

Université Abou Bekr Belkaid  
Tlemcen Algérie



جامعة أبي بكر بلقايد

تلمسان الجزائر

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen  
Faculté des Sciences  
Département de Physique



Laboratoire de physique théorique

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option: Physique des Plasmas

*Thème*

**Contribution du champ électrique  
réduit sur  
la conversion des oxydes d'azote**

Présenté par :

Mlle SEKRANE Zahra

Le mercredi 27 Juin 2018

*Devant le jury composé de MM*

- \_ Pr BOUHAFS BENAMAR.....: Président
- \_ Pr LEMERINI MOSTEFA.....:Encadreur
- \_ Pr BOUCHAOUR TEWFIK.....:Examenate

Année Universitaire 2017/2018



# Remerciements

Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant qui m'a guidé sur le bon chemin et m'a donné la force pour pouvoir dépasser toutes les difficultés. J'exprime ma profonde reconnaissance à ma source d'amour et d'affection, mes très chers parents qui ont sacrifié leur vie pour mon éducation et mon instruction afin que je puisse arriver à mon but.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique théorique. Je tiens à remercier vivement les personnes qui ont participé à l'avancement et à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **LEMERINI Mostefa**, Professeur à l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Physique, pour son encadrement, son aide et son soutien, notamment dans les moments difficiles.

J'adresse mes remerciements à Mr **BOUHAFS Benamar** Professeur à l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Physique, pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance de thèse et pour son accueil au sein de son laboratoire.

Je remercie également Mr **BOUCHAOUR tewfik** Professeur à l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de physique, d'avoir accepté la tâche d'examineur. Qu'ils acceptent tous ma sincère reconnaissance pour le temps consacré à la lecture de mon mémoire et les améliorations suggérées

Je ne saurais oublier mon fiancé **BOUHANANI abderezak** qui m'a soutenue, m'a donnée la force de continuer jusqu'au bout et a toujours été présent à mes côtés.

Mes chaleureux remerciements à mon cher frère Mostapha et ma chère sœur Imane pour leur amour, soutien et lumineux conseils durant toutesmes années d'études.

J'aimerais aussi remercier Sabrina,Fatima,Anissa pour leur disponibilité et leur amitié.

# TABLE DES MATIERES

---

---

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>8</b>
<b>Chapitre I : Recherches bibliographiques.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2. Gaz polluants et environnement.....</b>	<b>11</b>
I.2.1. Monoxyde de carbone.....	12
I.2.2. Oxydes d'azotes.....	12
I.2.3. Ozone.....	13
I.2.4. Oxydes de soufre.....	13
I.2.5. Composés organiques volatiles.....	14
<b>I.3. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote.....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1. Propriétés chimiques.....</b>	<b>14</b>
I.3.1.1. L'atome d'azote N.....	15
I.3.1.2. L'atome d'oxygène O.....	15
I.3.1.3. La molécule NO <sub>2</sub> .....	15
I.3.1.4. La molécule NO.....	16
I.3.1.5. La molécule N <sub>2</sub> O.....	16
<b>I.3.2. Réactivité avec l'environnement.....</b>	<b>16</b>
I.3.2.1. Formation de NO.....	17
I.3.2.2. Oxydation de NO en NO <sub>2</sub> .....	17
I.3.2.3. Réaction de NO avec l'ozone.....	17
I.3.2.4. Dissociation photochimique de NO <sub>2</sub> .....	17
I.3.2.5. Réactions avec les hydrocarbures.....	18
<b>I.4. Techniques de dépollution.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.1. Techniques de dépollution classiques.....</b>	<b>19</b>
<b>I.4.2. Techniques de dépollution par plasmas.....</b>	<b>20</b>
I.4.2.1. la définition de plasma.....	21
I.4.2.2. Paramètres physiques des plasmas.....	21
I.4.2.3. plasmas thermiques (chauds).....	22
I.4.2.4. plasmas non thermiques (froids).....	23

I.4.2.4. Grandeurs caractéristiques.....	23
I.4.2.5. la définition de décharge électrique.....	24
I.4.2.6. dépollution par plasmas non thermiques.....	24
I.4.2.6.1. Le bombardement du gaz par faisceau électronique.....	25
I.4.2.6.2. Les décharges à barrières diélectriques DBD.....	27
I.4.2.6.3. Les décharges couronne.....	31
I.4.2.6.4. Les décharges de surface.....	34
I.4.2.6.5. Les décharges glidarc.....	34
I.5. Conclusion.....	34
**** Références bibliographiques.....	35
<b>Chapitre II : Modélisation mathématique .....</b>	<b>38</b>
II.1. Généralités.....	39
II.2. Formalisme mathématique.....	39
II.2.1. Equation de transport.....	40
II.2.2. Equation de conservation de la densité.....	41
II.2.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement.....	42
II.2.4. Equation de conservation de l'énergie.....	43
II.2.5. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce.....	44
II.3. Procédure Numérique.....	44
II.3.1. Principe de la technique FCT.....	45
II.3.2. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique.....	47
II.4. Conclusion.....	48
**** Références bibliographiques.....	49
<b>Chapitre III : Résultats et discussions.....</b>	<b>51</b>
III. 1. Conditions de simulation.....	52
III.2. Résultats obtenus.....	52
III.2.1. Evolution axiale de la densité.....	53
III.3. conclusion.....	66
**** Références bibliographiques.....	67
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>69</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>73</b>

## Résumé

Dans ce travail, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution spatio temporelle de la densité de certains oxydes d'azote présents dans le mélange gazeux (76% de  $N_2$ - 10% de  $O_2$  - 7% de  $H_2O$  et 7% de  $CO_2$ ) qui est soumis à une décharge couronne. Nous nous sommes intéressés à étudier l'influence du champ électrique réduit E/N (E champ électrique, N la densité des neutres) sur la cinétique chimique de cette mixture. La chimie du gaz prend en compte 17 espèces (les radicaux N, O, H, OH, les molécules à l'état fondamental  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $HNO_3$ , les oxydes d'azotes NO,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ , et les électrons) réagissant entre elles suivant 80 réactions chimiques sélectionnées. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit.

### *Mots-clés:*

- Oxydes d'azote
- Décharge couronne
- Plasma réactif
- cinétique chimique

## **summary**

In this work, we propose to numerically simulate the spatio-temporal evolution of the density of certain nitrogen oxides present in the gaseous mixture (76% of N<sub>2</sub> -10% of O<sub>2</sub> - 7% of H<sub>2</sub>O and 7% of CO<sub>2</sub>) which is subject to a corona discharge. We were interested in studying the influence of the reduced electric field  $E / N$  ( $E$  electric field,  $N$  the density of the neutrals) on the chemical kinetics of this mixture. The gas chemistry takes into account 17 species (the radicals N, O, H, OH, the ground state molecules N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, the nitrogen oxides NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the electrons) reacting with one another 80 selected chemical reactions. The obtained results show an evolution closely related to the reduced electric field

### ***Keywords :***

- **Nitrogenoxides**
- **corona discharge**
- **Reactive plasma**
- **chemicalkinetic**

## ملخص

ملخص في هذا العمل ، نقترح محاكاة العددي المكاني الزماني لكثافة أكاسيد النيتروجين الموجودة في الخليط الغازي وهو يخضع لتفريغ التاج. كنا مهتمين بدراسة تأثير (CO<sub>2</sub> و 7% من H<sub>2</sub>O من 7% - O<sub>2</sub> من 10% - N<sub>2</sub> 76% من الكثافة المحايدة) على الحركية الكيميائية لهذا الخليط ، N ، E المجال الكهربائي (E / N المجال الكهربائي المخفض و H<sub>2</sub>O و O<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> ، جزيئات الحالة الأرضية OH ، H ، O ، N وتأخذ كيمياء الغاز بعين الاعتبار 17 نوعاً (الجزور والإلكترونات) تتفاعل N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و NO<sub>3</sub> و NO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub>O و NO وأكاسيد النيتروجين HNO<sub>3</sub> و H<sub>2</sub> و O<sub>3</sub> و CO<sub>2</sub> مع بعضها البعض 80 ردود الفعل الكيميائية المختارة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تطوراً يرتبط ارتباطاً وثيقاً بالمجال الكهربائي المخفض

### الكلمات المفتاحية:

- أكاسيد النيتروجين
- تاج التفريغ
- البلازما التفاعلية
- حركية كيميائية

## INTRODUCTION GENERALE

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du Laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université de Tlemcen. Il a pour objectif de simuler numériquement l'évolution spatio temporelle de la densité de certaines espèces contenues dans le mélange gazeux suivant :  $N_2/O_2/CO_2/H_2O$ , qui est soumis à une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

Le développement des activités industrielles et automobiles qu'a connu le siècle dernier entraine une évolution de la consommation d'énergie qui devient au fil des années de plus en plus importante. Cette croissance rapide du développement industriel et technologique a beaucoup influé sur la qualité de l'air atmosphérique, et a engendré une pollution de plus en plus importante. De ce fait, la mise en place de normes environnementales sur les émanations des Composés Organiques Volatils (COV) ainsi que divers oxydes ( $NO_x$ ,  $SO_x$ , etc...) a motivé la recherche de nouveaux moyens de dépollution. Parmi les espèces polluantes émises dans l'atmosphère, on peut dire que le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote  $NO_2$  qui sont émis principalement par les installations de combustion (centrales thermiques, dispositifs de chauffage...) et les véhicules constituent les principaux polluants de l'atmosphère. Le rejet de ces effluents est maintenant réglementé et les normes sont de plus en plus contraignantes pour les industriels et le secteur automobile. Ces normes imposent l'amélioration des techniques de traitement déjà existantes ou le développement de nouveaux procédés plus propres si ces dernières ont atteint leurs limites économiques ou technologiques [1 , 2].

Les techniques de dépollution dites « classiques » ont permis de réduire avec succès les émissions nocives. Cependant, une nouvelle technologie basée sur les plasmas nonthermiques est utilisée dans de nombreux domaines comme le contrôle de la pollution des gaz, la production d'ozone, ou encore le traitement de surface. Les plasmas froids à la pression atmosphérique existent sous différentes formes. Dans ce mémoire, seuls les plasmas générés par des décharges couronnes de type pointe-plan sont modélisés. Ce type de décharges constitue une source très efficace d'espèces actives. Le contrôle de la pollution par décharge couronne passe par deux étapes successives [3 , 4]:

1) La phase décharge qui permet de générer par des collisions entre les électrons énergétiques et les molécules du gaz, des radicaux actifs tels que : O, N, OH,  $O_3$ , etc...

2) La phase post-décharge est celle où les radicaux formés diffusent et réagissent avec les polluants pour les détruire ou les transformer en de nouvelles espèces moins nocives.

Pour apporter quelques informations sur les oxydes d'azote qui polluent l'air atmosphérique, nous nous sommes proposé dans ce mémoire de simuler numériquement, l'évolution de la densité de dix-sept espèces présentes dans le mélange gazeux  $N_2/O_2/CO_2/H_2O$ . Les espèces sont :

- Molécules neutres :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,
- Atomes neutres :  $N$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $OH$
- Oxydes d'azote :  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ,
- électrons:  $e$ .

Ces différentes espèces réagissent entre elles suivant 80 réactions chimiques. Les réactions retenues ainsi que leur coefficient de 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. Cette étude fait suite aux travaux déjà réalisés dans notre laboratoire [5 , 6], ce qui va nous permettre d'approfondir nos connaissances sur d'autres espèces, et voir leur comportement dans un tel plasma.

En résumé, ce mémoire s'articule sur trois chapitres, une introduction générale, une conclusion générale, des perspectives et une annexe.

Le premier chapitre est consacré à des considérations générales sur les plasmas froids et leurs applications. Nous donnons une classification des différents plasmas en distinguant les caractéristiques de chaque type de plasma. Nous décrivons ensuite les différentes sources des plasmas à la pression atmosphérique. Enfin, nous évoquons les différents mécanismes physiques impliqués dans les phases d'initiation, de développement et de propagation des décharges de type couronne.

Dans le second chapitre nous définissons le modèle mathématique qui décrit la théorie mathématique des plasmas basée sur l'équation de Boltzmann, ainsi que la méthode de résolution : FCT.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus dans ce mémoire. Les résultats seront présentés sous formes de courbes et d'images 2D, et interprétés en tenant compte des hypothèses initiales et des interactions entre toutes les espèces contenues dans le mélange gazeux

**CHAPITRE I**  
**RECHERCHES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Chapitre I :Recherches Bibliographiques

### I.1) Introduction

La consommation d'énergie, les activités industrielles et automobiles produisent des rejets contenant des effluents nocifs en quantité importante. La réglementation impose des normes de plus en plus contraignantes sur la qualité des effluents rejetés. Il est nécessaire de traiter ces gaz avant leur rejet dans l'atmosphère.

Les principaux polluants liés aux activités de combustion du charbon et du pétrole sont :

- les oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ),
- les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ),
- l'ozone ( $\text{O}_3$ ),
- les Composés Organiques Volatils (COV),
- le monoxyde de carbone (CO),
- les poussières et les suies,
- les métaux toxiques.

Le tableau 1 donne un aperçu des proportions des différentes molécules dégagées de la combustion de deux sources fossiles par une centrale électrique.

Combustible	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	NO
Pétrole	72 %	1 %	12 %	15 %	100 ppm	500 ppm	300 ppm
Charbon	74 %	5 %	6 %	15 %	40 ppm	700 ppm	600 ppm

*Tableau 1 : Composition moyenne des gaz d'échappement d'une centrale électrique selon les types de combustibles utilisés [1].*

### I.2) Gaz polluants et environnement

Les concentrations des gaz à effet de serre ont dramatiquement augmenté avec la naissance de

l'industrie. Les conséquences liées aux nouvelles teneurs dans notre atmosphère sont encore mal évaluées aujourd'hui. Les émissions de  $CO_2$  à l'échappement d'un véhicule sont liées à sa consommation. Les catalyseurs et les filtres actuels ne sont pas capables de réduire le  $CO_2$ . La solution est d'abord de réduire les consommations et d'augmenter les rendements des moteurs. Avec cette solution, d'autres polluants moins présents mais bien plus nocifs que le  $CO_2$  se sont joints aux préoccupations écologiques. Les oxydes d'azote, oxydes de soufre, hydrocarbures, ozone et particules, affectent directement la santé.

Ils sont reconnus comme de potentiels responsables de la diminution de l'espérance de vie pour les individus exposés. Les particules émises, principalement par les moteurs diesel jusqu'alors, augmentent le risque d'infarctus et de maladies cardio-vasculaires, provoquent des maladies des voies respiratoires et détériorent les fonctions pulmonaires.

### **I.2.1) Monoxyde de carbone**

Le monoxyde de carbone, de formule  $CO$ , est un gaz à la fois incolore et inodore. C'est l'un des gaz les plus abondants à la sortie de la chambre de combustion des véhicules routiers. Le  $CO$  est un gaz asphyxiant qui se fixe à la place du dioxygène sur l'hémoglobine et provoque des intoxications. Quel que soit le combustible utilisé, il se forme en grande quantité lorsque la combustion est incomplète. En présence d' $O_2$ , il s'oxyde facilement pour donner du  $CO_2$ , responsable majoritaire de l'accentuation rapide de l'effet de serre. Les émissions de  $CO$  sont faibles lorsque les combustions s'effectuent en mélange riche en  $O_2$  et la totalité du  $CO$  est rejeté sous la forme  $CO_2$ . Les catalyseurs d'oxydation transforment très bien le  $CO$  en  $CO_2$ , mais cette efficacité est toute relative lorsque le fonctionnement est à basse température. Environ 80% du  $CO$  et des hydrocarbures ( $HC$ ) sont émis lorsque le catalyseur n'est pas encore activé.

### **I.2.2) Oxydes d'azotes**

Il existe différentes formes oxydées de l'azote. La plus simple est le monoxyde d'azote ( $NO$ ) et l'état d'oxydation le plus élevé est le pentoxyde de diazote ( $N_2O_5$ ). Le trioxyde de diazote ( $N_2O_3$ ) et le tétra oxyde de diazote ( $N_2O_4$ ) sont présents à des concentrations négligeables dans l'air et sont souvent ignorés. Le  $N_2O_4$  est un dimère diamagnétique du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) (molécule paramagnétique comme  $NO$  ou  $O_2$ ). Le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) est le 4<sup>ème</sup> gaz le plus participatif à l'effet de serre après l'eau ( $H_2O$ , forme vapeur), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), et le méthane ( $CH_4$ ). Le  $N_2O$  a une Capacité de rétention thermique près de 300 fois supérieure à celle du  $CO_2$ . Le  $NO$  est un gaz inodore et sans couleur, alors que le  $NO_2$

est brun rougeâtre, et d'odeur discernable. Ces gaz sont irritants et pénètrent dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, se combinent à l'hémoglobine comme le monoxyde de carbone, et provoquent une asphyxie interne. Les oxydes d'azotes sont des oxydants puissants et très toxiques même à de faibles concentrations. Outre la participation des  $NO_x$  pour la formation d'ozone, ils entrent dans la composition des pluies acides, des *smogs* (nuages de pollution) et contribuent à l'aggravation de l'effet de serre : 48% des  $NO_x$  sont émis par les transports.

Considérons les 2 formes de  $NO_x$  les plus présentes dans les gaz d'échappement et à l'origine de la formation des autres formes d'oxydes d'azotes : le monoxyde d'azote  $NO$  et le dioxyde d'azote  $NO_2$ . Le  $NO$  se forme dans les combustions à haute température (moteurs à explosion, fours de cimenteries, incinération des déchets, etc.) et est issu de la seule combinaison des radicaux azotes et oxygène, majoritairement présents dans l'air. Les oxydes d'azote sont formés, en majeure partie, lorsque la température maximale de flamme est atteinte. Près de 90% des  $NO_x$  sont émis sous la forme  $NO$  à la sortie d'un moteur. Au contact de l'air, le  $NO$  s'oxyde et se transforme en  $NO_2$  suivant une constante de réaction plutôt lente, dépendant des conditions atmosphériques (rayonnement, humidité, température, ...). Les réglementations imposent une mesure globale des  $NO_x$ , comprenant à la fois le  $NO$  et le  $NO_2$ , sans dissociation. L'utilisation de catalyseurs d'oxydation permet dans certains cas d'oxyder près de 70% du  $NO$  en  $NO_2$ . Mais le  $NO_2$  aussi est un poison et c'est d'une importance majeure que de parvenir à la réduction complète des  $NO_x$  dans leur ensemble.

### **I.2.3) Ozone**

L'ozone,  $O_3$ , est un gaz toxique bleuâtre et instable, à l'odeur très reconnaissable. Dans la stratosphère, de 19 à 30 kilomètres au-dessus de la surface de la Terre il constitue la couche d'ozone. Suivant un procédé naturel, l'ozone filtre les rayons ultraviolets (UV) entrant dans l'atmosphère. En revanche, l'ozone présent dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère) devient nocif ou toxique. Des dommages irréversibles sur les tissus de la région respiratoire et des poumons peuvent se produire si l'ozone est présent en quantité suffisamment élevée.

### **I.2.4) Oxydes de soufre**

Le dioxyde de soufre,  $SO_2$ , est un gaz irritant. Il est généralement arrêté par les muqueuses. Dans certains cas, et pour certaines concentrations, il peut entraîner une gêne respiratoire, des bronchites ou même des maladies du cœur. Concernant les effets sur l'environnement, le  $SO_2$

se transforme en acide sulfurique au contact de l'humidité de l'air et participe avec les  $NO_x$  au phénomène des pluies acides.

Lors des combustions, les impuretés soufrées contenues dans le carburant réagissent avec l'oxygène de l'air pour former du dioxyde de soufre ( $SO_2$ ). Depuis 2005, la réglementation et les taxes ont poussé les pétroliers à diminuer la teneur en soufre des carburants.

Aujourd'hui les émissions de dioxydes de soufre sont globalement en accord avec les réglementations de l'Union Européenne. Le dioxyde de soufre pose cependant encore quelques problèmes lorsqu'il rentre en réaction avec l'eau contenue dans le gaz d'échappement. La réaction est fortement favorisée par les catalyseurs d'oxydation actuels. Les sous-produits alors formés contaminent ou détériorent les filtres et les catalyseurs, les rendant inopérants.

### **I.2.5) Composés organiques volatiles**

Les composés organiques volatiles, *COV*, désignent une grande variété de substances gazeuses. Les hydrocarbures résiduels dans les échappements des véhicules y sont souvent associés. En plus des transports, ils sont issus des procédés industriels impliquant ou non l'utilisation de solvant (chimie, parachimie, colles, imprimerie, raffineries, production d'alcool, etc.). Les dangers occasionnés sont du même ordre que pour les  $NO_x$  ou  $SO_2$ , mais les taux d'émissions dans les transports sont beaucoup plus faibles.

## **I.3) Propriétés et réactivité des oxydes d'azote**

### **I.3.1) Propriétés chimiques**

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

#### **I.3.1.1) L'atome d'azote N**

Sa masse atomique est de 14.008 g, son point de fusion de  $-210^\circ\text{C}$ , sa température d'ébullition standard de  $-196^\circ\text{C}$ . 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 :  $1s^2 2s^2 2p^3$

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.3.1.2.) L'atome d'oxygène O

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

Nous avons donc la configuration électronique suivante :  $1s^2 2s^2 2p^4$

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.3.1.3.) La molécule $NO_2$

Le dioxyde d'azote est un gaz brun qui contribue à colorer le brouillard.

