{r}, t)$, on obtient alors l'équation de transport de la densité :

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r (N(\vec{r}, t) \vec{V}(\vec{r}, t)) = \iiint_{(\vec{w})} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} d^3 \vec{w} \quad (\text{II. 17})$$

dans cette équation $\vec{V}(\vec{r}, t)$ représente la vitesse moyenne macroscopique de l'ensemble.

II.3.3. Equation de transport de la quantité de mouvement :

Si on pose dans l'équation (II.16), $\varphi(\vec{w}) = M\vec{w}$ on obtient alors l'équation de transport de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} M N(\vec{r}, t) \vec{V}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r (N(\vec{r}, t) M \vec{V}(\vec{r}, t) \cdot \vec{V}(\vec{r}, t) + \psi) - \left(\frac{\vec{F}}{M} M N(\vec{r}, t) \right) \\ & = \iiint_{(\vec{w})} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} \varphi(\vec{w}) d^3 w \end{aligned} \quad (\text{II. 18})$$

II.3.4. Equation de transport de l'énergie :

Posons $\varphi(\vec{w}) = \frac{1}{2} M w^2$ dans l'équation (II.16) on obtient l'équation de transport de l'énergie :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (w_{\text{th}} + w_c) + \vec{\nabla}_r \{ (w_{\text{th}} + w_c) \vec{V}(\vec{r}, t) \} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} + \vec{\nabla}_r (\psi \vec{V}(\vec{r}, t)) \\ & - N(\vec{r}, t) \vec{F} \cdot \vec{V}(\vec{r}, t) = \iiint_{(\vec{w})} \frac{1}{2} M N(\vec{r}, t) w^2(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} d^3 w \end{aligned} \quad (\text{II. 19})$$

Pour la fermeture du système d'équations (II.17), (II.18) et (II.19), on introduit l'équation d'état des gaz parfaits [7].

II.4. L'équation d'évolution de la température du gaz :

Les variations de température du gaz sont le résultat des transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres. Ces transferts s'effectuent de deux manières différentes. Les collisions élastiques entre particules chargées et particules neutres chauffent directement le gaz tandis que les collisions inélastiques modifient l'énergie interne des atomes et des

molécules neutres. L'énergie d'excitation électronique et l'énergie d'excitation vibrationnelle relaxent sous la forme d'énergie thermique avec un certain délai. Nous faisons ici l'hypothèse tout à fait acceptable que la relaxation des espèces excitées électroniques sur des états radiatifs est instantanée. Par contre, la prise en compte du chauffage retardé dû à la relaxation des états excités vibrationnels en énergie thermique nous oblige à coupler l'équation d'évolution de la température du gaz avec l'équation d'évolution de la densité d'énergie moyenne ε_v des atomes et molécules sur des états excités vibrationnels. Ainsi, nous obtenons le système suivant :

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = (f_{ex} + f_t) \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \text{div}(\lambda(T) \mathbf{grad}(T)) + \frac{\varepsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{II.20})$$

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = f_v \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - \frac{\varepsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{II.21})$$

ρ est la densité de masse du gaz, C_p la capacité calorifique à pression constante, \mathbf{J} la densité de courant, \mathbf{E} le champ électrique, λ le coefficient de conductivité thermique du mélange et τ_v le temps moyen de relaxation de l'énergie d'excitation vibrationnelle du gaz en énergie thermique. f_t représente la fraction de la puissance totale ($\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$) consommée par collisions élastiques, f_{ex} la fraction consommée par les processus d'excitation électronique et f_v la fraction d'énergie consommée par les processus d'excitation vibrationnelle [7].

II.5. Modélisation de la cinétique chimique :

II.5.1. Modèle fluide de la décharge à la pression atmosphérique :

Les propriétés du milieu (densités, vitesse...) sont décrites uniquement par des grandeurs moyennes, et non par les fonctions de distribution des vitesses des particules. Ces grandeurs sont les solutions des deux premiers moments de l'équation de Boltzmann, qui correspondent aux équations de continuité, et de transfert de quantité de mouvement. Par ailleurs, les équations de transport des particules chargées sont couplées aux équations donnant la variation des contraintes appliquées [8, 9, 10].

II.5.2. Équation de Poisson :

Cette équation relie le champ électrique \vec{E} à la charge d'espace dans l'espace inter électrode. Elle s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_i(x,t) - n_e(x,t)) \\ \vec{E} &= -\overrightarrow{\text{grad}} U \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.22})$$

où n_i et n_e représentent respectivement la densité des particules chargées positivement puis celle des particules chargées négativement. $e=1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ la charge élémentaire de l'électron, $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ la permittivité du vide, \vec{E} Le champ électrique, U le potentiel et ρ la densité de charge.

Le modèle composé par les équations cinétiques des particules couplées avec l'équation de poisson est un modèle auto – cohérent.

II.6. Modèles numériques et discrétisation des équations fluides-Poisson :

II.6.1. Modèle zéro-dimensionnel :

Dans le modèle 0D le plasma est considéré comme un milieu homogène, et uniforme dont la conductivité est variable, cette dernière est liée à l'évolution de la densité des électrons dans le plasma. Il est basé sur la résolution du système d'équations formé par les équations de transport des particules chargées couplées à l'équation de Poisson. Pour le calcul des densités des électrons et des ions, les deux premiers moments de l'équation de Boltzmann sont retenus : l'équation de continuité et l'équation de transfert de quantité de mouvement. On utilise le terme fluide car les particules chargées sont supposées avoir un comportement moyen pouvant être assimilé à un milieu continu (ou fluide). Les équations à résoudre sont similaires à celles de la mécanique des fluides qui utilise également des grandeurs moyennes pour décrire les propriétés du milieu.

II.6.2. Modèle de BOLZIG+:

BOLZIG+ [11, 16, 17] est un programme informatique gratuit et convivial pour la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons dans des gaz faiblement ionisés et des champs électriques uniformes. Ces conditions sont rencontrées dans des expériences d'essais et dans divers types de décharges gazeuses et de plasmas collisionnels à basse température.

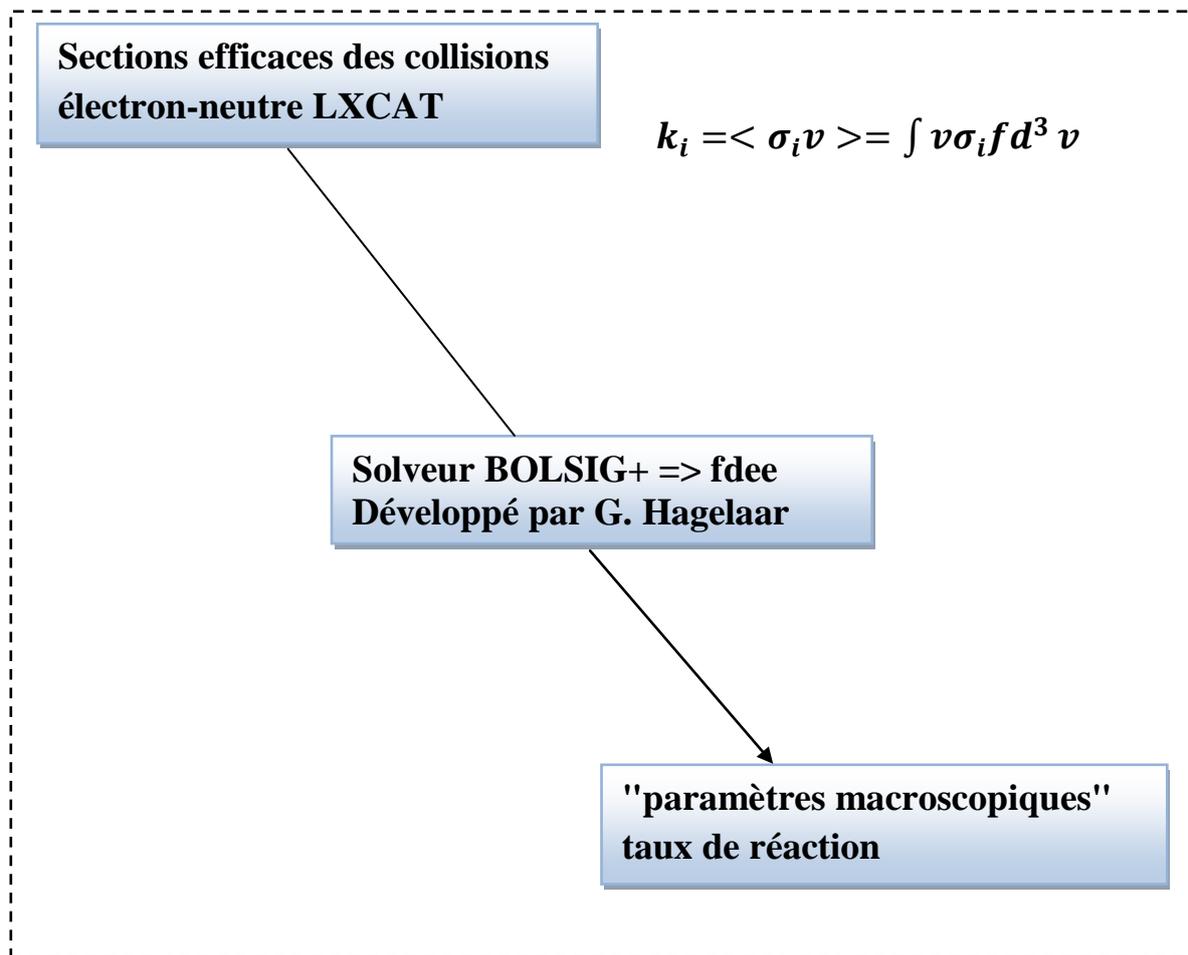


Figure II.2 : Schéma de principe de BOLZIG+

Dans ces conditions, la fonction de distribution d'électrons est non-maxwellienne et déterminée par un équilibre entre l'accélération électrique et le moment et les pertes d'énergie dans les collisions avec des particules de gaz neutre. L'utilité principale de BOLZIG + est d'obtenir des coefficients de transport d'électrons et des coefficients de collision à partir de données de

section transversale plus fondamentales, qui peuvent ensuite être utilisées comme données d'entrée pour les modèles fluides.

les modèles fluides des plasmas froids hors-équilibre sont basés sur la résolution des équations de transport pour les ions et les électrons avec un couplage avec les équations de champ.

Les 3 premiers moments de l'équation de Boltzmann

- Équation de continuité:

- Équation de quantité de mouvement (dérive-diffusion)

- Équation d'énergie (électrons) ou approximation du champ local.

Les constituents du plasma sont caractérisés par des grandeurs macroscopiques: Densité, Vitesse moyenne, Énergie moyenne. L'effet des collisions entre les électrons et le gaz est représenté à l'aide des coefficients de transport et des taux de réaction qui vont dépendre des sections efficaces et de la FDEE.

II.6.3. Coefficient de vitesse:

Les réactions sont généralement caractérisées par un coefficient K. Par exemple si on présente une réaction par deux réactifs tels que :



Le coefficient K, détermine le changement de la concentration dans le temps du réactif A qui dépend de la concentration des deux réactifs A et B (n_A et n_B).

$$\frac{dn_A}{dt} = -K \cdot n_A \cdot n_B \quad (\text{II.24})$$

L'unité de K est [cm^3/s].

Dans le cas d'une réaction à trois corps, la concentration d'un réactif A dépend également de la concentration du troisième corps M comme le montre le schéma suivant :



La relation donnant :

$$\frac{dn_A}{dt} = -K \cdot n_A \cdot n_B \cdot n_M \quad (\text{II. 26})$$

Dans ce cas K est exprimé par [cm⁶/s].

Dans un plasma chimique, spécialement dans les plasmas générés par décharge électrique, le champ électrique réduit influe sur le coefficient d'une réaction [12].

II.6.4. Equation de transport pour le modèle 0D :

Il s'agit du modèle électrique zéro dimensionnel qui décrit le comportement électrique des décharges en donnant des distributions spatio-temporelles des densités des particules chargées, du champ , du potentiel électrique, et la densité du courant de décharge.

a) Pour les électrons :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = s_e \quad (\text{II. 27})$$

n_e : la densité des électrons.

s_e : Le terme source.

b) Pour les ions :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = s_i \quad (\text{II. 28})$$

n_i : la densité des ions.

s_i : Le terme source.

c) Pour les particules excitées (les métastables) :

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = s_m \quad (\text{II. 29})$$

n_m : la densité des métastables.

s_m : Le terme source.

II.6.5. Modèle de calcul des espèces choisies :

Dans ce paragraphes, nous exposons certaines équations que nous avons utilise dans notre modèle. Il s'agit des équations d'évolution des espèces NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_5 et O_3 . Les coefficients de vitesse des réactions sont donnes dans l'annexe A. Le signe (-) correspond à la réduction et le signe (+) correspond à la création.

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{NO}}}{dt} = & k_{26}n_{\text{N}}n_{\text{O}_2} - k_{30}n_{\text{N}_2}n_{\text{O}} + 2k_{36}n_{\text{NO}_2}n_{\text{N}} + k_{45}n_{\text{O}_2}n_{\text{N}(^2\text{D})} \\ & + k_{56}n_{\text{O}_2}n_{\text{O}}n_{\text{N}} + k_{57}n_{\text{N}_2}n_{\text{O}}n_{\text{N}} - k_{78}n_{\text{O}_2}n_{\text{N}} - k_{86}n_{\text{NO}_2}n_{\text{O}_2} \\ & - k_{103}n_{\text{NO}_2}n_{\text{NO}_2} - k_{111}n_{\text{NO}_2}n_{\text{OH}} - k_{144}n_{\text{NO}_2^-}n_{\text{O}_2} - k_{151}n_{\text{NO}_3^-}n_{\text{O}} \\ & + k_{152}n_{\text{N}}n_{\text{O}_3^-} - k_{154}n_{\text{NO}_3^-}n_{\text{O}_2} + k_{172}n_{\text{N}}n_{\text{NO}_3^-} \end{aligned} \quad (\text{II. 30})$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{NO}_2}}{dt} = & -k_{47}n_{\text{NO}}n_{\text{NO}} + k_{59}n_{\text{O}}n_{\text{NO}}n_{\text{N}_2} + k_{63}n_{\text{NO}_3}n_{\text{O}} + k_{86}n_{\text{NO}}n_{\text{O}_3} \\ & + k_{111}n_{\text{HO}_2}n_{\text{NO}} - k_{114}n_{\text{HNO}_3} - k_{116}n_{\text{NO}_2^-} - k_{117}n_{\text{N}_2\text{O}_5} \\ & + 2k_{120}n_{\text{NO}_3}n_{\text{NO}_3} + k_{141}n_{\text{N}}n_{\text{NO}_2^-} - k_{142}n_{\text{NO}_2^-}n_{\text{O}_2} - k_{145}n_{\text{NO}_3^-}n_{\text{O}_2} \\ & - k_{146}n_{\text{NO}_2^-}n_{\text{O}_3} + k_{164}n_{\text{NO}_2^-}n_{\text{NO}^+} \end{aligned} \quad (\text{II. 31})$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{NO}_3}}{dt} = & k_{61}n_{\text{O}}n_{\text{NO}_2}n_{\text{O}_2} + k_{62}n_{\text{O}}n_{\text{NO}_2}n_{\text{N}_2} - k_{63}n_{\text{O}_2}n_{\text{NO}_2} + k_{67}n_{\text{HNO}_3}n_{\text{O}} \\ & - k_{101}n_{\text{HO}_2}n_{\text{NO}_2} - k_{117}n_{\text{N}_2\text{O}_5} - k_{118}n_{\text{HNO}_3}n_{\text{O}_2} \\ & - 2k_{120}n_{\text{NO}_2}n_{\text{NO}_2}n_{\text{O}_2} + k_{124}n_{\text{N}_2\text{O}_5}n_{\text{O}_2} - k_{143}n_{\text{NO}_3^-}n_{\text{O}_2} \\ & + k_{168}n_{\text{O}_2^+}n_{\text{NO}_3^-} + k_{169}n_{\text{N}_2^+}n_{\text{NO}_3^-} + k_{174}n_{\text{NO}_3^-}n_{\text{NO}^+} \end{aligned} \quad (\text{II. 32})$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = & k_{29}n_{\text{N}}n_{\text{NO}_2} + k_{51}n_{\text{N}(^2\text{D})}n_{\text{NO}_2} + k_{81}n_{\text{O}(^1\text{D})}n_{\text{N}_2}n_{\text{N}_2} \\ & + k_{82}n_{\text{O}(^1\text{D})}n_{\text{N}_2}n_{\text{O}_2} - k_{83}n_{\text{N}_2}n_{\text{O}_2} - k_{84}n_{\text{NO}}n_{\text{NO}} \\ & + k_{188}n_{\text{NO}^+}n_{\text{N}_2} \end{aligned} \quad (\text{II. 33})$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = & k_{117}n_{NO_2}n_{NO_3} + k_{121}n_{NO_3}n_{N_2}n_{O_2} - k_{123}n_{HNO_3}n_{HNO_3} \\ & - k_{124}n_{NO_2}n_{NO_3}n_{O_2} - k_{125}n_{NO_2}n_{NO_3}n_{N_2} - k_{126}n_{NO_2}n_{NO_2}n_{O_2} \\ & - k_{160}n_{NO_2}n_{NO_2}n_{NO_3^-} \end{aligned} \quad (II.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_3}}{dt} = & k_{53}n_{O_2}n_{N_2}n_{O_2} + k_{54}n_{O_2}n_{O_2}n_{O_2} - k_{55}n_{O_2}n_{O_2} - k_{75}n_{O_2}n_{O_2}n_{O_2} \\ & - k_{76}n_{O_2}n_{O_2} - k_{128}n_{O_2}n_{O_3^-} + k_{134}n_{O_2}n_{O_2} + k_{135}n_{O_2}n_{O_3^-} \\ & + k_{136}n_{O_2}n_{O_3^-} - k_{137}n_{O_2}n_{O_2} + k_{150}n_{O_3^-}n_{NO_3} \\ & + k_{172}n_{O_2}n_{NO_3^-} \end{aligned} \quad (II.35)$$

II.7. Aspet physico-chimique des processus élémentaires dans un plasma :

On ne peut pas décrire l'équilibre thermodynamique sans avoir étudié tous les processus élémentaires qui se produisent dans un plasma. En effet le plasma est le siège de divers processus élémentaires qui décrivent les interactions entre ces particules. Ces phénomènes sont soit collisionnels soit radiatifs [12, 13].

II.7.1. Processus collisionnels :

En dehors des collisions élastiques qui sont les causes des transferts d'énergie entre les particules et l'établissement d'un équilibre thermique, d'autres collisions inélastiques peuvent se produire dans le plasma. Si son énergie cinétique est suffisante, un électron peut, lors d'une collision inélastique, ioniser ou exciter la molécule neutre rencontrée.

Les types de particules dans un plasma sont :

Les atomes et molécules neutres : A, B, AB

Les atomes et molécules excités : A*, AB*

Les particules chargées : e⁻ (électron), A⁻, A⁺, AB⁺, AB⁻ (atomes et molécules positives et négatives).

Gaz		Energie d'excitation électronique (ev)	Energie de dissociation (ev)	Energie d'ionisation (ev)
oxygène	O ₂	1.635	5.115	12.2
	O	1.97-9.15		13.61
azote	N ₂	5.23	9.762	15.576
	N	2.38-10.33		14.54
eau	H ₂ O	7.6	5.2-5.4 (H-OH)	12.6
ozone	O ₃		6.17	12.3
Hydrogène	H ₂	11.47	14.477	15.422
	H	10.16		13.59
Monoxyde D'azote	NO	5.38	6.507	9.25
Dioxyde D'azote	NO ₂			9.79
Dioxyde de soufre	SO ₂		5.7 (SO-O), 5.71 (S-O ₂)	12.34
Dioxyde de carbone	CO ₂	10	5.5 (CO-O)	13.7
ammoniac	NH ₃		3.0 (NH ₂ -H), 4.7 (NH-H ₂)	10.15
Hydrogène sulfuré	H ₂ S		3.2 (H ₂ -S), 3.7 (HS-H)	

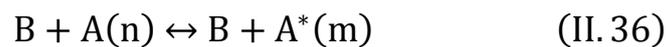
Tableau II.1 : les énergies d'excitations, dissociation et d'ionisation de quelques molécules de gaz [14, 15].

Les plus importants types de collision inélastique dans un plasma froid et les processus élémentaires qui leur son associées (ionisation et excitation par impact

électronique, de excitation, photo ionisation et photo excitation, attachement et détachement électronique) sont présentés comme suit :

II.7.1.1. Excitation et désexcitation :

Sous l'effet d'un choc ou collision une particule A (neutre ou chargée) peut absorber une énergie cédée par la particule B (qui peut être aussi un électron). Cette énergie va modifier l'état interne de la particule A et permettre à un électron de son cortège électronique de passer d'un niveau d'énergie E_n à un niveau supérieur d'énergie E_m . On dit alors que cette particule a été excitée.



Avec

n: le niveau initial ;

m: le niveau final ;

B: la particule incidente ;

A: la particule cible dans l'état d'énergie inférieur E_n qui n'est pas nécessairement l'état fondamental ;

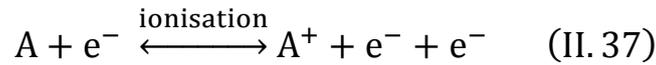
A*: la particule excitée (dans l'état d'énergie E_m)

Inversement, un atome dans un niveau supérieur peut se désexciter spontanément vers le niveau fondamental, en libérant un photon $h\nu = \Delta E$. une telle transition est connue sous le nom de l'émission spontanée. Par ailleurs, ces processus ne sont pas toujours réalisables car il existe des niveaux métastables dont la durée de vie est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ s. Les atomes restent piégés jusqu'à ce que une collision électronique à les désexciter vers leur niveau fondamental, ce phénomène correspond à l'émission induite. Les états métastables sont importants dans un plasma, parce qu'ils peuvent stocker de l'énergie interne, et la livrer à une autre espèce dans le plasma ou à une surface.

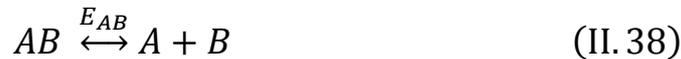
II.7.1.2. Ionisation et dissociation :

Sous l'effet d'une collision un atome ou une molécule peut libérer un électron (le plus éloigné du noyau), lorsqu'elle absorbe suffisamment d'énergie. Le

phénomène observé : est l'ionisation. Son processus inverse s'appelle la recombinaison



La dissociation d'une molécule est un phénomène qui nécessite un apport d'énergie qui peut être cédé à la molécule par une autre particule lors d'une collision inélastique.



Avec E_{AB} est l'énergie de dissociation.

II.7.2. Processus radiatifs :

Plusieurs mécanismes sont responsables de l'émission du rayonnement total, leurs importances relatives dépendent de la température, de la fréquence et de la nature des atomes émetteurs. Les différents processus radiatifs sont les suivants :

II.7.2.1. Transition liée - liée (spectre des raies) :

Un électron dans un atome peut effectuer une transition d'un niveau d'énergie supérieur E_m vers un autre niveau d'énergie inférieur E_n , en émettant un photon de fréquence proportionnelle à la variation de l'énergie : $h\nu_{mn} = E_m - E_n$.

II.7.2.2. Transition libre - lié:

Un électron libre peut être capturé par un ion de charge Z_e en émettant un photon $h\nu$. Il forme ainsi un atome neutre ou un ion de charge $(Z-1) e$. Ce phénomène correspond à la recombinaison radiative. Son processus inverse est la photo - ionisation.



Si la particule formée est dans son état fondamental, l'équation de la conservation d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 + E_{\text{ion}} = h\nu \quad (\text{II. 40})$$

Certains atomes neutres peuvent capturer un électron et former un ion négatif. Le champ moyen du noyau positif de l'atome neutre s'étend au delà de l'écran

formé par le cortège électronique. Les gaz rares qui ont une couche externe saturée ont un écran particulièrement efficace et ne forment pas donc d'ion négatif (sauf l'hélium). Par contre les halogènes (Cl, F,...) auxquels il manque un électron pour avoir une couche externe saturée ont le plus fort champ attractif et forma ainsi des ions négatifs. Le phénomène de la capture d'électron est accompagné par l'émission d'un photon ou d'un rayonnement continue ;

$$A^+ + e^- \leftrightarrow A + h\nu \quad (\text{II. 41})$$

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 + E_a = h\nu \quad (\text{II. 42})$$

E_a représente l'affinité électronique de l'atome A.

