



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

pour l'obtention du diplôme de :
DOCTORAT

Spécialité: *Physique des plasmas et gaz ionisés*

Par :

Melle DJAOUANI Nedjwa

Sur le thème

Simulation numérique de l'influence du champ réduit sur l'évolution des oxydes d'azote présents dans le mélange $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ baignant dans un plasma hors équilibre

Soutenue publiquement le 28 février 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BEKHECHI Smaine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr LEMERINI Mostefa	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saida	Examinateur
Mr BENTALHA Zine El Abidine	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr FEROUANI Abdelkarim	M C A	ESSA- Tlemcen	Examinateur

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



DÉDICACE

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité, à celle qui a tout souffert, sans me faire souffrir qu'elle trouve dans ce mémoire le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices, l'extrême amour et la bonté.

...Ma très chère mère.

A celui qui a été toujours la source d'inspiration et de courage, à l'homme à qui je dois ma réussite, mon bonheur, et tout le respect, qu'il trouve ici l'expression de mon affection.

...Mon très cher père....

*A mes collègues estimés, que je leur souhaite le meilleur dans leur vie **Dali Abdssamed** ,
Gherissi Sid Ahmed et **Ben Tayab said sami**.*

A tous ceux que j'aime.....et qui m'aiment.....



"Il existe deux choses qui empêchent
une personne de réaliser ses rêves :
croire qu'ils sont irréalisables, ou bien,
quand la roue du destin tourne à l'improviste,
les voir se changer en possible au moment où
l'on s'y attend le moins."

Extrait de *Le Démon et mademoiselle Prym*, de Paulo Coelho

"Quand on veut une chose, tout l'Univers conspire à nous
permettre de réaliser notre rêve."

Extrait de *L'Alchimiste*, de Paulo Coelho

Remerciements

Je remercie Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique théorique de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction du professeur **LEMERINI Mostefa**. Je lui exprime toute ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé toute sa confiance, l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de m'apporter au cours de ce travail.*

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

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

*Mes remerciements vont également à Monsieur **BENTALHA Zine El Abidine** professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **FEROUANI Abdel Karim** Maitre de conférences classe A à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen d'avoir accepté d'être membre de jury.*

Résumé :

Le développement des activités industrielles et technologiques qu'a connu le vingtième siècle a engendré une évolution de la consommation d'énergie de plus en plus importante. Ceci mène à une émission croissante de polluants toxiques dans l'atmosphère, dont les principaux sont les oxydes d'azote (**NO_x**), les composés organiques volatils (**COV**), le dioxyde de soufre (**SO₂**), les poussières, ... etc.

Dans cette thèse, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution de la densité des oxydes d'azote **NO_x** présents dans le mélange gazeux **N₂/O₂/H₂O/CO₂** qui est soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit : **100 à 200 Td (1Td=10⁻¹⁷ V.cm²)**. Nous nous intéressons tout particulièrement aux espèces **NO**, **NO₂** et **NO₃** qui sont les principaux composants des oxydes d'azote. La simulation s'étend de **10⁻⁹s** jusqu'à **10⁻³s**. Le modèle prend en compte trente-six espèces réagissant entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Les résultats obtenus montrent que **60%** de la densité du monoxyde d'azote est détruite par la réaction $NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$ alors que seulement **20%** de la densité du dioxyde d'azote **NO₂** et du trioxyde d'azote **NO₃** est réduite respectivement par les réactions:



Mots-clefs :

- Plasma hors équilibre
- Vitesse de réaction
- Taux de réaction
- Cinétique chimique
- Oxydes d'azote

Abstract :

The development of industrial and technological activities in the twentieth century has led to an ever-increasing evolution of energy consumption. This leads to an increasing emission of toxic pollutants into the atmosphere, the main ones being nitrogen oxides (**NO_x**), volatile organic compounds (**VOCs**), sulfur dioxide (**SO₂**), dust, and so on.

In this thesis, we propose to numerically simulate the evolution of the density of nitrogen oxides **NO_x** present in the gas mixture $N_2 / O_2 / H_2O / CO_2$ which is subjected to different values of the reduced electric field: **100 to 200 Td** ($1\text{Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$). We are particularly interested in species **NO**, **NO₂** and **NO₃** which are the main components of nitrogen oxides. The simulation extends from 10^{-9} s to 10^{-3} s. The model takes into account thirty-six species reacting with each other following two hundred chemical reactions. The results obtained show that **60%** of the density of nitricoxide is destroyed by the reaction $NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$

while only **20%** of the density of nitrogen dioxide **NO₂** and trioxide nitrogen **NO₃** is reduced by the reactions: $NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_3$, and $NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$.