La molécule de dioxyde d'azote  $NO_2$  possède un total de 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 ( $N=O$ ) est égale à  $0.120 \pm 0.002 \text{ nm}$ .

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:  $NO_2$  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  $sp^3$ . Nous avons donc une molécule angulaire. Selon la théorie de Gillespie, l'angle de liaison ( $O=N=O$ ) est de  $120^\circ$ . 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  $132^\circ$ .

L'énergie de liaison de  $NO_2$  est  $E_l = -301 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### I.3.1.4.) La molécule NO

NO est le monoxyde d'azote. Il a 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  $0.114 \text{ nm}$ . 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<sub>2</sub>. Cela est confirmé par les distances (**N=O**) qui sont plus grandes dans NO<sub>2</sub> que dans NO, car le recouvrement des orbitales électroniques y est moins grand.

### **I.3.1.5.) La molécule N<sub>2</sub>O**

Sa masse atomique est de 44.01 g, son point de fusion de – 90.8°C, son point d'ébullition de – 88.5°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-O**) et une triple liaison (**N≡N**).

La liaison (**N≡N**) est égale à 0.112 nm tandis que la liaison (**N-O**) est de 0.119 nm.

### **I.3.2) Réactivité avec l'environnement**

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 NO<sub>2</sub>.

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.3.2.1) Formation de NO**

La formation du monoxyde d'azote à partir de la molécule de N<sub>2</sub> est fortement endothermique à cause de l'enthalpie de dissociation élevée de l'azote moléculaire, et s'effectue suivant la réaction :



Avec  $\Delta H = +181 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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.3.2.2) Oxydation de NO en NO<sub>2</sub>

Dans les installations de combustion, le NO<sub>2</sub> n'est en effet pas produit directement, mais résulte de l'oxydation lente de NO dans l'atmosphère :

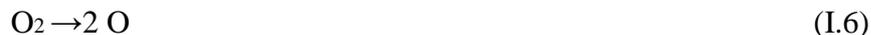
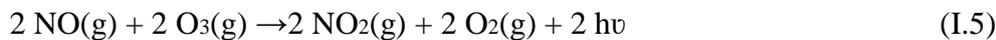


On se place dans des conditions de températures allant de 150° à 1000°C. Il n'y a donc pas d'interactions entre les NO<sub>x</sub> et l'ozone, et ces réactions ne sont pas à prendre en compte. Cette réaction doit se décomposer en plusieurs étapes élémentaires, et nous choisirons le Mécanisme suivant :



### I.3.2.3) Réaction de NO avec l'ozone

La destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère :



O<sub>3</sub> disparaît par la réaction (I.5), NO est régénéré par la réaction (I.7), et peut à nouveau détruire O<sub>3</sub>. Ainsi, une petite quantité de NO peut éliminer une grande quantité de O<sub>3</sub>.

La première réaction est extrêmement rapide. Elle est accompagnée d'une émission lumineuse qui est utilisée pour la mesure de NO et de NO<sub>2</sub> dans l'air.

### I.3.2.4) Dissociation photochimique de NO<sub>2</sub>

Sous l'action de la lumière, NO<sub>2</sub> peut donner de nouveau NO par photolyse :



Cette réaction se produit plutôt dans la troposphère.

Le cycle photochimique suivant de NO, NO<sub>2</sub>, et O<sub>3</sub> résume bien les réactions qui se déroulent dans l'atmosphère.

### **I.3.2.5) 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<sub>x</sub> en libérant de l'ozone O<sub>3</sub>. Dans le cas des pots d'échappement, la quantité de NO<sub>x</sub> émise est optimale pour conduire à un ratio HC/NO<sub>x</sub> favorable à la réaction, et l'ozone est produit après une courte période d'irradiation solaire.

## **I.4) Techniques de dépollution**

### **I.4.1) Techniques de dépollution classiques**

Les principales techniques dites « classiques » de dépollution des rejets gazeux sont :

- **La filtration**: Dans ce cas, l'interposition d'une membrane semi-perméable permet la séparation des particules solides ou liquides contenues dans le gaz. Elle est la base de toute séparation dans le prétraitement des effluents gazeux.
- **L'adsorption**: Cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer d'être transférés à la surface d'un adsorbant. Elle peut être réversible ce qui permet la régénération de l'adsorbant.
- **L'absorption**: Cette méthode utilise un substrat qui retient les substances à éliminer. On parle de « lavage du gaz » les polluants gazeux pénètrent dans une phase liquide et y restent piégés.
- **Le piégeage cryogénique**: Dans ce cas, la condensation partielle à basse température (inférieure à 200°K) permet de séparer certains constituants.
- **La combustion**: Elle est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Ces derniers sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud entre 700 et 900° C.

### **I.4.2) Techniques de dépollution par plasmas**

Les techniques de dépollution par plasmas 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 équilibres) pour ensemercer le gaz

en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants.

#### **I.4.2.1) la définition de plasma**

En 1923, les physiciens Langmuir et Tonks ont introduit pour la première fois le terme plasma pour désigner un gaz ionisé contenu dans un tube à décharge. La physique des plasmas est née de l'étude des décharges dans les gaz et s'est considérablement développée vu son intérêt dans les applications industrielles.

Dans la nature, le plasma constitue le quatrième état de la matière et fait suite dans l'ordre croissant des températures, aux états solide, liquide et gazeux (figures (1.1) et (1.2)). La phase plasma correspond à l'équilibre thermodynamique, à l'ionisation totale d'un gaz par collisions entre les particules neutres. Cette situation n'est atteinte qu'à très haute température (supérieure à 50000 °K) afin que l'énergie d'agitation thermique soit du même ordre de grandeur que le seuil d'ionisation des neutres.

En toute rigueur, l'appellation plasma doit être réservée aux gaz complètement ionisés et globalement neutres ; chaque particule chargée dans un plasma interagit avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procure au plasma des propriétés uniques [De-18], [Go-6], [Ha-29], [Du-31], [Ab-39].

A l'état naturel, le plasma se retrouve sous différentes formes dans l'univers : les étoiles, le soleil, la matière interstellaire en font partie. Sur terre, les plasmas à l'état naturel sont quant à eux plus rares : la flamme, les aurores boréales et la foudre en sont des exemples. Mais de nombreux plasmas sont développés en laboratoire car ils possèdent des propriétés spécifiques permettant des applications dans de très nombreux domaines [Ha].

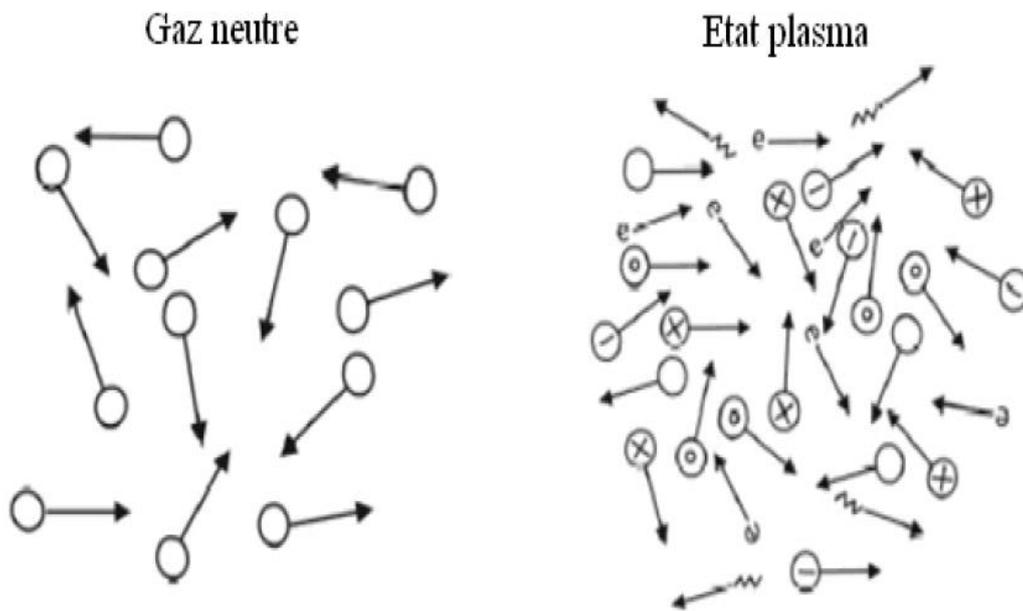


Figure (1.1): Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma

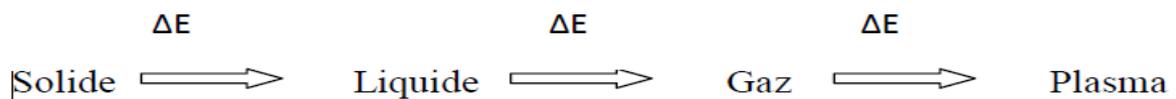


Figure (1.2): Les quatre états de la matière.

#### I.4.2.2) Paramètres physiques des 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 :

- ✓ **Densité électronique** : la densité électronique  $n_e$  est le nombre d'électrons libres par unités de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ).
- ✓ **Degré d'ionisation**: le degré d'ionisation  $\delta$  représente 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. Le degré d'ionisation est alors donné par :

$$\delta = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (I-9)$$

Avec

$n_e$  :densité électronique

N : densité de neutres.

Si  $\delta < 1$  alors le plasma est dit « faiblement » ionisé

Si  $\delta = 1$  alors il est dit « fortement » ionisé.

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

✓ **Température électronique** :  $T_e$  est la température électronique qui correspond à la température absolue en Kelvin (K) des électrons. On utilise aussi parfois l'énergie électronique  $kT_e$  (en électron-volt eV) avec  $k$  la constante de Boltzmann.

✓ **Libre parcours moyen** : le libre parcours moyen  $\lambda$  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.

✓ **Longueur de Debye** : la longueur de Debye  $\lambda_D$  définit la longueur à partir de laquelle le champ électrique coulombien issu d'une particule chargée est neutralisé par un ensemble de particules de signe opposé dans le volume environnant.

✓ **La fréquence de Langmuir ou fréquence plasma** : Quand on perturbe un plasma à l'équilibre, les électrons vont se mettre à osciller avec une certaine pulsation. Il est possible de distinguer deux grandes catégories de plasma, selon la température et leurs différentes composantes : plasma thermique et non-thermique

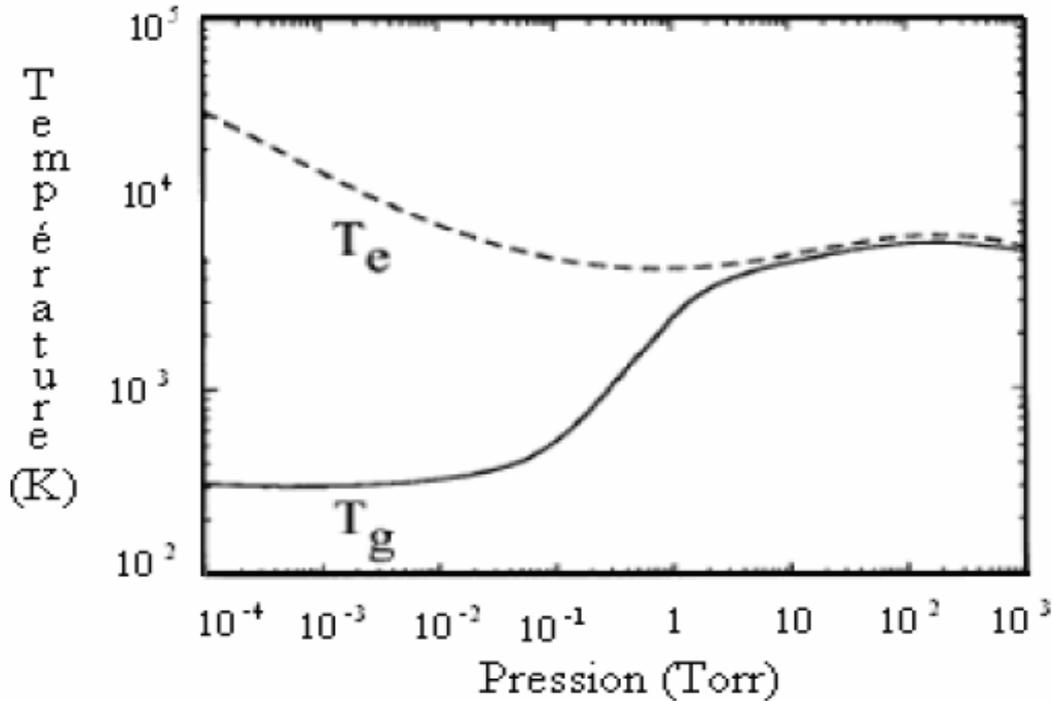
#### **I.4.2.3) plasmas thermiques (chauds):**

Les plasmas thermiques sont en général en équilibre thermodynamique complet ou local. L'état d'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque le nombre de collisions est assez important et lorsque chaque processus qui se produit dans le plasma est équilibré par son processus inverse.

Si le gaz est à haute pression (voisine ou supérieure à la pression atmosphérique), il est assez fortement ionisé bien qu'il subsiste des atomes et des molécules neutres et les collisions entre toutes les particules qui le composent sont nombreuses, ce qui tend à homogénéiser la température des électrons, ions et neutres à un niveau de l'ordre de  $5 \cdot 10^3$  à  $5 \cdot 10^4$  °K (l'énergie cinétique est bien répartie entre toutes les particules et la température est dite unique)[Mi-15].

Les plasmas thermiques peuvent être créés par une décharge continue (arc), par une décharge à haute fréquence ou par laser. Ils peuvent également être créés par onde de choc à une pression suffisamment élevée pour que la fréquence des collisions conduise à

l'équipartition de l'énergie entre les diverses sortes de particules qui le composent [Ca]. Les plasmas thermiques dont la puissance varie de quelques kilowatts à quelques mégawatts nécessitent la mise en jeu de courants importants et des pressions au dessus de 10 Torr comme l'indique la figure (1.3)



*Figure (1.3): Température électronique du gaz en fonction de la pression (T<sub>e</sub> = température électronique, T<sub>g</sub> = température du gaz).*

#### I.4.2.4) plasmas non thermiques (froids):

Les plasmas hors équilibre thermodynamique sont des plasmas faiblement ionisés où la température des électrons (10<sup>3</sup> à 10<sup>4</sup> °Kelvin) est nettement supérieure à celle des autres espèces (ions et neutres) présentes dans le gaz (inférieure ou égale à 500 °Kelvin). Mais du fait de leur petit nombre et malgré leur température élevée, les électrons ne chauffent pas significativement le gaz d'où leur nom de plasmas froids.

Aucun équilibre thermique ne peut être réalisé et le milieu est faiblement ionisé. Le degré d'ionisation est défini par:

$$\alpha_{\text{ionisation}} = \frac{n}{N+n} \quad (\text{I-10})$$

Où  $n_e = n_i = n$  = densité (nombre de particules par unité de volume) des électrons est égale à celle des ions, et  $N$  est la densité des neutres (l'indice "e" est utilisé pour les électrons et "i" pour les ions).

Le degré d'ionisation dans le cas des plasmas froids est inférieur à  $10^{-4}$ . La distance parcourue entre deux collisions est suffisamment importante pour que l'ionisation puisse se faire par collision directe [Ma].

Dans ce type de plasma, la majeure partie de l'énergie n'est pas convertie en chauffage du gaz mais en réactivité chimique par production d'espèces métastables, dissociées et ionisées. Les puissances typiquement mises en jeu pour obtenir un plasma hors-équilibre vont de quelques watts à quelques kilowatts [Ai], [Fl].

Un champ électrique peut être appliqué pour générer ce type de plasma : il met en mouvement les électrons qui engendrent des collisions ionisantes et donc crée un plasma: ce sont les plasmas de décharge [Ma].

#### **I.4.2.4) Grandeurs caractéristiques :**

Dans cette section, on va voir les interactions que peuvent subir les électrons émis par un gaz. Il est important de noter qu'en fonction de la zone qui nous intéresse dans la décharge et suivant l'objectif de l'étude, on ne va pas tenir compte de tous les processus impliquant les électrons.

##### **✓ Collisions élastiques**

Par définition, lors d'une collision élastique, l'énergie interne des particules entrant en collision ne subit aucune modification. Il y a simplement un changement de direction des particules, avec une redistribution des énergies de translation entre elles. Cela se traduit par la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique.

Il faut aussi remarquer que les particules lourdes échangent très facilement leur énergie par collision élastique alors que, lors de la collision d'un électron et d'une particule lourde, la fraction d'énergie est très faible. Un électron devra subir des milliers de collisions élastiques pour perdre son énergie. Ces collisions ne modifient pas l'énergie interne des particules en question mais sont responsables des phénomènes thermiques (conduction et diffusion de la chaleur au sein du gaz).

##### **✓ Collisions inélastiques**

Même si l'énergie cinétique n'est pas conservée, la collision inélastique est dite conservative lorsqu'il y existe un nombre de particule avant et après collision. C'est le cas par exemple des collisions entraînant l'excitation des niveaux optiques, vibrationnels ou rotationnels des

molécules cibles. Les collisions inélastiques sont responsables de la fragmentation des molécules impactée sou de la modification de la distribution de l'énergie.

Les processus d'excitation deviennent significatifs lorsque le champ réduit augmente, cela entraîne une augmentation de l'énergie des particules projectiles au-delà du seuil d'excitation, les molécules de gaz se mettent en mouvement dans la direction du champ. Leur vitesse varie en fonction de la distribution et l'intensité du champ ainsi que d'autres paramètres tels que la pression, la température et l'humidité du gaz

#### ✓Section efficace et libre parcours moyen

Si on admet que l'électron se déplace avec une vitesse moyenne  $v$  pendant le temps  $\delta t$ , il parcourt la distance  $v \delta t$  et balaie un domaine d'espace de volume  $\sigma = v \delta t$  où  $\sigma$  possède les dimensions d'une surface et représente la section efficace microscopique de collision entre l'électron et une molécule .Le nombre de collisions est donc égal à  $N\sigma = v\delta t$ .

Avec  $N$  = densité d'atomes ou molécules neutres (nombre par unité de volume). Le nombre de collisions  $n_c$  par unité de temps .

La théorie concernant la section efficace microscopique de collision ne s'applique qu'aux particules neutres pour lesquelles les champs d'interaction n'interviennent qu'à de très faibles distances .La notion de section efficace est plus difficile à appréhender pour des collisions entre particules chargées dont les interactions de type coulombien ont des rayons d'interaction plus grands.

Il faut aussi noter que  $N\sigma$  appelée section efficace macroscopique de collision est homogène à l'inverse d'une longueur. Cette longueur est dite libre parcours moyen ou distance moyenne parcourue par l'atome ou molécule entre deux chocs successifs :

#### I.4.2.5) la définition de décharge électrique

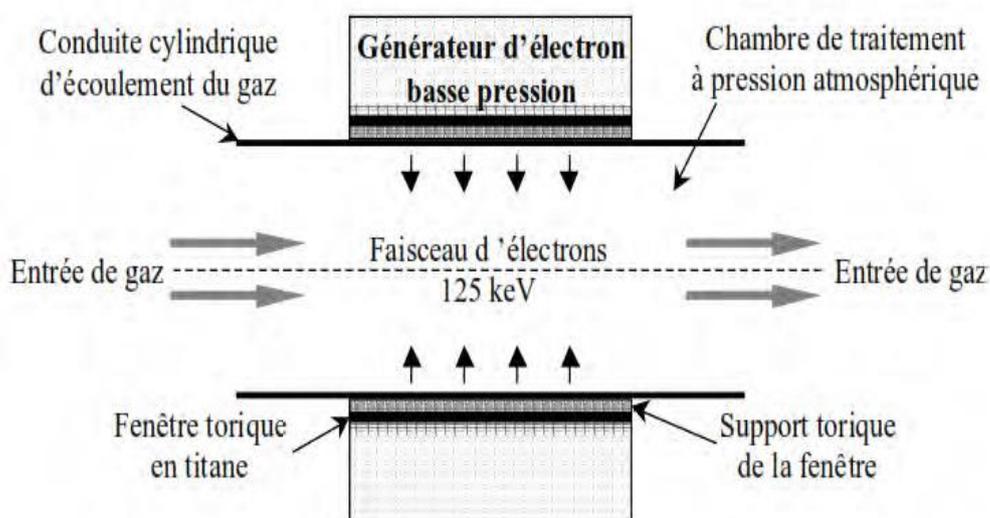
Le terme décharge électrique désigne des phénomènes variés Un élément ou composant électrique chargé (batterie d'accumulateurs, condensateur...) perd sa charge plus ou moins lentement, en transférant sa charge électrique à un consommateur d'électricité (lampe, moteur...).Si on établit une tension suffisante entre deux électrodes placées dans un gaz, il se produit une décharge électrique (passage d'un courant électrique). Les manifestations de cette décharge varient avec la pression du gaz (cf. Loi de Paschen). L'étude de ce phénomène relève de la physique des plasmas. Au XIX<sup>e</sup> siècle, les expériences sur les décharges

électriques dans les gaz raréfiés ont conduit à la découverte de l'électron et des rayons X. Dans ce cas, on parle aussi fréquemment de l'arc électrique.