II.7.2.3. Transition libre – libre :

Un électron peut céder une partie de son énergie cinétique, lorsqu'il est freiné dans un champ d'un atome ou d'un ion (en restant libre). Ce processus est accompagné d'une émission d'un photon.

$$A + [e^-]_{v_i} \leftrightarrow A + [e^-]_{v_f} + h\nu \quad (\text{II. 43})$$

Avec

$$h\nu = \frac{m}{2} (v_i^2 - v_f^2) \quad (\text{II. 44})$$

m : la masse de l'électron, v_i : vitesse initiale de l'électron, v_f : vitesse finale de l'électron[18, 19, 20].

II.8. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents types de collisions élastiques et plus précisément les collisions inélastiques. Cette étude a permis de connaître les paramètres importants de collisions ainsi que les équations indispensables à la modélisation par l'approche fluide. Aussi on peut retenir que l'initiation à la modélisation des décharges plasmas nécessite la compréhension des différents modèles et essentiellement le calcul des grandeurs hydrodynamiques lesquelles servent comme données utiles dans les conditions aux limites et initiales afin d'aboutir à la convergence du code numérique mis en

œuvre. On doit noter aussi que la simulation des décharges plasmas et la précision des algorithmes de résolution exigent une bonne compréhension de la physique des plasmas ainsi que la mise au point du système d'équations et des paramètres de contrôle.

Références de chapitre II

- [1] B. Held, « Physique des Plasmas froids », Masson, Paris, 1994, ISBN :2-225-84580-8, ISSN : 0229-2434, p29.
- [2] J.A. Bittencourt, « Fundamentals of Plasma Physics », first edition 1986, British Library Cataloguing in Publication Data, ISBN 0-08-033924-7, ISBN 0-08-033923-9, p182-186.
- [3] M. A. Liebermann et A.J. Lichtenberg, « Principles of plasma discharges and materials processing», ,A John Wiley &sons, INC Publication, ISBN 0-471-72001-1, USA, 2005,p 44.
- [4] A. BERKANE, "Modélisation de mécanismes se produisant dans un plasma de dépôt, "UNIVERSITE de Constantine, 2015.
- [5] T. E. Nitschke and D. B. Graves, « A comparison of particle in cell and fluid model simulations of low-pressure radio frequency discharges», J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 10, 15 November 1994 , 5646-5660.
- [6] J. Hromadka, T. Ibehej and R. Hrach, « Computational study of plasma sheath interaction », Phys. Scr. T161 014068, 2014, 3pp.
- [7] S. I. MEDJAHDI, "Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne, " Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [8] M. Benyamina, "Etude de la production de l'ozone dans les décharges couronne, " Thèse de doctorat, Université de USTO Oran (2014).
- [9] Mennad Boufeldja, "Etude de la cinétique d'une décharge couronne pour la production de l'ozone et l'influence de la nature des parois sur la décomposition de cette molécule, " Thèse de doctorat, Université de USTO Oran (2015).
- [10] A. Rabah, "Modélisation d'une décharge luminescente à pression atmosphérique, " thèse de magister, Université de USTO Oran (2013).
- [11] <https://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
- [12] A. TOUHAMI, " Dépollution de l'air des particules polluantes par décharge électrique, " thèse de Magister, université USTO Oran (2007).
- [13] N. BELHACINI, "Étude d'un mélange gazeux pollué à différentes concentrations. Application à la réduction des espèces polluantes, " thèse de Magister Université de Tlemcen (2010).
- [14] E. Badareu, I.Popescu, « Gaz ionisés, décharges électriques dans les gaz », Traduit du roumain par C. Popescu-Ulmu. Editions Dunod, Editions Meridiane Bucarest (1968).
- [15] Junhong Chen, "Direct current corona-enhanced chemical reactions", A thesis submitted to the faculty of the graduate school of the University of Minnesota, August 2002.
- [16] L. GARRIGUES, " Utilisation du Solveur BOLSIG+ et de la base de données LXCAT pour la modélisation des plasmas froids hors-équilibre, "LAPLACE, Université de Toulouse.
- [17] G.J.M. HAGELAAR, F.J. DEHOOG and G.M.W. KROESEN « Boundar conditions in fluid models of gas discharges ». Phys Rev. E 62(1) (2000) 1452-1454.
- [18] A. HADDOUCHE, "Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels, " Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [19] A. Imène, "Effet des conditions aux limites sur la propagation du streamer positif dans

Références de chapitre II

l'azote, " thèse de magister université d'Oran (2016).

- [20] Lagmich Youssef « Diagnostic et modélisation d'une décharge a barrière diélectrique pour le contrôle d'écoulement ». Thèse de doctorat, université Toulouse III Paul Sabatier, 29 novembre 2007.

Chapitre III

Résultats et discussions

Sommaire de chapitre III

III. 1. Problématique:.....	77
III.2. Résultats obtenus:.....	77
III.2.1. Evolution temporelle de la densité de plusieurs espèces:.....	78
III.2.1.1. cas : une valeur du champ électrique réduit :.....	78
III.2.1.2. cas : plusieurs valeurs du champ électrique réduit :.....	83
III.2.2. Evolution temporelle du taux de dépeuplement:.....	88
III.2.3. Etude comparative :.....	99
III.2.4. Analyse temporelle des taux des réactions :.....	103
III.3. Conclusion :.....	116
Référence de chapitre III.....	117

III. 1. Problématique

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la simulation numérique de l'évolution temporelle d'un mélange gazeux composé de 78% N₂, 18% O₂, 2% H₂O, 2% CO₂ que l'on soumet à une décharge couronne pointe-plan. La distance inter-électrodes est égale à 15 mm et la durée d'application de cette décharge s'étend de 10⁻⁹s jusqu'à 10⁻³s à la température ambiante et la pression atmosphérique. Pour cela, nous analysons, pour plusieurs valeurs du champ électrique réduit E/N (E étant le champ électrique appliqué, et N la densité des particules neutres), l'influence des réactions chimiques sur la cinétique du mélange et plus exactement sur la réduction et la création de certaines espèces atomique, moléculaire et ionique. Nous avons opté pour les valeurs suivantes :100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td (on rappelle que 1Td=10⁻¹⁷ V.cm²).

La chimie du mélange gazeux prend en compte trente espèces :

- molécules neutres :N₂, O₂, H₂O, CO₂, OH, HO₂, HNO₃, H₂, CO, O₃,
- atomes neutres :N, O, H,
- oxydes d'azote :NO, N₂O, NO₂, NO₃, N₂O₅,
- ions positifs :NO⁺, N₂⁺, O₂⁺, O⁺
- ions négatifs: O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻,
- espèces métastables: N(²D), O(¹D),
- électrons: e.

Ces différentes espèces réagissent entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Les réactions retenues ainsi que leurs coefficients des réactions sont reportés dans l'annexe à la fin du manuscrit. Le choix de ces espèces est lié à leur importance relative dans les gaz pollués, surtout les oxydes d'azotes.

III.2. Résultats obtenus

Notre analyse portera sur l'évolution temporelle de la densité des différentes espèces, ensuite nous calculerons le taux de dépeuplement $(n_0 - n) / n_0$ où n_0

représente la densité à l'instant initial et n la densité à un instant ultérieur. Ce taux nous donnera une idée sur la création ou la réduction de l'espèce choisie. Cette analyse sera suivie d'une autre analyse qui concerne l'influence des réactions chimiques qui interviennent dans l'évolution des espèces contenues dans notre mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O/CO_2$. Nous nous intéressons en particulier au taux de réaction qui nous permettra de connaître les espèces qui participent activement à la destruction ou la création des oxydes d'azote.

III.2.1. Evolution temporelle de la densité de plusieurs espèces

III.2.1.1. Cas : une valeur du champ électrique réduit

Dans ce paragraphe nous analysons l'évolution temporelle des espèces suivantes : NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N, O et O₃ pour une valeur donnée du champ réduit. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures (III.1.) jusqu'à (III.6.). Sur chaque figure l'évolution des espèces s'effectue entre les instants 10^{-9} et 10^{-3} s.

Commençons par la première valeur 100 Td : nous observons globalement une évolution presque stable sauf pour les deux espèces NO₂ et NO₃ dont la densité augmente jusqu'à 10^{-7} s, ensuite diminue jusqu'à 10^{-3} s. Ceci est dû au fait que la variation du monoxyde d'azote NO influe sur le comportement de NO₂ et NO₃. Si on passe à la valeur suivante 120 Td, et si on exclue l'ozone O₃ et le N₂O₅ on remarque pour les autres espèces que l'évolution de la densité à peu près reste stable jusqu'à 10^{-4} s, ensuite, elle diminue rapidement pour atteindre des valeurs très faibles au temps 10^{-3} s. Par exemple pour l'azote N la densité passe de 10^{15} cm^{-3} à 10^0 cm^{-3} , celle du dioxyde d'azote NO₂ passe de 10^{14} cm^{-3} à 10^0 cm^{-3} , ou encore pour le monoxyde d'azote NO et le NO₃ elle varie respectivement de 10^{13} cm^{-3} à 10^1 cm^{-3} et 10^{10} cm^{-3} à 10^1 cm^{-3} .

Donc déjà à ce stade, entre 100 et 120 Td, on assiste à une influence du champ électrique réduit sur l'évolution temporelle de la densité des oxydes d'azote.

Voyons maintenant l'évolution de la densité pour la valeur 140 Td qui est représentée sur la figure III.3., nous remarquons aussi une différence entre

l'évolution d'une part de l'ozone O_3 et le N_2O_5 et les cinq autres espèces d'autre part. Cette distinction va subsister jusqu'à la dernière valeur 200 Td. On pense que ces deux espèces O_3 et N_2O_5 sont tout le temps créés plutôt que consommés par les autres espèces.

Si on continue notre analyse pour les trois autres valeurs 160, 180 et 200 Td qui sont données sur les figures III.4, III.5 et III.6, nous observons globalement que la différence entre ces trois graphes réside dans le temps de réduction qui devient plus petit à cause de l'énergie injectée dans le plasma et qui va induire un transfert d'énergie plus important entre les particules.

On remarque que pour la valeur 160 Td, l'évolution de la densité devient constante après 10^{-5} secondes alors que pour les deux autres valeurs 180 et 200 Td la constance de la densité apparaît à peu près dès 10^{-6} s.

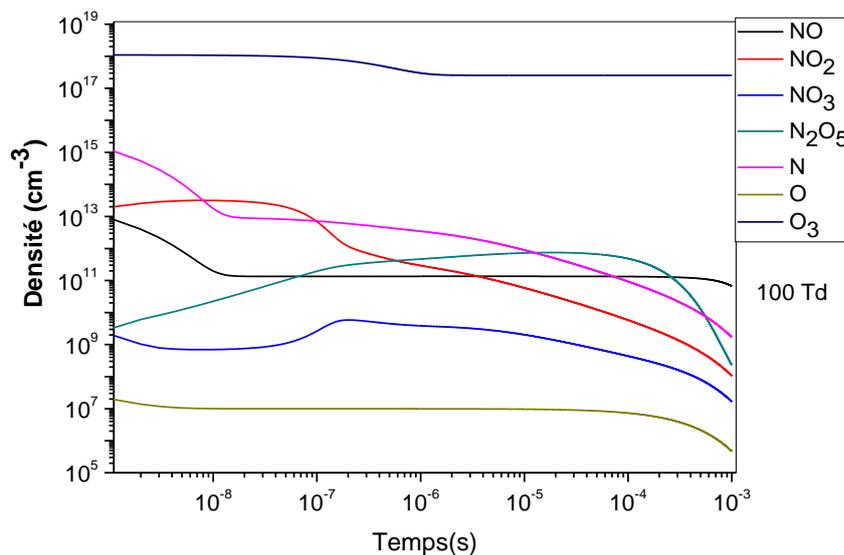


Figure III.1. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N, O et O₃ issues du mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 100Td.

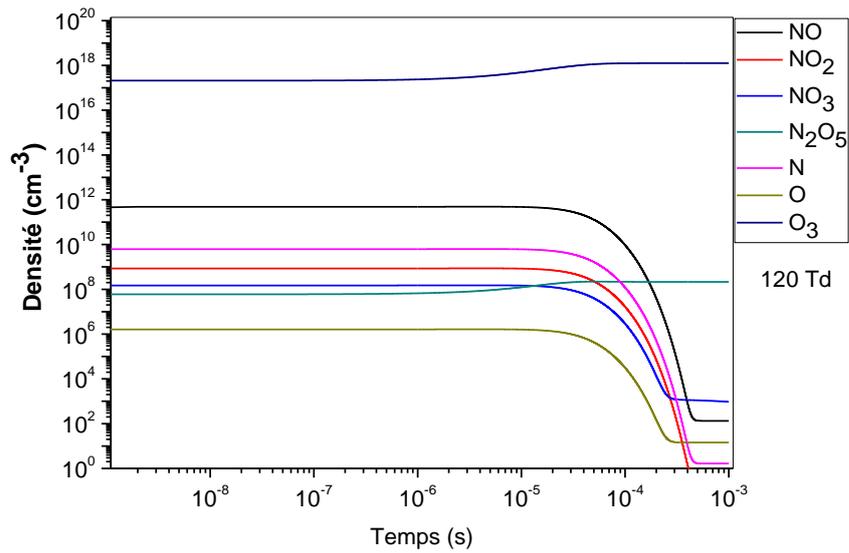


Figure III.2. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N,O et O₃ issues du mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 120Td.

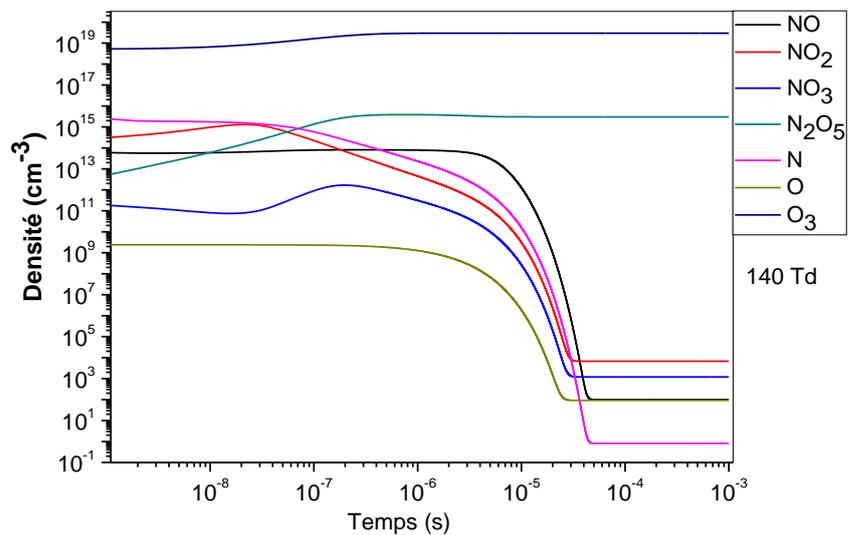


Figure III.3. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N,O et O₃ issues du mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 140Td.

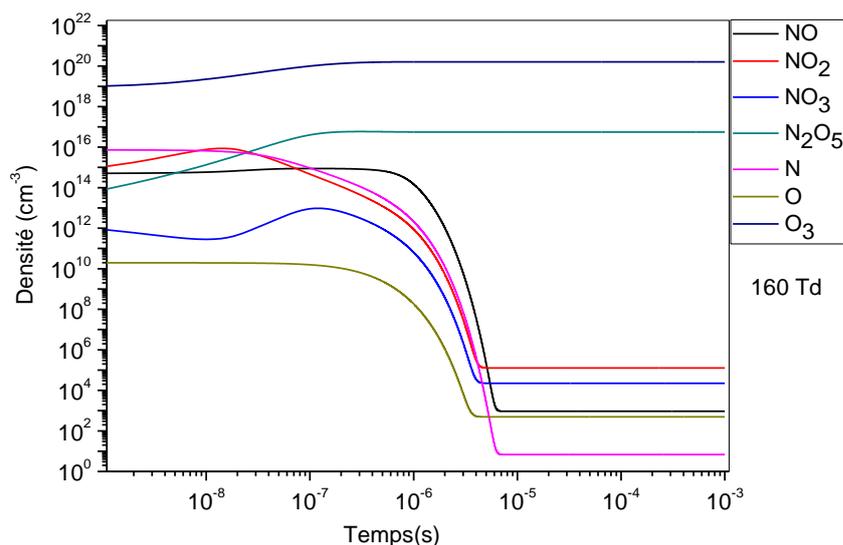


Figure III.4. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N,O et O₃ issues du mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 160Td.

Sur les tableaux III.1, III.2 et III.3, nous avons dressé pour chaque valeur du champ électrique réduit les valeurs de la densité des différentes espèces pour quatre valeurs du temps : 10⁻⁹, 10⁻⁶, 10⁻⁵ et 10⁻³ s afin de comparer les variations au cours du temps et de faire un lien avec les courbes précédentes.

Temps \ Espèces	10 ⁻⁹ s	10 ⁻⁶ s	10 ⁻⁵ s	10 ⁻³ s
N	4.8 x10 ¹⁶ cm ⁻³	1.8 x10 ² cm ⁻³	1.6 x10 ² cm ⁻³	1.6 x10 ² cm ⁻³
O	4.9 x10 ¹¹ cm ⁻³	0.8 x10 ⁰ cm ⁻³	2.9 x10 ³ cm ⁻³	2.9 x10 ³ cm ⁻³
NO	1.9 x10 ¹⁶ cm ⁻³	3.0 x10 ⁴ cm ⁻³	2.7 x10 ⁴ cm ⁻³	2.7 x10 ⁴ cm ⁻³
NO ₂	2.2 x10 ¹⁶ cm ⁻³	6.0 x10 ⁶ cm ⁻³	6.0 x10 ⁶ cm ⁻³	6.0 x10 ⁶ cm ⁻³
NO ₃	4.6 x10 ¹² cm ⁻³	9.6 x10 ⁵ cm ⁻³	9.6 x10 ⁵ cm ⁻³	9.6 x10 ⁵ cm ⁻³
O ₃	5.6 x10 ¹⁹ cm ⁻³	9.4 x10 ²⁰ cm ⁻³	9.6 x10 ²⁰ cm ⁻³	9.6 x10 ²⁰ cm ⁻³
N ₂ O ₅	7.2 x10 ¹⁵ cm ⁻³	1.9 x10 ¹⁸ cm ⁻³	1.9 x10 ¹⁸ cm ⁻³	1.9 x10 ¹⁸ cm ⁻³

Tableau III.1. Densités des espèces N, O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, et O₃ calculées pour différents instants et pour la valeur du champ électrique réduit 160 Td

Espèces	10^{-9} s	10^{-6} s	10^{-5} s	10^{-3} s
N	$2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$2.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	$3.9 \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$	$3.9 \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$
O	$1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$6.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$	$1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$	$1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$
NO	$3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$5.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$	$5.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$
NO ₂	$4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$2.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	$1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$
NO ₃	$2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$1.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$1.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$	$1.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$
O ₃	$2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$4.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$4.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$4.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
N ₂ O ₅	$7.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Tableau III.2. Densités des espèces N, O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, et O₃ calculées pour différents instants et pour la valeur du champ électrique réduit 180 Td

Espèces	10^{-9} s	10^{-6} s	10^{-5} s	10^{-3} s
N	$7.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$6.7 \times 10^0 \text{ cm}^{-3}$	$6.7 \times 10^0 \text{ cm}^{-3}$
O	$1.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$1.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$4.9 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$	$4.9 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$
NO	$5.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$9.2 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$	$9.2 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$
NO ₂	$1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$8.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$	$1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$
NO ₃	$8.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$6.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$
O ₃	$1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
N ₂ O ₅	$7.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Tableau III.3. Densités des espèces N, O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, et O₃ calculées pour différents instants et pour la valeur du champ électrique réduit 200 Td

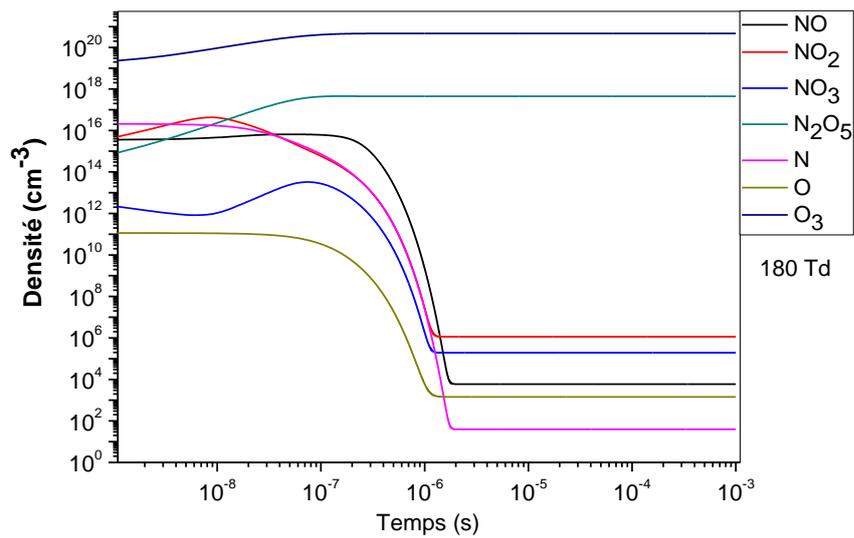


Figure III.5. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N,O et O₃ issues du mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 180Td.

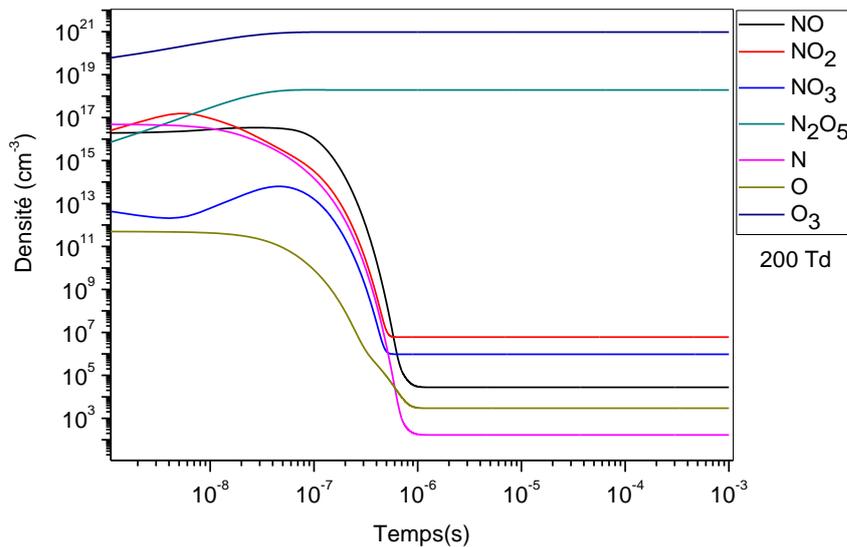


Figure III.6. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N,O et O₃ issues du mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 200Td.

III.2.1.2. Cas : plusieurs valeurs du champ électrique réduit

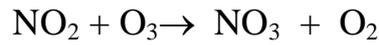
Contrairement au paragraphe précédent, maintenant nous choisissons une espèce et on analyse l'évolution de sa densité pour les six valeurs du champ électrique

réduit, c'est-à-dire de 100 à 200 Td. Pour cela, nous avons représenté respectivement sur les figures III.7, III.9 et III.11, l'évolution de la densité du monoxyde d'azote NO, du dioxyde d'azote NO₂ et du trioxyde d'azote NO₃, suivi d'un diagramme représentant en moyenne l'évolution de la densité et visualisant en même temps la progression entre les différents transferts d'énergie gaz neutre / gaz ionisé.

Pour le monoxyde d'azote NO, on observe pour les faibles valeurs 100 et 120 Td une diminution qui dure 10 ns puis se stabilise jusqu'à 10⁻³s. Par contre pour les autres valeurs de 140 à 200 Td on remarque une faible augmentation suivie d'une diminution qui s'étend jusqu'à 10⁻³s. Ces variations dépendent de la valeur du champ électrique réduit, c'est-à-dire que plus l'intensité du champ augmente plus le temps de réduction diminue: 10⁻⁶ s pour 200 Td contre 10⁻⁴ s pour 140 Td. Nous observons clairement cette évolution sur la figure III.8.

Pour le dioxyde d'azote NO₂, l'évolution est un peu différente que celle du monoxyde d'azote. En effet, nous observons sur la figure III.9., pour l'ensemble des valeurs un mouvement des neutres variable dans le temps. Ces variations dépendent elles aussi de la valeur du champ électrique réduit, c'est-à-dire que plus l'intensité du champ augmente plus le temps de réduction diminue: 4.10⁻⁶ s pour 200 Td contre 2.10⁻⁴ s pour 140 Td. On peut voir ces variations sur le diagramme représenté sur la figure III.10.