#### I.4.2.6) dépollution par plasmas non thermiques :

Le rendement de ces techniques précédentes n'est pas toujours optimal pour 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 différents procédés à la pression atmosphérique comme l'irradiation par faisceaux d'électrons, les décharges couronnes, les décharges à barrières diélectriques, les décharges de surface et les décharges glidarc .

**I.4.2.6.1) Le bombardement du gaz 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, en Pologne et aux Etats-Unis. Le procédé permet d'oxyder les  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_2$  en  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HSO}_4$  ces derniers étant ensuite neutralisés par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides récupérés par des filtres mécanique sou des précipitateurs électrostatiques et sont ensuite valorisés en tant que sels minéraux fertilisants.



**Figure (I.4) : Dispositif plasma de traitement d'effluents gazeux par faisceaux d'électrons**

#### I.4.2.6.2) Les décharges à barrières diélectriques DBD :

Elles sont générées 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 connues 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 et plutôt lorsque les faibles volumes de gaz pollué.

#### Décharge contrôlée par barrière diélectrique :

L'intérêt des décharges à Barrières Diélectriques (DBD) est de permettre l'obtention d'un plasma froid hors équilibre en utilisant un diélectrique comme limiteur de courant pour empêcher la transition à l'arc. De plus l'utilisation du diélectrique a également pour conséquence une répartition plus uniforme des micro-décharges sur toute la surface des diélectriques. Une DBD peut être contrôlée par une barrière diélectrique (placée sur l'une des deux électrodes) ou par deux barrières diélectriques (une sur chaque électrode). La figure 1.5 montre les configurations typiques de DBD. Les configurations de type coplanaires sont plutôt utilisées pour les traitements de surface, tandis que les cylindriques sont plus adaptées aux traitements des gaz.

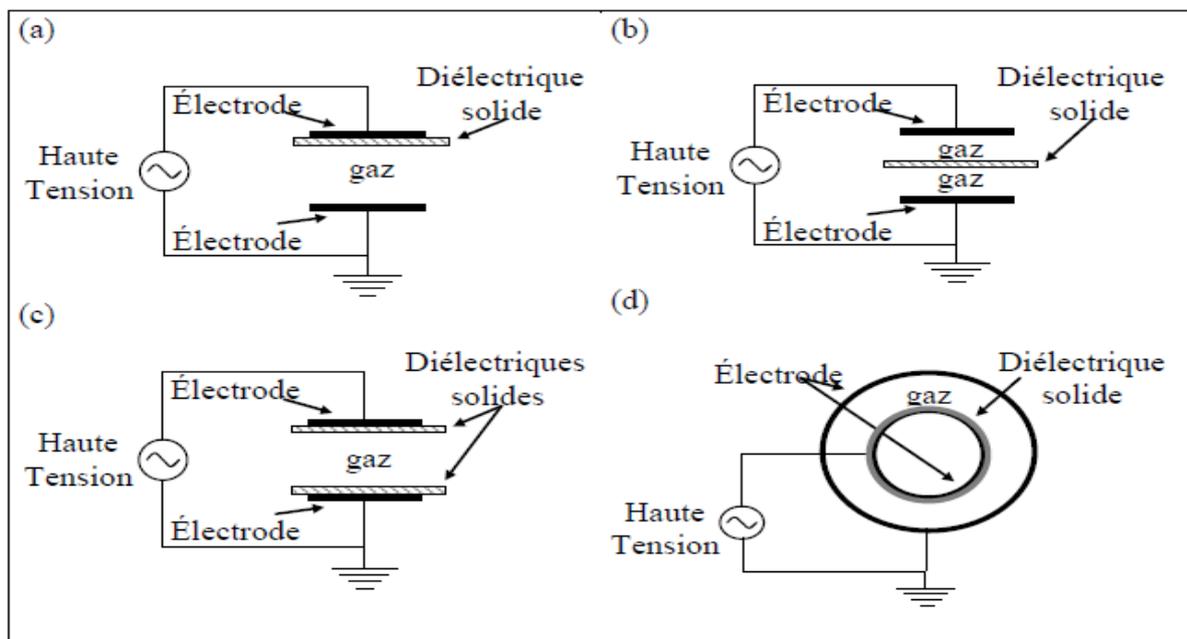
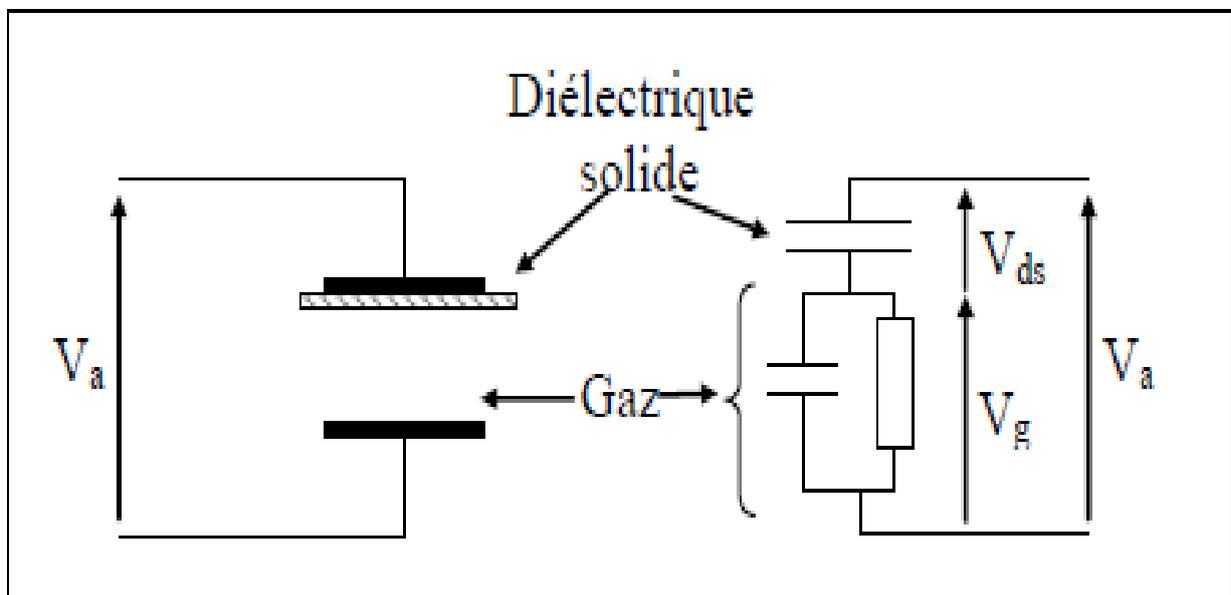


figure (I.5) : Configurations typiques de DBD.

Suite à l'application d'une tension  $V_a$  à l'anode, le gaz devient conducteur lorsque le champ électrique appliqué devient supérieur au champ de claquage du gaz. L'amorçage du gaz induit une accumulation de charge sur la surface du diélectrique solide ; il y a donc apparition d'une tension  $V_{ds}$  à ses bornes (figure 1.6). Si l'augmentation de cette tension au fur et à mesure du développement de la décharge est plus rapide que l'augmentation de la tension  $V_a$ , elle cause une chute de la tension appliquée sur le gaz  $V_g$  pour finalement conduire à l'extinction de la décharge. Ainsi le diélectrique a pour première fonction de limiter la charge déposée sur les électrodes lors du claquage du gaz



**Figure (I.6) :Circuit électrique équivalent d'une DBD.**

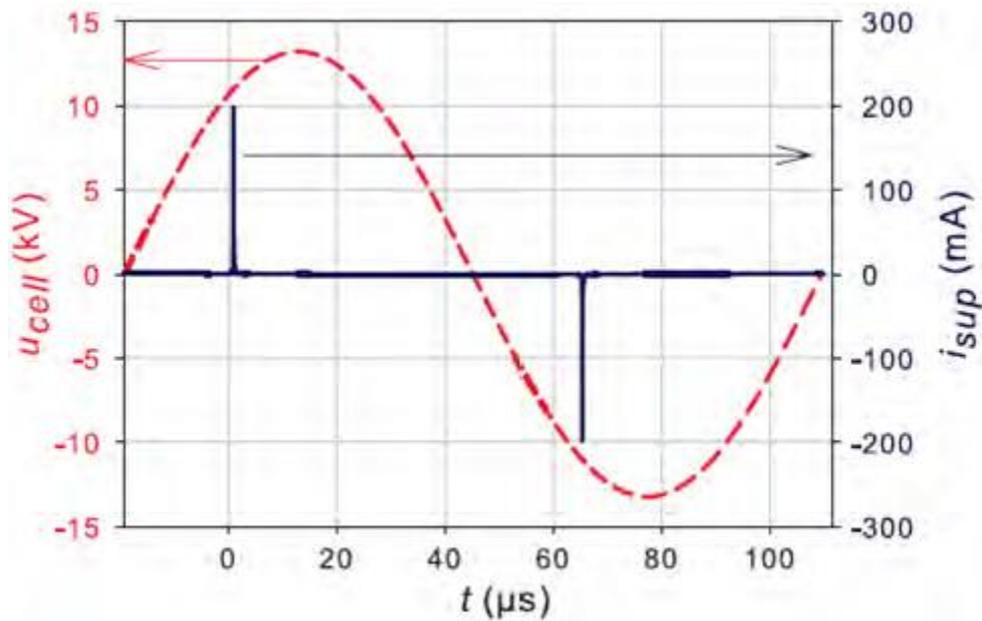
### **Différentes types de DBD à la pression atmosphérique :**

A pression atmosphérique, les DBD fonctionnent normalement dans un régime filamentaire. Néanmoins, nous verrons qu'il est également possible d'obtenir des DBD dans un régime homogène. Nous décrirons successivement chacun de ces deux régimes.

#### **DBD filamentaire**

Une décharge filamentaire est formée d'un ensemble de micro-décharges appelées streamers qui se répartissent aléatoirement sur la surface des électrodes. Ces micro-décharges ont un diamètre d'environ  $100\mu\text{m}$  et des durées de vie de l'ordre de quelques dizaines de ns. Dans ce type de décharge, le courant dans la cellule de décharge présente une succession de pics de plusieurs dizaines de milliampère d'amplitude témoignant directement de la présence des

micro-décharges. La figure 1.7 présente un exemple d'une décharge filamentaire.

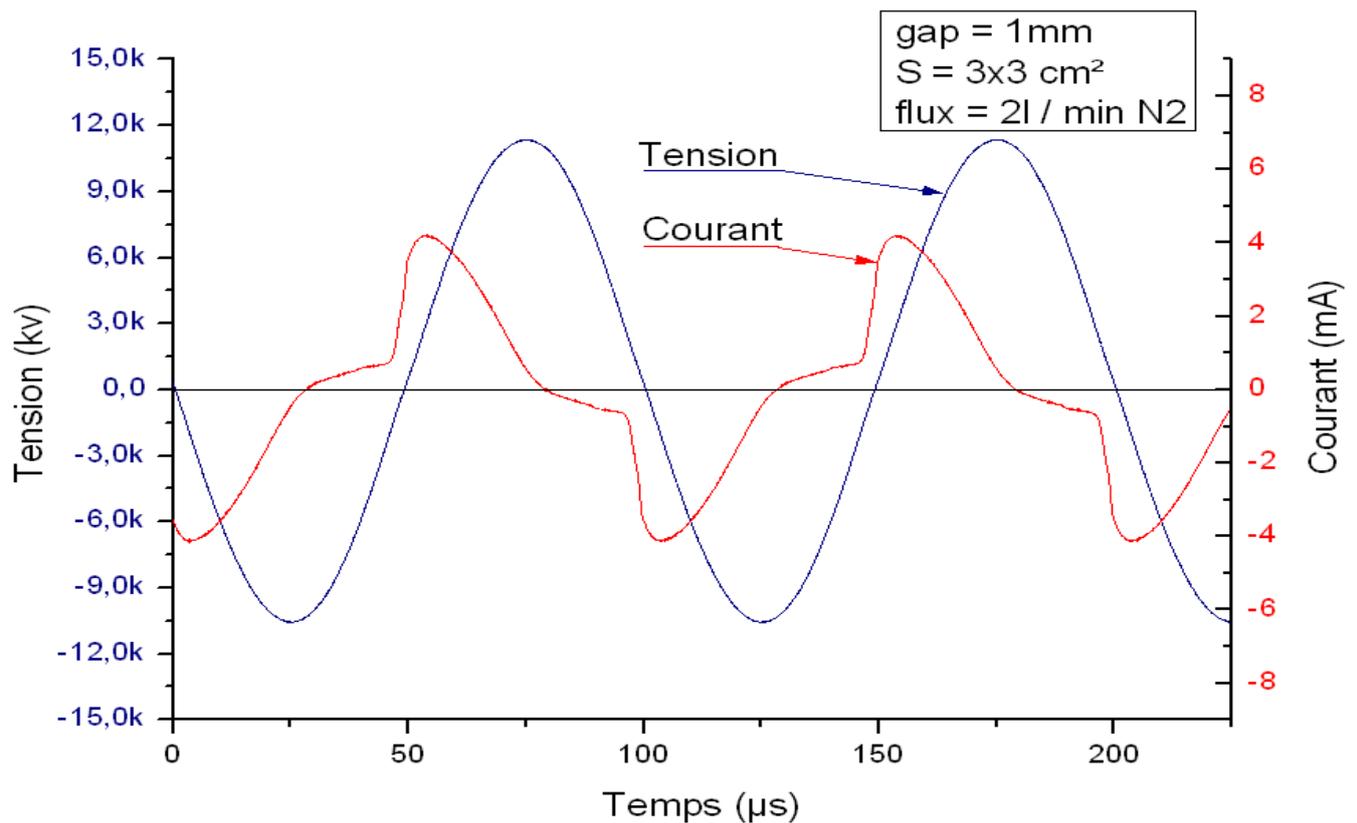


**Figure (I.7) : Courant électrique dans le cas d'une DBD de type mono-filamentaire**

***DBD homogène : décharge de Townsend à la pression atmosphérique.***

A la pression atmosphérique, une DBD est généralement en mode filamentaire. Le mode homogène ou diffus est obtenu uniquement dans des cas très particuliers de composition gazeuse, de nature du diélectrique et ou d'alimentation électrique. Contrairement à la décharge filamentaire, le mécanisme de claquage de la décharge luminescente est de type Townsend, c'est à dire contrôlée par l'émission électronique secondaire à la cathode sous l'effet du bombardement ionique et des états excités métastables. Pour pouvoir obtenir une décharge homogène à la pression atmosphérique, il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'électrons germes, un mécanisme d'ionisation sous champ plus faible que pour une décharge filamentaire et un coefficient d'émission secondaire  $\gamma$  élevé. Dans ces conditions, le champ de charge d'espace dû aux avalanches est toujours inférieur au champ appliqué. Il n'y a pas donc de modification du champ géométrique susceptible de provoquer un basculement en mode filamentaire.

La figure 1.8 présente un exemple d'une décharge DBD homogène



**Figure (I.8) : Oscillogramme courant mesurer et tension appliquée dans le cas d'une décharge de Townsend**

**I.4.2.6.3) Les décharges couronne :** Le rôle des décharges électriques de type couronne est de produire des électrons libres suffisamment énergétiques pour exciter, ioniser et dissocier les molécules majoritaires du gaz pollué ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ). Certains radicaux (espèces chimiques très réactives) formés durant cette phase de décharge amorcent ensuite une série de réactions chimiques qui transforment les polluants en espèces inoffensives ou plus facilement traitables par des procédés classiques. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type  $NO_x$  et  $SO_x$  ou des Composés Organiques Volatiles (COV). Toutes les décharges pré-disruptives apparaissant sous la forme de lueurs diverses qui prennent naissance au voisinage d'une électrode à faible rayon de courbure dans la zone où le champ électrique est non uniforme peuvent être qualifiées de décharges couronne. La décharge couronne est liée à l'apparition de l'avalanche électronique qui se développe dans un intervalle gazeux séparant deux électrodes asymétriques soumises à un champ électrique hétérogène pour des pressions de quelques torr à quelques atmosphères. La décharge couronne se manifeste dans les conditions naturelles. Elle apparaît lorsque la valeur maximale du champ électrique atteint celle du champ d'ionisation du gaz «air» et se manifeste sur toute

la gamme de fréquences de la tension. La décharge couronne se caractérise par des phénomènes de nature optique, acoustique et électrique. L'étude de ce phénomène est basée expérimentalement sur la configuration plan/plan sous tension continue. Cependant la bonne compréhension des phénomènes ayant lieu dans cette configuration permet la maîtrise des phénomènes apparaissant dans les autres géométries d'électrodes (pointe/plan). L'avantage de la décharge couronne est de pouvoir fonctionner avec tous les types d'alimentation électrique, par contre la difficulté principale rencontrée avec ce type de décharge est la transition à l'arc. Il existe différentes configurations des électrodes pour la génération d'une décharge couronne (figure 1.9) telles que : Pointe/plan, multi-pointes/plan, fil/cylindre, couteau/cylindre, et cylindre/cylindre.



**Figure (I.9)** :Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges

## Phénomènes de multiplications électroniques et de collision

L'application d'un champ électrique suffisamment intense conduit à l'ionisation du gaz. Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz par le biais de chocs élastiques et inélastiques

- 1. Choc élastique:** dans ce cas les atomes conservent la même structure interne, seule leur vitesse est redistribuée dans l'espace. L'énergie cinétique totale du système reste inchangée.
- 2. Choc inélastique:** dans ce cas l'énergie interne de la particule cible et l'énergie cinétique de la particule projectile changent toutes les deux. L'énergie cinétique du système n'est pas conservée, la différence d'énergie après le choc a été utilisée pour permettre le choc inélastique(excitation, dissociation, ionisation, attachement, ...). Le nombre de particule peut aussi ne pas être conservé lors d'une telle collision comme c'est le cas par exemple d'une ionisation ou d'un détachement ou d'un attachement. Ce sont naturellement les chocs inélastiques qui sont à l'origine des réactions physico-chimiques qui vont permettre la génération d'un grand nombre d'espèces actives (radicaux ,métastables, ions, photons, etc.) très utiles dans les applications ce qui va naturellement modifier les propriétés macroscopiques du gaz ionisé. A noter que dans le cas des décharges couronne les espèces

chargées les plus énergétiques sont les électrons (les autres particules ont en général une énergie proche de l'énergie du gaz). C'est pourquoi dans les exemples de processus ci-dessous, les électrons gagnant leur énergie du champ et les photons issus de la désexcitation des états excités (surtout des niveaux supérieurs donc dans le domaine de l'UV et du VUV) seront les particules projectiles qui ont la capacité de faire la majorité des processus inélastiques.

**Excitation atomique:** un atome neutre peut être notamment excité par collision avec un électron ou bien par absorption d'un photon.

- Excitation par collision avec un électron



- Excitation par absorption d'un photon



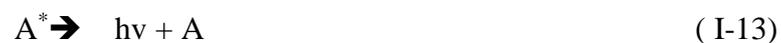
Avec :

$h$  : Constante de Planck «  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  »

$\nu$  : Fréquence du photon « Hz »

$h\nu$  : Énergie du photon « J »

Lorsque l'atome excité revient à son état initial ou à un état d'énergie inférieure, un photon correspondant à cette transition est émis. C'est ce type de processus radiatif qui intervient dans l'effet couronne et qui est responsable de l'émission lumineuse observée autour de l'électrode incurvée:



**Ionisation par choc électronique :** ce phénomène est régi par la réaction suivante :



**Photon énergétique :**



**Recombinaison et attachement:** les processus conduisant à la diminution du nombre d'électrons libres dans un gaz ionisé peuvent être de deux types: attachement ou recombinaison.

- **L'attachement:**

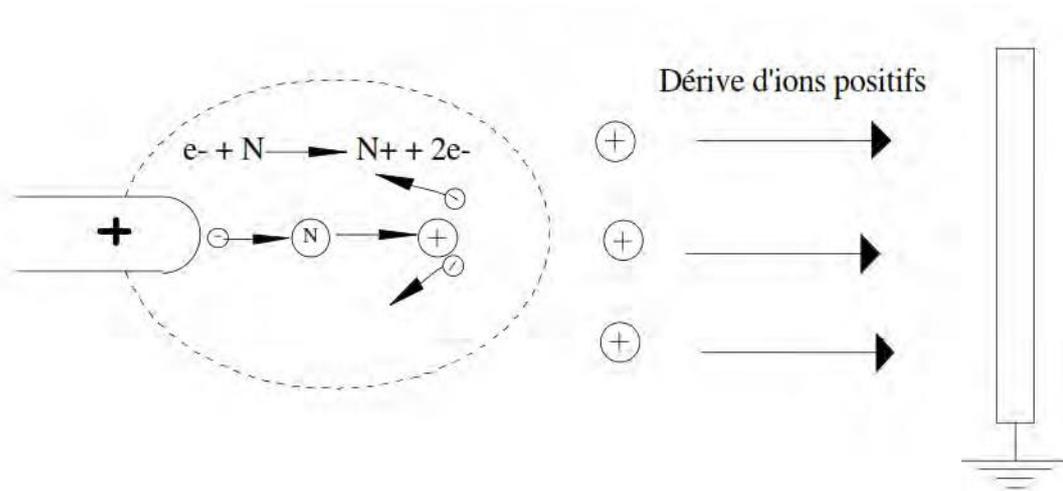


➤ **La recombinaison**



**Décharge couronne de type positive :**

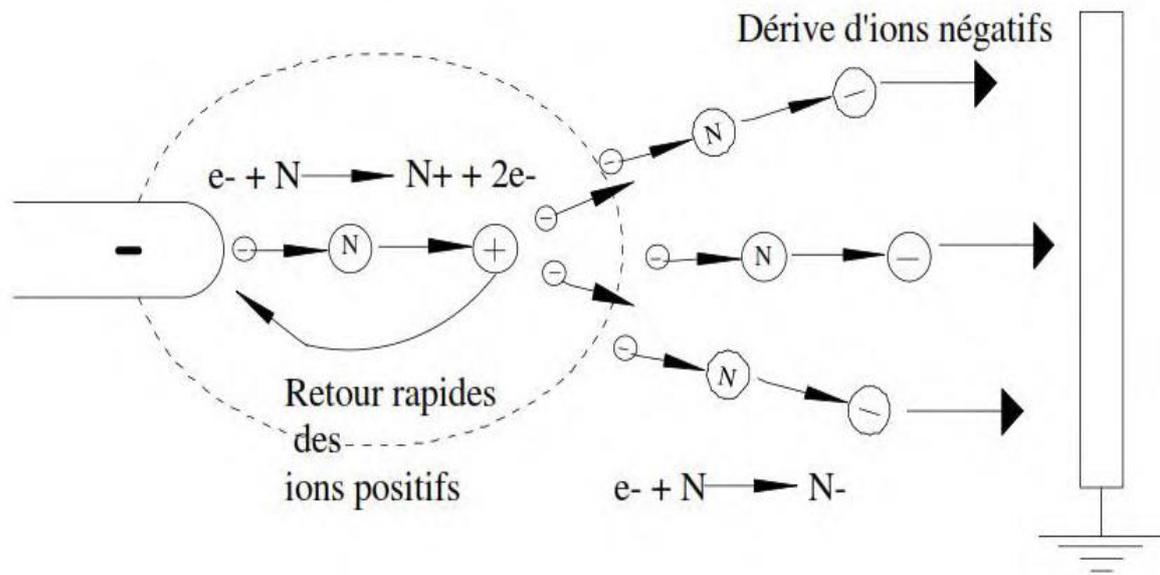
La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et le plan à la masse. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photo-ionisation et sont accélérés vers l'anode (la pointe). Autour de celle-ci, se développe alors une région de forte ionisation : zone en pointillé sur la Figure (1.10) Les ions positifs ainsi créés sont repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe (inférieure au millimètre) au-delà de laquelle le champ électrique trop faible (< 30 kV/cm dans l'air à pression atmosphérique) ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode (le plan). Cette zone unipolaire, puis qu'il n'y a que des ions positifs est appelée région de « dérive »



**figure (I.10)** : Représentation schématique des zones autour de la pointe et proche du plan dans le cas d'une décharge couronne positive.

### Décharge couronne de type négative :

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il peut toujours y avoir création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe. Naturellement les ions positifs créés sont attirés par la pointe cathodique (Figure 1.11). Seuls les ions négatifs créés par attachement dans une zone où le champ est plus faible peuvent migrer vers le plan positif mais sur une échelle de temps beaucoup plus longue. De plus, lorsque la haute tension dépasse un seuil, il y a passage à l'arc. Le courant de cette décharge est dû aux impulsions dites de Trichel à une fréquence qui dépend de la tension appliquée. Ces impulsions sont régulières et sont dues au champ électrique qui s'affaiblit au voisinage de la cathode. Les ions négatifs empêchent en effet la multiplication des avalanches électroniques. Une fois que ces ions auront migré vers l'anode, de nouvelles avalanches apparaissent. L'intervalle entre deux pics de courant, impulsions de Trichel, dépend donc du temps nécessaire aux ions négatifs à atteindre l'anode.



**Figure (I.11) : Descriptif de la décharge couronne positive.**

#### **I.4.2.6.3) Les décharges de surface :**

Elles sont de configuration plane ou cylindrique. Un diélectrique sur lequel une décharge rampante se propage est incorporé entre les électrodes. L'électrode active est une grille placée en surface 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 mais avec de meilleurs rendements énergétiques

#### **I.4.2.6.4) Les décharges glidarc :**

Elles 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 équilibres et les arcs électriques, la température du gaz étant de l'ordre de 4000°C.

### **I.5) Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une recherche bibliographique sur les gaz polluant et plus particulièrement les oxydes d'azote et leurs influences sur la santé et l'environnement. Nous avons ensuite cité les différentes techniques de dépollution (les techniques de dépollution classique, et les techniques par plasma). A la fin, nous avons décrit les décharges couronnes et les différents régimes de ce type de décharge

## Références

- [1] HART J, "Génie des Procédés Plasmas" UPS, "modélisation de la cinétique chimique pour la transformation des oxydes d'azote des gaz d'échappement par décharges couronne" Stage DEA, 1994
- [I-2] IPCC, "Climate Change 2007: Synthesis Report," Intergovernmental Panel On Climate - GIEC, no. November, pp. 12–17, 2007.
- [I-3] Matti MaricqM, "Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1079–1118, 2007.
- [I-4] ParkJ, ParkH, BaikJ, et al, "Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH<sub>3</sub> for the urea selective catalytic reduction process," *Journal of Catalysis*, vol. 240, no. 1, pp. 47–57, 2006.
- [I-5] EliezerS and EliezerY, "The fourth state of matter an introduction to plasma science" vol. 14. Taylor & Francis, 2001.
- [I-6] GoldmanM, GoldmanA, and SigmondR. S, "The corona discharge, its properties and specific uses," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, 1985.
- [I-7] SouzaA. L and LopesI. J. S, "Corona Onset Models : A Computational and Experimental Evaluation," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP 2008. Annual Report Conference on*, pp. 698–701, 2008.
- [I-8] PenetranteB, HsiaoM. C, BardsleyJ. N, et al, "Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors," in *NEDO Symposium on Non-thermal Discharge Plasma Technology for AirContaminant Control*, pp. 69–87, 1996.
- [I-9] Liu S and Neiger M, "Electrical modelling of homogeneous DBD" *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, pp. 3144–3150, 2003.
- [I-10] Massines F, Gherardi N, Naudé N, et al, "Glow and Townsend dielectric barrier discharge," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, pp. B577–B588, 2005.
- [I-11] van HeeschE, WinandsG. J. J, and PemenA. J. M, "Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O \* radical yield," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 23, p. 234015, 2008.
- [I-12] OdaT, KatoT, TakahashiT, et al, "Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst," *Journal of electrostatics*, vol.

42, pp. 151–157, 1997.

[I-13] VincentA, « Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope » PhD thesis, Paris VI Pierre et Marie Curie, 2002.

[I-14] ChaM, SongY, LeeJ, et al, "NO<sub>x</sub> and Soot Reduction Using Dielectric Barrier Discharge and NH<sub>3</sub> Selective Catalytic Reduction in Diesel Exhaust," Plasma Env. Sci. Tech, vol. 1, pp. 28–33, 2007.

[I-15] MizunoA, "Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation," Plasma Physics and Controlled Fusion, vol. 49, no. 5A, pp. A1–A15, 2007.

[I-16] DrecqD, "Essais des moteurs automobiles Moyens de mesure," Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique, no. BM2963, pp. 1–32, 2007.

[I-17] RaizerY, "Gas discharge physics", Springer-Verlag Berlin, 1991.

[I-18] DelcroixJ and BersA, "Physique des plasmas 1 & 2," InterEdition et CNRS Edition, Paris, 1994.

[I-19] LE COQL, "Élimination des particules= Elimination of particles," Techniques de l'ingénieur. Environnement, vol. 1, no. G1710, 2006.

[I-20] HaupaisA, "Combustion dans les moteurs Diesel," Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique, vol. BL1, no. B2700, pp. 1–33, 1992.

[I-21] BarbusseS and PlassatG, "Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination," ADEME, Paris, p. 36, 2003.

[I-22] SegurP, "Gaz isolants= Insulating gases," Techniques de l'ingénieur. Génie électrique, vol. 3, no. D2530, pp. 2530–2563, 1990.

[I-23] AdamsK, CavataioJ, and HammerleR, "Lean NO<sub>x</sub> catalysis for diesel passenger cars: Investigating effects of sulfur dioxide and space velocity," Applied Catalysis B : Environmental, vol. 10, no. 1-3, pp. 157–181, 1996.

[I-24] RebouxA, « Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les installations de combustion », 1974, Pollution atmosphérique n°62.

[I-25] Leblanc E, « Etude thermodynamique et cinétique des réactions entre les oxydes d'azote en phase gazeuse Application à la détection des gaz Journée Scientifique de l'Ecole des mines de Saint-Etienne, 26 Mars 1998.

[I-26] Pascal P, « Nouveau traité de chimie minérale », tome X, Masson et Cie, 1956.

[I-27] LACHAUD.S, "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 UPPA, 2002

[I-28] FRESNET F, "Traitement par plasma non thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air" Thèse Orsay, 2001

[I-29] JEN-SHIH CHANG, PHIL A. LAWLESS and TOSHIKI YAMAMOTO, "Corona Discharge Processes" IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 19, No. 6, Decembre, 1991

[I-30] Dubois D, «Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement», thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2006.

[I-31] Flegler E and Raether H, Tech. Phys 16, 435 ; Z. Phys. 99, 635; 103, 315, 1936.

[I-32] Loeb L.B and Leigh W, «Fundamental processes of electrical discharges in gases», Phys. Rev, vol. 51, pp. 149, Wiley, New York, p. 426, 1939.

[I-33] Meek J.M, «A Theory of Spark Discharge», Phys. Rev, vol. 57, pp. 722, 1940.

[I-34] Townsend J.S, «The theory of ionization of gases by collision», Constable, London, 1910.

[I-35] Pancheshnyi S, « Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena », Plasma Sources Sci. Technol. 14, 645–653, 2005.

[I-36] Raether H, "The development of canal discharges", Archiv. Für Elektrotechnik, Vol. 34, p 49, translation in Electrical Breakdown in Gases (Rees 1973), 1940.

[I-37] Marode E, «La formation de l'arc entre une pointe positive et un plan», thèse de l'Université d'Orsay, Paris, France, 1972.

[I-38] Abahazem A, « Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz », Université Paul Sabatier, thèse, 2009.

# **Chapitre II**

## **Modèle mathématique**

## Chapitre II : Modèle mathématique

### II.1. Généralités

Dans ce chapitre nous allons décrire le modèle mathématique que nous avons adopté pour résoudre les équations de transport de la densité des différentes espèces contenues dans le mélange gazeux. Ce modèle repose sur l'équation de Boltzmann et ses moments : le moment d'ordre un, le moment d'ordre deux et le moment d'ordre trois. Ces moments vont correspondre aux équations de transport de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Ces équations vont constituer le modèle avec lequel le mélange gazeux sera résolu dans l'espace et dans le temps.

L'équation de Poisson que nous allons utiliser sera couplée aux différentes équations de transport. Le champ électrique sera modélisée par une fonction mathématique qui dépendra de deux variables, car la simulation que nous allons appliquer au mélange gazeux se fera en deux dimensions.

Dans notre étude, le degré d'ionisation est inférieur à quelques  $10^{-5}$ . Pour ce faible degré d'ionisation, l'équation de Boltzmann qui ne prend pas en compte des interactions à longue portée entre parties chargées, mais suppose que les collisions sont ponctuelles et instantanées est une bonne approximation pour décrire le transport des électrons et leurs collisions avec les neutres.

### II.2. Formalisme mathématique

Soit  $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$  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 :

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

$\vec{w}$  = vitesse particulaire,  $\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$  représente le taux de variation de fonction de distribution due aux collisions,  $\vec{\nabla}_r$  est le gradient dans l'espace des positions  $\vec{r}$ .

#### II.2.1. Equation de transport

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

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} \varphi(\vec{w}) d^3w + \int (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f) \varphi(\vec{w}) d^3w + \int \left(\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w f\right) \varphi(\vec{w}) d^3w = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coil} \varphi(\vec{w}) d^3w \quad (II.2)$$

Pour calculer le premier membre de l'équation (II.2), nous posons :

$$\begin{aligned} S_1 &= \int \frac{\partial f}{\partial t} \varphi(\vec{w}) d^3w \\ S_2 &= \int (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f) \varphi(\vec{w}) d^3w \\ S_3 &= \int \left(\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w f\right) \varphi(\vec{w}) d^3w \end{aligned} \quad (II.3)$$

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

$$\langle \varphi(\vec{w}) \rangle = \frac{\int f \varphi(\vec{w}) d^3w}{\int \varphi(\vec{w}) d^3w} = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int f \varphi(\vec{w}) d^3w \quad (II.4)$$

Nous montrons facilement que :

$$\begin{aligned} S_1 &= \int \frac{\partial f}{\partial t} \varphi(\vec{w}) d^3w = \frac{\partial}{\partial t} \int f \varphi(\vec{w}) d^3w = \int \frac{\partial \varphi(\vec{w})}{\partial t} f d^3w \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (n(\vec{r}, t) \bar{A}) - n(\vec{r}, t) \frac{\partial \bar{A}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \end{aligned} \quad (II.5)$$

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

$$\begin{aligned} S_2 &= \int (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f) \varphi(\vec{w}) d^3w = \int A w_i \frac{\partial f}{\partial r_i} d^3w \\ &= \frac{\partial}{\partial r_i} \int f \varphi(\vec{w}) w_i d^3w - \int \frac{\partial \varphi(\vec{w})}{\partial t} w_i f d^3w \\ &= \frac{\partial}{\partial r_i} (n \overline{A w_i}) - n \frac{\partial \overline{A w_i}}{\partial r_i} = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \end{aligned} \quad (II.6)$$

$$S_2 = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \quad \text{si } \frac{\partial w_i}{\partial r_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (II.7)$$

$$\begin{aligned} S_3 &= \int \left(\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w f\right) \varphi(\vec{w}) d^3w = \int A \frac{F_i}{m} \frac{\partial f_i}{\partial w_i} d^3w \\ &= \iint \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial w_i} \frac{F_i A}{m}\right) dw_i dw_j dw_k \end{aligned} \quad (II.8)$$

$$S_3 = -\frac{\vec{F}}{m} \{n(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle\} \quad \text{si } \frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (II.9)$$

Pour pouvoir introduire là encore une valeur moyenne, nous effectuerons une intégration par partie sur la variation  $w_i$  ; le terme tout intégré disparaît car nous avons toujours nécessairement :

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

(Sinon l'un des moments de  $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ :  $n(\vec{r}, t)$ ,  $V(\vec{r}, t)$ ,  $\psi(\vec{r}, t)$  ...)

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

$$S_3 = \int A \frac{F_i}{m} \frac{\partial f_i}{\partial w_i} d^3w = - \int \frac{\partial}{\partial w_i} A \frac{F_i}{m} d^3w = - \frac{n}{m} \overline{\frac{\partial A}{\partial w_i}} (AF_i) \quad (\text{II.10})$$

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

$$s_3 = - \frac{n}{m} F_i \overline{\frac{\partial A}{\partial w_i}} \quad \text{Moyennant l'hypothèse} \quad \frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0 \quad (\text{II.11})$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} + \overline{\nabla_r} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} - \frac{\overline{F_{\text{app}}}}{m} \{n(\vec{r}, t) \langle \overline{\nabla_w} \varphi(\vec{w}) \rangle\} = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{\text{coll}} \varphi(\vec{w}) d^3w \quad (\text{II.12})$$

L'équation (II.12) 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 produisant 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.

### II.2.2. Equation de conservation de la densité

Posons tout d'abord  $\varphi(\vec{w}) = 1$  dans l'équation (II.12), et nous obtenons l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \overline{\nabla_r} \{n(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t)\} = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{\text{coll}} d^3w \quad (\text{II.13})$$

Où  $\overline{\nabla} = \langle \vec{w} \rangle$  est la vitesse moyenne macroscopique d'ensemble

L'équation (II.13) peut s'écrire sous la forme suivant :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \sum_i \frac{\partial}{\partial r_i} \{n(\vec{r}, t) \overline{V}(\vec{r}, t)\} = S \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Avec} \quad S = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{\text{coll}} d^3w = \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (\text{II.15})$$

L'équation (II.14) est l'équation bien connue de conservation du nombre des particules.

Elle s'écrit, en notation condensée :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot \{n(\vec{r}, t) \vec{V}(\vec{r}, t)\} = S \quad (\text{II.16})$$

Si les interactions entre particules ne changent pas le nombre des particules, nous avons  $S=0$ , dans le cas contraire, qui est celui des décharges dans les gaz,  $S$  est le bilan des processus des créations et des pertes des particules par ionisation, attachement, détachements et échanges des charges. En coordonnées cylindriques et sous l'hypothèse d'une symétrie de révolution autour de l'axe  $z$ , l'équation de continuité (II.16) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{r n(\vec{r}, t) \vec{V}_r(\vec{r}, t)\} = s_r$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial z} \{n(\vec{r}, t) \vec{V}_z(\vec{r}, t)\} = s_z \quad (\text{II.17})$$

Où  $S_r = [\int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w]_r$  et  $S_z = [\int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w]_z$  représentent les termes des collisions entre les particules.

### II.2.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement

Nous posons maintenant  $\varphi(\vec{w}) = m\vec{w}$  quantité de mouvement d'une particule de masse  $m$  de vitesse  $\vec{w}$ . si  $\vec{V} = \langle \vec{w} \rangle$  nous pouvons écrire  $\vec{w} = \vec{V} + \vec{u}$

Où  $\vec{u}$  est la vitesse d'agitation thermique.  $\langle \vec{u} \rangle = 0$  L'équation de transport de la quantité de mouvement va décrire l'évolution spatio-temporelle de la vitesse moyenne  $\vec{V}(\vec{r}, t)$ , soit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \vec{V}) + \vec{\nabla}_r \cdot \{n \langle m \vec{w} \vec{w} \rangle\} - \frac{\vec{F}}{m} \{nm \langle \vec{w} \vec{w} \rangle\} = \int m \vec{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \quad (\text{II.18})$$

Après quelques transformations mathématiques, nous obtenons l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$mn \left( \frac{\partial}{\partial t} + nm(\vec{V} \cdot \vec{\nabla}_r) \right) \vec{V} = n \vec{F} - \vec{\nabla}_r \cdot \vec{\Psi} + S \quad (\text{II.19})$$

$$\text{avec : } S = \iiint m \vec{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \quad (\text{II.20})$$

### II.2.4. Equation de conservation de l'énergie

Si nous supposons que la particule n'a pas de degré de liberté interne, son énergie totale s'écrit, en négligeant les énergies potentielles d'interaction et gravitation  $E_t = \frac{1}{2} m w^2$ .

Posons  $\Phi(\vec{w}) = \frac{1}{2} m w^2$  nous obtenons immédiatement :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{nm}{2} \langle w^2 \rangle \right\} + \vec{\nabla}_r \left\{ \frac{1}{2} nm \langle w^2 w \rangle \right\} - n \vec{F} \vec{V} = \int \frac{1}{2} m w^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3 w \quad (\text{II.21})$$

Nous reconnaissons dans le terme  $\vec{F} \cdot \vec{V}$  la puissance des forces appliquées. Faisons apparaître de façon explicite la contribution du mouvement d'ensemble ordonné grâce aux forces extérieures et la contribution du mouvement désordonné d'agitation thermique.

Finalement, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) + \vec{\nabla}_r \left\{ (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) \vec{V} + \frac{1}{2} mn \langle u^2 \vec{u} \rangle + mn \langle (\vec{u} \cdot \vec{V}) \cdot \vec{u} \rangle \right\} \\ = \int \frac{1}{2} m w^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3 w + n \vec{F} \cdot \vec{V} \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Où :  $\varepsilon_c = \frac{1}{2} nm V^2$  L'énergie due à la vitesse d'ensemble (énergie cinétique du gaz).

$\varepsilon_{th} = \frac{1}{2} nm \langle u^2 \rangle$  L'énergie due à la vitesse d'agitation thermique (énergie interne du gaz).

Dans le cas d'un gaz faiblement ionisé, qui est le notre, l'énergie totale du système,

$\varepsilon_c = \varepsilon_c + \varepsilon_{th}$  est égale à la somme de l'énergie cinétique du gaz  $\varepsilon_c = \frac{1}{2} mn V^2$ , due à la

vitesse d'ensemble, plus l'énergie d'agitation thermique (énergie interne du gaz)

$\varepsilon_{th} = \frac{3}{2} nKT$ . L'énergie thermique est plus importante que l'énergie cinétique, car les

transferts d'énergie des particules chargées (électron, ions) vers les particules neutres contribuent à accroissement immédiat de l'énergie translationnelle et rotationnelle.

L'énergie transférée depuis les particules chargées vers les neutres, est stockée dans différents « réservoirs », qui se relaxent vers le réservoir thermique en augmentant ainsi

l'énergie thermique du milieu et par la suite le mouvement convectif du gaz neutre. De ce fait, l'énergie de transport est presque négligeable devant l'énergie thermique.