Enfin, pour le trioxyde d'azote NO₃, nous remarquons entre les instants 10⁻⁹s jusqu'à 10⁻⁶s une inversion dans l'évolution de la densité en comparaison avec NO₂, c'est-à-dire qu'on assiste à une augmentation suivie d'une réduction pour les faibles valeurs 100,120 et 140 Td. Tandis que pour les fortes valeurs 160, 180 et 200 Td on a une réduction suivie d'une augmentation, car on sait que le NO₃ provient essentiellement du NO₂ à travers la réaction:



Comme pour les deux autres espèces, nous remarquons sur la figure III.11 que les variations de la densité dépendent aussi de la valeur du champ électrique réduit, c'est-à-dire que plus le champ augmente plus le temps de réduction diminue: $4 \cdot 10^{-6}$ s pour 200 Td contre $2 \cdot 10^{-4}$ s pour 140 Td. Il en est de même pour le diagramme représenté sur la figure III.12.

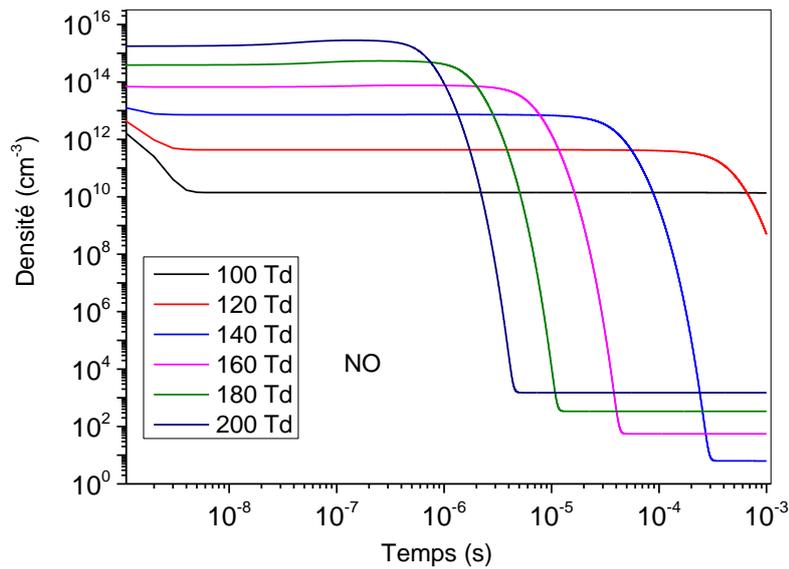


Figure III.7. Évolution temporelle de la densité de l'espèce NO présente dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

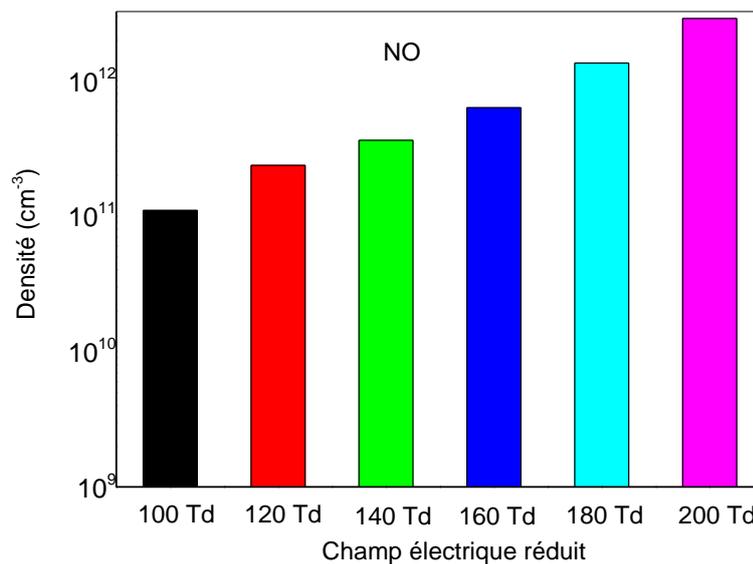


Figure III.8. Diagramme représentant en moyenne ($10^{-9} - 10^{-3}$ s), l'évolution de la densité du monoxyde d'azote en fonction du champ électrique réduit.

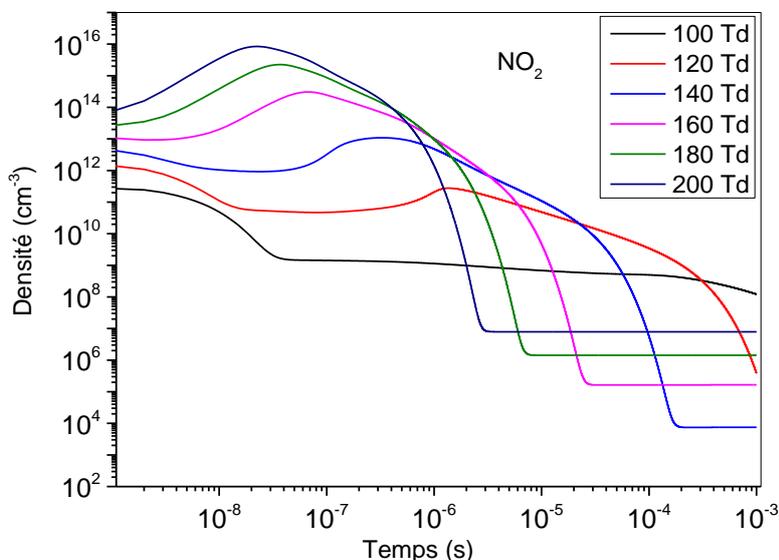


Figure III.9. Évolution temporelle de la densité de l'espèce NO_2 présente dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

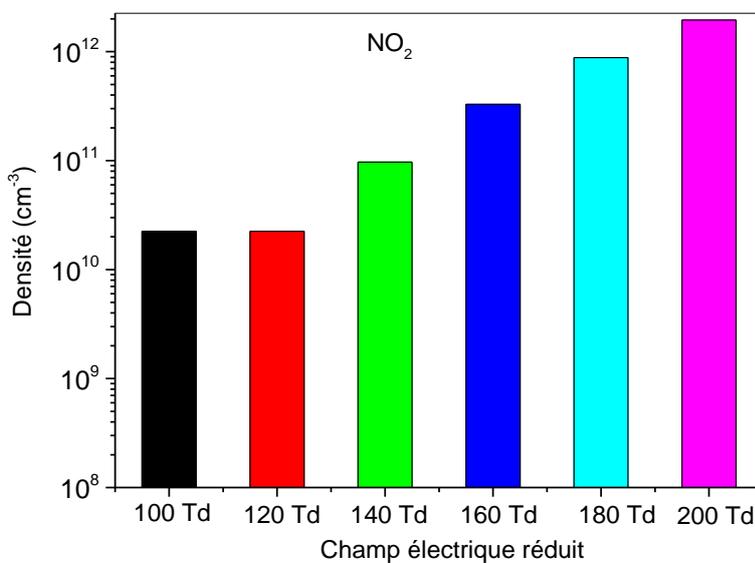


Figure III.10. Diagramme représentant en moyenne ($10^{-9} - 10^{-3}$ s), l'évolution de la densité du dioxyde d'azote NO_2 en fonction du champ électrique réduit.

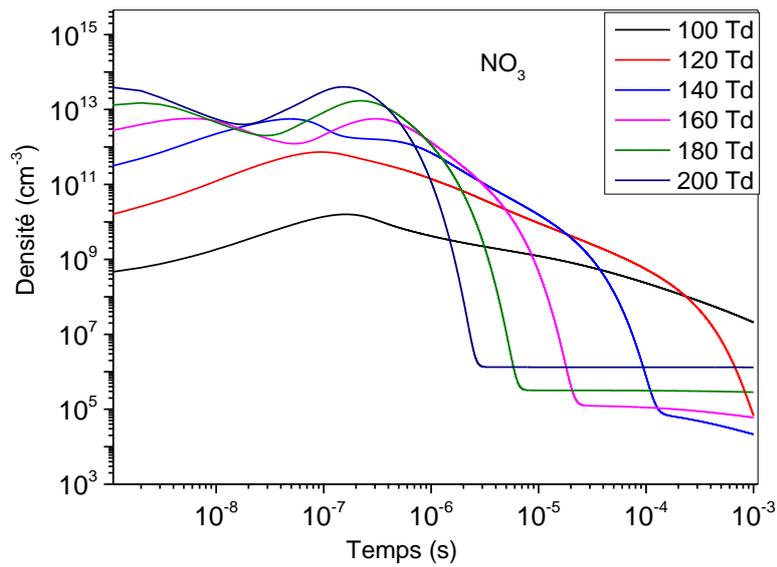


Figure III.11. Évolution temporelle de la densité de l'espèce NO_3 présente dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

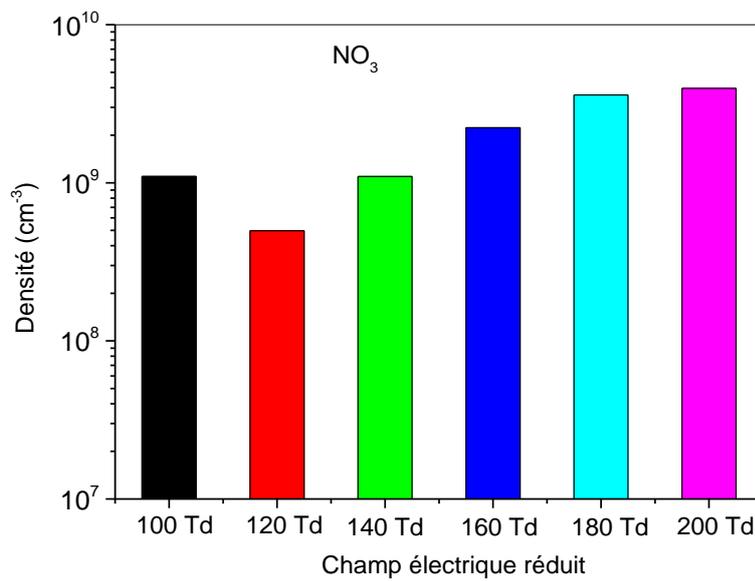


Figure III.12. Diagramme représentant en moyenne ($10^{-9} - 10^{-3}\text{s}$), l'évolution de la densité du trioxyde d'azote NO_3 en fonction du champ électrique réduit.

III.2.2. Evolution temporelle du taux de dépeuplement :

Après avoir analysé l'évolution de la densité, nous passons à un autre paramètre important qui nous permettra de comprendre comment s'effectue cette évolution. Il s'agit du taux de dépeuplement ou taux de variation de la densité des espèces au cours du temps. Il est donné par la relation : $(n_0 - n) / n_0$ où n_0 représente la densité initiale et n les valeurs de densité entre 10^{-9} - 10^{-3} secondes. Cette analyse concerne toujours les trois principales espèces NO, NO₂ et NO₃ et porte sur six valeurs des champs électriques réduits (100, 120, 140, 160, 180, 200Td).

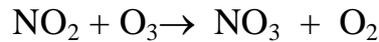
Les résultats sont représentés sur les figures III.13, III.14. et III.15. Nous remarquons que l'évolution du taux de dépeuplement est très différente pour les trois espèces.

Pour analyser le taux de variation, nous avons dressé trois tableaux dans lesquels on a représenté le pourcentage de création et de réduction des trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour quatre instants différents.

Dans le tableau III.4., on a représenté les taux de variations du NO. Nous observons que le taux de création le plus fort 36% est obtenu pour 200 Td à l'instant 10^{-7} s alors que la réduction atteint son maximum 87% pour 160 Td à l'instant 10^{-3} s.

En ce qui concerne NO₂ les taux de variations sont donnés dans le tableau III.5. Contrairement au monoxyde d'azote NO qui présente un maximum pour 200 Td, le taux de création de NO₂ atteint son maximum 75% pour 160 Td à l'instant 10^{-7} s, tandis que la valeur minimale de réduction 90% est obtenue pour 100 Td dès l'instant 10^{-7} secondes. Donc on peut dire que la cinétique des deux espèces NO et NO₂ est différente à cause de plusieurs phénomènes, en particulier le couplage entre les espèces qui dépend de la nature du transfert d'énergie entre ces particules.

Enfin, pour NO₃ les résultats sont donnés dans le tableau III.6., où nous relevons un taux de création maximum de 96% pour 120 Td à l'instant 10⁻⁷s dû surtout à la réaction :



alors que le minimum 87% est obtenu pour 200 Td à l'instant 10⁻³s. Ces valeurs sont différentes par rapport à celles obtenues avec NO et NO₂.

En résumé, pour les trois espèces nous pouvons dire que les taux de variations de la densité sont très différents que ce soit pour la création ou la réduction. Ceci est lié directement à la nature des réactions chimiques que nous verrons plus loin qui jouent un rôle important dans la cinétique du plasma.

	10 ⁻⁸ s	10 ⁻⁷ s	10 ⁻⁶ s	10 ⁻³ s
100 Td	réduction 10%	réduction 11%	réduction 11%	réduction 10%
120 Td	réduction 10%	réduction 10%	réduction 10%	réduction 17%
140 Td	réduction 5%	réduction 4%	réduction 3%	réduction 58%
160 Td	création 1%	création 5%	création 11%	réduction 87%
180 Td	création 1%	création 22%	création 5%	réduction 71%
200 Td	création 2%	création 36%	réduction 60%	réduction 63%

Tableau III.4. Taux de variation du NO en fonction du champ électrique réduit

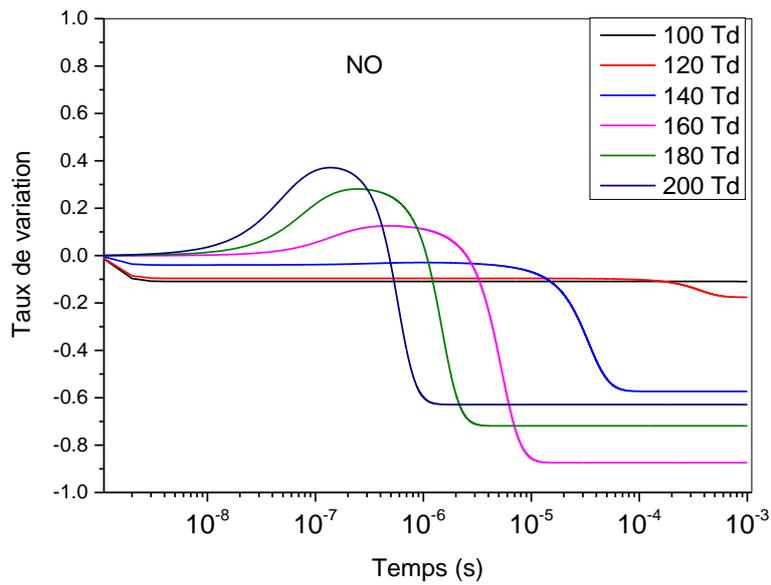


Figure III.13. Evolution temporelle du taux de variation de l'espèce NO présente dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

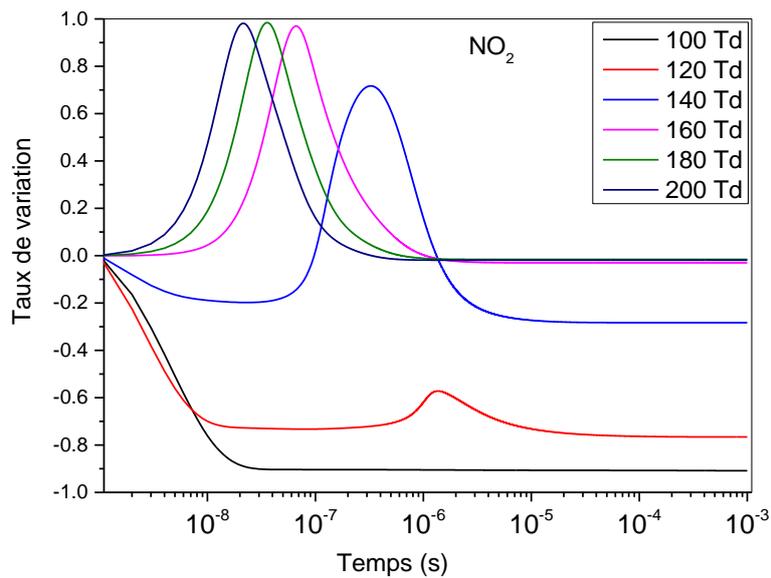


Figure III.14. Evolution temporelle du taux de variation de l'espèce NO_2 présente dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

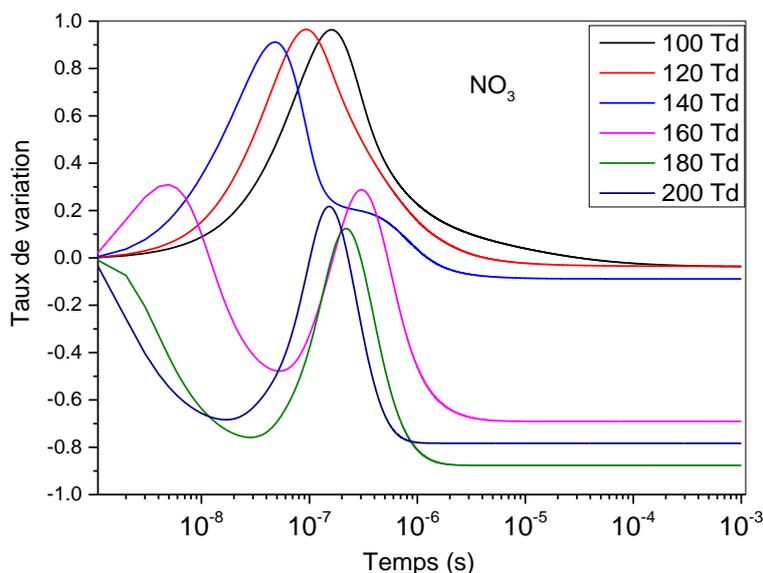


Figure III.15. Evolution temporelle du taux de variation de l'espèce NO_3 présente dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

	10^{-8} s	10^{-7} s	10^{-6} s	10^{-3} s
100 Td	réduction 76%	réduction 90%	réduction 90%	réduction 90%
120 Td	réduction 70%	réduction 73%	réduction 62%	réduction 76%
140 Td	réduction 18%	création 2%	création 16%	réduction 28%
160 Td	création 4%	création 75%	création 0.2%	réduction 3%
180 Td	création 18%	création 36%	réduction 1%	réduction 1%
200 Td	création 47%	création 16%	réduction 2%	réduction 1%

Tableau III.5. Taux de variation du NO_2 en fonction du champ électrique réduit

	10^{-8} s	10^{-7} s	10^{-6} s	10^{-3} s
100 Td	création 8%	création 83%	création 22%	réduction 3%
120 Td	création 15%	création 96%	création 15%	réduction 3%
140 Td	création 34%	création 48%	création 3%	réduction 8%
160 Td	création 10%	réduction 32%	réduction 46%	réduction 70%
180 Td	réduction 63%	réduction 38%	réduction 81%	réduction 78%
200 Td	réduction 65%	réduction 1%	réduction 77%	réduction 87%

Tableau III.6. Taux de variation du NO_3 en fonction du champ électrique réduit

Pour faire une comparaison entre les trois espèces NO , NO_2 et NO_3 , nous avons représenté sur les figures III.16, III.18 et III.20 le taux de variation pour chaque valeur du champ électrique réduit suivi d'un diagramme donnant le rapport entre ces trois espèces pour différents instants.

Sur ces diagrammes nous observons clairement la nature de l'évolution de chaque espèce dans sa phase de création ou de réduction, ainsi que le pourcentage qui différencie ces espèces au cours du temps.

En effet, sur les figures III.17, III.19, III.21, III.23, III.25 et III.27 nous pouvons avoir une idée globale sur le comportement de ces trois espèces dont la densité est fortement influencée par l'augmentation de l'énergie injectée dans le plasma. Généralement ce transfert d'énergie peut être dû soit à des collisions élastiques ou inélastiques ou excitation électronique, etc...

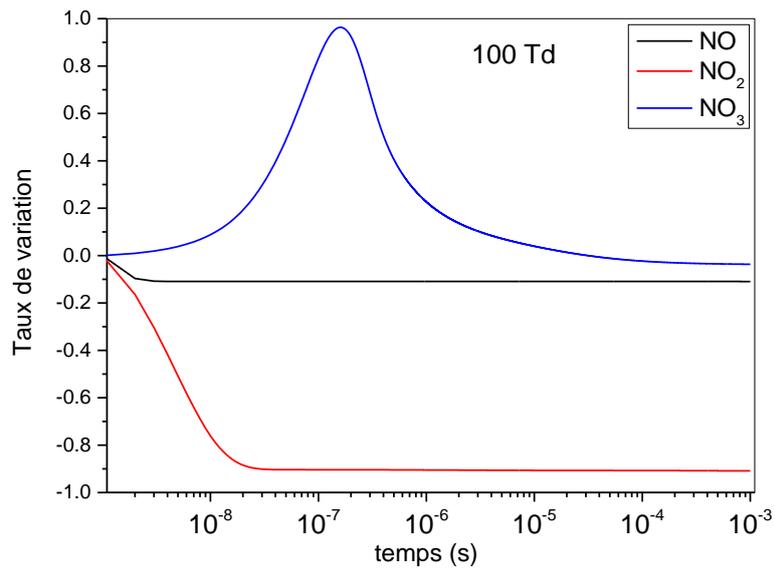


Figure III.16. Evolution comparative du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 100 Td

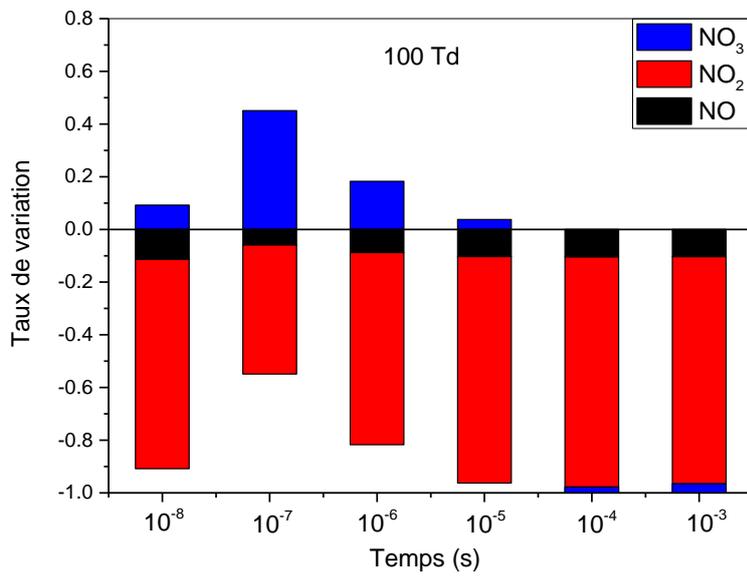


Figure III.17. Diagramme obtenu à des instants différents du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 100 Td

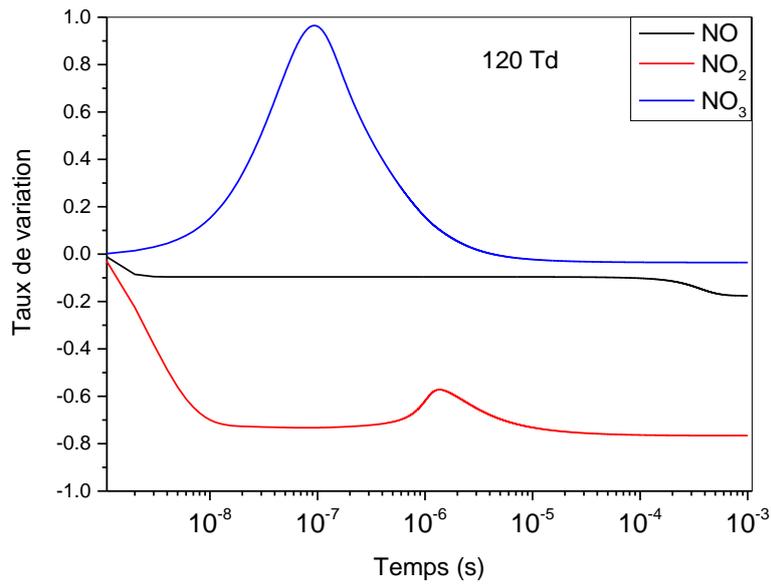


Figure III.18. Evolution comparative du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 120 Td