D'où l'équation de l'énergie peut se formuler de la façon suivante :

$$\frac{3}{2} \left[ \frac{\partial P}{\partial t} + \vec{V} \vec{\nabla}_r P \right] + \frac{5}{2} P \partial - \vec{\nabla}_r \vec{Q} = \left\langle \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} mn w^2 \right) \right\rangle_{coll} \quad (\text{II.23})$$

En introduisant la dérivée particulaire  $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla}_r$  calculée dans un référentiel qui se

déplace à la vitesse des particules et on a  $P = n k T$ , donc, l'équation de conservation de l'énergie peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{3}{2} nk \frac{DT}{Dt} - KT \frac{Dn}{Dt} + \vec{\nabla}_r \vec{Q} = \left\langle \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} mn w^2 \right) \right\rangle_{coll} \quad (\text{II.24})$$

### II.2.5. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce

Dans le cas où le mélange gazeux ne présente pas d'écoulement convectif, l'équation d'évolution de la densité d'une espèce  $j$  dans le mélange s'écrit:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div}(n_j v_j(t)) = S_j(t) \quad (\text{II-25})$$

Avec

- $n_j$  la densité de l'espèce  $j$ ,
- $\frac{\partial n_j}{\partial t}$  le taux de variation temporelle,
- $T$  la température du gaz,
- $\text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T))$  le transport diffusif de l'espèce  $j$  dans le mélange gazeux,
- $S_j(T)$  le taux de variation de  $n_j$  dû à la cinétique chimique.

Le suivi de l'évolution du gaz réactif se fait par la résolution de  $(n_p - 1)$  équations du type (I-1) où  $n_p$  est le nombre d'espèces chimiques qui composent le gaz. La densité totale  $N$  du gaz est donnée par l'équation classique d'un gaz parfait:

$$P = N k_B T \quad (\text{II-26})$$

avec 
$$N = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{II-27})$$

$P$  est la pression en Pascal,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue (en degré Kelvin). Les équations d'évolution de chaque espèce sont très fortement couplées entre elles. En effet, le terme source de cinétique chimique et la vitesse de diffusion de chaque espèce dépendent tous les deux et à chaque instant de la densité de toutes les autres espèces chimiques présentes dans le gaz.

### II.3. Procédure Numérique

Toutes les équations de transport des particules neutres définies précédemment obéissent à la même forme générique :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi v) = S_\phi \quad (\text{II-28})$$

où  $\phi(r, z, t)$  est la grandeur transportée (densité, quantité de mouvement ou énergie) et  $S_\phi(r, z, t)$  désigne le terme source de l'équation de transport correspondant.

Le traitement numérique d'une équation du type (II-28) passe par la discrétisation de l'espace continu ce qui revient à définir une taille du volume de contrôle ou maille. Cette dernière varie selon l'étendu du fluide à simuler (quelques microns dans le cas des micros systèmes, à plusieurs milliers de mètres pour les phénomènes atmosphériques) et selon la

précision souhaitée. En effet, le calcul d'une densité exacte à l'échelle d'un volume de contrôle, suppose qu'il n'y a pas de concentration significative de particules en un point de ce volume. La discrétisation du temps revient à passer d'un temps  $t$  à un temps  $t+\Delta t$  ultérieur en supposant une évolution linéaire des phénomènes de transport entre ces deux instants. La discrétisation spatiale se fait en découpant l'espace en éléments de volume fini et en intégrant l'équation (II-28) dans ces éléments de volume.

Cette discrétisation des équations s'accompagne inévitablement d'un certain nombre d'hypothèses de discrétisations conduisant à des pertes d'informations. Ce sont ces pertes d'informations qui sont à l'origine des fluctuations numériques (dissipation, oscillation et diffusion numérique). Il existe un grand nombre de méthodes numériques qui limitent ces fluctuations. Deux familles se distinguent, les méthodes implicites et les méthodes explicites. Les méthodes implicites sont moins contraignantes en pas de temps d'évolution mais sont plus enclins à la diffusion numérique. Les méthodes explicites gèrent mieux les fluctuations spatiales mais leur critère de stabilité conduit à réduire les pas de temps d'évolution.

### **II.3.1.Principe de la technique FCT**

L'idée centrale de la méthode FCT est d'appliquer une diffusion corrective à un schéma de transport dispersif, en localisant la diffusion uniquement aux régions où des oscillations dénuées de sens physique ont tendance à se former suite à la dispersion. Cette diffusion corrective est non linéaire car sa valeur dépend des valeurs de la densité de charge ou de masse  $\rho$ . La diffusion est appliquée de manière conservative, de sorte que lorsqu'une quantité de fluide est soustraite d'un point, elle se trouve compensée par une quantité égale rajoutée ailleurs. Ainsi, des petites quantités de densités sont extraites localement d'un point à l'autre sans toutefois altérer le système global par des gains ou des pertes.

En résumé, la technique de correction FCT comprend deux étapes principales :

Une étape de transport (étape I) suivie de l'étape d'anti diffusion ou de correction (étape II). Les deux étapes sont conservatives (i.e. pas de création ou de disparition de particules de manière non physique) et strictement positives. Leur interaction permet le traitement de forts gradients sans générer les oscillations dispersives habituelles.

#### **- Etape I: étape de transport**

L'étape de transport de l'algorithme à 1-Dimension de type SHASTA FCT (Sharp and Smooth Transport Algorithm) a une explication géométrique simple avec la possibilité d'une

extension multidimensionnelle (voir détail en annexe). L'équation de transport complète reliant  $\{\rho_j^{n+1}\}$  à  $\{\rho_j^n\}$  s'écrit donc :

$$\rho_j^{n+1} = \rho_j^n - \frac{\sigma}{2}(\rho_{j+1}^n - \rho_{j-1}^n) + \left(\frac{1}{8} + \frac{\sigma^2}{2}\right)(\rho_{j+1}^n - 2\rho_j^n + \rho_{j-1}^n) \quad (\text{II-29})$$

Le traitement aux frontières dépend uniquement du problème physique.

L'étape de transport SHASTA maintient la conservation et la positivité, mais possède une très grande diffusion d'ordre zéro aussi bien qu'une dispersion d'ordre 2 habituel et d'une diffusion dépendante de la vitesse. Cette forte diffusion se répercute sur le profil de densité initial de la manière suivante :

$$\rho_j^1 = \rho_j^0 + \eta(\rho_{j+1}^0 - 2\rho_j^0 + \rho_{j-1}^0) \quad (\text{II-30})$$

Dans le cas de la vitesse nulle, l'étape I se réduit à l'équation de diffusion suivante

$$\rho_j^1 = \rho_j^0 + \frac{1}{8}(\rho_{j+1}^0 - 2\rho_j^0 + \rho_{j-1}^0)$$

Ainsi, la suppression de cette diffusion abusive en appliquant une anti diffusion égale et opposée, apparaît naturellement et constitue l'étape II.

### - Etape II: étape d'anti diffusion

La résolution de ce système à une dimension est immédiate. Ainsi, le résultat de l'étape I  $\{\rho_j^1\}$  peut être utilisé pour trouver une densité corrigée  $\{\bar{\rho}_j^{-1}\}$

$$\bar{\rho}_j^{-1} = \rho_j^1 + \frac{1}{8}[\rho_{j+1}^1 - 2\rho_j^1 + \rho_{j-1}^1] \quad (\text{II-31})$$

L'expression de l'anti diffusion explicite suivante permet d'enlever la diffusion nette des équations (II-24)

$$\rho_j^1 = \bar{\rho}_j^{-1} - \frac{1}{8}[\bar{\rho}_{j+1}^{-1} - 2\bar{\rho}_j^{-1} + \bar{\rho}_{j-1}^{-1}] \quad (\text{II-32})$$

Cette anti diffusion n'est certainement pas positive. L'anti diffusion de l'étape II, qui a pour unique but d'extraire les erreurs d'ordre numériques introduites durant l'étape I. De nouveaux maxima et minima sont en fait créés en des endroits physiquement injustifiés et de plus le nouveau minimum est négatif. Afin d'éliminer les éléments détruisant la positivité, il est utile de travailler directement avec des flux de masse. L'équation d'anti diffusion se réécrit alors

$$\bar{\rho}_j^{-1} = \rho_j^1 - f_{j+1/2} + f_{j-1/2} \quad (\text{II-33})$$

où l'on définit les flux (de masse) d'anti diffusion par les flux corrigés  $\{f_{j+1/2}^c\}$  tels qu'ils sont

suggérés par Boris et Book [1] [ 2] sont donnés par la formule :

$$f_{j+1/2}^c = \text{sgn } \Delta_{j+1/2} \max \left\{ 0, \min \left( \Delta_{j-1/2} \text{sgn } \Delta_{j+1/2}, \frac{1}{8} |\Delta_{j+1/2}|, \Delta_{j+3/2} \text{sgn } \Delta_{j+1/2} \right) \right\}$$

$$\text{avec } \Delta_{j+1/2} \equiv \rho_{j+1}^1 - \rho_j^1$$

En résumé, nous avons donc décrit la philosophie générale de la méthode F.C.T.

### II.3.2. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique

La résolution des équations hydrodynamiques de forme générique :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial r}(Fv) + S \quad (\text{II-34})$$

où S est le terme source scalaire conservatif et le champ de vitesse v est considéré connu et fixé durant le cycle.L'équation précédente résume en fait les équations de continuité de masse, de quantité de mouvement et d'énergie et dans le cas du gaz neutre :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{II-35})$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v} \vec{v}) = \vec{S}_v \quad (\text{II-36})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \vec{\nabla}(\varepsilon \vec{v}) = S_\varepsilon \quad (\text{II-37})$$

Avec  $\rho$  la densité,  $\vec{v}$  la vitesse,  $\varepsilon$  l'énergie totale,  $\vec{S}_v$  et  $S_\varepsilon$  les termes source de quantité de mouvement et d'énergie .

## **II.4.Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique sur lequel se base notre analyse et nos simulations. Ce formalisme repose sur les équations macroscopiques de transport de la densité de chaque espèce contenue dans le gaz.

Ces équations aux dérivées partielles, seront mises en œuvre dans le cadre de l'étude de la décharge pointe-plan. Le problème qui s'est posé ensuite, est de trouver une méthode de résolution numérique pour le traitement de ce système d'équation non-linéaire. Nous avons exposé la méthode numérique de résolution des équations de transport. Cette méthode doit limiter l'apparition des fluctuations artificielles comme la dissipation, les oscillations et la diffusion numérique.

## Références

[II.1] J. P. BORIS, D. L. BOOK,  
"Flux corrected transport I, SHASTA, A Fluid Trans. Algor. That Works"J. of  
Computational physics, 11, 38-69, 1973

[II.2] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K .HAIN  
"Flux corrected transport II : Generalisations of the method" J. of computational  
physics, 18, 248, 1975

# **Chapitre III**

## **Résultatset discussions**

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III. 1. Conditions de simulation

La simulation numérique que nous allons aborder dans ce chapitre concerne l'évolution spatio-temporelle de la densité des espèces présentes dans le mélange gazeux composé de 76% N<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 7% CO<sub>2</sub> et 7% H<sub>2</sub>O. Cette mixture est soumise à une décharge couronne pointe-plan, de distance inter-électrodes égale à 20mm. Nous considérons l'ensemble à la température ambiante et la pression atmosphérique. Le transfert d'énergie entre le système électrique et le mélange gazeux est modélisé par le champ électrique réduit  $E/N$  ( $E$  étant le champ électrique appliqué, et  $N$  la densité des particules neutres). nous avons opté pour les valeurs suivantes : 100, 200 et 300 Td (on rappelle que  $1\text{Td}=10^{-21}\text{ V.m}^{-2}$ ).

Parmi toutes les espèces qui peuvent apparaître dans ce mélange gazeux, nous avons pris en compte uniquement 17 espèces qui sont :

- Molécules neutres : N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>,
- Atome neutres : N, O, H, OH
- Oxydes d'azote : NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,
- électrons: e.

Toutes les espèces considérées dans cette simulation réagissent entre elles suivant cent réactions chimiques qui ont été choisies dans la littérature et plus exactement dans les travaux portant sur la cinétique chimique des effluents industriels [1 – 13]. Les réactions prises en compte ainsi que leurs coefficients de réactions sont reportés dans l'annexe à la fin du manuscrit.

Les résultats que nous allons présenter concernent :

- l'évolution axiale de la densité des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> et des radicaux N et O pour trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 200 et 300 Td.
- l'évolution radiale de la densité des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> pour trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 200 et 300 Td.
- La distribution spatiale de la densité de deux espèces que nous avons retenues (NO, NO<sub>2</sub>) pour leurs contributions dans cette mixture. Nous présentons cette distribution sous forme d'images 2D à des instants différents : 50 et 500 ns

## **III.2. Evolution de la densité du monoxyde d'azote NO**

Nous présentons une analyse axiale et une analyse radiale de l'évolution de la densité de la molécule NO pour mieux comprendre la réactivité de cette espèce.

### **III.2.1. Evolution axiale de la densité**

Pour analyser l'évolution axiale de la densité du monoxyde d'azote, nous avons représenté sur les trois figures III.1, III.2 et III.3., les variations de cette espèce pour trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 200 et 300Td et pour des instants différents (50 à 500 ns).

Si nous examinons visuellement ces graphes, nous remarquons immédiatement une différence dans l'évolution de la densité du monoxyde d'azote pour les trois champs électrique réduits. En effet, pour 100 Td, on note une variation de la densité comprise entre  $10^6 \text{ m}^{-3}$  et  $10^8 \text{ m}^{-3}$ , tandis que pour 200Td, on relève les valeurs  $10^7 \text{ m}^{-3}$  et  $10^9 \text{ m}^{-3}$ , et pour 300 Td on obtient une variation comprise entre  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  et  $10^{17} \text{ m}^{-3}$ . Donc, on voit bien l'influence du transfert d'énergie gaz ionisé / particule neutre sur l'évolution de la densité du monoxyde d'azote.

On peut aussi remarquer sur ces courbes, que plus l'intensité du champ électrique réduit augmente, plus la réduction du monoxyde d'azote dans l'espace inter électrode devient importante.

Par exemple, sur la figure III.1, on voit une croissance de la densité entre 50 et 250 ns le long de l'axe de la décharge. Ensuite, entre 300 et 500 ns la densité commence à décroître au niveau de la pointe, tandis que pour le plan jusqu'au milieu de l'axe, elle continue à augmenter.

Si on passe à la figure III.2, on remarque le même phénomène que précédemment, sauf que dans la région cathodique la densité devient à peu près égale à celle de la pointe.

Pour 300 Td, l'évolution de la densité est complètement différente aux deux précédentes. En effet, dès le début nous constatons une diminution de la densité tout le long de l'axe de la décharge avec l'apparition de trois zones distinctes : la zone du plan, la zone centrale où la densité est la plus faible, et la zone de la pointe où la densité est la plus importante.

Finalement, sur les trois figures III.1, III.2 et III.3, nous pouvons dire que l'énergie injectée dans le mélange gazeux influe de façon significative sur l'évolution de la densité du monoxyde d'azote au cours du temps

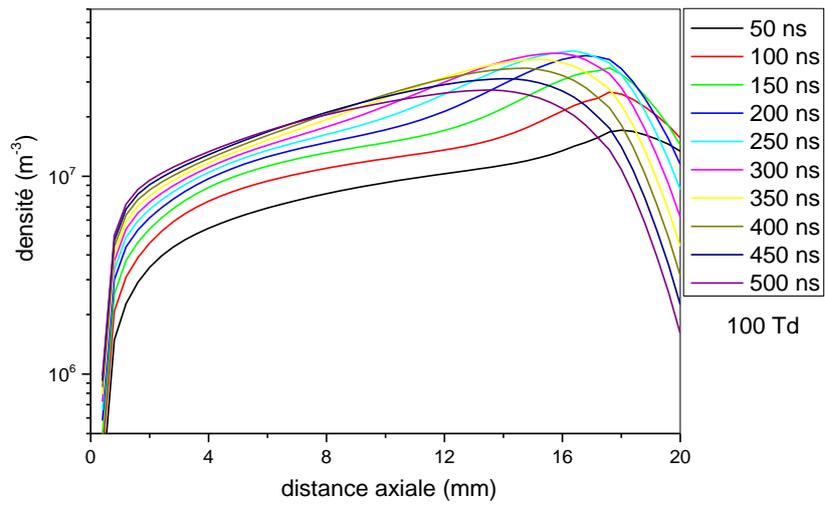


Figure III.1. Evolution axiale de NO pour plusieurs instants à 100 Td

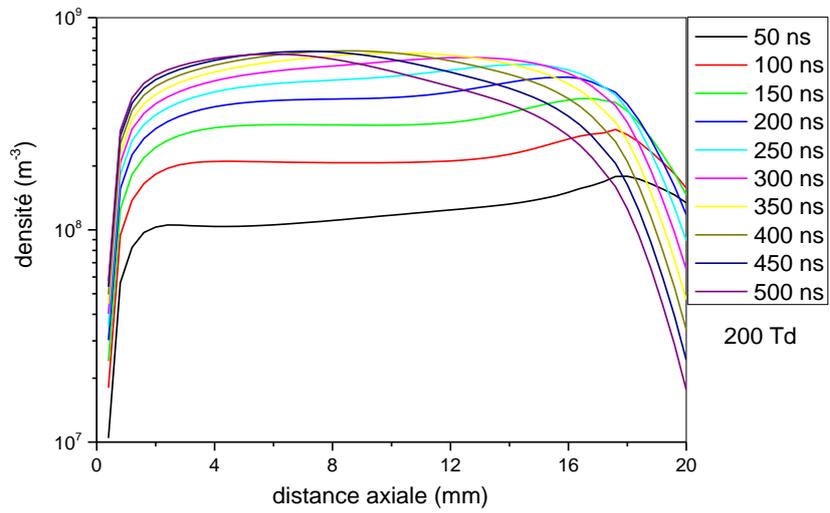


Figure III.2. Evolution axiale de NO pour plusieurs instants à 200 Td

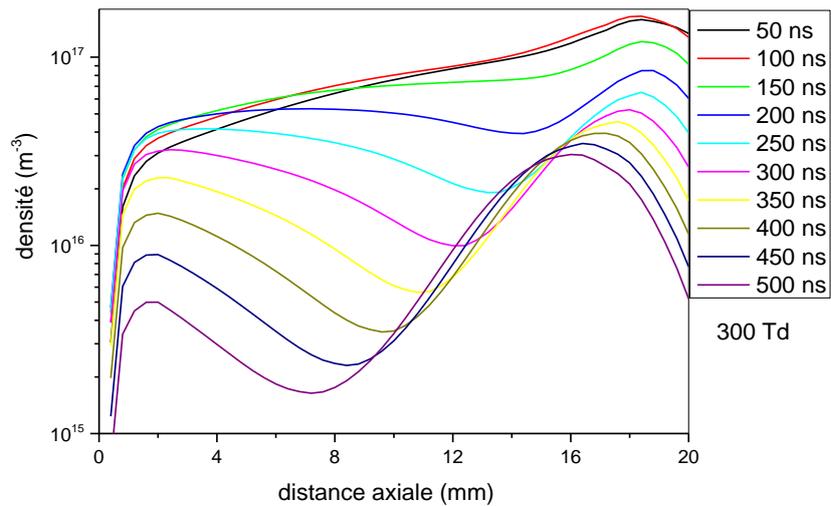


Figure III.3. Evolution axiale de NO pour plusieurs instants à 300 Td

### III.2.2. Evolution radiale de la densité de NO

Pour compléter l'analyse précédente, nous nous proposons de voir le comportement de la molécule NO dans la direction radiale. Pour cela, nous avons présenté sur les figures III.4, III.5 et III.6, l'évolution de la densité pour les mêmes valeurs du champ électrique réduit : 100, 200 et 300 Td, et pour le même intervalle de temps : 50 à 500 ns.

Nous remarquons sur l'ensemble des courbes données sur les deux figures III.4 et III.5 :

- les mouvements convectifs qui provoquent un léger dépeuplement qui prend naissance sur l'axe, ensuite il varie avec le temps,
- une expansion radiale vers les parois qui diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de la décharge.

En ce qui concerne la figure III.6, on voit un dépeuplement très net sur l'axe qui s'installe progressivement au cours du temps et devient très important à partir de 400 ns. En effet, cette décroissance passe de  $8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  à l'instant 50 ns à la valeur  $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  à l'instant 450 ns.

Cette variation de la densité provoque la naissance d'une onde de souffle qui se forme à 3 mm de l'axe et atteint son maximum à 15 mm de ce dernier. Ce dépeuplement sur l'axe nous renseigne sur la réduction du monoxyde d'azote, alors que pour 100 et 200 Td on avait une production de cette espèce.