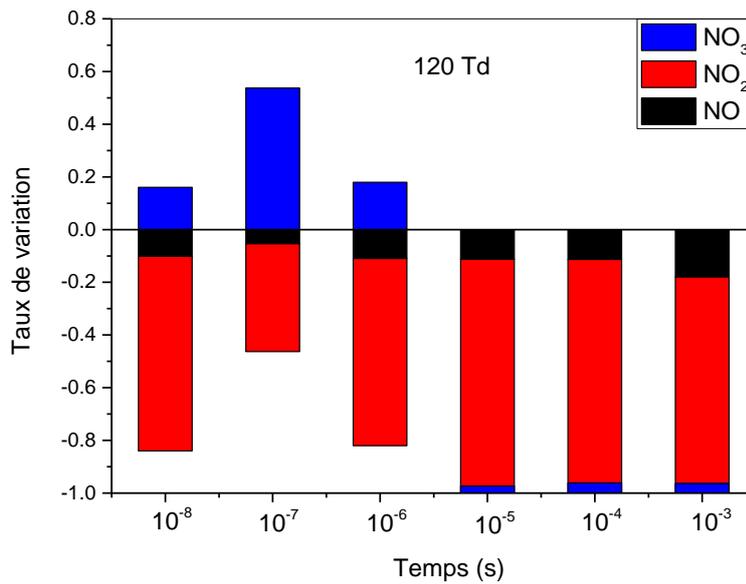


Figure III.19. Diagramme obtenu à des instants différents du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 120 Td

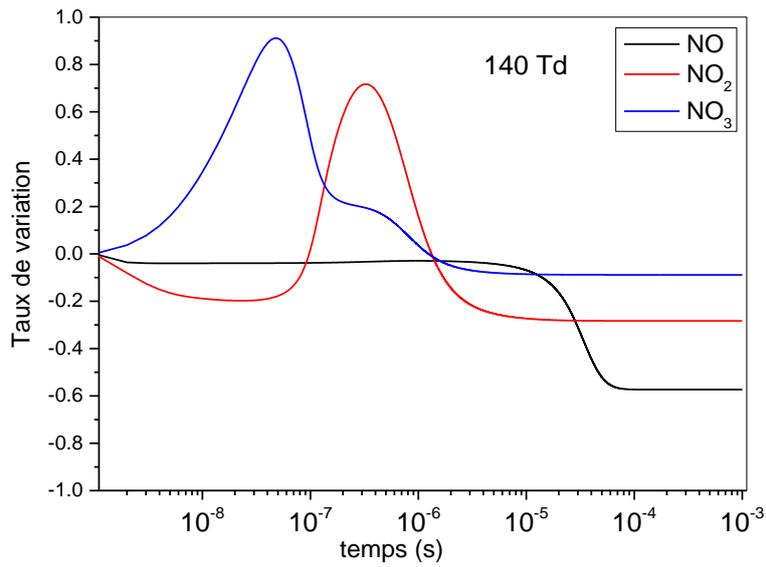


Figure III.20. Evolution comparative du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 140 Td

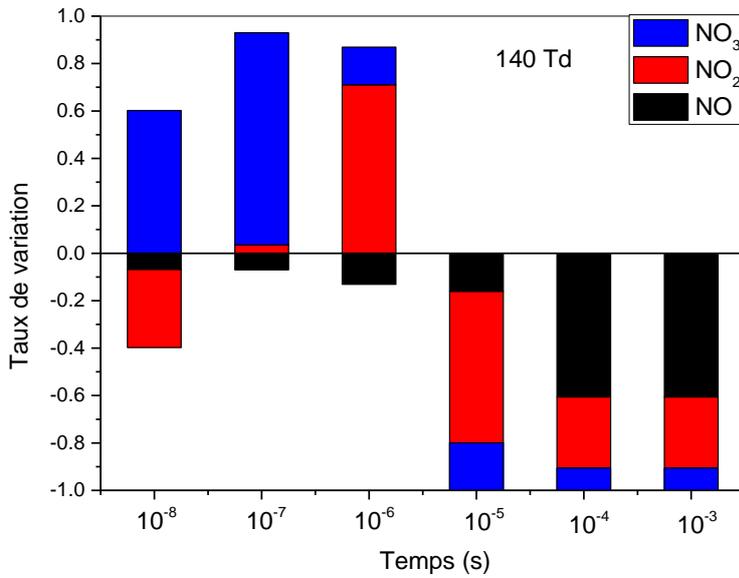


Figure III.21. diagramme obtenu à des instants différents du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 140 Td

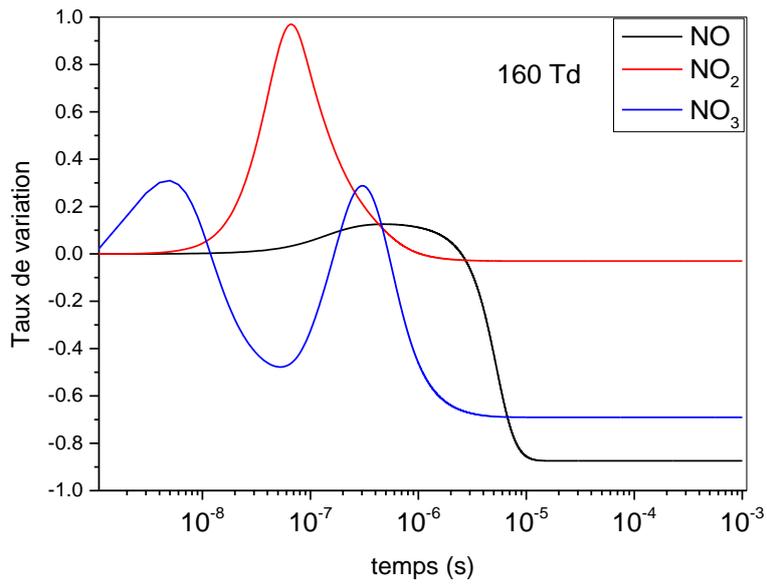


Figure III.22. Evolution comparative du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 160 Td

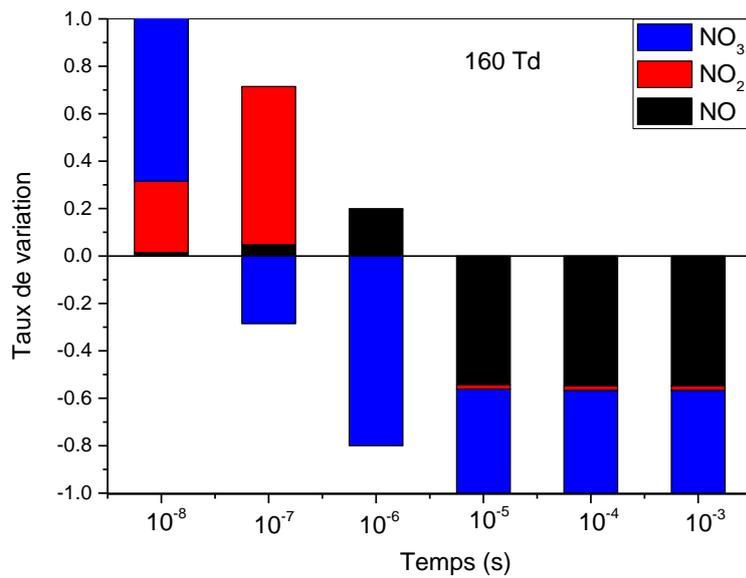


Figure III.23. diagramme obtenu à des instants différents du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 160 Td

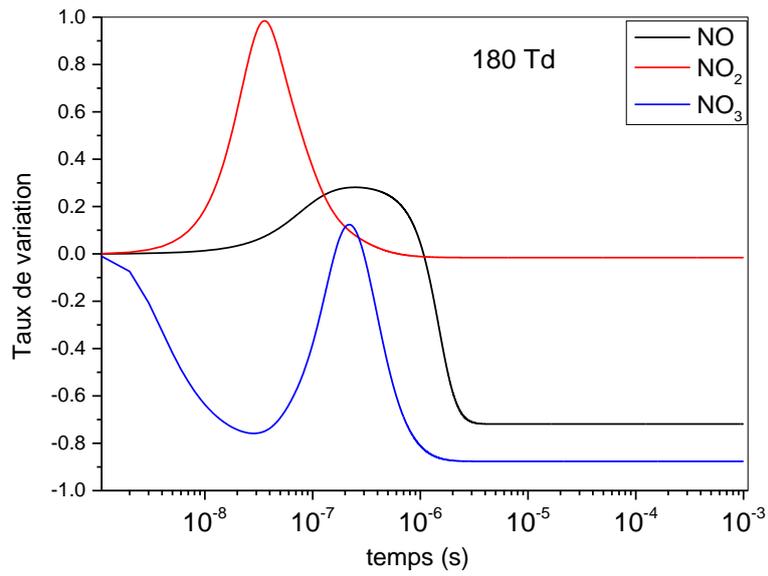


Figure III.24. Evolution comparative du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 180 Td

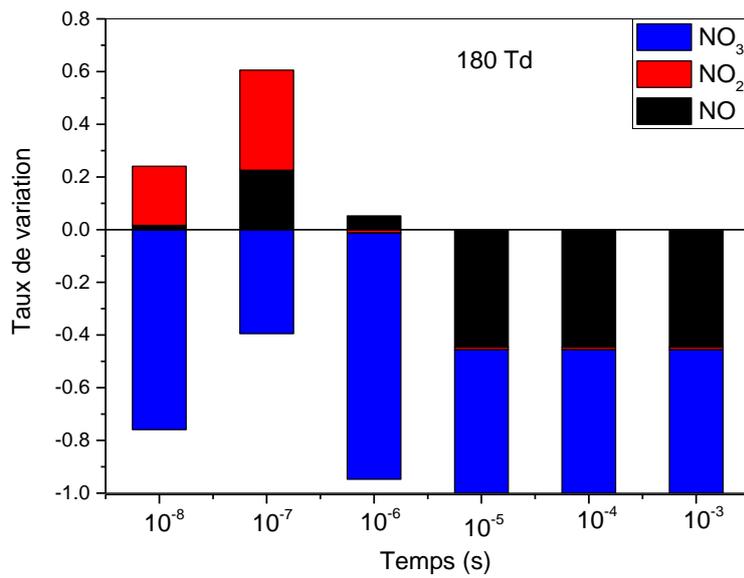


Figure III.25. diagramme obtenu à des instants différents du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 180 Td

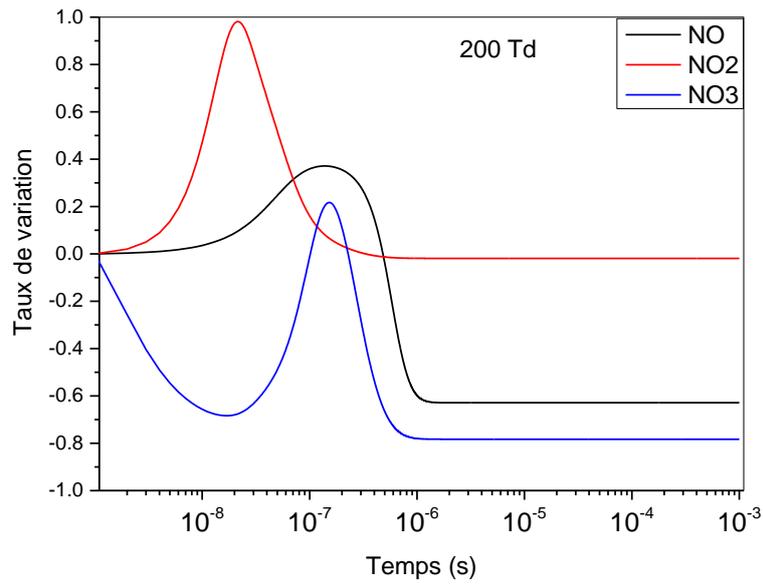


Figure III.26. Evolution comparative du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 200 Td

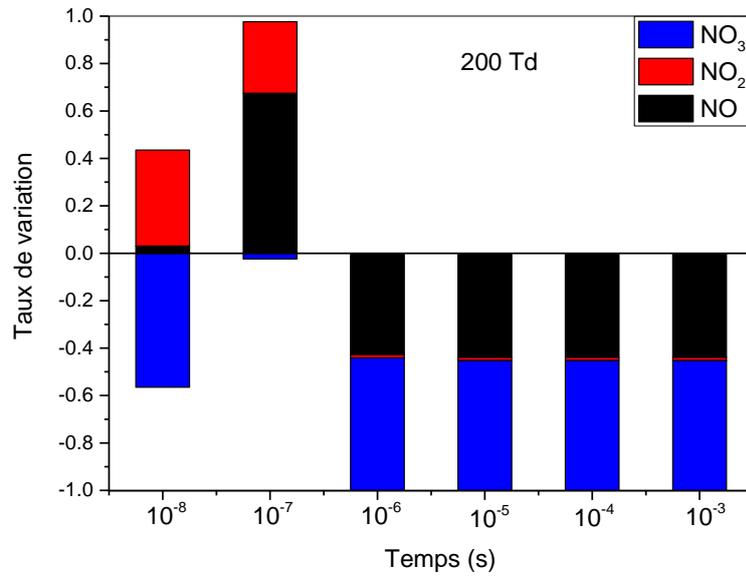


Figure III.27. Diagramme obtenu à des instants différents du taux de variation entre les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ pour 200 Td

III.2.3. Etude comparative

Dans cette partie nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par [1, 2, 3, 4] qui a simulé numériquement l'évolution des oxydes d'azote contenus dans le mélange gazeux N_2/O_2 soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td entre 10^{-9} et 10^{-3} secondes.

Dans cette comparaison nous nous sommes attachés à voir quel effet obtient-on si on rajoute au mélange N_2/O_2 deux espèces différentes H_2O et CO_2 . Nous nous concentrons toujours sur l'évolution de la densité des oxydes d'azote, en l'occurrence le NO, le NO_2 et le NO_3 . Les résultats de comparaison sont reportés sur les figures III.28 jusqu'à III.33.

Sur ces graphes nous avons représenté pour chaque mélange gazeux, l'évolution de chaque espèce pour trois valeurs du champ électrique réduit. Par exemple pour les figures III.28 III.30 et III.32 nous avons choisi les valeurs 100, 140 et 180 Td, tandis que pour les autres figures III.29, III.31 et III.33 les valeurs 120, 160 et 200 Td : (a) pour le mélange gazeux N_2/O_2 alors que (b) correspond au mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O/CO_2$.

En analysant ces six figures on peut tirer les remarques suivantes:

- Pour NO l'écart entre les deux mélanges est constant durant toute la simulation et pour toutes les valeurs du champ électrique réduit. La seule différence entre les deux mélanges c'est le temps de réduction qui diminue plus vite pour le mélange (b) que pour le mélange (a).

-Pour NO_2 nous remarquons une évolution différente par rapport à celle du NO. En effet, entre les instants 10^{-9} et 10^{-7} s l'écart entre les deux mélanges, d'une part, n'est pas constant et d'autre part, la densité est un peu plus élevée pour le mélange (a) que pour le mélange (b), contrairement au monoxyde d'azote.

-Pour NO_3 l'évolution est aussi différente que celle du NO_2 et du NO. Toutefois, nous remarquons une similitude avec NO_2 qu'avec NO. En effet, pour la valeur 100Td l'écart augmente jusqu'à 10^{-6} s ensuite diminue et même s'annule à

certaines moments. Pour les autres valeurs l'écart devient important entre les deux mélanges.

Ces résultats montrent l'influence des deux espèces rajoutées au mélange N_2/O_2 , à savoir H_2O et CO_2 . Cette influence est traduite soit par une réduction soit par une augmentation de la densité des oxydes d'azote.

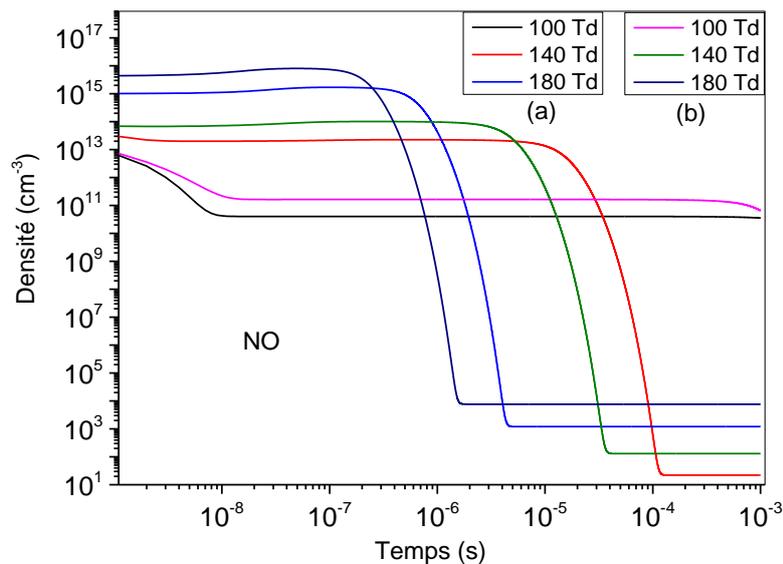


Figure III.28. Comparaison de l'évolution temporelle de la densité du monoxyde d'azote NO pour deux mélanges gazeux différents : (a) N_2/O_2 et (b) $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ et trois valeurs du champ électrique réduit 100, 140 et 180 Td

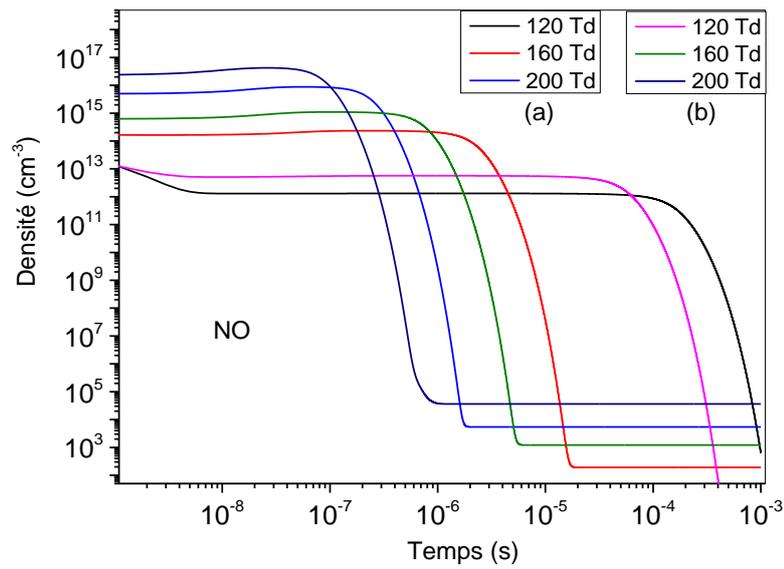


Figure III.29. Comparaison de l'évolution temporelle de la densité du monoxyde d'azote NO pour deux mélanges gazeux différents : (a) N₂/O₂ et (b) N₂/O₂ /H₂O/CO₂ et trois valeurs du champ électrique réduit 120, 160 et 200 Td

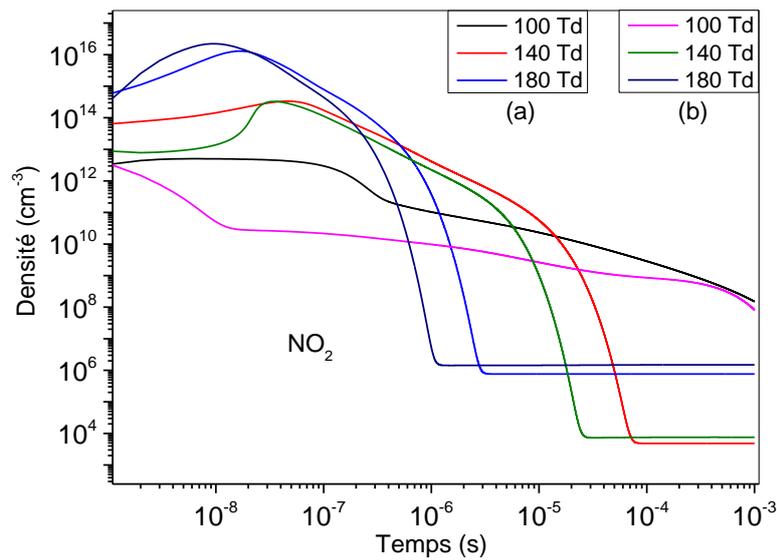


Figure III.30. Comparaison de l'évolution temporelle de la densité du monoxyde d'azote NO₂ pour deux mélanges gazeux différents : (a) N₂/O₂ et (b) N₂/O₂ /H₂O/CO₂ et trois valeurs du champ électrique réduit 100, 140 et 180 Td

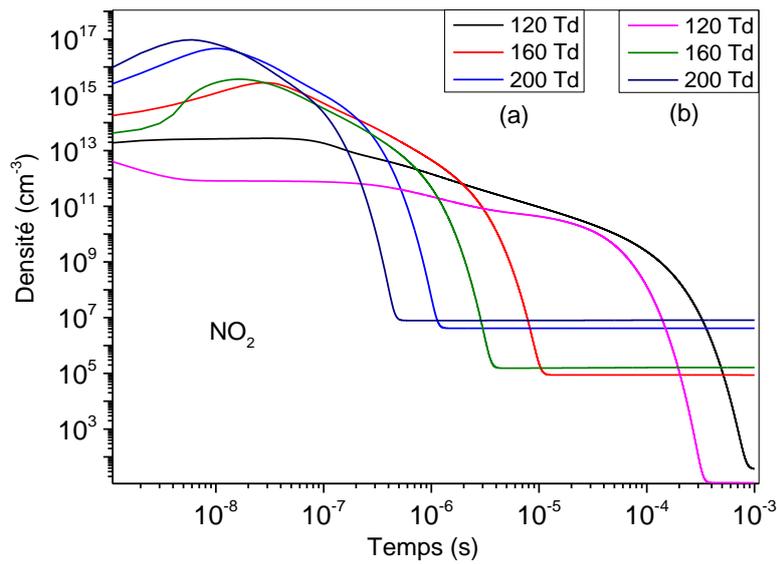


Figure III.31. Comparaison de l'évolution temporelle de la densité du monoxyde d'azote NO_2 pour deux mélanges gazeux différents : (a) N_2/O_2 et (b) $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et trois valeurs du champ électrique réduit 120, 160 et 200 Td

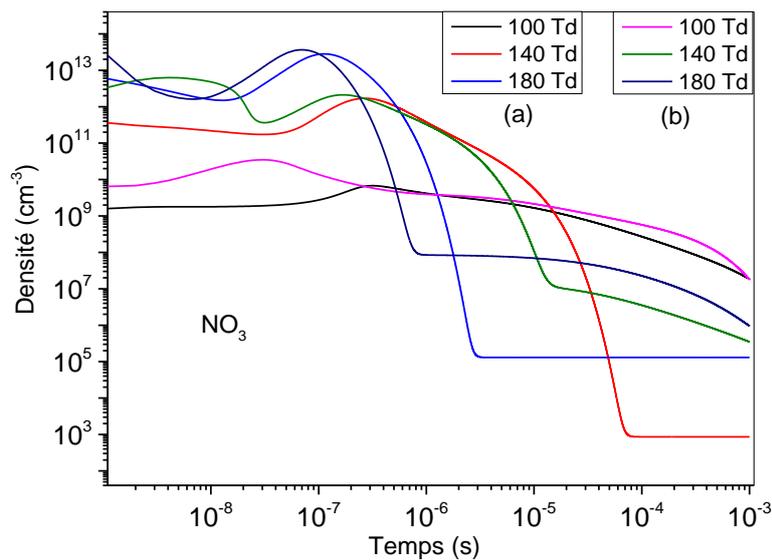


Figure III.32. Comparaison de l'évolution temporelle de la densité du monoxyde d'azote NO_3 pour deux mélanges gazeux différents : (a) N_2/O_2 et (b) $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et trois valeurs du champ électrique réduit 100, 140 et 180 Td

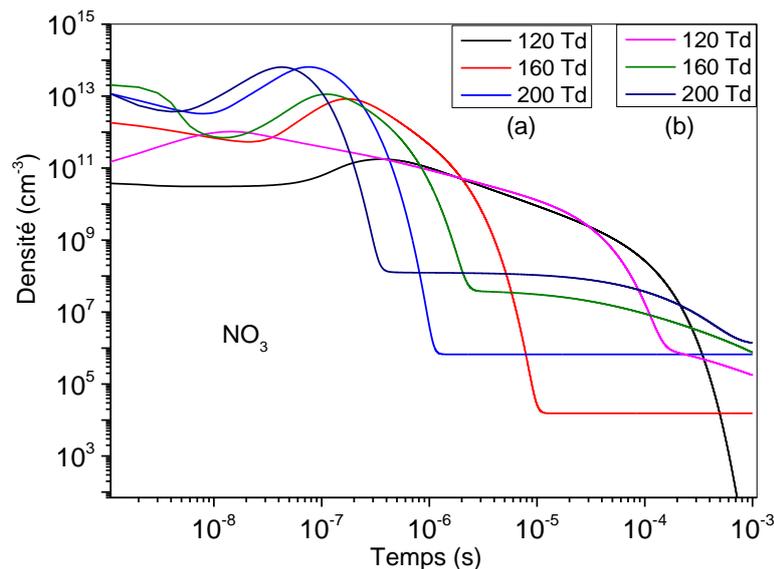


Figure III.33. Comparaison de l'évolution temporelle de la densité du monoxyde d'azote NO_3 pour deux mélanges gazeux différents : (a) N_2/O_2 et (b) $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et trois valeurs du champ électrique réduit 120, 160 et 200 Td

III.2.4. Analyse temporelle des taux des réactions :

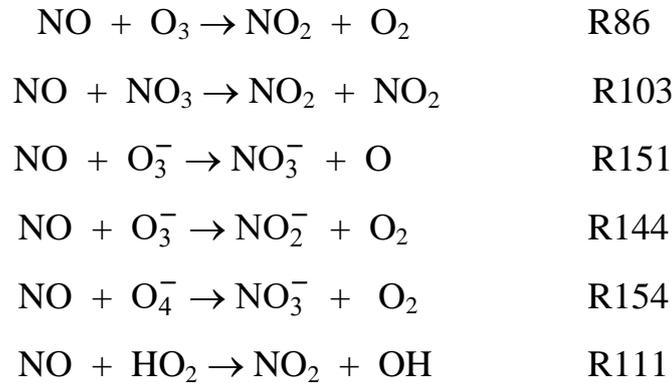
Dans cette partie nous analysons l'évolution temporelle des différentes réactions chimiques qui interviennent dans la cinétique du plasma. Nous considérons comme précédemment les trois espèces principales des oxydes d'azote : NO , NO_2 et NO_3 .