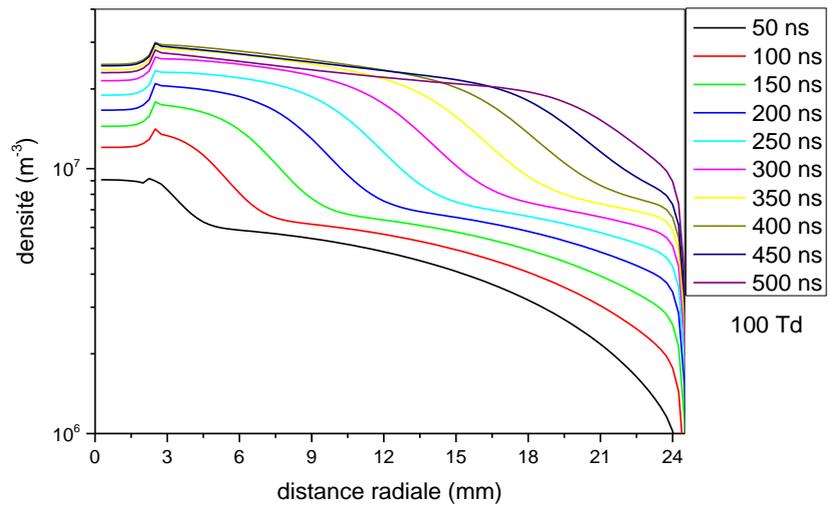


Figure III.4. Evolution radiale de NO pour plusieurs instants à 100 Td

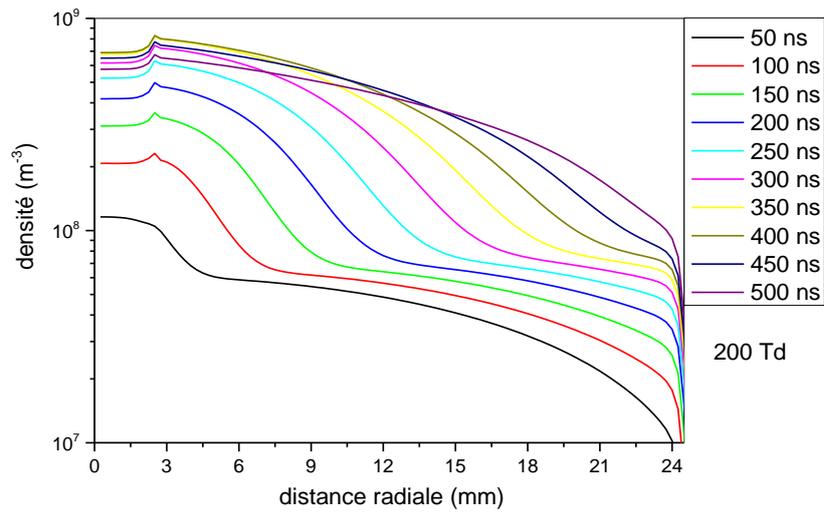


Figure III.5. Evolution radiale de NO pour plusieurs instants à 200 Td

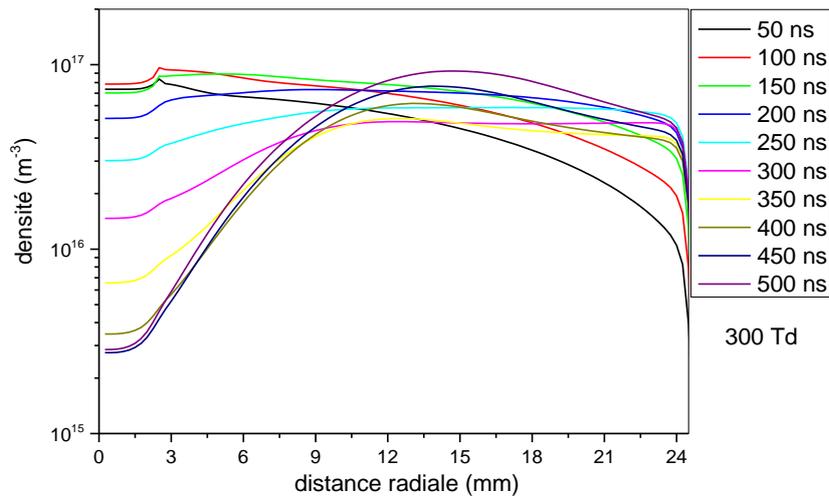


Figure III.6. Evolution radiale de NO pour plusieurs instants à 300 Td

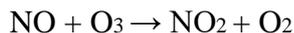
### III.3. Evolution de la densité de NO<sub>2</sub>

Nous répétons la même analyse que pour le NO, c'est-à-dire que nous étudions l'évolution axiale et radiale.

#### III.3.1. Evolution axiale de la densité de NO<sub>2</sub>

Nous passons maintenant au dioxyde d'azote. Les résultats obtenus sont représentés sur les trois figures III.7, III.8 et III.9. Comme pour le monoxyde d'azote, nous analysons les variations de cette espèce pour trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 200 et 300Td et pour des instants différents (50 à 500 ns).

L'examen visuel des graphes nous permet de faire les mêmes remarques que pour le monoxyde d'azote, c'est-à-dire que pour 100 et 200 Td on a une croissance de la densité entre 50 et 500 ns, alors que pour 300 Td, on a une décroissance de la densité. Par exemple, pour 100 Td, on note une variation de la densité comprise entre  $10^6 \text{ m}^{-3}$  et  $10^8 \text{ m}^{-3}$ , tandis que pour 200Td, on relève les valeurs  $10^7 \text{ m}^{-3}$  et  $10^9 \text{ m}^{-3}$ , et pour 300 Td on obtient une variation comprise entre  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  et  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Ceci est tout à fait naturel puisque le dioxyde d'azote est créé à partir du monoxyde d'azote selon la réaction suivante :



Nous constatons aussi sur ces courbes, que plus l'intensité du champ électrique réduit augmente, plus l'évolution de la densité du dioxyde d'azote varie de façon inégale dans l'espace inter électrode :

- sur la figure III.7, pour 100 Td on voit une croissance de la densité le long de l'axe de la décharge.
- sur la figure III.8, pour 200 Td la densité qui était au début importante au plan et minimale à

la pointe devient homogène dans presque tout l'espace.

- sur la figure III.9, pour 300 Td la densité est complètement différente aux deux précédentes  
Puis que on a l'apparition de trois zones distinctes : le plan, le centre et la pointe.

Contrairement à la figure III.3, nous observons sur la figure III.9 une densité presque égale au plan et à la pointe.

Ces trois figures III.7, III.8 et III.9, nous montrent que le transfert d'énergie entre le plasma modélisé par le champ électrique réduit et la molécule  $\text{NO}_2$  qui est créée dans le mélange gazeux, joue un rôle important dans l'évolution de la densité.

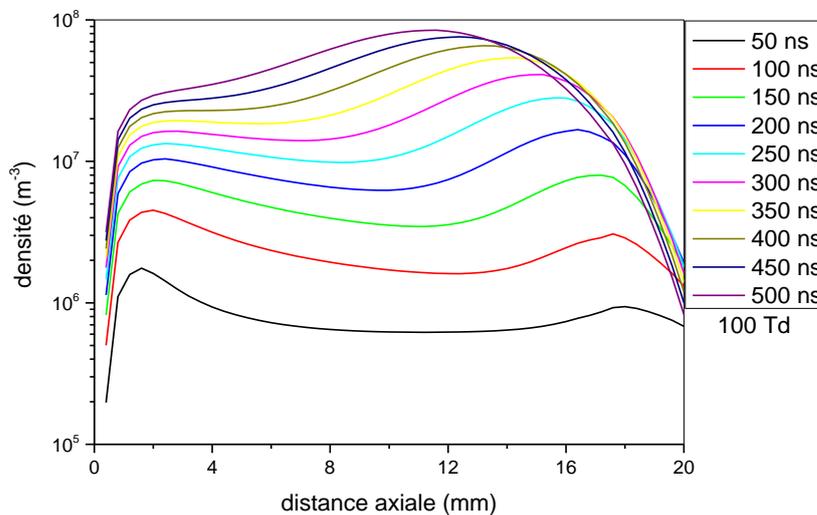


Figure III.7. Evolution axiale de  $\text{NO}_2$  pour plusieurs instants à 100 Td

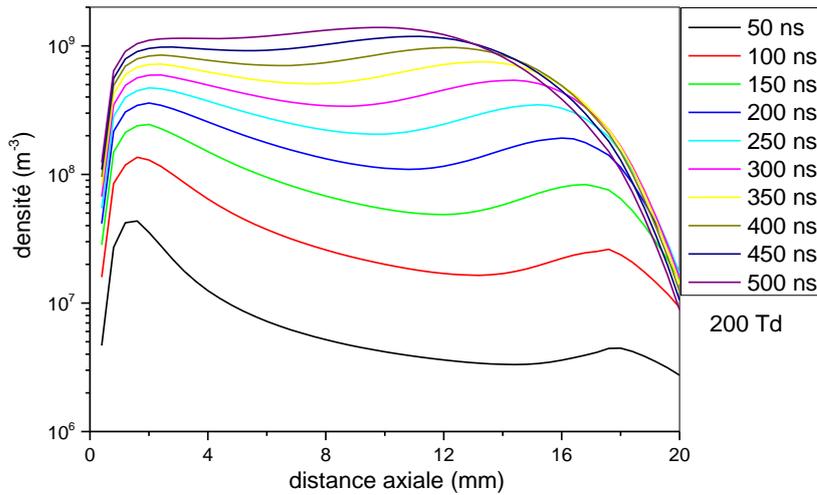


Figure III.8. Evolution axiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 200 Td

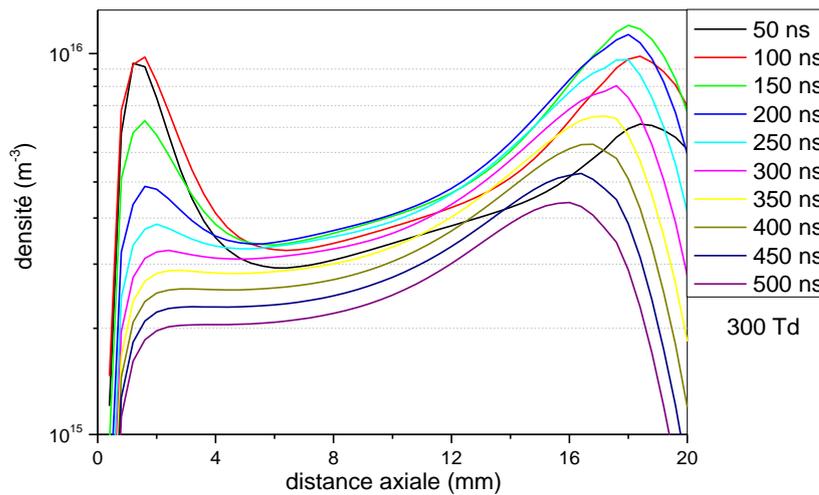


Figure III.9. Evolution axiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 300 Td

### III.3.2. Evolution radiale de la densité de NO<sub>2</sub>

Nous procédons de la même façon que précédemment, nous nous proposons de voir le comportement de la molécule NO<sub>2</sub> dans la direction radiale. Pour cela, nous avons présenté sur les figures III.10, III.11 et III.12, l'évolution de la densité en gardant toujours les mêmes valeurs du champ électrique réduit : 100, 200 et 300 Td, et pour les mêmes intervalles de temps : 50 à 500 ns.

Nous remarquons sur l'ensemble des courbes qui sont données sur les deux figures III.10 et III.11 :

- les mouvements convectifs qui induisent un faiblir dépeuplement de la zone axiale qui varie avec le temps,
- une expansion radiale vers les parois qui diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de la décharge.

En ce qui concerne la figure III.12, on voit un dépeuplement très net sur l'axe qui s'installe progressivement au cours du temps et devient très important à partir de 300 ns. En effet, cette décroissance passe de  $4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  à l'instant 50 ns à la valeur  $7 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  à l'instant 500 ns. Cette variation de la densité provoque la naissance d'une onde de souffle qui se forme à 3 mm de l'axe et atteint son maximum à 16 mm de ce dernier. Ce dépeuplement sur l'axe nous renseigne sur la réduction du dioxyde d'azote, alors que pour 100 et 200 Td on avait une production de cette espèce.

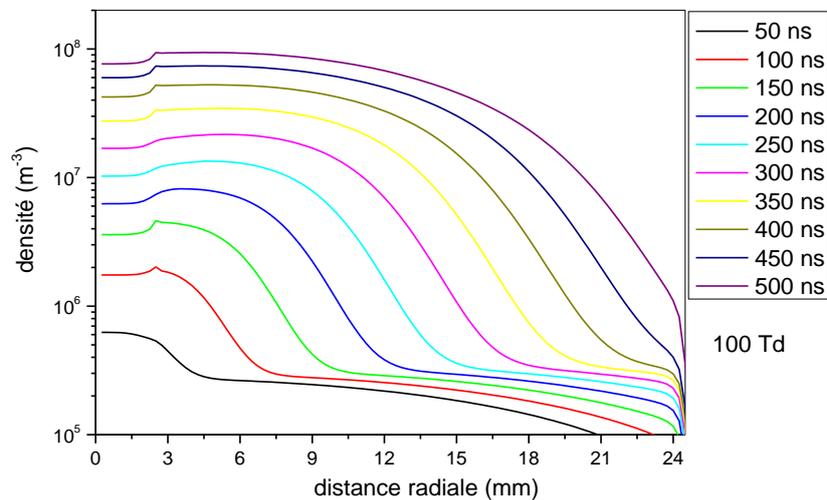


Figure III.10. Evolution radiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 100 Td

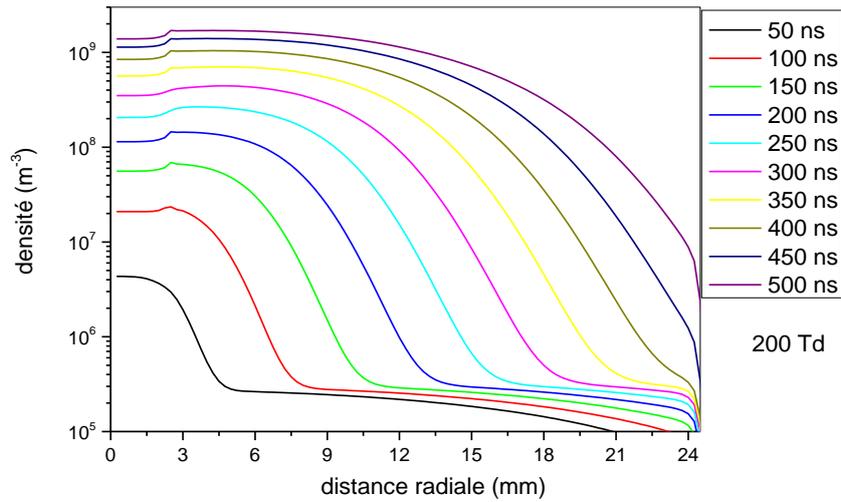


Figure III.11. Evolution radiale de NO2 pour plusieurs instants à 200 Td

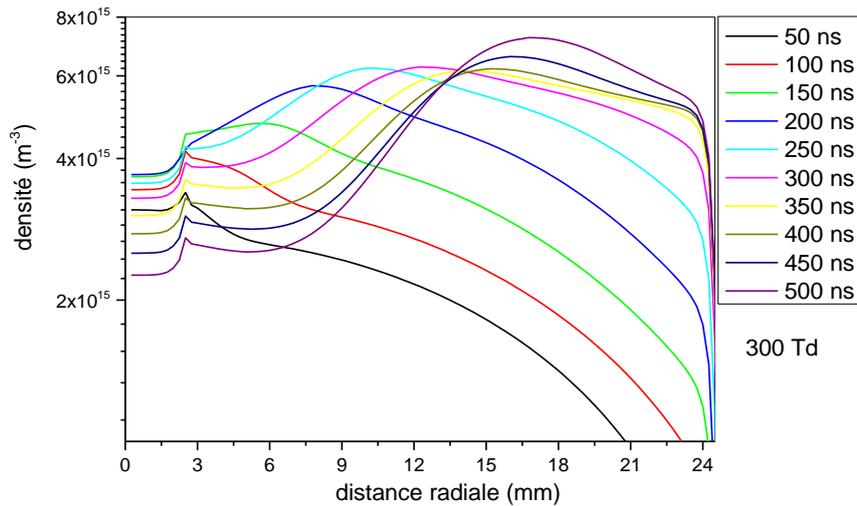
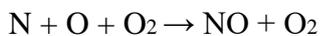
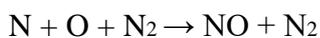
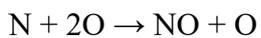


Figure III.12. Evolution radiale de NO2 pour plusieurs instants à 300 Td

### III.4. Evolution axiale de la densité de N

Sur les figures III.13, III.14 et III.15, nous avons représenté l'évolution de la densité de l'azote N pour les trois champs électriques réduits pour mieux comprendre l'évolution du monoxyde d'azote NO, car ce dernier est lié à l'azote par les réactions :



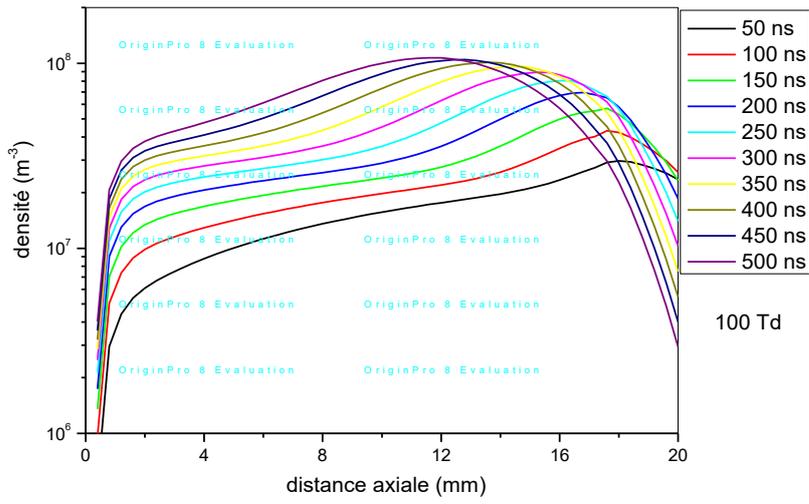


Figure III.13. Evolution axiale de  $N$  pour plusieurs instants à 100 Td

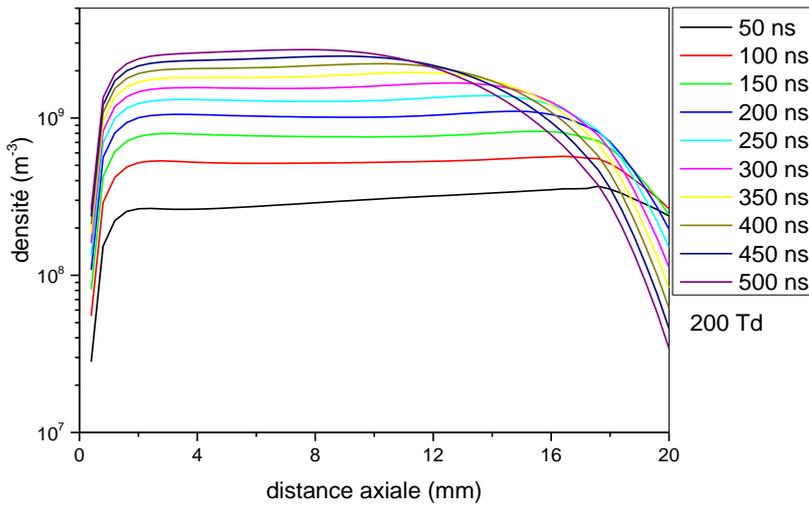


Figure III.14. Evolution axiale de  $N$  pour plusieurs instants à 200 Td

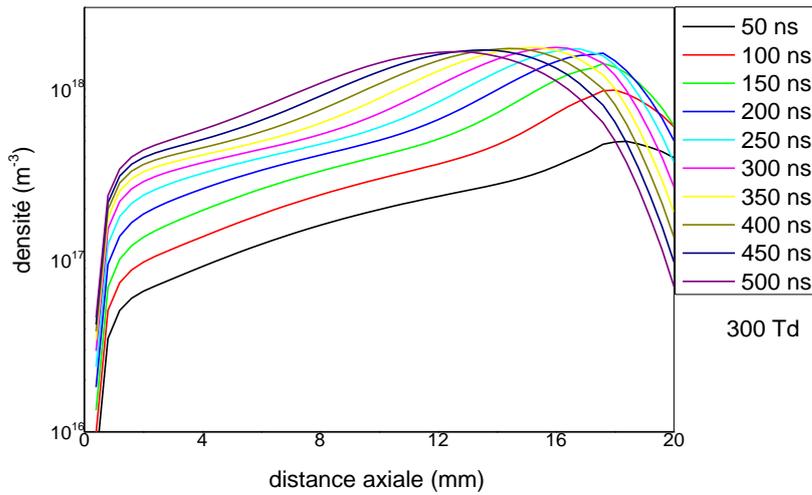


Figure III.15. Evolution axiale de N pour plusieurs instants à 300 Td

### III.5. Evolution axiale de la densité de O

Sur les figures III.16, III.17 et III.18, nous avons représenté l'évolution de la densité de l'atome d'oxygène O pour les trois champs électriques réduits. Ce radical joue aussi un rôle important dans la conversion du monoxyde d'azote NO, car ce dernier est lié à l'azote par les réactions :