Les 30 espèces choisies dans ce travail interagissent à travers 200 réactions chimiques. A chaque espèce correspond des réactions de création et de réduction qui peuvent être différentes en nombre d'une espèce à une autre. On peut trouver par exemple des espèces couplées à 10 réactions, d'autres à 5 réactions et d'autres à 1 ou 2 réactions. Ces réactions peuvent jouer un rôle dans la création ou la réduction de l'espèce.

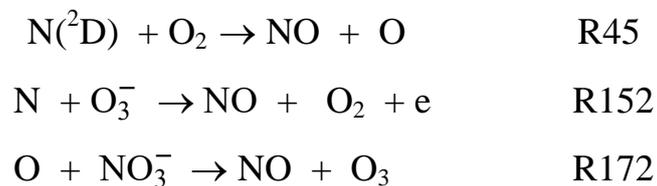
Nous avons représenté pour chaque réaction, quelque soit son influence sur la particule choisie (réduction ou création), l'évolution du taux de réaction pour toutes les valeurs du champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td.

Nous avons choisi parmi toutes les réactions celles qui ont une influence significative sur l'évolution de la particule.

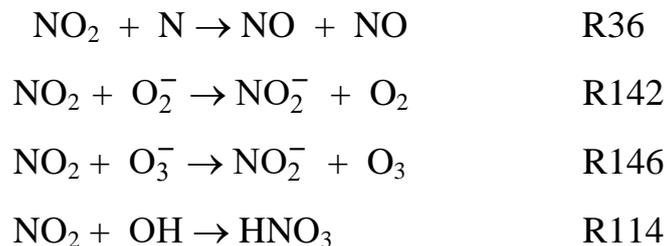
Nous avons gardé pour le monoxyde d'azote NO six réactions intervenant dans sa réduction :



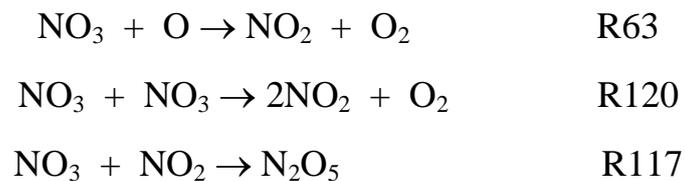
et trois réactions intervenant dans sa création :



Pour NO₂ les réactions retenues sont :



Pour NO₃ les réactions retenues sont :



Tous les résultats sont représentés sur les figures III.37 jusqu'à III.49.

Commençons par l'oxyde d'azote NO dont les résultats sont donnés sur les graphes III.34 jusqu'à III.39, où nous avons représenté la destruction de l'espèce, alors que sur les figures III.40., III.41., et III.42, nous avons représenté la production de la même espèce.

La figure III.34 donne l'évolution temporelle de la réaction R86 pour les six valeurs du champ électrique réduit. Cette réaction utilise le radical O_3^- , qui d'après la figure III.1 possède une forte concentration sur les autres espèces durant toute la simulation. De ce fait on constate que cette réaction participe activement dans la réduction du NO. On relève pour le taux de réaction la valeur $10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à l'instant 10^{-7} s pour 200 Td.

Si on analyse les cinq autres réactions : R103, R151, R144, R154 et R111, on note pour la même valeur 200 Td et au même instant les valeurs suivantes pour le taux de réaction :

- $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R103 utilisant la molécule NO_3 ,
- $6 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R151 utilisant le radical O_3^- ,
- $10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R144 utilisant aussi le radical O_3^- ,
- $6 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R154 utilisant le radical O_4^- ,
- $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R111 utilisant le radical HO_2 .

De toutes ces valeurs on peut dire que c'est le radical O_4^- qui participe de façon plus significative que les autres particules à la réduction du NO.

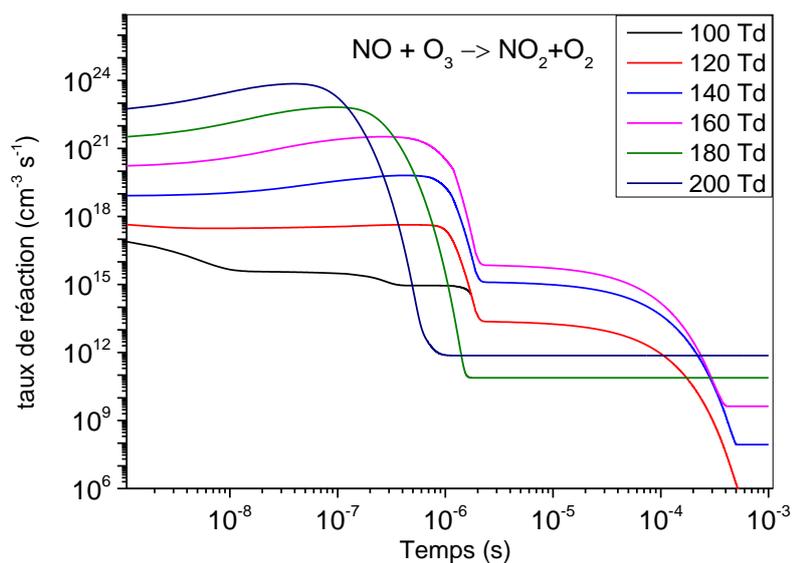


Figure III.34. Evolution temporelle du taux de réaction R86 intervenant dans la réduction du monoxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

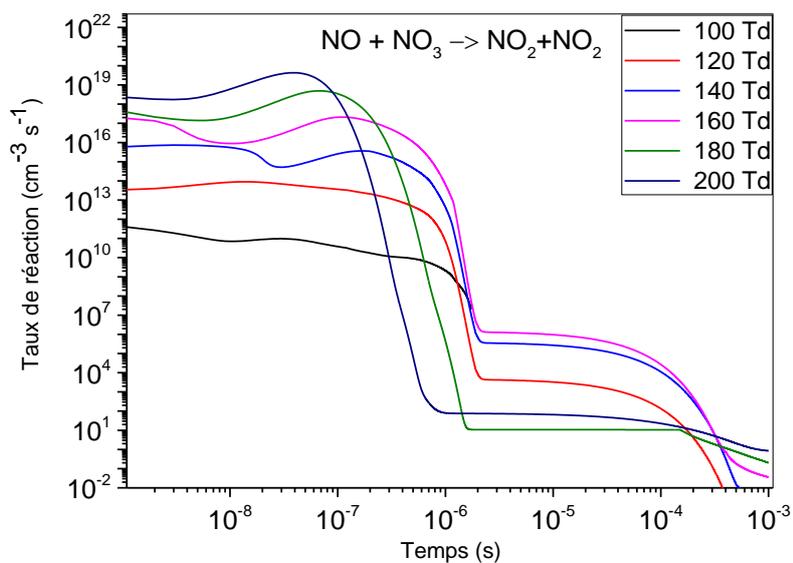


Figure III.35. Evolution temporelle du taux de réaction R103 intervenant dans la réduction du monoxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

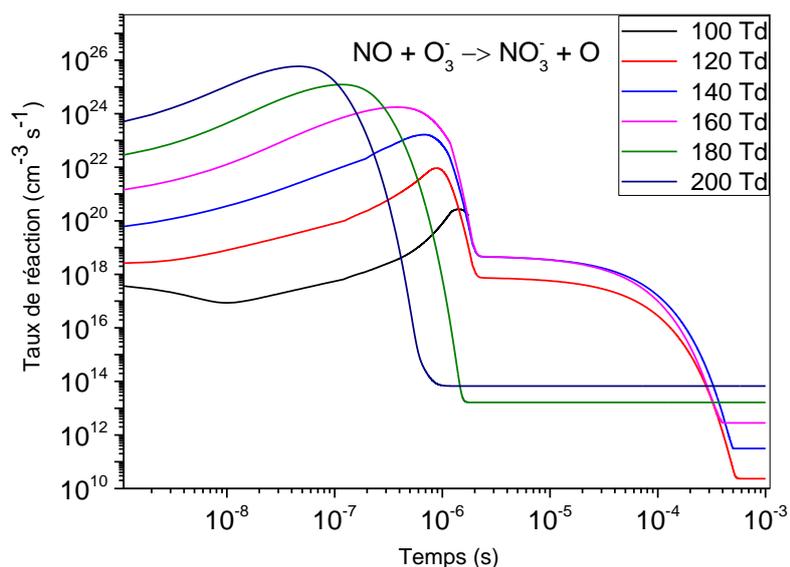


Figure III.36. Evolution temporelle du taux de réaction R151 intervenant dans la réduction du monoxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

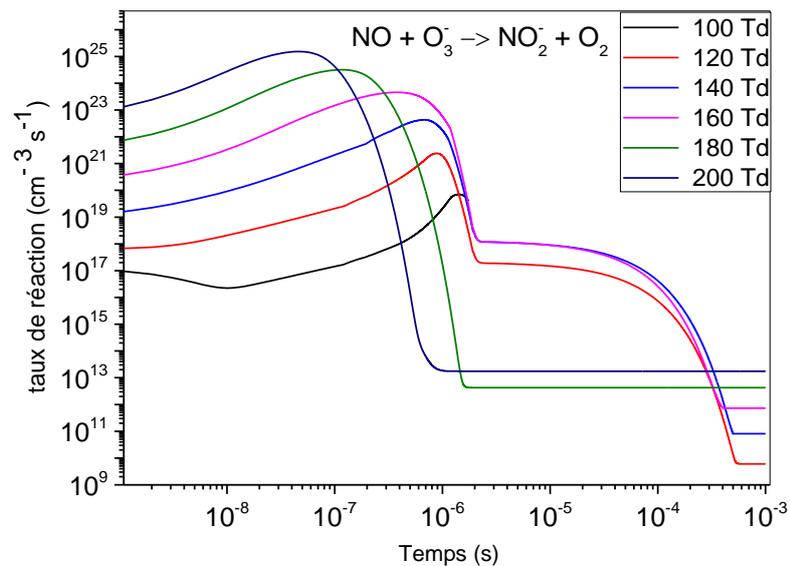


Figure III.37. Evolution temporelle du taux de réaction R144 intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

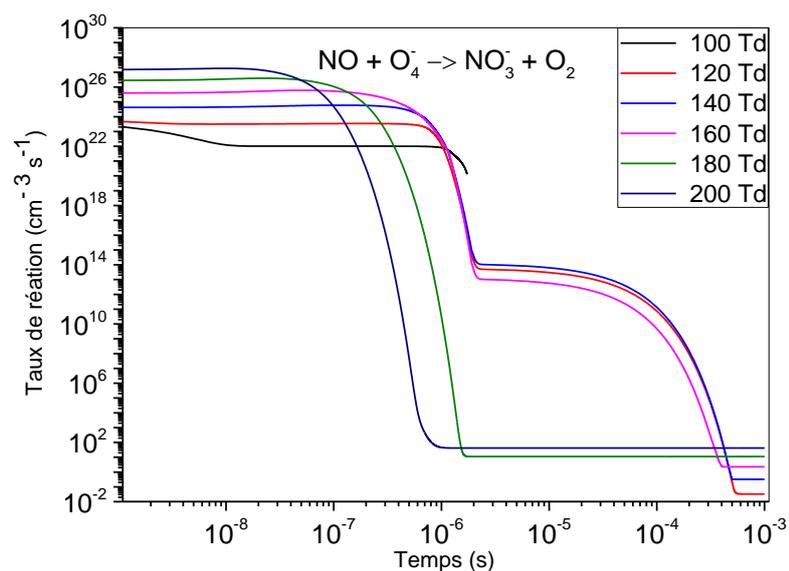


Figure III.38. Evolution temporelle du taux de réaction R154 intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

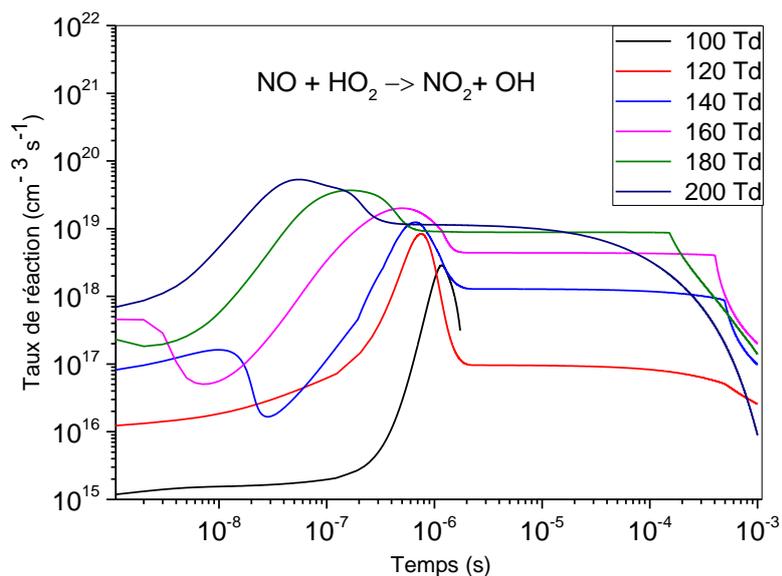


Figure III.39. Evolution temporelle du taux de réaction R111 intervenant dans la réduction du monoxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

Continuons notre analyse pour les trois autres réactions R45, R152 et R172 qui participent à la production du NO. Comme précédemment on va noter les valeurs du taux de réaction :

- $4 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R45 utilisant le métastable $\text{N}(^2\text{D})$ et la molécule O_2 ,
- $8 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R152 utilisant deux radicaux N et O_3^- ,
- $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R172 utilisant le radical O et l'ion négatif NO_3^- .

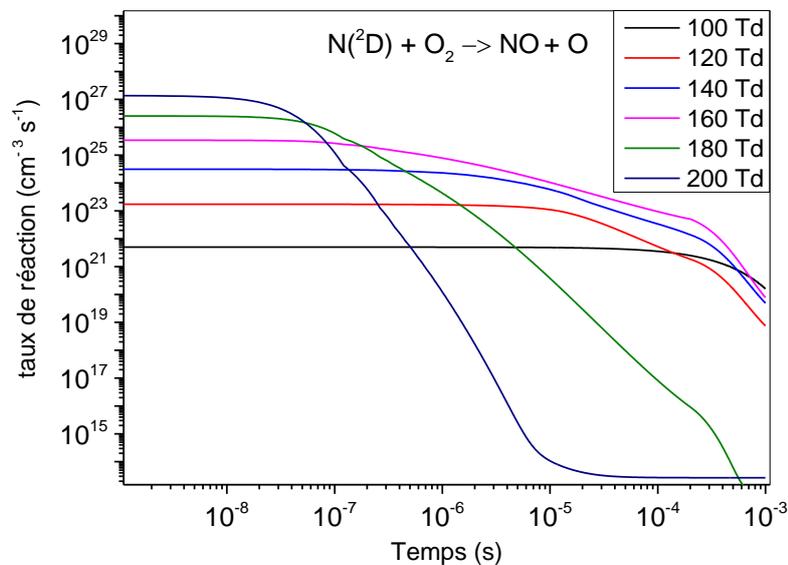


Figure III.40. Evolution temporelle du taux de réaction R45 intervenant dans la création du monoxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

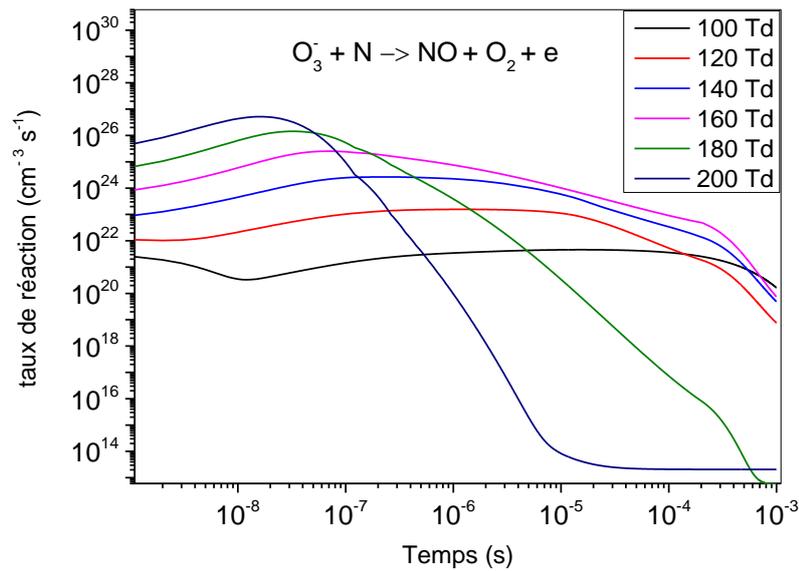


Figure III.41. Evolution temporelle du taux de réaction R152 intervenant dans la création du monoxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

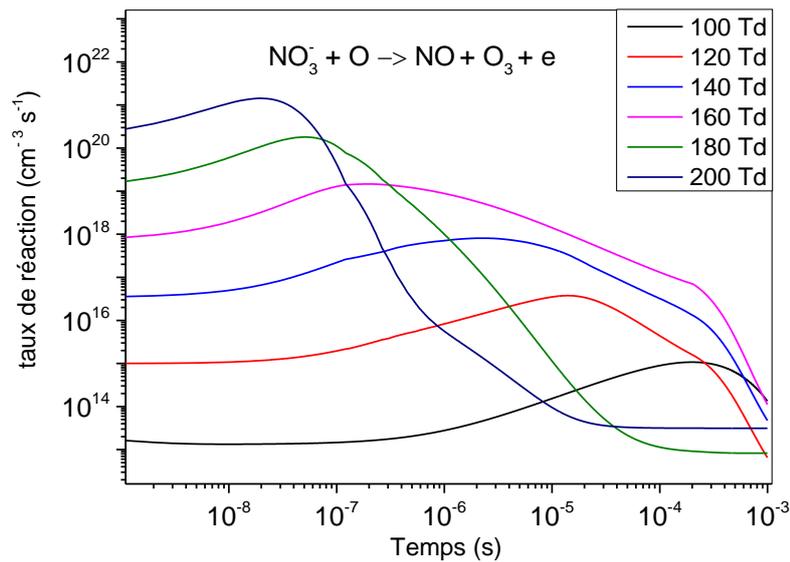


Figure III.42. Evolution temporelle du taux de réaction R172 intervenant dans la création du monoxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

Passons au dioxyde d'azote NO_2 dont les résultats sont donnés sur les graphes III.43, III.44, III.45 et III.46, où nous avons représenté la destruction de cette molécule.

La figure III.43 donne l'évolution temporelle de la réaction R36 pour les six valeurs du champ électrique réduit. Cette réaction utilise le radical N , qui d'après la figure III.1 possède une moyenne concentration par rapport aux autres espèces durant toute la simulation. De ce fait on constate que cette réaction participe moyennement dans la réduction du NO_2 .

Pour voir l'effet des taux des réactions sur l'évolution de cette espèce, relevons les valeurs obtenues à l'instant 10^{-7} s pour 200 Td :

- $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R36 utilisant le radical N ,
- $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R142 utilisant le radical O_2^- ,
- $1 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R146 utilisant aussi le radical O_3^- ,
- $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction R114 utilisant le radical OH .

De toutes ces valeurs on peut dire que c'est le radical O_3^- qui participe activement plus que les autres particules à la réduction du NO_2 .