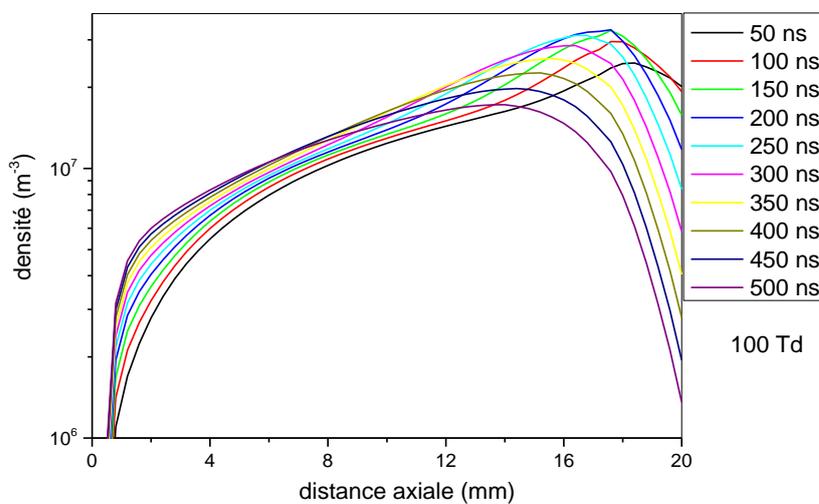
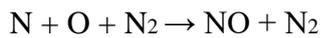
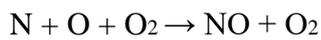
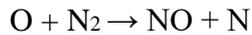


Figure III.16. Evolution axiale de O pour plusieurs instants à 100 Td

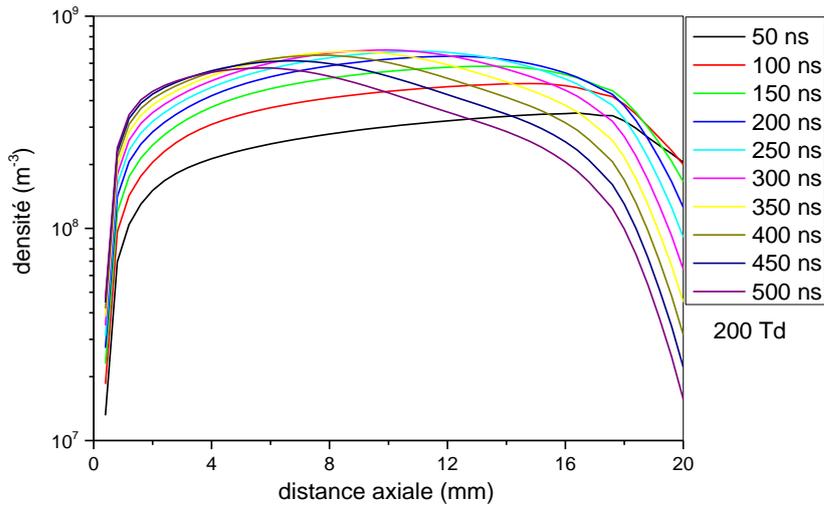


Figure III.17. Evolution axiale de O pour plusieurs instants à 200 Td

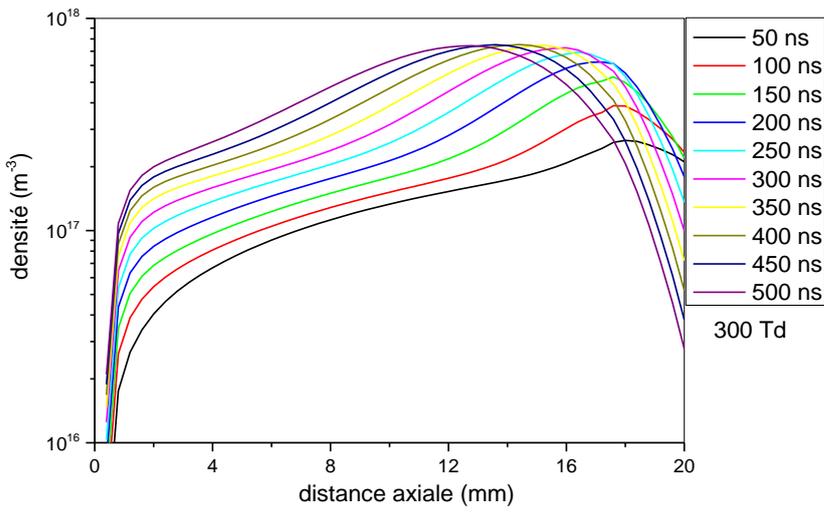


Figure III.18. Evolution axiale de O pour plusieurs instants à 300 Td

### III.6. Cartographie de la densité du monoxyde d'azote NO

Pour compléter l'analyse des résultats nous avons introduit une représentation spatio temporelle 2D (figure III.19 jusqu'à la figure III.24). Ces images représentent les distributions spatio temporelles de la densité des neutres. Nous avons choisi de visualiser ces images pour les instants 50 ns et 500 ns, c'est-à-dire entre le début et la fin de la simulation, ceci pour les trois valeurs du champ électrique réduit.

D'un point de vue physique, cette représentation en image 2D nous permet de voir de façon qualitative le mouvement global des neutres dans tout le domaine d'étude et en fonction du temps. En effet, nous pouvons suivre l'effet de diffusion pour la densité dans n'importe quelle zone du domaine étudié. Nous pouvons ainsi comparer l'influence des différentes valeurs du champ électrique réduit.

Par exemple, nous observons clairement sur les images, que pour le cas 300 Td, nous obtenons un transfert d'énergie plus important que dans le cas de 100 Td. Ce résultat était prévisible d'après certaines courbes obtenues de la densité.

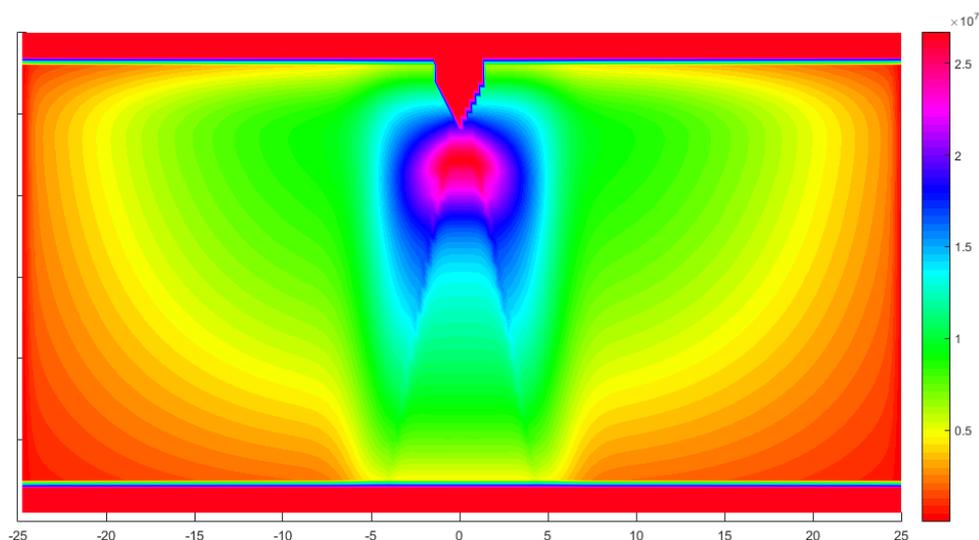


Figure III.19. Cartographie de NO à l'instant 50 ns à 100 Td

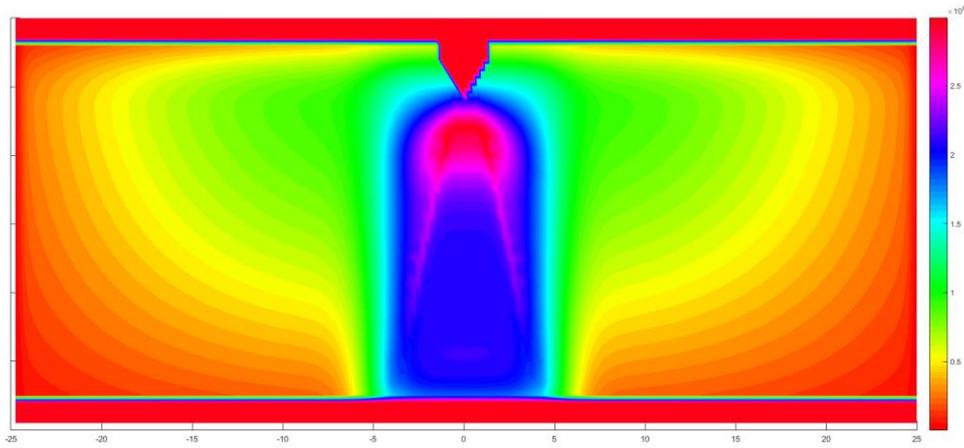


Figure III.20. Cartographie de NO à l'instant 50 ns à 200 Td

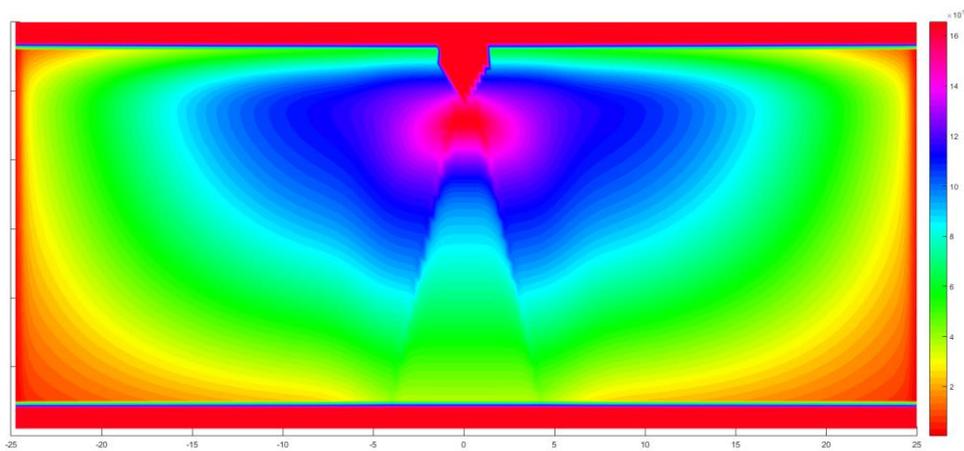


Figure III.21. Cartographie de NO à l'instant 50 ns à 300 Td

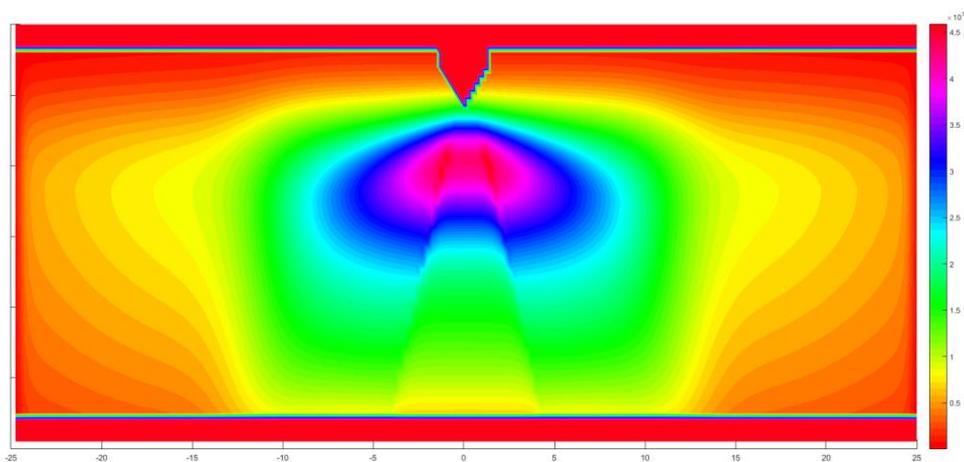


Figure III.20. Cartographie de NO à l'instant 500 ns à 100 Td

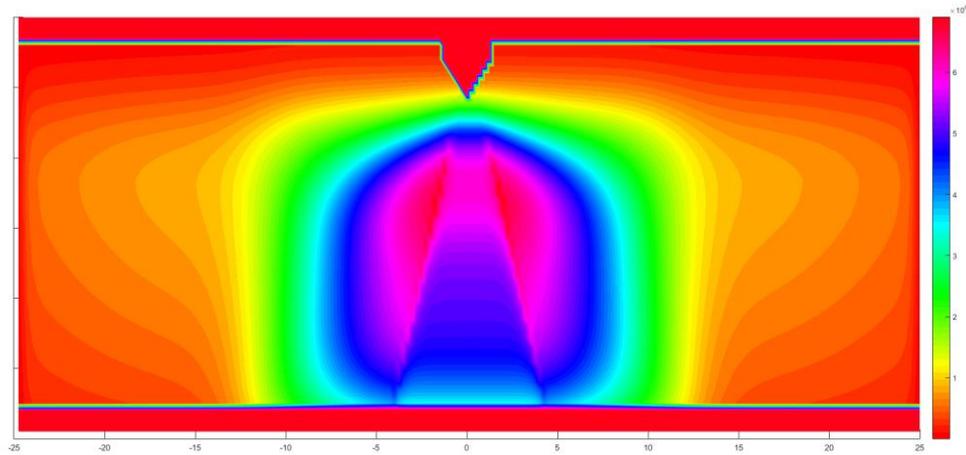


Figure III.21. Cartographie de NO à l'instant 500 ns à 200 Td

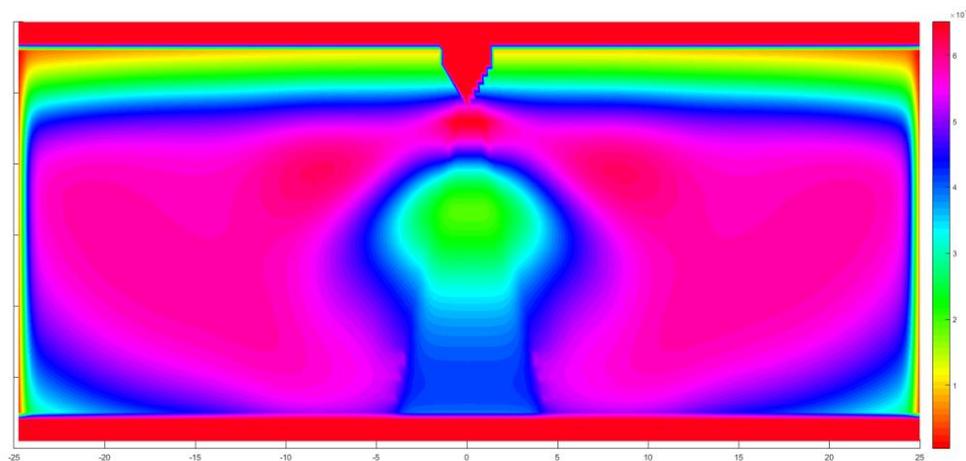
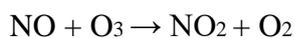


Figure III.22. Cartographie de NO à l'instant 500 ns à 300 Td

### III.7. Cartographie de la densité du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>

Nous procédons de la même façon que précédemment, c'est-à-dire que nous représentons la distribution de la densité du dioxyde d'azote dans l'espace et dans le temps pour les deux instants 50 et 500 ns et pour les trois valeurs du champ électrique réduit 100, 200 et 300 Td. Ces images sont données sur les figures III.25 jusqu'à III.30.

Bien que la molécule du dioxyde d'azote est liée à celle du monoxyde d'azote par la réaction :



Nous observons quelques différences sur l'ensemble des images. Cette différence est en réalité due aux autres réactions qui lient la molécule NO<sub>2</sub> à d'autres espèces (voir annexe).

Par exemple, nous observons clairement sur l'image représentée sur la figure III.25 une création plus importante au plan et au voisinage de la pointe, alors que sur l'image III.26, le

plan ne montre aucune densité importante par rapport à la pointe.

On remarque la même chose pour la figure III.27 qui montre que la densité est uniquement abondante au voisinage du plan, contrairement à la figure III.25 où la densité est importante au voisinage de la pointe.

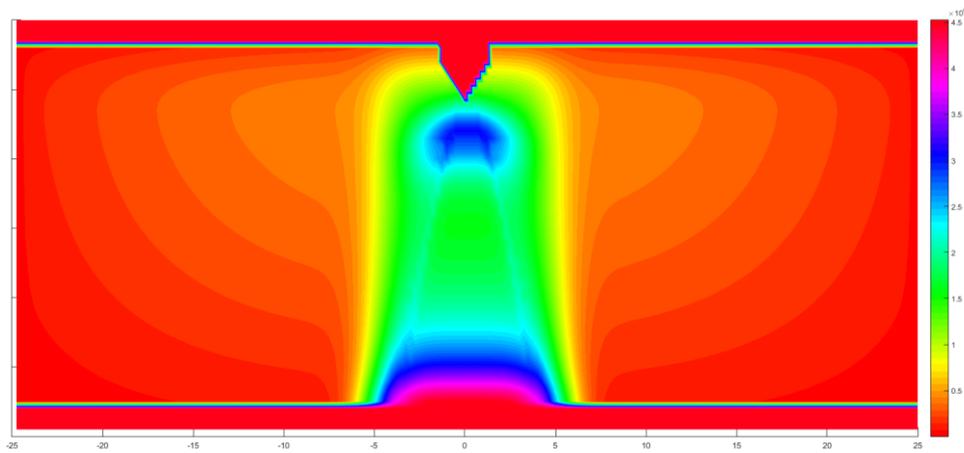


Figure III.23. Cartographie de NO2 à l'instant 50 ns à 100 Td

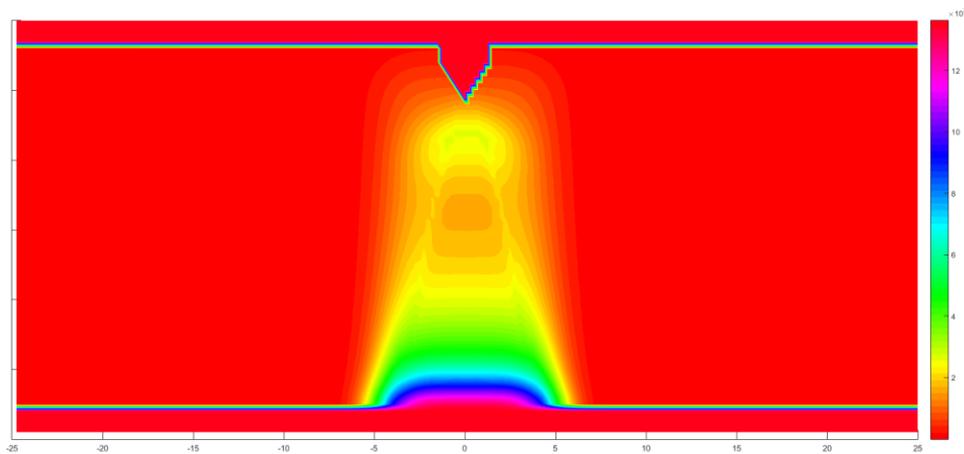


Figure III.24. Cartographie de NO2 à l'instant 50 ns à 200 Td

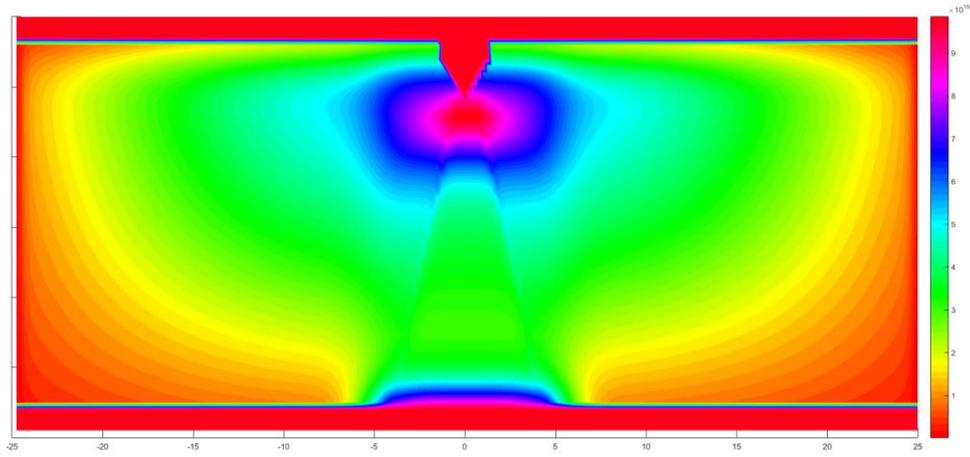


Figure III.25. Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 50 ns à 300 Td

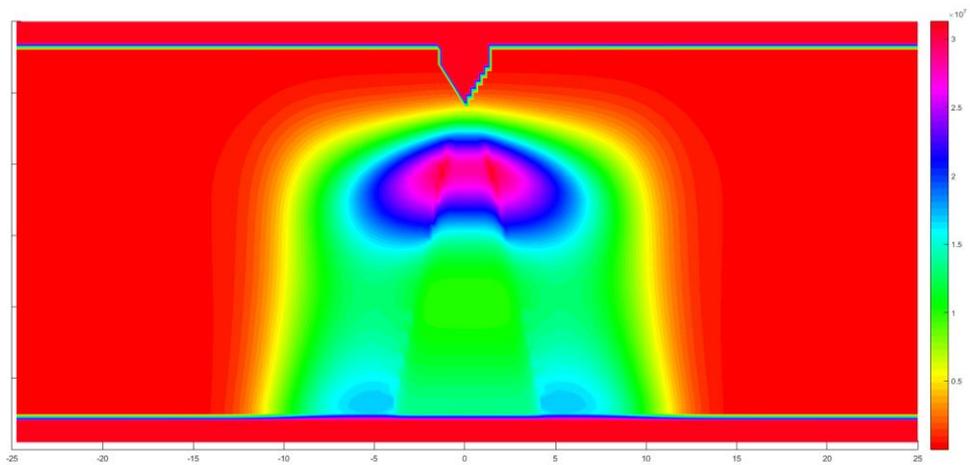


Figure III.26. Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 500 ns à 100 Td