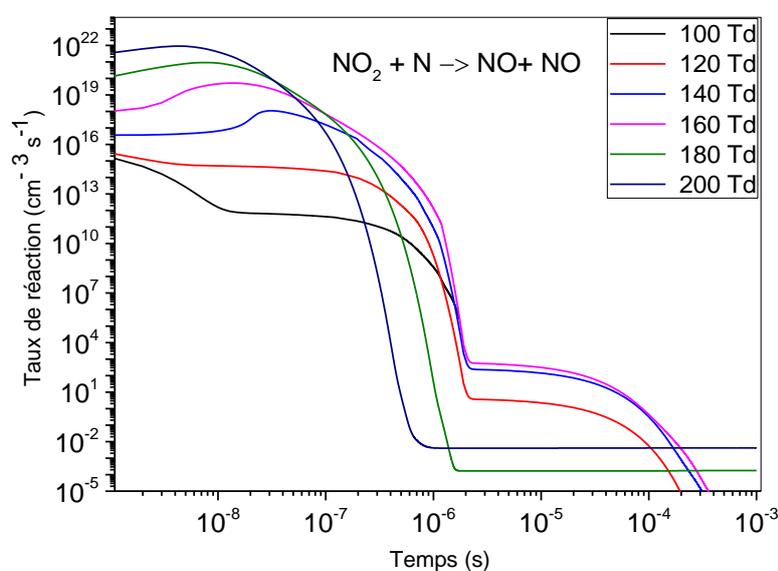


Figure III.43. Evolution temporelle du taux de réaction R36 intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

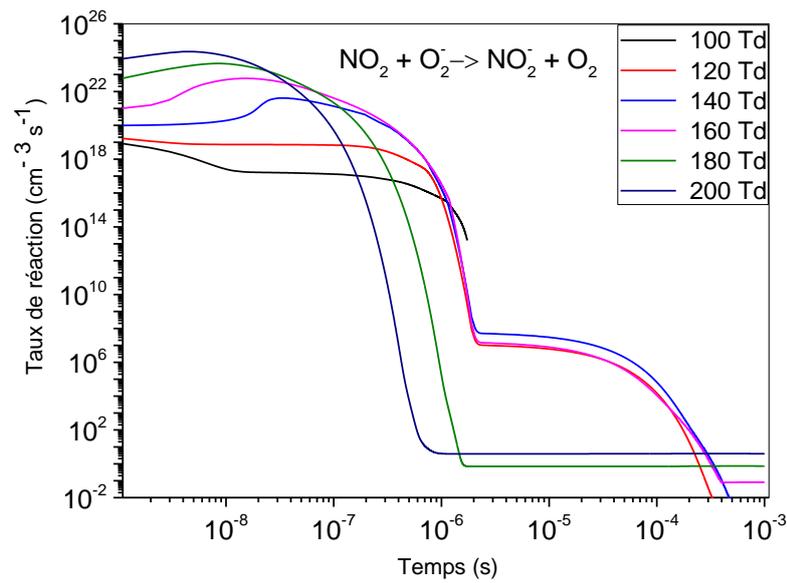


Figure III.44. Evolution temporelle du taux de réaction R142 intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

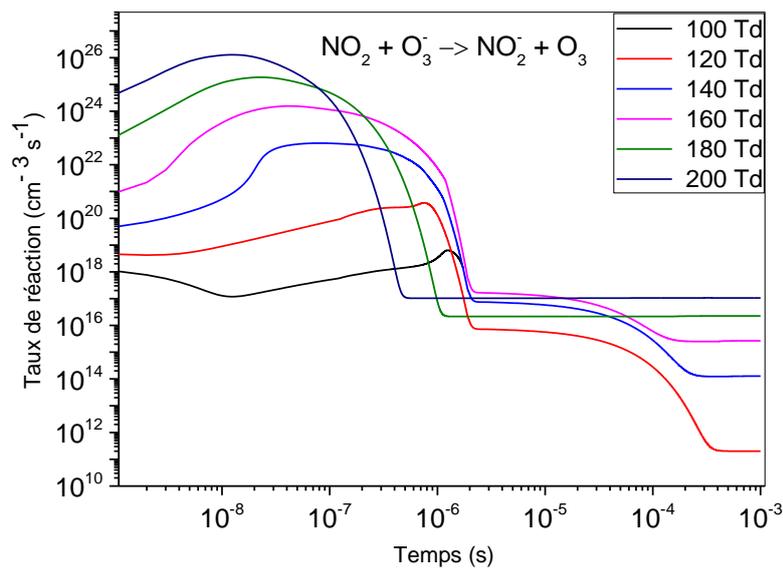


Figure III.45. Evolution temporelle du taux de réaction R146 intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

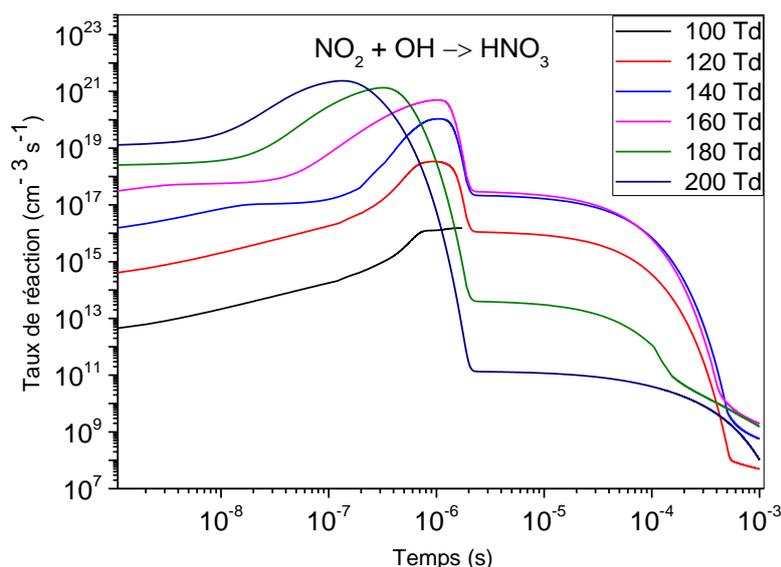


Figure III.46. Evolution temporelle du taux de réaction R114 intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote présent dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

En ce qui concerne le trioxyde d'azote NO_3 les résultats sont donnés sur les figures III.47, III.48 et III.49, où nous avons représenté aussi la destruction de cette particule.

Examinons tout d'abord la figure III.47 qui représente l'évolution temporelle du taux de réaction de la réaction :



pour les six valeurs du champ électrique réduit. Cette réaction utilise le radical O, pour créer NO_2 et O_2 . On remarque que l'influence de cette réaction se divise en deux temps :

10^{-9} s à 10^{-6} s et 10^{-6} s à 10^{-3} s. Pour la première tranche, l'influence est plus importante que pour la deuxième tranche, puisque le taux de réaction varie de $10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ contre $10^0 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $10^{-3} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ceci est dû au fait que le radical O n'est pas très abondant dans le mélange gazeux. Il suffit de voir les figures III.1 jusqu'à III.6 qui montrent que la densité de O est toujours la plus

faible par rapport aux autres espèces pour presque toutes les valeurs des champs électriques réduits.

Pour la deuxième réaction (figure III.48) :



qui utilise la même espèce comme radical, on voit que l'influence du taux de réaction est plus faible que pour la réaction R63, puisqu'il varie entre $10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Enfin pour la réaction :



qui utilise l'espèce NO_2 pour former N_2O_5 est très influente dans la destruction du NO_3 . En effet, si on regarde la première tranche (10^{-9} s à 10^{-6} s) on remarque que les valeurs du taux de réaction varient entre $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Donc, le dioxyde d'azote NO_2 joue un rôle très actif dans la destruction du NO_3 surtout pour les grandes valeurs du champ électrique réduit.

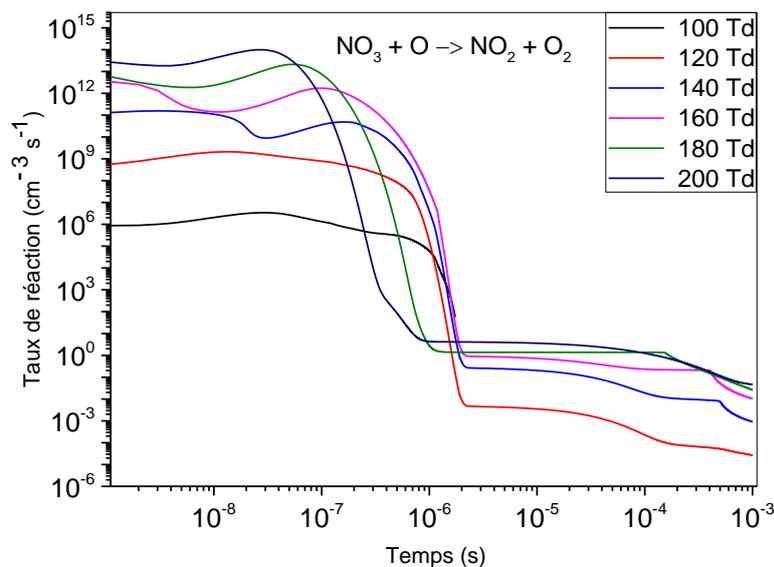


Figure III.47. Evolution temporelle du taux de réaction R63 intervenant dans la réduction de NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

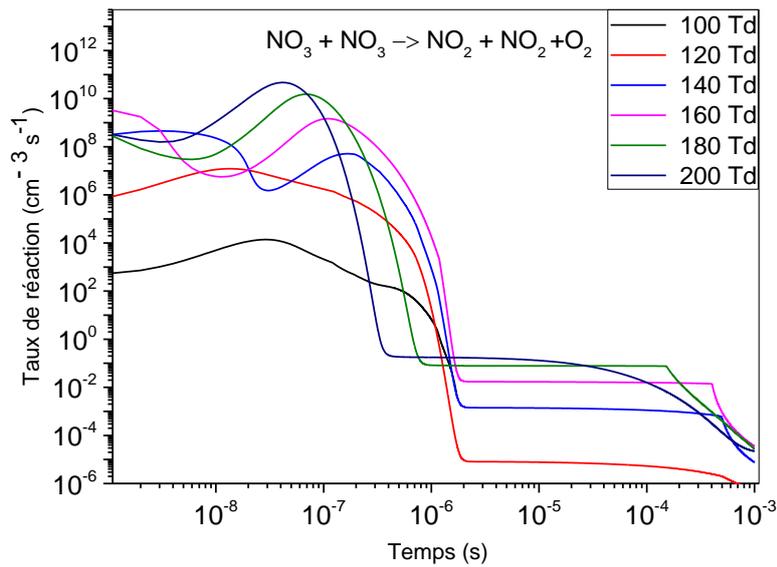


Figure III.48. Evolution temporelle du taux de réaction 120 intervenant dans la réduction de NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

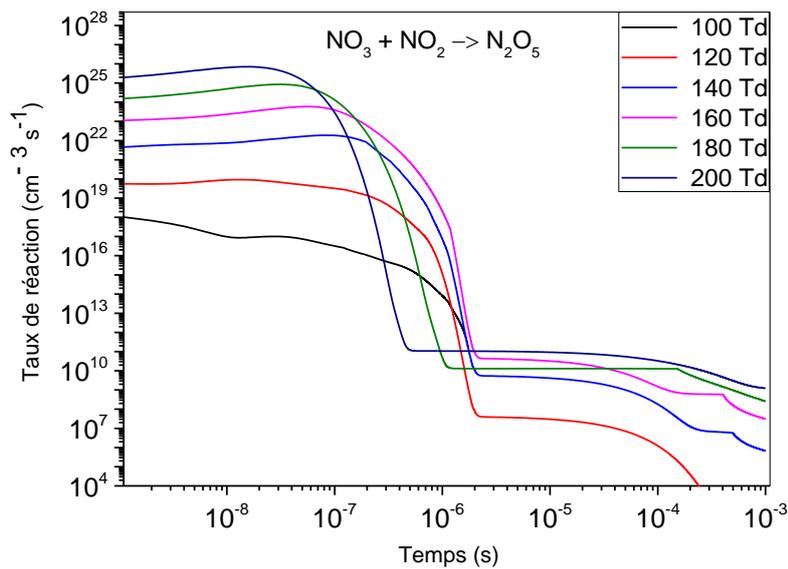


Figure III.49. Evolution temporelle du taux de réaction R117 intervenant dans la réduction de NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une analyse détaillée sur l'influence des processus chimiques dans la production ou la consommation des principaux oxydes d'azote NO, NO₂ et NO₃ en fonction du champ électrique réduit.

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence la chronologie et surtout l'influence de la réactivité chimique des différents radicaux présents dans notre mélange gazeux, à savoir N, O, OH, HO₂, N(²D), O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂ et NO₃.

On peut retenir que :

- pour NO c'est le radical O₄⁻ qui joue un rôle dominant dans la destruction, tandis que pour la création c'est le métastable N(²D).
- Pour NO₂ c'est le radical O₃⁻ qui a le plus d'effet sur la consommation de cette espèce.
- Pour NO₃ c'est la molécule NO₂ qui est responsable de la disparition de cette espèce.

Références de chapitre III

- [1] S. I. MEDJAHDI, "Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne," Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [2] I.S. MEDJAHDI et al., "Experimental Study of Evolution of NO and NO₂ in a Positive Corona Discharge", *Advanced Materials Research*, Vol. 227, pp. 189-194, 2011
- [3] A. HADDOUCHE, M. LEMERINI, " Chemical Analysis of NO_x Removal Under Different Reduced Electric Fields, " *Plasma Science and Technology*, 17(7), 589 (2015).
- [4] A. HADDOUCHE, "Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels, " Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015).

Conclusion générale & perspectives

Conclusion générale & perspectives

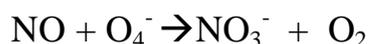
Le but de cette thèse est d'apporter une contribution dans la compréhension des mécanismes réactionnels qui entrent en compétition dans la création et la consommation des oxydes d'azote présents dans le mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ à la pression atmosphérique.

Pour réaliser cette étude, nous avons en premier lieu sélectionné parmi les réactions qui existent dans la littérature celles qui entrent en compétition dans l'évolution des espèces choisies. Nous avons retenu 200 réactions qui sont données en annexe. Ensuite, nous avons mis au point un programme informatique en langage Fortran90 pour calculer l'évolution temporelle de la densité, du taux de dépeuplement et surtout des différents taux de réaction qui ont une influence directe sur la création ou la destruction de l'ensemble de ces espèces. Le mélange gazeux a été soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit (100, 120, 140, 160, 180 et 200Td). Ces valeurs correspondent au domaine d'excitation électronique entre les électrons et le gaz neutre. Nous avons effectué cette analyse entre 10^{-9} s jusqu'à 10^{-3} s. Le modèle mathématique repose sur l'équation de transport de la densité, dans laquelle le terme de diffusion est négligé.

Les résultats obtenus montrent que la présence des radicaux aux premiers instants participent activement par la suite à la transformation des oxydes d'azote : NO, NO₂ et NO₃.

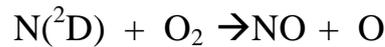
Nous pouvons résumer les principaux résultats à travers les réactions suivantes :

- Pour le monoxyde d'azote NO, qui est le composant le plus important des oxydes d'azote, nous constatons que parmi les réactions qui participent à la réduction, c'est la réaction R154 qui joue un rôle décisif dans cette transformation. Autrement dit, c'est le radical O_4^- qui permet cette réduction à travers la réaction suivante:

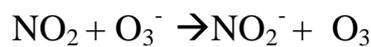


Conclusion générale & perspectives

tandis que pour la création c'est l'atome d'azote excité à l'état 2D qui permet à travers la réaction R45 de produire l'oxyde d'azote NO :



- Pour le dioxyde d'azote NO_2 , nous avons surtout axé notre analyse sur la consommation et nous avons remarqué que c'est la réaction R146 qui possède une influence plus importante que les autres réactions. Cette réaction utilise le radical O_3^- qui domine les autres radicaux dans la consommation du dioxyde d'azote.



- Pour le trioxyde d'azote NO_3 , là aussi nous nous sommes intéressés à sa génération et c'est la réaction R117 :



qui donne un taux de destruction le plus élevé par rapport aux autres réactions. Par exemple, pour 200 Td et à l'instant 10^{-7} s on obtient à peu près pour le taux de réaction $10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour R117, contre $10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour R63 et $10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour R120.

Ces résultats vont certainement nous permettre de mieux comprendre les mécanismes complexes de conversion des oxydes d'azote par plasma froid hors équilibre.

Les perspectives de ce travail de recherche sont multiples :

- comparaison modèle/expérience pour permettre d'améliorer et valider le code numérique,
- mener des expériences en régime pulsé et comparer les résultats avec ceux en régime continue pour une meilleure compréhension des mécanismes qui influencent l'évolution des oxydes d'azote,
- compléter le modèle 0D par un modèle 2D en tenant compte des mouvements de diffusion et de convection pour se rapprocher le plus possible au mélange réel.

Annexes

Annexe A

Dans cette annexe, nous avons regroupé les 200 réactions chimiques avec leurs coefficients de réaction K_i . Ces réactions ont été choisies à partir des références citées en dessous.

	Réactions chimiques	K_i	Réf
R1	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	$K_1=1.2E-12$	1
R2	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e$	$K_2=3.2E-11$	1
R3	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	$K_3=9.1E-13$	1
R4	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e$	$K_4=9.1E-13$	1
R5	$e + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	$K_5=7.6E-34$	1
R6	$e + O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^- + CO_2$	$K_6=7.6E-34$	1
R7	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$K_7=3.7E-34$	1
R8	$e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	$K_8=5.9E-34$	1
R9	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	$K_9=2.0E-11$	1
R10	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$	$K_{10}=2.4E-12$	1
R11	$e + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2 + e$	$K_{11}=8.1E-11$	1
R12	$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	$K_{12}=2.6E-12$	1
R13	$e + H_2O \rightarrow O^- + H_2$	$K_{13}=5.3E-13$	1
R14	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	$K_{14}=8.7E-11$	1
R15	$e + CO_2 \rightarrow CO + O^-$	$K_{15}=3.6E-13$	1
R16	$N_2 + N \rightarrow 3N$	$K_{16}=0.49E-1$	1
R17	$N_2 + O \rightarrow 2N + O$	$K_{17}=0.49E-1$	1
R18	$N_2 + O_2 \rightarrow 2N + O_2$	$K_{18}=0.16E-1$	1
R19	$2N_2 \rightarrow 2N + N_2$	$K_{19}=0.16E-1$	1
R20	$O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$	$K_{20}=0.3E-2$	1
R21	$O_2 + NO \rightarrow 2O + NO$	$K_{21}=0.3E-2$	1
R22	$O_2 + N \rightarrow 2O + N$	$K_{22}=0.16E-1$	1
R23	$O_2 + O \rightarrow 3O$	$K_{23}=0.16E-1$	1
R24	$2O_2 \rightarrow 2O + O_2$	$K_{24}=0.3E-2$	1
R25	$N + O \rightarrow NO^+ + e$	$K_{25}=1.6E-12$	1
R26	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$K_{26}=8.9E-17$	1
R27	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$K_{27}=9.1E-13$	1
R28	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{28}=6.0E-13$	1
R29	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$K_{29}=2.4E-11$	1
R30	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$K_{30}=3.0E-11$	1
R31	$N + HO_2 \rightarrow NO + OH$	$K_{31}=2.2E-11$	1
R32	$N + 2O \rightarrow NO + O$	$K_{32}=0.6E-30$	2
R33	$N + O + NO \rightarrow NO + NO$	$K_{33}=0.6E-30$	2
R34	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{34}=0.7E-12$	2
R35	$N + OH \rightarrow NO + H$	$K_{35}=4.9E-11$	1

Annexe A

R36	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{36}=0.23E-11$	2
R37	$N + CO_2 \rightarrow NO + CO$	$K_{37}=3.2E-13$	1
R38	$2N + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{38}=3.9E-33$	1
R39	$2N + N_2 \rightarrow 2N_2$	$K_{39}=3.9E-33$	1
R40	$2N + NO \rightarrow N_2 + NO$	$K_{40}=0.64E-25$	2
R41	$2N + O \rightarrow N_2 + O$	$K_{41}=0.6E-30$	2
R42	$3N \rightarrow N_2 + N$	$K_{42}=0.27E-24$	2
R43	$2N + O \rightarrow NO + N$	$K_{43}=0.27E-24$	2
R44	$N(^2D) + N_2 \rightarrow N + N_2$	$K_{44}=0.17E-13$	1
R45	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	$K_{45}=9.7E-12$	1
R46	$N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O$	$K_{46}=0.7E-10$	1
R47	$N(^2D) + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{47}=0.11E-12$	2
R48	$N(^2D) + O \rightarrow N + O$	$K_{48}=0.3E-11$	2
R49	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	$K_{49}=0.3E-11$	2
R50	$N(^2D) + N_2O \rightarrow NO + N_2$	$K_{50}=0.2E-11$	2
R51	$N(^2D) + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$K_{51}=0.15E-12$	2
R52	$O + N_2 \rightarrow NO + N$	$K_{52}=1.06E-6$	2
R53	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$K_{53}=0.3E-27$	1
R54	$O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$K_{54}=0.3E-27$	1
R55	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{55}=0.8E-11$	1
R56	$O + N + O_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{56}=0.18E-30$	1
R57	$O + N + N_2 \rightarrow NO + N_2$	$K_{57}=0.18E-30$	1
R58	$O + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_{58}=0.17E-27$	1
R59	$O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$	$K_{59}=0.17E-27$	2
R60	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{60}=0.52E-11$	2
R61	$O + NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{61}=0.21E-26$	2
R62	$O + NO_2 + N_2 \rightarrow NO_3 + N_2$	$K_{62}=0.21E-26$	2
R63	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$K_{63}=0.17E-10$	2
R64	$O + O + NO \rightarrow O_2 + NO$	$K_{64}=0.19E-29$	2
R65	$O + O + N \rightarrow O_2 + N$	$K_{65}=9.53E-30$	2
R66	$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$K_{66}=9.53E-30$	2
R67	$O + HNO_3 \rightarrow NO_3 + OH$	$K_{67}=3.0E-15$	2
R68	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	$K_{68}=3.8E-11$	2
R69	$O + H_2O \rightarrow 2OH$	$K_{69}=2.5E-14$	2
R70	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$K_{70}=3.1E-11$	2
R71	$2O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$K_{71}=2.76E-31$	2
R72	$2O + O_2 \rightarrow 2O_2$	$K_{72}=2.76E-31$	2
R73	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$K_{73}=0.18E-10$	2
R74	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$K_{74}=0.5E-11$	2
R75	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O + O_2$	$K_{75}=0.12E-9$	2
R76	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{76}=0.12E-9$	2
R77	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{77}=0.14E-9$	2
R78	$O(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	$K_{78}=0.85E-10$	2
R79	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$K_{79}=2.3E-10$	2
R80	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	$K_{80}=2.3E-12$	2

Annexe A

R81	$O(^1D) + 2N_2 \rightarrow N_2O + N_2$	$K_{81}=0.1E-34$	2
R82	$O(^1D) + N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O_2$	$K_{82}=0.1E-34$	2
R83	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{83}=0.5E-10$	2
R84	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$	$K_{84}=0.6E-10$	2
R85	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	$K_{85}=0.10E-15$	1
R86	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_{86}=0.18E-11$	1
R87	$O_3 + O_2 \rightarrow 2O_2 + O$	$K_{87}=0.51E-26$	1
R88	$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + O + N_2$	$K_{88}=0.51E-26$	1
R89	$O_3 + NO_2 \rightarrow NO + 2O_2$	$K_{89}=0.11E-17$	1
R90	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$K_{90}=6.5E-14$	2
R91	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$K_{91}=2.0E-15$	1
R92	$O_3 + H \rightarrow H_2 + O$	$K_{92}=1.38E-14$	1
R93	$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$	$K_{93}=7.7E-9$	5
R94	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$K_{94}=6.7E-12$	1
R95	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$K_{95}=6.4E-12$	1
R96	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$K_{96}=3.0E-12$	1
R97	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	$K_{97}=5.9E-32$	1
R98	$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	$K_{98}=5.9E-32$	1
R99	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	$K_{99}=1.3E-13$	1
R100	$OH + NO_2 \rightarrow NO + HO_2$	$K_{100}=3.1E-11$	1
R101	$OH + NO_3 \rightarrow HO_2 + NO_2$	$K_{101}=2.6E-11$	1
R102	$NO + O \rightarrow O_2 + N$	$K_{102}=1.3E-11$	1
R103	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	$K_{103}=2.0E-11$	1
R104	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO + O_2$	$K_{104}=2.7E-11$	1
R105	$NO + O \rightarrow N + 2O$	$K_{105}=0.18E-6$	2
R106	$NO + N \rightarrow O + 2N$	$K_{106}=0.18E-6$	2
R107	$2NO \rightarrow N + O + NO$	$K_{107}=0.18E-6$	2
R108	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$K_{108}=1.4E-38$	2
R109	$NO + N_2 \rightarrow 2N + NO$	$K_{109}=0.83E-8$	2
R110	$NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$	$K_{110}=0.83E-8$	2
R111	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$K_{111}=1.1E-11$	2
R112	$NO_2 + OH + O_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	$K_{112}=2.2E-30$	1
R113	$NO_2 + OH + N_2 \rightarrow HNO_3 + N_2$	$K_{113}=2.2E-30$	1
R114	$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	$K_{114}=3.5E-11$	1
R115	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{115}=1.7E-16$	1
R116	$NO_2 + e \rightarrow NO_2^-$	$K_{116}=4.0E-17$	6
R117	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$K_{117}=1.1E-12$	1
R118	$NO_3 + HO_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	$K_{118}=1.2E-12$	1
R119	$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH + O_2$	$K_{119}=4.8E-12$	1
R120	$NO_3 + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2 + NO_2$	$K_{120}=1.2E-15$	1
R121	$NO_3 + O_2 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$	$K_{121}=2.8E-30$	5
R122	$2NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$K_{122}=1.2E-15$	1
R123	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	$K_{123}=5.0E-21$	1
R124	$N_2O_5 + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$	$K_{124}=1.6E-19$	1
R125	$N_2O_5 + N_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + N_2$	$K_{125}=1.6E-19$	1