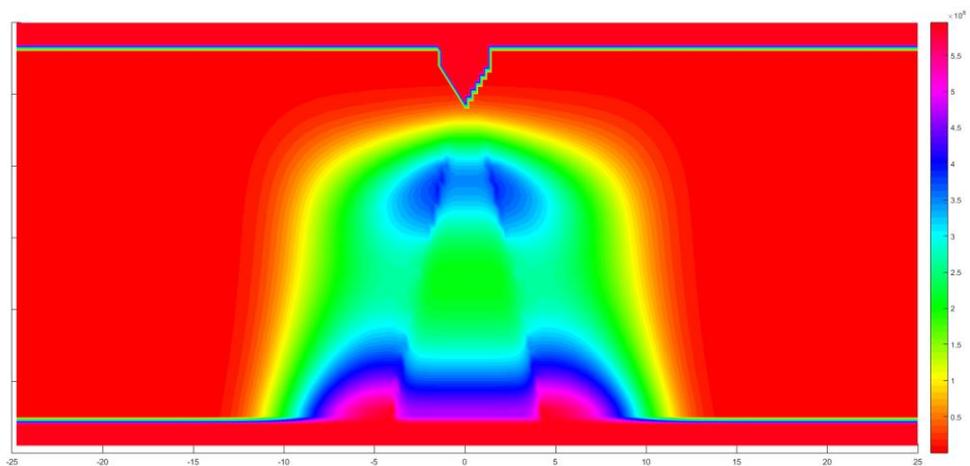


Figure III.27. Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 500 ns à 200 Td

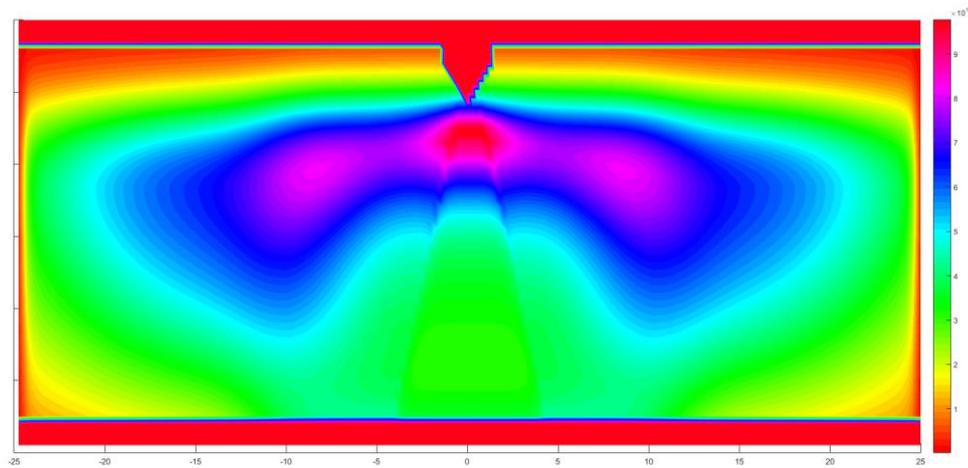


Figure III.28. Cartographie de  $\text{NO}_2$  à l'instant 500 ns à 300 Td

### III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré à travers une analyse détaillée, l'influence du transfert d'énergie entre le plasma (champ électrique réduit) et le gaz neutre. Cette influence a été observé sur les espèces NO et  $\text{NO}_2$ . L'étude est menée pour trois valeurs du champ électrique réduit (100, 200 et 300 Td).

De façon globale l'évolution de la densité provoquée par les mouvements diffusifs des particules neutres, modifie la répartition spatiale de la densité. Les images 2D qui étaient intégrées dans ce travail nous ont permis de raffiner l'analyse et le comportement des neutres dans tout le domaine d'étude.

## Références

- [III-1] Spyrou N, Held B, Peyrous R, and al “Gas temperature in a secondary streamer discharge: an approach to the electric wind » J. Phys. D, 25: 211, 1992.
- [III-2] Creighton Y. 1994, Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment, Thesis, Technische Univ of Eindhoven
- [III-3] Batina J, Noël F, Lachaud S et al « Hydrodynamical simulation of the electric wind in a cylindrical vessel with positive point-to-plane device » Phys. D: Appl. Phys, 34: 1510, 2001.
- [III-4] Ono R and Oda T “special distribution of ozone density in pulsed corona discharges observed by two-dimensional laser absorption method” Japanese Journal of Applied Physics, 43: 321, 2004.
- [III-5] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A et al “Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases » J. Appl. Phys, 82: 4781, 1997.
- [III-6] O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, proc. XIII int. conf. on gas discharge, Glasgow, UK, vol.2, p.732-735 (2000)
- [III-7] Flitti A and Pancheshnyi S. “Gas heating in fast pulsed discharges in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures » Eur. Phys. J. Appl. Phys, 45 21001, 2009.
- [III-8] Yousfi M, Hennad A, and Benabdessadok M. D, “Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia » J. Appl. Phys, 80: 6619, 1996.

- [III-9] Katsuki S, Tanaka K, Fudamoto T, et al “Shock waves due to pulsed streamer discharges in water” Japanese journal of Applied Physics, 45: 239, 2006.
- [III-10] Creyghton Y.L.M, “Pulsed Positive Corona Discharges: Fundamental Study and Application to Flue Gas Treatment »Thesis Eindhoven, Nugi 812 ,1994.
- [III-11] Eichwald O, Guntoro N A, Yousfi M et al M. “Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO<sub>x</sub> removal in an air corona discharge »J. Phys. D: Appl. Phys, 35: 439, 2002.
- [III-12] Nagaraja S, Yangand V and Adamovich I. “Multi-scale modelling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry » J. Phys. D: Appl. Phys. 46:155205,2013.

## **CONCLUSION GENERALE**

L’objectif de ce mémoire consiste à étudier l’influence du transfert d’énergie gaz ionisé gaz neutre, que nous avons modélisé par le champ électrique réduit, sur l’évolution de la densité de certaines espèces présentes dans un mélange gazeux qui a été choisi proche d’un gaz pollué.

Tout d’abord, nous avons mis en œuvre un programme informatique en langage fortran 90, qui nous a permis de simuler numériquement l’évolution spatio temporelle de la densité de deux oxydes d’azote qui sont le monoxyde d’azote NO et le dioxyde d’azote NO<sub>2</sub> ainsi que les radicaux N et O qui sont responsables de la création de ces deux oxydes d’azote. Le mélange gazeux choisi est une mixture de quatre espèces N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> dont les proportions sont respectivement 76%, 10%, 7% et 7%. L’énergie injectée au gaz est donnée par les valeurs suivantes du champ électrique réduit : 100, 200 et 300Td.

Ensuite, nous avons exécuté notre programme qui nous a donné plusieurs résultats. Pour le monoxyde d’azote, nous avons remarqué l’existence d’une réduction visible sur les images 2D ainsi que sur les différentes figures. Nous avons obtenu la même chose pour le dioxyde

d'azote. Les résultats ont montré aussi des modifications allant jusqu'à 80% sur l'évolution de ces deux espèces.

En conclusion, on peut dire que le transfert d'énergie gaz ionisé gaz neutre, que nous avons modélisé par le champ électrique réduit, influe de façon significative sur la conversion des oxydes d'azote.

Finalement, comme perspective à ce travail, il nous semble impératif de réaliser des expériences pour comparer les résultats de la simulation avec l'expérience et mieux maîtriser le modèle appliqué.

# Liste des figures

## Figures :chapitre I

**Figure (I.1):** Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma

**Figure (I.2):** Les quatre états de la matière.

**Figure (I.3):** Température électronique du gaz en fonction de la pression

( $T_e$  = température électronique,  $T_g$  = température du gaz).

**Figure (I.4) :** Dispositif plasma de traitement d'effluents gazeux par faisceaux d'électrons

**Figure (I.5) :** Configurations typiques de DBD.

**Figure (I.6) :** Circuit électrique équivalent d'une DBD.

**Figure (I.7) :** Courant électrique dans le cas d'une DBD de type mono-filamentaire.

**Figure (I.8) :** Oscillogramme courant mesurer et tension appliquée dans le cas d'une décharge de Townsend.

**Figure (I.9) :** Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges.

**Figure (I.10) :** Représentation schématique des zones autour de la pointe et proche du plan dans le cas d'une décharge couronne positive.

**Figure (I.11) :** Descriptif de la décharge couronne positive.

## Figures :chapitre III

Figure ( III.1): Evolution axiale de NO pour plusieurs instants à 100 Td

Figure (III.2): Evolution axiale de NO pour plusieurs instants à 200 Td

Figure (III.3): Evolution axiale de NO pour plusieurs instants à 300 Td

Figure (III.4): Evolution axiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 100 Td

Figure (III.5): Evolution axiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 200 Td

Figure (III.6): Evolution axiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 300 Td

Figure (III.7): Evolution axiale de N pour plusieurs instants à 100 Td

Figure (III.8): Evolution axiale de N pour plusieurs instants à 200 Td

Figure (III.9): Evolution axiale de N pour plusieurs instants à 300 Td

Figure (III.10): Evolution axiale de O pour plusieurs instants à 100 Td

Figure (III.11): Evolution axiale de O pour plusieurs instants à 200 Td

Figure (III.12): Evolution axiale de O pour plusieurs instants à 300 Td

Figure (III.13): Evolution radiale de NO pour plusieurs instants à 100 Td

Figure (III.14): Evolution radiale de NO pour plusieurs instants à 200 Td

Figure (III.15): Evolution radiale de NO pour plusieurs instants à 300 Td

Figure (III.16): Evolution radiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 100 Td

Figure (III.17): Evolution radiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 200 Td

Figure (III.18): Evolution radiale de NO<sub>2</sub> pour plusieurs instants à 300 Td

Figure (III.19): Cartographie de NO à l'instant 100 ns à 100 Td

Figure (III.20): Cartographie de NO à l'instant 400 ns à 100 Td

Figure (III.21): Cartographie de NO à l'instant 400 ns à 200 Td

Figure (III.22): Cartographie de NO à l'instant 400 ns à 300 Td

Figure (III.23): Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 100 ns à 100 Td

Figure (III.24): Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 100 ns à 200 Td

Figure (III.25): Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 100 ns à 300 Td

Figure (III.26): Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 400 ns à 300 Td

Figure (III.27): Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 400 ns à 300 Td

Figure (III.28): Cartographie de NO<sub>2</sub> à l'instant 400 ns à 300 Td

# ANNEXE

	Réactions	$K_i$	Réf
1	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$K_1 = 15 \times 10^{-9}$	[4]
2	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$K_2 = 5.25 \times 10^{-9}$	[4]
3	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	$K_3 = 2.0 \times 10^{-11}$	[4]
4	$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	$K_4 = 3.35 \times 10^{-10}$	[4]
5	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	$K_5 = 8.7 \times 10^{-11}$	[4]
6	$e + CO_2 \rightarrow CO + O^-$	$K_6 = 3.6 \times 10^{-13}$	[3]
7	$N_2 + O_2 \rightarrow 2N + O_2$	$K_7 = 0.116 \times 10^{-1}$	[1]
8	$N_2 + NO \rightarrow 2N + NO$	$K_8 = 0.116 \times 10^{-1}$	[1]
9	$N_2 + O \rightarrow 2N + O$	$K_9 = 0.498 \times 10^{-1}$	[1]
10	$N_2 + N \rightarrow 3N$	$K_{10} = 0.498 \times 10^{-1}$	[1]
11	$2N_2 \rightarrow 2N + N_2$	$K_{11} = 0.116 \times 10^{-1}$	[1]
12	$O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$	$K_{12} = 0.332 \times 10^{-2}$	[1]
13	$O_2 + NO \rightarrow 2O + NO$	$K_{13} = 0.332 \times 10^{-2}$	[1]
14	$O_2 + N \rightarrow 2O + N$	$K_{14} = 0.166 \times 10^{-1}$	[1]
15	$O_2 + O \rightarrow 3O$	$K_{15} = 0.166 \times 10^{-1}$	[1]

16	$2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + \text{O}_2$	$K_{16} = 0.332 \cdot 10^{-2}$	[1]
17	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{17} = 8.9 \times 10^{-17}$	[3]
18	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{O}$	$K_{18} = 0.910 \cdot 10^{-12}$	[1]
19	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$K_{19} = 0.230 \cdot 10^{-11}$	[2]
20	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{20} = 1.05 \cdot 10^{-12} \times T^{0.5}$	[2]
21	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{21} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	[2]
22	$\text{N} + 2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{22} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	[1]
23	$\text{N} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$K_{23} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	[1]
24	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{24} = 7 \times 10^{-13}$	[2]
25	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{25} = 0.240 \cdot 10^{-11}$	[1]
26	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$K_{26} = 0.600 \cdot 10^{-11}$	[1]
27	$\text{N} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	$K_{27} = 3,2 \cdot 10^{-13} \exp(-1711/T)$	[1]
28	$2\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{28} = 0.830 \cdot 10^{-33}$	[1]
29	$2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$	$K_{29} = 0.830 \cdot 10^{-33}$	[1]
30	$2\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{30} = 0.641 \cdot 10^{-25}$	[1]
31	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{31} = 0.275 \cdot 10^{-24}$	[1]
32	$3\text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{32} = 0.275 \cdot 10^{-24}$	[1]
33	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{33} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	[1]
34	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$K_{34} = 1.3 \times 10^{-13}$	[3]
35	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$K_{35} = 13.5 \times 10^{-11}$	[1]
36	$\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{36} = 0.170 \cdot 10^{-13}$	[1]
37	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{37} = 0.353 \cdot 10^{-12}$	[1]
38	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{38} = 0.700 \cdot 10^{-10}$	[1]
39	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{39} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	[1]
40	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$K_{40} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	[1]
41	$\text{N} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{41} = 0.220 \cdot 10^{-1}$	[1]
42	$\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{42} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	[1]
43	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{43} = 5.2 \times 10^{-12}$	[3]
44	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{44} = 0.106 \cdot 10^{-5}$	[1]
45	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$K_{45} = 6.2 \cdot 10^{-34}$	[3]
46	$\text{O} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$K_{46} = 0.300 \cdot 10^{-27}$	[3]
47	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$K_{47} = 0.800 \cdot 10^{-11}$	[1]
48	$\text{O} + \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{48} = 1.76 \times 10^{-31} \times T^{-0.5}$	[2]
49	$\text{O} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$K_{49} = 1.76 \times 10^{-31} \times T^{-0.5}$	[2]
50	$\text{O} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{50} = 0.175 \cdot 10^{-27}$	[1]
51	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$K_{51} = 0.175 \cdot 10^{-27}$	[1]
52	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{52} = 0.521 \cdot 10^{-11}$	[1]
53	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$K_{53} = 0.213 \cdot 10^{-26}$	[1]
54	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$K_{54} = 0.213 \cdot 10^{-26}$	[1]
55	$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$K_{55} = 0.170 \cdot 10^{-10}$	[3]
56	$\text{O} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$K_{56} = 0.191 \cdot 10^{-29}$	[1]

57	$O+O+N \rightarrow O_2+N$	$K_{57}=0.953 \cdot 10^{-29}$	[1]
58	$O+O+O \rightarrow O_2+O$	$K_{58}=0.953 \cdot 10^{-29}$	[1]
59	$O + HNO_3 \rightarrow NO_3 + OH$	$K_{59}=3 \times 10^{-15}$	[3]
60	$2O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	$K_{60}=0.276 \cdot 10^{-30}$	[3]
61	$2O+O_2 \rightarrow 2O_2$	$K_{61}=0.276 \cdot 10^{-30}$	[1]
62	$O+ N_2 \rightarrow O+N_2$	$K_{62}=0.180 \cdot 10^{-10}$	[1]
63	$O+ 2N_2 \rightarrow N_2O+N_2$	$K_{63}=0.107 \cdot 10^{-34}$	[1]
64	$O+ N_2 +O_2 \rightarrow N_2O+O_2$	$K_{64}=0.107 \cdot 10^{-34}$	[1]
65	$O+ O_2 \rightarrow O+O_2$	$K_{65}=0.500 \cdot 10^{-11}$	[1]
66	$O+ O_3 \rightarrow 2O+O_2$	$K_{66}=0.120 \cdot 10^{-9}$	[1]
67	$O+ O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{67}=0.120 \cdot 10^{-9}$	[1]
68	$O+ N_2O \rightarrow 2NO$	$K_{68}=0.670 \cdot 10^{-10}$	[1]
69	$O+ N_2O \rightarrow NO+O_2$	$K_{69}=0.490 \cdot 10^{-10}$	[1]
70	$O+ N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$K_{70}=0.440 \cdot 10^{-10}$	[1]
71	$O+ NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{71}=0.140 \cdot 10^{-9}$	[1]
72	$O+ NO \rightarrow N+O_2$	$K_{72}=0.850 \cdot 10^{-10}$	[1]
73	$NO+O \rightarrow O_2+N$	$K_{73}=0.139 \cdot 10^{-36}$	[1]
74	$O_3+N \rightarrow NO+O_2$	$K_{74}=0.100 \cdot 10^{-15}$	[1]
75	$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{75}=0.180 \cdot 10^{-11}$	[1]
76	$O_3+O_2 \rightarrow 2O_2+O$	$K_{76}=0.516 \cdot 10^{-26}$	[1]
77	$O_3+N_2 \rightarrow O_2+O+N_2$	$K_{77}=0.516 \cdot 10^{-26}$	[1]
78	$O_3+NO_2 \rightarrow NO+2O_2$	$K_{78}=0.100 \cdot 10^{-17}$	[1]
79	$O_3 + OH \rightarrow HO_2+ O_2$	$K_{79}=6.5 \times 10^{-14}$	[3]
80	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH+ 2O_2$	$K_{80}=1.45 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$	[3]

La constante  $K_i$  est donnée en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  ou  $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$

### Référence:

- [1] O. Eichwald, N.A.Guntoro, M.Yousfi and M.Benhenni, ‘‘ Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for  $\text{NO}_x$  removal in an air corona discharge’’, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, **2002**, 439–450.
- [2] 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.
- [3] 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.

[4] Chang, J.S., ‘‘The role of H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on the formation of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aerosol particles and De-NO<sub>x</sub> under the corona discharge treatment of combustion flue gases, ‘’ J. Aerosol. Sci., 20(8), **1989** 1087-109

**Résumé** : Dans ce travail, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution spatio temporelle de la densité de certains oxydes d'azote présents dans le mélange gazeux (76% de N<sub>2</sub>- 10% de O<sub>2</sub> - 7% de H<sub>2</sub>O et 7% de CO<sub>2</sub>) qui est soumis à une décharge couronne. Nous nous sommes intéressés à étudier l'influence du champ électrique réduit E/N (E champ électrique, N la densité des neutres) sur la cinétique chimique de cette mixture. La chimie du gaz prend en compte 17 espèces (les radicaux N, O, H, OH, les molécules à l'état fondamental N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, les oxydes d'azotes NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et les électrons) réagissant entre elles suivant 80 réactions chimiques sélectionnées. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit.

**Mots-clefs** : Oxydes d'azote - Décharge couronne - plasma réactif- cinétique chimique

**Summary**: In this work, we propose to numerically simulate the spatio-temporal evolution of the density of certain nitrogen oxides present in the gaseous mixture (76% of N<sub>2</sub> -10% of O<sub>2</sub> - 7% of H<sub>2</sub>O and 7% of CO<sub>2</sub>) which is subject to a crown discharge. We were interested in studying the influence of the reduced electric field E / N (E electric field, N the density of the neutrals) on the chemical kinetics of this mixture. The gas chemistry takes into account 17 species (the radicals N, O, H, OH, the ground state molecules N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, the nitrogen oxides NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the electrons) reacting with one another 80 selected chemical reactions. The results obtained show an evolution closely related to the reduced electric field

**Keywords** : Nitrogen oxides- Corona discharge -Reactif plasma - Chemical kinetic

## ملخص

ملخص في هذا العمل ، نقتراح محاكاة العددي المكاني الزماني لكثافة أكاسيد النيتروجين الموجودة في الخليط الغازي (76٪ وهو يخضع لتفريغ التاج. كنا مهتمين بدراسة تأثير المجال ( $\text{CO}_2$  و 7٪ من  $\text{H}_2\text{O}$  من 7٪ -  $\text{O}_2$  من 10٪ -  $\text{N}_2$  من الكثافة المحايدة) على الحركية الكيميائية لهذا الخليط ، وتأخذ كيمياء N ، E المجال الكهربائي) E / N الكهربائي المخفض  $\text{O}_3$  و  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2$  ، جزيئات الحالة الأرضية OH ، H ، O ، N الغاز بعين الاعتبار 17 نوعاً (الجزور والإلكترونات) تتفاعل مع بعضها  $\text{N}_2\text{O}_5$  و  $\text{NO}_3$  و  $\text{NO}_2$  و  $\text{N}_2\text{O}$  و  $\text{NO}$  وأكاسيد النيتروجين  $\text{HNO}_3$  و  $\text{H}_2$  و البعض 80 ردود الفعل الكيميائية المختارة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تطوراً يرتبط ارتباطاً وثيقاً بالمجال الكهربائي المخفض

المفتاحية الكلمات:

- النيتروجين أكاسيد
- التفريغ تاج
- التفاعلية البلازما
- كيميائية حركية