Annexe A

R126	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{126}=1.0\text{E}-16$	5
R127	$\text{O}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}$	$K_{127}=1.2\text{E}-9$	5
R128	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	$K_{128}=8.0\text{E}-10$	5
R129	$\text{O}^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{e}$	$K_{129}=8.3\text{E}-40$	6
R130	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$K_{130}=1.1\text{E}-30$	5
R131	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$K_{131}=2.0\text{E}-11$	5
R132	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{132}=8.3\text{E}-40$	3
R133	$\text{O}^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{e}$	$K_{133}=8.3\text{E}-40$	3
R134	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	$K_{134}=8.3\text{E}-40$	3
R135	$\text{O}_2^- + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3$	$K_{135}=2.0\text{E}-7$	5
R136	$\text{O}_2^- + \text{O}_3^- \rightarrow 2\text{O} + \text{O}_3$	$K_{136}=1.0\text{E}-7$	5
R137	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^-$	$K_{137}=8.0\text{E}-10$	5
R138	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{e}$	$K_{138}=8.3\text{E}-40$	3
R139	$\text{O}_2^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{e}$	$K_{139}=8.3\text{E}-40$	3
R140	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	$K_{140}=8.3\text{E}-40$	3
R141	$\text{O}_2^- + \text{N} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{e}$	$K_{141}=8.3\text{E}-40$	3
R142	$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$K_{142}=7.0\text{E}-10$	3
R143	$\text{O}_2^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$K_{143}=5.0\text{E}-10$	3
R144	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$K_{144}=1.0\text{E}-10$	3
R145	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$K_{145}=1.0\text{E}-10$	3
R146	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$	$K_{146}=3.0\text{E}-10$	3
R147	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$K_{147}=4.0\text{E}-10$	3
R148	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O} + \text{O}_3$	$K_{148}=1.0\text{E}-10$	3
R149	$\text{O}_3^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{O}_3 + \text{NO}$	$K_{149}=1.0\text{E}-10$	3
R150	$\text{O}_3^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_3$	$K_{150}=3.0\text{E}-10$	3
R151	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$	$K_{151}=4.0\text{E}-10$	3
R152	$\text{O}_3^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{e}$	$K_{152}=4.3\text{E}-7$	7
R153	$\text{O}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{e}$	$K_{153}=4.3\text{E}-7$	7
R154	$\text{O}_4^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$K_{154}=2.5\text{E}-10$	7
R155	$\text{O}_4^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_{155}=1.0\text{E}-10$	7
R156	$\text{O}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + 2\text{O}_2$	$K_{156}=1.0\text{E}-10$	7
R157	$\text{O}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + 2\text{O}_2$	$K_{157}=3.0\text{E}-10$	7
R158	$\text{O}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$K_{158}=4.0\text{E}-10$	7
R159	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2$	$K_{159}=5.0\text{E}-10$	7
R160	$\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{NO}_2$	$K_{160}=7.0\text{E}-10$	7
R161	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}$	$K_{161}=4.0\text{E}-12$	3
R162	$\text{NO}_2^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$K_{162}=2.0\text{E}-7$	3
R163	$\text{NO}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{163}=2.0\text{E}-7$	3
R164	$\text{NO}_2^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$	$K_{164}=2.0\text{E}-7$	3
R165	$\text{NO}_2^- + \text{N} \rightarrow 2\text{NO} + \text{e}$	$K_{165}=3.0\text{E}-10$	3

Annexe A

R166	$\text{NO}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{e}$	$K_{166}=4.0\text{E}-10$	3
R167	$\text{NO}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}$	$K_{167}=3.0\text{E}-15$	2
R168	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O} + \text{O}$	$K_{168}=1.0\text{E}-7$	2
R169	$\text{NO}_3^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$K_{169}=2.0\text{E}-7$	2
R170	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O} + \text{O}$	$K_{170}=4.3\text{E}-7$	2
R171	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$K_{171}=2.0\text{E}-7$	2
R172	$\text{NO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3 + \text{e}$	$K_{172}=4.3\text{E}-7$	2
R173	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_{173}=1.0\text{E}-7 \times (300/T)^{0.5}$	2
R174	$\text{NO}_3^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	$K_{174}=2.0\text{E}-7$	2
R175	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{175}=4.0\text{E}-12$	2
R176	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{NO}$	$K_{176}=4.0\text{E}-12$	2
R177	$\text{NO}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{177}=4.0\text{E}-7$	2
R178	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{N}(^2\text{D})$	$K_{178}=4.3\text{E}-7$	4
R179	$\text{O}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$K_{179}=2.1\text{E}-7$	4
R180	$\text{O}_2^+ + \text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_{180}=3.1\text{E}-23$	4
R181	$\text{O}_2^+ + \text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$K_{181}=3.1\text{E}-23$	4
R182	$\text{O}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2$	$K_{182}=3.5\text{E}-10$	2
R183	$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}$	$K_{183}=1.0\text{E}-16$	2
R184	$\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{184}=9.6\text{E}-8$	2
R185	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$K_{185}=4.2\text{E}-7$	4
R186	$\text{O}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$	$K_{186}=1.8\text{E}-10$	3
R187	$\text{O}_2^+ + \text{e} + \text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{e}$	$K_{187}=7.0\text{E}-20$	3
R188	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2$	$K_{188}=3.3\text{E}-10$	3
R189	$\text{N}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2$	$K_{189}=3.3\text{E}-10$	3
R190	$\text{N}_2^+ + \text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$K_{190}=3.1\text{E}-23$	3
R191	$\text{N}_2^+ + \text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{191}=3.1\text{E}-23$	3
R192	$\text{N}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	$K_{192}=1.4\text{E}-10$	2
R193	$\text{N}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{N}_2$	$K_{193}=6.0\text{E}-12$	2
R194	$\text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow 2\text{N}$	$K_{194}=2.8\text{E}-7$	6
R195	$\text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{N}_2$	$K_{195}=4.0\text{E}-12$	6
R196	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{N}_2$	$K_{196}=4.7\text{E}-12$	6
R197	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}$	$K_{197}=1.0\text{E}-17$	6
R198	$\text{N}_2^+ + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	$K_{198}=1.0\text{E}-10$	6
R199	$\text{N}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	$K_{199}=4.0\text{E}-7$	6
R200	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{200}=1.6\text{E}-7$	6

K_i : Coefficient de réaction ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$)

Référence:

- [1] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, and M.D. Benabdessadok, "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases", J. Appl. Phys. 82, **1997**, 4781.

Annexe A

- [2] O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, "Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, **2002**, 439–450.
- [3] I.A. Kossyi, A. YuKostinsky, A.A. Matveyev and V.P.Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.* 1, **1992**, 207-220.
- [4] Chang, J.S., "The role of H₂O and NH₃ on the formation of NH₄NO₃ aerosol particles and De-NO_x under the corona discharge treatment of combustion flue gases," *J. Aerosol. Sci.*, 20(8), **1989** 1087-1090.
- [5] Mok, Y. S.; and Ham, S. W., "Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process," *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 53(9) 1667-1678.
- [6] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; and Troe, J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26(3) 521-1011.
- [7] Rosocha, L. A.; Anderson, G. K.; Bechtold, L. A.; Coogan, J. J.; Heck, H. G.; Kang, M.; McCulla, W.H.; Tennant, R. A.; and Wantuck, P. J., "Non-Thermal Techniques for Pollution Control," Part B, Berlin Springer-verlag, **1993**, 281-308.

Annexe B

Dans cette annexe nous calculons en détail l'équation (II.16) mentionnée dans le chapitre II.

$$\begin{aligned} & \iiint_{(\vec{w})} \left[\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right] \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \\ &= \iiint_{(\vec{w})} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Pour calculer le premier membre de l'équation (II.15), nous posons :

$$\begin{aligned} S_1 &= \iiint \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \varphi(\vec{w}) d^3 w \\ S_2 &= \iiint \left(\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right) \varphi(\vec{w}) d^3 w \\ S_3 &= \iiint \left(\frac{\vec{F}}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right) \varphi(\vec{w}) d^3 w \end{aligned} \quad (1)$$

Si nous définissons $\langle \varphi(\vec{w}) \rangle$ par:

$$\langle \varphi(\vec{w}) \rangle = \frac{\iiint f(\vec{r}, \vec{w}, t) \varphi(\vec{w}) d^3 w}{\iiint \varphi(\vec{w}) d^3 w} = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \iiint f(\vec{r}, \vec{w}, t) \varphi(\vec{w}) d^3 w \quad (2)$$

Nous montrons facilement que :

$$\begin{aligned} S_1 &= \iiint \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial t} \varphi(\vec{w}) d^3 w = \frac{\partial}{\partial t} \iiint f(\vec{r}, \vec{w}, t) \varphi(\vec{w}) d^3 w \\ &= \iiint \frac{\partial \varphi(\vec{w})}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) d^3 w = \frac{\partial}{\partial t} (n(\vec{r}, t) \bar{A}) - n(\vec{r}, t) \frac{\partial \bar{A}}{\partial t} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \end{aligned} \quad (3)$$

Annexe B

En posant : $\overline{A(\vec{r}, t)} = \langle \varphi(\vec{w}) \rangle = \bar{A}$

$$\begin{aligned}
 S_2 &= \iiint (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t)) \varphi(\vec{w}) d^3w = \iiint A w_i \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial r_i} d^3w \\
 &= \frac{\partial}{\partial r_i} \iiint f(\vec{r}, \vec{w}, t) \varphi(\vec{w}) w_i d^3w - \iiint \frac{\partial \varphi(\vec{w})}{\partial t} w_i f(\vec{r}, \vec{w}, t) d^3w \\
 &= \frac{\partial}{\partial r_i} (n \overline{A w_i}) - n \frac{\partial \overline{A w_i}}{\partial r_i} = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$S_2 = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \quad \text{si} \quad \frac{\partial w_i}{\partial r_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 S_3 &= \iiint \left(\frac{\vec{F}}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right) \varphi(\vec{w}) d^3w = \iiint A \frac{F_i}{M} \frac{\partial f_i}{\partial w_i} d^3w \\
 &= \iint \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial f_i}{\partial w_i} \frac{A F_i}{M} dw_i \right) dw_j dw_k \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$S_3 = - \iiint \frac{\vec{F}}{M} \{n(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle\} \quad \text{si} \quad \frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (7)$$

Pour pouvoir introduire une valeur moyenne, nous effectuons une intégration par partie sur la variation w_i ; le terme disparaît car nous avons toujours nécessairement:

$$\frac{A F_i}{M} = 0 \quad \text{pour} \quad w_i = \pm \infty$$

selon l'expression de AF, serait infini ce qui est physiquement impossible ; donc

$$S_3 = \iiint A \frac{F_i}{M} \frac{\partial f_i}{\partial w_i} d^3w = - \iiint \frac{\partial}{\partial w_i} A \frac{F_i}{M} d^3w = - \frac{n}{M} \overline{\frac{\partial}{\partial w_i} (A F_i)} \quad (8)$$

Ce dernier terme peut d'ailleurs se simplifier et s'écrire sous la forme :

Annexe B

$$S_3 = -F_i \frac{n}{M} \frac{\partial \bar{A}}{\partial w_i}$$

moyennant l'hypothèse $\frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0$ (9)

L'équation de transport de la propriété $\langle \varphi(\vec{w}) \rangle$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} + \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} - \frac{\vec{F}}{M} \{n(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle\} \\ = \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{\text{coll}} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (10)$$

L'équation (10) est relative à l'unité de volume du gaz à l'instant t autour du point repéré par le rayon vecteur \vec{r} .

La variation de la propriété macroscopique $\varphi(\vec{w})$ en fonction du temps est due :

- Aux flux de particules vers l'intérieur et l'extérieur de l'élément de volume considéré.
- Aux variations de $\varphi(\vec{w})$ avec les paramètres d'état de chaque particule (temps, position, vitesse).
- Aux collisions qui se produisent dans l'élément de volume local : toute particule venant de l'extérieur de ce volume y dépose l'excédent de la propriété $\varphi(\vec{w})$ qu'elle transporte, par rapport à la valeur moyenne de cette propriété dans l'élément considéré.

Numerical Simulation of Influence of Reduced Electric Fields on NO_x Removal in N₂/O₂/H₂O/CO₂ Mixture

Rida AHMED AMMAR* and Mostefa LEMERINI

Theoretical Physics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen (13000), Algeria

Received 27 May 2017; Accepted 16 September 2017

Abstract

The aim of this work is to investigate the time evolution of various species concerned in N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixed gas induced by negative corona discharge at atmospheric pressure. This study takes under consideration thirty totally different chemical species taking part in two hundred selected chemical reactions. The density is analyzed by the continuity equation without the diffusion term. In literature it has generally been emphasized that certain radicals N, O, and O₃ influence the NO or NO₂ removal. In this work we complete these studies by analyzing others species such as negative ions O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻ and radicals OH, HO₂ presents in N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixture which they participate in NO_x removal. In particular, we tend to analyze the time evolution (10⁻⁹-10⁻³ s) of depopulation rate and rate coefficient of bound reactions, beneath completely different reduced electrical fields within the vary of 100-200 Td (1Td=10⁻²¹ V.m²). The results show that the environmental condition rate of NO, NO₂ and NO₃ is well affected by the increase of reduced electric field and concentration.

Keywords: Rate coefficient, NO_x removal, chemical kinetic, corona discharge, reduced electric field

1. Introduction

Gas discharge plasmas are able to initiate chemical reactions in normally inert gas mixtures [1]. The common thermal and catalytic techniques used for many years to remove the NO_x and SO_x present in industrial flue gas or emitted by the vehicles will not permit us to respect the new emission limits which become more and more severe to protect the environment. These effects may also have an immediate impact on the targeted applications like electron beam processes that were significantly studied for treatment of gaseous effluents impure by nitrogen oxides, sulphur [2-4] and/ or ozone production [5-8], medical applications [9-13] and surface treatment [14-15]. Thus, new more efficient depolluting processes are at present studied and the use of non-thermal plasmas created by electron beam or electrical discharge methods [16-22] appears very attractive. The energetic electrons created by the discharge strike the background gas molecules, thereby making long atomic and molecular free radicals that move with the pollutants and convert them, throughout the post-discharge, into clean or easier to gather product through a fancy set of physical and chemical reactions. many previous studies have already shown the result of non-equilibrium discharges gas dynamics at atmospheric pressure [23-26]. These effects can be dynamic (collective movement of drift) and/or thermal (correlated movements) by nature. The charged particles, notably the ions, can transfer a section of their derivative movement to the neutralones. The motion of a fluid induced

by an electrical discharge is cited as an electrical wind or ion wind. It was demonstrated long ago and widely studied in the case of a corona discharge between a tip and a plane [27-30]. Generally, the charged particles created in the inter electrode space are accelerated by the electric field E. It is well known that all electrical proprieties are depending on the reduced field E/N, where N is the density of neutral gas and E the electric field [31-33], and increase the internal energy of the neutral gas. During the section of post-discharge, the undulation energy reservoir bit by bit relaxes causings light-weight warming of the ionising channel and an area reduction within the gas density. The chemical reactivity of the neutral gas mixture permits transformation of the toxic molecule into harmless particles (such as N₂O or N) or to form acids (such as the nitric acid) within the plasma.

These acids can be transformed into salt (by addition of a base) [34-36]. In this way, the aim of the present study is to simulate for different values of reduced electric field (100 - 200 Td), the time evolution of thirty chemical species (electrons e, molecules N₂, O₂, H₂O, CO₂, OH, HO₂, HNO₃, H₂, CO, O₃, atoms N, O, H, nitric oxides NO, N₂O, NO₂, NO₃, N₂O₅, positive ions (NO⁺, N₂⁺, O₂⁺), negative ions (O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻) and metastables species N(²D), O(¹D), in the mixture (N₂: 78%, O₂: 18%, H₂O: 2% and CO₂: 2%). These different species react following 200 selected chemical reactions. In this numerical simulation we suppose various effects induced by the passage of a corona discharge in a mixed gas. Processing Re-write Suggestions Done (Unique Article) For the sake of simplification, we tend to assume that the gas has no convective movement gradients and also the pressure remains constant.

*E-mail address: rammar31@yahoo.com

ISSN: 1791-2377 © 2017 Eastern Macedonia and Thrace Institute of Technology. All rights reserved.

doi:10.25103/jestr.104.07

2. Mathematical Model

The mathematical model utilized in this work consists of a system of equations that takes under consideration the variation of the density and also the chemical kinetics of the environment. We developed a zero order numerical code to resolve the transport equations for neutral and charged particles. The algorithm is based on the time integration of the system of equations under consideration the variation of the density and the chemical kinetics of the environment. The chemical kinetics equation systems is delineate by an ordinary differential equation system that has the subsequent form:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{max}} Q_{ij} \quad \text{where } j = 1, \dots, j_{max} \quad (1)$$

where:

$$Q_{ij} = (G_{ij} - L_{ij}) \quad (2)$$

N_i represent the vector of all species densities, $i=1$ up to 30 considered in the plasma and Q_{ij} the source term vector depending on the reaction coefficients and corresponding to the contributions from different processes. G_{ij} and L_{ij} represent respectively the gain and loss of species i due to the chemical reactions $j=1$ up to $j_{max}=200$. The solution of such a system needs the information of the initial

concentrations. The total density N of the gas is given by the ideal gas law:

$$P=Nk_b T \quad (3)$$

Where P represents the pressure, k_b Boltzmann constant and T the absolute temperature. The reactivity of the gas is taken into account in the source term Q_{ij} of the density conservation Eq. (1).

$$G_{ij} = \sum_{\alpha} K_{\alpha}(T)(n_i n_j)_{\alpha} \quad (4)$$

$$L_{ij} = \sum_{\beta} K_{\beta}(T)(n_i n_j)_{\beta} \quad (5)$$

$K_{\alpha}(T)$ and $K_{\beta}(T)$ are the coefficients of the chemical reaction number α or β and $(n_i n_j)$ is the product of densities of species i and j interacting in response to the reaction α or β . These coefficients satisfies Arrhenius formula:

$$K_{\alpha}(T) = A. \exp\left(\frac{-\theta_{\alpha}}{T}\right) \quad (6)$$

$$K_{\beta}(T) = B. \exp\left(\frac{-\theta_{\beta}}{T}\right) \quad (7)$$

Where A and B are the constants factor and θ_{α} and θ_{β} are the activation energy of the reaction and T the absolute temperature of the species involved in the warm rain that has left the chemical reaction.

Table 1 The main plasma reactions to generate the main radical to remove NOx and their rate constants. (Rate constants are in units of $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for two body reactions, and $\text{cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ for three body reactions. T is the gas temperature in Kelvin).

	Reactions	Rate constants	Ref.
R1	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	$k_1 = 15 \times 10^{-9}$	[37]
R2	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O} (^1\text{D}) + e$	$k_2 = 5.25 \times 10^{-9}$	[37]
R3	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	$k_3 = 2.05 \times 10^{-11}$	[38]
R4	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$	$k_4 = 3.35 \times 10^{-10}$	[39]
R5	$\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$	$k_5 = 8.7 \times 10^{-11}$	[40]
R6	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$k_6 = 6.2 \times 10^{-34}$	[27]
R7	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$k_7 = 6.9 \times 10^{-34}$	[27]
R8	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_8 = 6.4 \times 10^{-14}$	[27]
R9	$\text{N} + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$k_9 = 1.76 \times 10^{-31} \times T^{-0.5}$	[34]
R10	$\text{N} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$k_{10} = 1.76 \times 10^{-31} \times T^{-0.5}$	[34]
R11	$\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$k_{11} = 8.3 \times 10^{-34}$	[35]
R12	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$k_{12} = 8.9 \times 10^{-17}$	[27]
R13	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$k_{13} = 2.3 \times 10^{-12}$	[34]
R14	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$k_{14} = 3 \times 10^{-11}$	[34]
R15	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$k_{15} = 8.9 \times 10^{-17}$	[27]
R16	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k_{16} = 7 \times 10^{-13}$	[34]
R17	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{17} = 2 \times 10^{-11}$	[27]
R18	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{18} = 2 \times 10^{-11}$	[27]
R19	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{19} = 2 \times 10^{-11}$	[27]
R20	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$k_{20} = 1.8 \times 10^{-12}$	[35]
R21	$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$k_{21} = 7.0 \times 10^{-10}$	[41]
R22	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$k_{22} = 2.0 \times 10^{-12}$	[41]
R23	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$	$k_{23} = 1.0 \times 10^{-10}$	[41]
R24	$\text{O}_3^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + e$	$k_{24} = 5.0 \times 10^{-10}$	[41]
R25	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$	$k_{25} = 7 \times 10^{-10}$	[34]
R26	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_{26} = 2 \times 10^{-11}$	[34]
R27	$\text{O}_3^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_3$	$k_{27} = 5.0 \times 10^{-10}$	[34]
R28	$\text{O}_4^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_{28} = 2.5 \times 10^{-10}$	[41]
R29	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	$k_{29} = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	[34]

R30	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$	$k_{30} = 1.01 \times 10^{-27}$	[35]
R31	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$k_{31} = 1.01 \times 10^{-27}$	[35]
R32	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k_{32} = 7 \times 10^{-13}$	[34]
R33	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	$k_{33} = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	[34]
R34	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$k_{34} = 1.1 \times 10^{-12}$	[27]
R35	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$k_{35} = 4.05 \times 10^{-12}$	[40]
R36	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{36} = 1.2 \times 10^{-15}$	[27]
R37	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$k_{37} = 13.5 \times 10^{-11}$	[41]
R38	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{38} = 2.35 \times 10^{-11}$	[41]
R39	$\text{NO}_3^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{e}$	$k_{39} = 5.0 \times 10^{-10}$	[41]
R40	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$k_{40} = 1.6 \times 10^{-19}$	[27]
R41	$\text{N} (^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$k_{41} = 5.2 \times 10^{-12}$	[40]
R42	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$k_{42} = 1.45 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$	[40]
R43	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{43} = 1.45 \times 10^{-14} \exp(-480/T)$	[41]
R44	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$k_{44} = 13.5 \times 10^{-11}$	[41]
R45	$\text{CO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	$k_{45} = 3.2 \times 10^{-13} \exp(-1711/T)$	[41]
R46	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$k_{46} = 2 \times 10^{-7} \times (300/T)^{0.5}$	[34]

3. Results and Discussion

The chemical kinetics involves 30 different chemical species: electrons (e), molecules N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , OH , HO_2 , HNO_3 , H_2 , CO , O_3 , atoms N , O , H , nitric oxides NO , N_2O , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , positive ions NO^+ , N_2^+ , O_2^+ , negative ions O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- , metastable species $\text{N} (^2\text{D})$, $\text{O} (^1\text{D})$. These different species react following 200 selected chemical reactions the main ones are given in Table 1. In this section we will analyze the effects of oxidizing radicals O_3^- , O_4^- and HO_2 on removing NO specie, we calculate in particular the rate coefficient of reactions R22, R23, R28 and R44 between 10^{-9} s and 10^{-3} s. These reactions in this work are the main reactions to remove NO specie. Therefore we analyze the effects of oxidizing radicals O_3^- , O_4^- , and OH on NO_2 , NO_3 species through reactions R25, R26, R27, R37 and R38. According to Table 1, we can say that the NO is converted into NO_2 , NO_3^- , O , O_2 and OH species via four reactions: R22, R23, R28 and R44.

So, in figures 1 to 4 we have shown the time evolution of rate coefficient of those reactions at numerous values of reduced electrical fields (100, 120, 140, 160, 180 and 200 Td). We notice that NO can react with the oxidizing radicals such as O_3^- , O_4^- and HO_2 to form especially NO_2^- , NO_3^- , O and OH . We note firstly that the effectiveness of these reactions is higher at the beginning than at the end. Secondly, plus the value of the reduced electric field is more important reaction is effective. For example, at 100 Td the rate coefficient does not vary significantly, but at 200 Td we have a significant reduction. We notice to all of these curves that the reactions become less effective after $t = 3 \times 10^{-4}$ s.

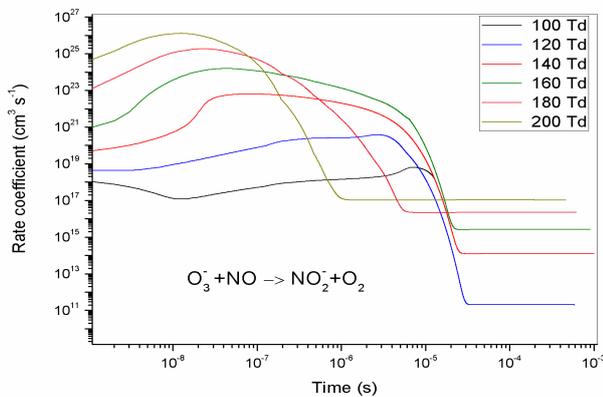


Fig. 1. Time evolution of rate coefficient of reaction R22: $\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

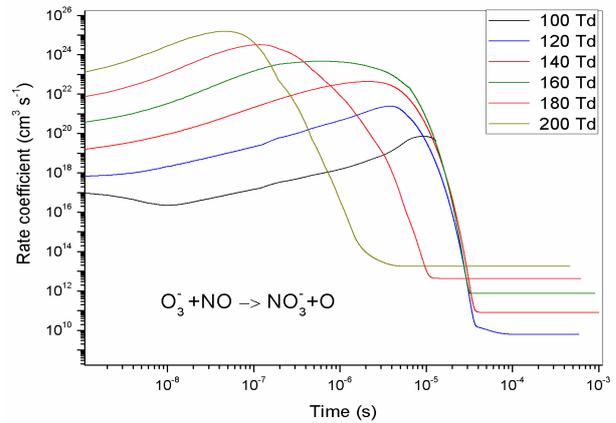


Fig. 2. Time evolution of rate coefficient of reaction R23: $\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

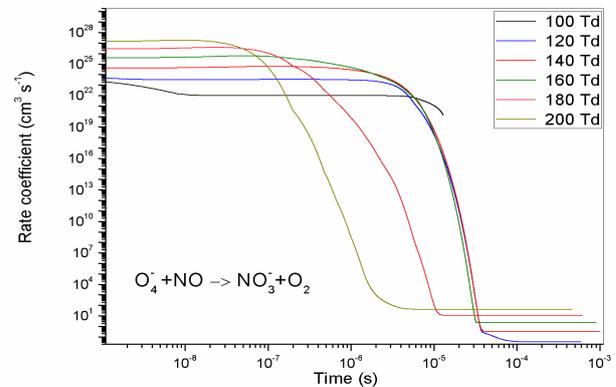


Fig. 3. Time evolution of rate coefficient of reaction R28: $\text{O}_4^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

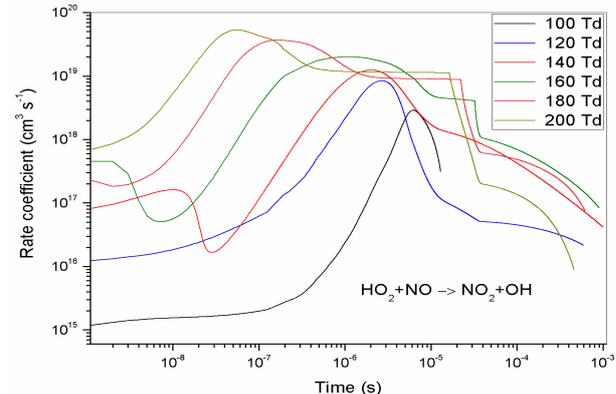


Fig. 4. Time evolution of rate coefficient of reaction R44: $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

Figure 5 shows the time evolution of depopulation rate $((N_0-N)/N_0)$, wherever N_0 represents the initial density and N the density values between 10^{-9} s and 10^{-3} s of NO specie in mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ for various reduced electrical fields (100 - 200 Td). We presented in this figure the results of the competition between all participants reactions to oxide nitrogen reduction. We clearly observe the influence of the reduced electric field on NO reduction. It is noted for low values of the reduced electric field 100 Td and 120 Td an average reduction of 10% caused by the overall reaction, while for high value 180 Td we observed that the rate of reduction reached 70%. Finally, NO reduction (R22, R23, R28 and R44) largely depends on the radical concentration of O_3^- , O_4^- and HO_2 . In the beginning, the NO consumption is not significant because the O_3^- , O_4^- and HO_2 radicals generated react mostly with NO_x and their concentration remains low.

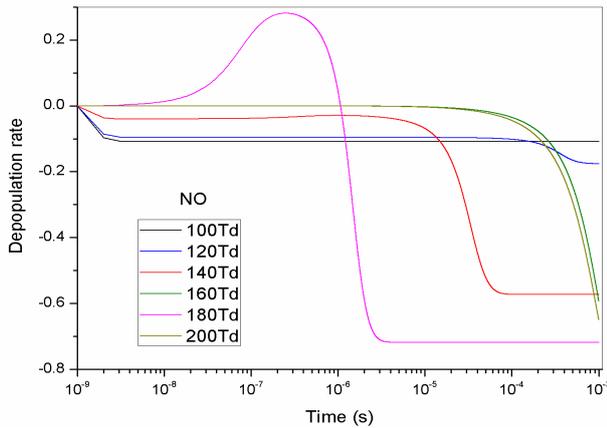


Fig. 5. Time evolution of depopulation rate of NO specie in mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

In the following section, we will analyze the effects of oxidizing radicals O_3^- and OH on removing NO_2 and NO_3 species which represent with the oxide nitrogen to the main NO_x . We calculate in particular like before the rate coefficient of reactions R25, R26, R27, R37 and R38 between 10^{-9} s and 10^{-3} s. According to Table 1, these reactions are the main reactions to remove NO_2 and NO_3 species. We notice that these species react with O_3^- and OH to form especially O_2 , O_3 , NO_2^- , NO_3^- , HO_2 and HNO_3 . As for the oxide nitrogen results we notice that the reaction rate shown in figures 6 to 10, is related with the increase of the reduced electric field. Also, we notice to all of these curves on these figures that the reactions become less effective after $t = 3 \times 10^{-4}$ s except for the reaction R27 where the influence goes up to 10^{-3} s.

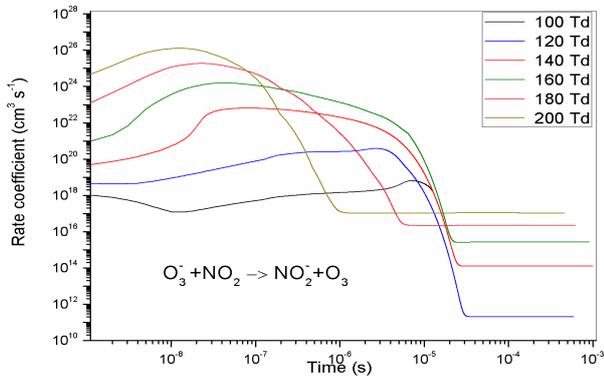


Fig. 6. Time evolution of rate coefficient of reaction R25: $O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

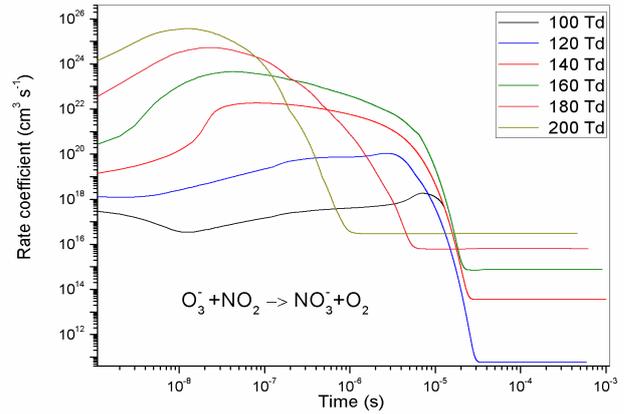


Fig. 7. Time evolution of rate coefficient of reaction R26: $O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

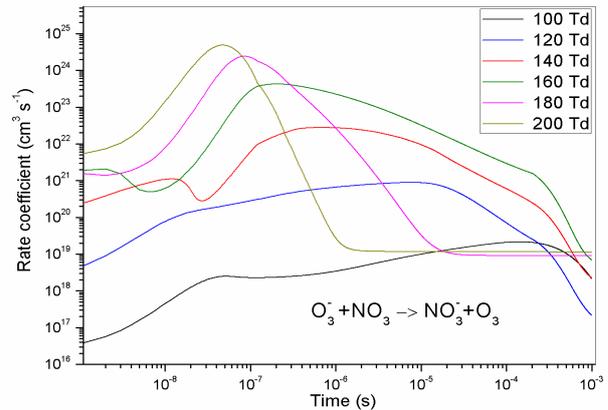


Fig. 8. Time evolution of rate coefficient of reaction R27: $O_3^- + NO_3^- \rightarrow NO_3^- + O_3$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

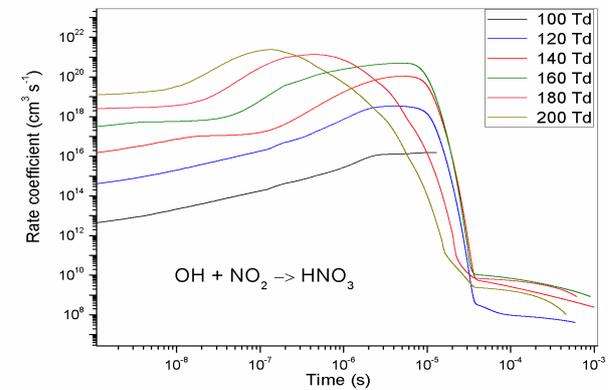


Fig. 9. Time evolution of rate coefficient of reaction R37: $OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

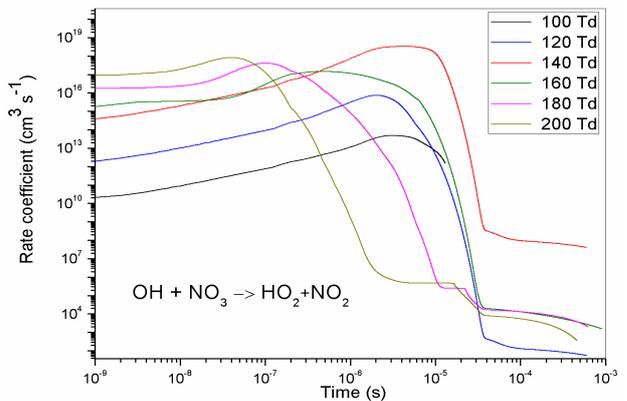


Fig. 10. Time evolution of rate coefficient of reaction R38: $OH + NO_3^- \rightarrow HO_2 + NO_2$ for different reduced electric fields [100-200 Td]

Figure 11 shows the time evolution of depopulation rate of NO₂ for varied values of reduced electrical fields (100 - 200 Td). Unlike the previous result for oxide nitrogen, we observe for NO₂ a different behavior. Firstly, we notice in the beginning from 10⁻⁹ s to 10⁻⁸ s, a significant reduction (80% on average) especially for 100 and 120 Td which stabilizes at this value until the end. Secondly at 140 and 180 Td there is a different behavior, for example when the reduced electric field equals 140 Td the depopulation rate decreases and reaches approximately 20% at 5x10⁻⁸ s. Then there an increase that reached 70% on average at the moment 5x10⁻⁸ s followed by a reduction (25%) till the end.

Figure 12 shows the depopulation rate of NO₃ specie under the same conditions as above. It is noted a creation followed by consumption for 100, 120 and 140 Td. The rate production reached 90% on average for these three values until 10⁻⁷ s, then decreases down to zero till the end of time. We observe unusually for 160 and 200 Td a balance between production and reduction of this species up to 10⁻⁵ s, then the rate decreases. Unlike other values, when the reduced electric field equals 180 Td, the density of NO₃ decreases until 2x10⁻⁸ s and the depopulation rate reaches approximately 75%, then the density increases until 2x10⁻⁷ s where the rate variation exceeds 80%, then the density drops again and the rate reaches 90% and stabilizes at this value.

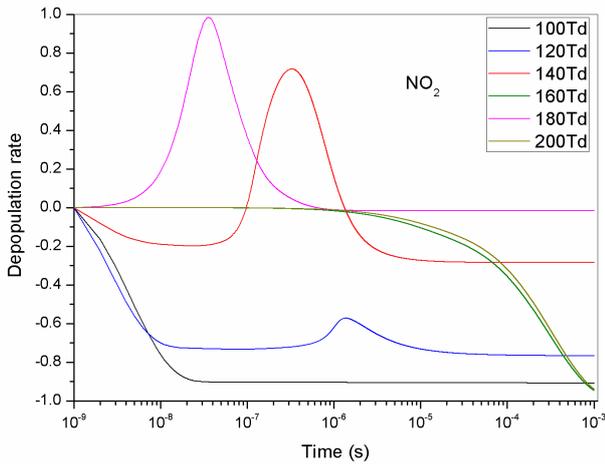


Fig. 11. Time evolution of depopulation rate of NO₂ specie in mixture N₂/O₂/H₂O/CO₂ for different reduced electric fields [100-200 Td]

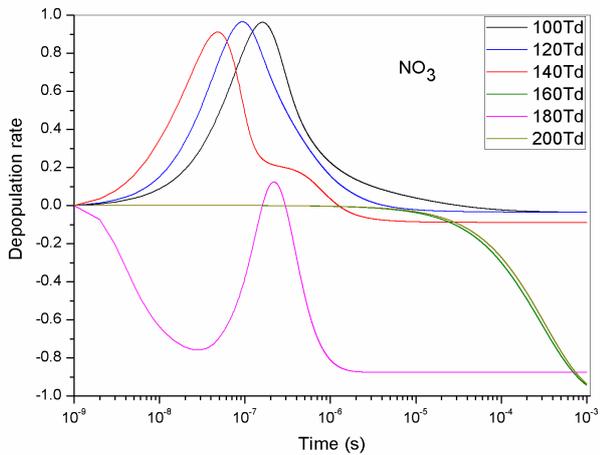


Fig. 12. Time evolution of depopulation rate of NO₃ specie in mixture N₂/O₂/H₂O/CO₂ for different reduced electric fields [100-200 Td]

Figures 13 to 15 show some reactions which participate on creation of NO specie. We have described these reactions with their rate coefficient for varied values of reduced electrical fields (120, 140 and 180 Td). In our study

species that are actively concerned within the production of oxide nitrogen are N, N (²D), O₂, NO₃⁻, O₃⁻ and CO₂. We notice that the evolution depends strongly on the increase of reduced electric field. Generally, the fractions of the energy transferred from charged to neutral particles via elastic and inelastic processes are given from a Boltzmann equation solution [29]. So, the fraction of energy lost during elastic, excitation and ionization processes in the same gas mixture depends on the electric reduced field. For example, at low values less than 120 Td, the energy loss is due to rotational and vibration collisions, where as for values more than 120 Td the energy loss is mainly due to electronic excitation and ionization collisions [21].

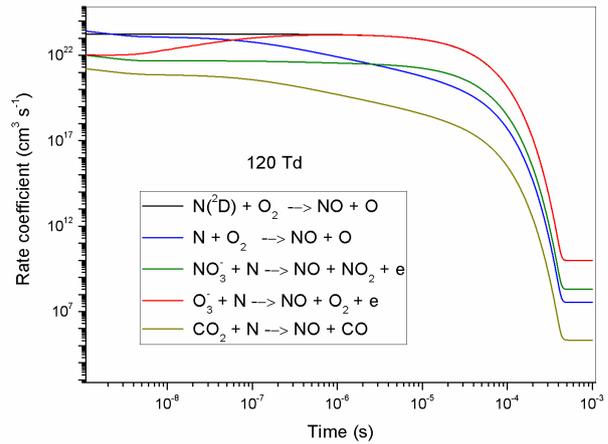


Fig. 13. Time evolution at 120 Td of rate coefficient with the following reactions: R41: N (²D) +O₂ → NO+O, R15: N+O₂ → NO+O, R39: NO₃+ N→ NO + NO₂ + e, R24: O₃+ N→ NO + O₂ + e, R45: CO₂ + N → NO + CO

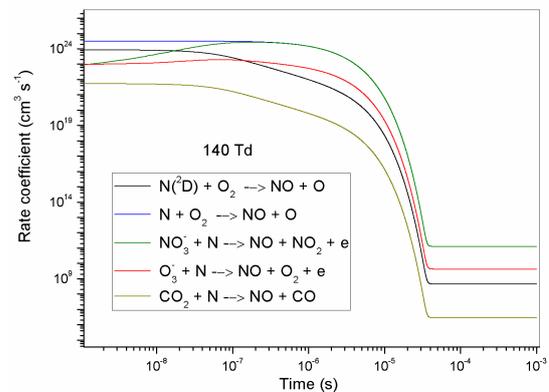


Fig. 14. Time evolution at 140 Td of rate coefficient with the following reactions: R41: N (²D) +O₂ → NO+O, R15: N+O₂ → NO+O, R39: NO₃+ N→ NO + NO₂ + e, R24: O₃+ N→ NO + O₂ + e, R45: CO₂ + N → NO + CO

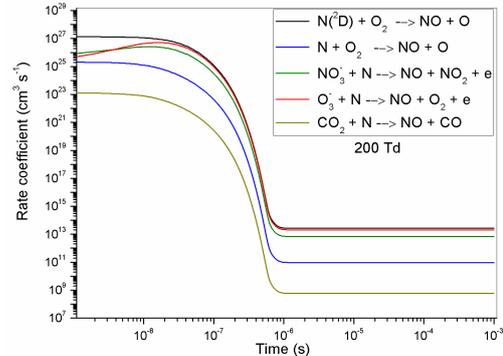


Fig. 15. Time evolution at 200 Td of rate coefficient with the following reactions:R41: N (²D) +O₂ → NO+O, R15: N+O₂ → NO+O, R39: NO₃+ N→ NO + NO₂ + e, R24: O₃+ N→ NO + O₂ + e, R45: CO₂ + N → NO + CO

4. Conclusions

In this work, numerical studies were conducted to explore the evolution of the plasma discharge and its interaction with completely different completely different species involved in $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ mixed gas induced by negative corona discharge under different reduced electrical fields. Above all we tend to investigate the consequences of certain species on NO_x conversion. The results show two types of evolution, which depends strongly on the increase of reduced electric field:

(1) A reduction of dominant species in the mixture such as NO , NO_2 and NO_3 . This reduction was obtained essentially on one hand through radical species OH and

HO_2 , and on the other hand through negative ions O_2^- , O_3^- and O_4^- . We have found that the depopulation rate of NO , NO_2 and NO_3 is substantially affected by the rise of reduced electric field as it grows from 100 Td to 200 Td. (2) A creation of other species such as HNO_3 , H , CO , and N_2O_5 . Finally, these results permit us to determine the vital role played by the reduced electric field on species evolution, and to higher perceive the various reaction processes affecting the NO_x concentration magnitude within the gas mixture.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence



References

1. Y. P. Raizer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 851 (1991)
2. J. S. Hammer, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 11, A196 (2002)
3. J. S. Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 17, 045004 (2008)
4. M. Laroussi, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 24, 1188 (1996)
5. M. Simek and M. Clupek, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 1171 (2002)
6. B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19, 1063 (1991)
7. J. Chen and J. H. Davidson, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 22, 495 (2002)
8. Y. S. Akishev, A. A. Deryugin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, and N. I. Trushkin, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, 1630 (1993)
9. M. Laroussi, A. Fridman, P. Favia, and M. R. Wertheimer, *Plasma Process. Polym.*, 7, 193 (2010)
10. A. M. Pointu, A. Ricard, E. Odic, M. Ganciu, *Plasma Process. Polym.*, 5, 559 (2008)
11. C. C. Wang and S. J. Roy, *Appl. Phys.*, 106, 013310 (2009)
12. E. Moreau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 605 (2007)
13. G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, and A. Fridman, *Plasma Processes and Polymers*, 5, 503 (2008)
14. Tendero C., Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique: application au traitement de surfaces métalliques *Ph.D. Université de Limoges*, France (2005)
15. L. Miao, S. Tanemura, H. Watanabe, Y. Mori, K. Kaneko and S. J. Toh, *Crystal Growth*, 260, 118 (2004)
16. F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11, 152 (2002)
17. M. Baeva, A. Pott and J. Uhlenbusch, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11, 135 (2002)
18. B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, 1065 (1991)
19. B. M. Penetrante, J. N. m Bardsley, M. C. Hsiao, *Japan. J. Appl. Phys.* 36, 5007 (1997)
20. B. M. Penetrante and S. E. Schultheis (eds) Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control parts A and B, *Springer*, Berlin (1993).
21. A. K. Ferouani, M. Lemerini and B. Liani, Numerical Modelling Chap 7, Edited by *Preep Miidla Croatia* 143-156 (2012)
22. W. Sun, B. Pashaie, S. Dhali and F. I. Honea, *J. Appl. Phys.* 79, 3438 (1996)
23. N. Spyrou, B. Held, R. Peyrous, Held, C. Manassis and P. Pignolet, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, 211 (1992)
24. Y. Creighton, Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment *Ph.D. Technische University of Eindhoven*, Netherlands (1994)
25. J. Batina, F. Noël, S. Lachaud S, R. Peyrous and J. F. Loiseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 1510 (2001)
26. R. Ono and T. Oda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 43, 321 (2004)
27. O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad A, and M. D. Benabdessadok, *J. Appl. Phys.*, 82 4781 (1997)
28. L. B. Loeb, Electrical Coronas, Their basic physical mechanism *Ph.D. Univ. of California Press*, Berkeley and Los Angeles (1965)
29. J. F. Loiseau, J. Batina, F. Noël, and R. Peyrous, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 1020 (2002)
30. L. Zhao, K. Adamiak, *Journal of Electrostatics*, 63, 337 (2005)
31. A. Flitti and S. Pancheshnyi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 45, 21001 (2009)
32. A. Haddouche, M. Lemerini. *Plasma Science and Technology*, 17, 589 (2015)
33. S. Katsuki, K. Tanaka, T. T. Fudamoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 239 (2006)
34. I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1, 207 (1992)
35. O. Eichwald, N. A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 439 (2002)
36. S. Nagaraja, V. Yangand and I. Adamovich, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 155205 (2013)
37. J. S. Chang, *J. Aerosol. Sci.* 20, 1087 (1989)
38. Y. S. Mok and S. W. Ham, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 1667 (1998)
39. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Coa, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 521 (1997)
40. L. A. Rosocha, G. K. Anderson, L. A. Bechtold, J. J. Coogan, H. G. Heck, M. Kang, W.H. McCulla, R. A. Tennant, and P. J. Wantuck, Non-Thermal Techniques for Pollution Control: Part B, *Springer*, Berlin, 281-308 (1993)
41. Y. S. Mok, S. W. Ham, and I. S. Nam, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26, 1556 (1998)

Résumé

Dans cette thèse, nous nous sommes proposés de simuler numériquement l'évolution de la densité des oxydes d'azote NO_x présents dans le mélange gazeux $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ soumis à différents champs électrique réduits : 100 à 200 Td ($1\text{Td}=10^{-21} \text{ V.m}^2$). Les espèces analysées sont NO , NO_2 et NO_3 à cause de leur abondance. La simulation s'étend de 10^{-9} s jusqu'à 10^{-3} s. Le modèle prend en compte trente espèces (molécules neutres, excitées et ionisées), réagissant entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Nous nous sommes tout principalement intéressés à l'évaluation du taux de réaction de ces différentes espèces.

Les résultats obtenus montrent clairement l'effet de certaines réactions chimiques par rapport à d'autres sur la création ou la destruction de l'ensemble des espèces prises en compte dans le modèle. Dans le cas du monoxyde d'azote c'est la réaction $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ qui participe activement à la réduction et la réaction $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ à la production. Pour la réduction du NO_2 , c'est la réaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ et enfin pour NO_3 , c'est la réaction $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

Mots-clefs : Oxydes d'azote, Plasmas hors équilibre, Plasmas réactifs, Taux de réaction, Mélange gazeux

Abstract

In this thesis, we proposed to simulate numerically the evolution of the density of nitrogen oxides NO_x present in the gas mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ subjected to various reduced electric fields: 100 to 200 Td ($1\text{Td} = 10^{-21} \text{ V.m}^2$). The analyzed species are NO , NO_2 and NO_3 because of their abundance. The simulation runs from 10^{-9} s up to 10^{-3} s. The model takes into account thirty species (neutral, excited and ionized molecules), reacting between them following two hundred chemical reactions. We were mainly interested in evaluating the response rate of these different species.

The results obtained clearly show the effect of certain chemical reactions compared to others on the creation or destruction of all the species considered in the model. In the case of nitric oxide it is the reaction $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ who actively participates in the reduction and the reaction $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ to production. For the reduction of NO_2 , it's the reaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ and finally for NO_3 , it's the reaction $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

Key words: Nitrogen oxides, Non-equilibrium Plasma, Reactive plasma, Reaction rate, Gas mixture

ملخص

في هذه الأطروحة، اقترحنا محاكاة رقمية لتطور كثافة أكاسيد النيتروجين الموجودة في خليط الغاز $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ الخاضع لمختلف المجالات الكهربائية المنخفضة: 100 إلى 200 Td حيث ($1\text{Td}=10^{-21} \text{ V.m}^2$). الأنواع التي تم تحليلها هي NO ، NO_2 و NO_3 بسبب وفرتها. تشغيل المحاكاة من 10^{-9} S إلى غاية 10^{-3} S وبأخذ النموذج بعين الاعتبار ثلاثين نوعا (جزيئات محايدة ومتحمسة ومتأينة) وتتفاعل فيما بينها في مائتي تفاعل كيميائي. اهتمنا أساسا بتقييم معدل الاستجابة لهذه الأنواع المختلفة.

النتائج التي تم الحصول عليها تظهر بوضوح تأثير بعض التفاعلات الكيميائية مقارنة مع غيرها على إنشاء أو تدمير جميع الأنواع المأخوذة بعين الاعتبار في النموذج. في حالة أكسيد النيتريك المعادلة التي تشارك بنشاط في الازالة هي: $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ والمعادلة التي تساهم في الإنتاج هي: $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$. المعادلة التي تساهم في إزالة NO_2 هي: $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ وأخيرا بالنسبة ل NO_3 ، المعادلة هي $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

الكلمات الدالة: أكاسيد النيتروجين، بلازما خارج التوازن، البلازما التفاعلية، معدل التفاعل، غاز خليط