Keywords :

- Non equilibrium plasma
- Rate of reaction
- Rate of reaction
- Chemical kinetics
- Nitrogen oxides

ملخص

ادى تطوير الانشطة الصناعية و التكنولوجيا في القرن العشرين إلى تطور متزايد في استهلاك الطاقة، وهذا يؤدي إلى زيادة انبعاث الملوثات السامة في الغلاف الجوي، وأهمها : أكاسيد النيتروجين NO_x و المركبات العضوية المتطايرة (COV) و ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) و الغبار ..إلخ.

في هذه الأطروحة ، نقترح محاكاة عددية لتطور كثافة أكاسيد النيتروجين الموجودة في خليط الغاز ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) التي تخضع لقيم مختلفة من الحقل الكهربائي المنخفض : 100 إلى 200 Td ($1Td = 10^{-17} V.cm^2$). تم دراسة بشكل خاص الأنواع NO , NO_2 , NO_3 لأنها تعتبر المكونات الرئيسية لأكاسيد النيتروجين. تمتد المحاكاة من $10^{-9}s$ إلى $10^{-3}s$. يأخذ النموذج 36 نوعا تتفاعل مع بعضها البعض بعد 200 تفاعل كيميائي.

النتائج المتحصل عليها تبين أن 60% من كثافة أكسيد النيتريك يتم تدميرها بواسطة التفاعل $NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$ في حين أن 20% فقط من كثافة NO_2 و NO_3 يتم تخفيضها على التوالي بواسطة التفاعلات :



كلمات المفاتيح

- خارج توازن البلازما
- سرعة التفاعل
- معدل التفاعل
- حركية كيميائية
- أكاسيد النيتروجين

Table des Matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les plasmas de dépollution	
Introduction	10
I.1. Généralités sur les plasmas	11
I.1.1. Définition d'un plasma	11
I.1.2. Paramètres physiques des plasmas	12
I.1.3 Classification des plasmas	13
I.2. Les plasmas et les différents types de réacteurs	15
I.3. Les décharges à effet corona	17
I.3.1. Configuration des décharges couronnes	17
I.3.2. Les applications de la décharge couronne	17
I.4. Gaz polluants	20
I.4.1. Ozone	21
I.4.2. Les oxydes d'azote (NO_x)	23
I.4.3. Dioxyde de soufre	24
I.4.4. Monoxyde de carbone	24
I.4.5. Combustion d'hydrocarbures	24
I.4.6. Composés organiques volatils	26
I.4.7. Particules	27
I.4.8. Dioxyde de carbone	29
I.4.9. Ammoniac	29
I.5. Les plasmas froids appliqués à la dépollution	30
I.5.1. Les principaux responsables de la pollution	30
I.5.2. Les conséquences de la pollution	32
I.6. Dépollutions des gaz	35
I.6.1. Techniques classiques	35
I.6.2. Techniques par plasma	37
I.6.3. Techniques par décharge	38
I.7. Conclusion	39
Références	40

Chapitre II : Modélisation Mathématique

Introduction	47
II.1. Modèles numériques.....	47
II.1.1. Modèle zéro-dimensionnel :	47
II.1.2. Modèle de BOLZIG+.....	48
II.1.3. Coefficient de vitesse.....	49
II.1.4. Equation de transport pour le modèle 0D :.....	49
II.2. Aspect physico-chimique des processus élémentaires dans un plasma	50
II.2.1. Processus collisionnels	50
II.2.1.1. Excitation et désexcitation	50
II.2.1.2. Ionisation et dissociation	51
II.2.2. Processus radiatifs	52
II.2.2.1. Transition liée - liée (spectre des raies)	52
II.2.2.2. Transition libre – lié	52
II.2.2.3. Transition libre – libre	53
II.3. L'équation de la température du gaz	53
II.4. Modélisation de la cinétique chimique	54
II.4.1. Modèle fluide de la décharge à la pression atmosphérique	54
II.4.2. Equation du poisson	54
II.4.3. Equation de transport de l'énergie	54
II.5. Equations de base décrivant l'évolution des particules dans un plasma	55
II.5.1. L'équation du Boltzmann	55
II.5.2. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann	56
II.6. Le Modèle mathématique	58
II.6.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$	58
II.6.2. Equation de transport de la densité	58
II.6.3. Equation de transport de la quantité de mouvement	59
II.6.4. Equation de transport de l'énergie	59

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. Conditions de simulation.....	62
III.2. Résultats obtenus.....	63
III.2.1. Evolution temporelle de la densité.....	64
III.2.2. Evolution temporelle du taux de variation.....	69
III.2.3. Analyse des taux de réaction.....	76
III.2.3.1. Evolution du monoxyde d'azote NO.....	76
III.2.3.2. Evolution du dioxyde d'azote NO ₂	84
III.2.3.3. Evolution du trioxyde d'azote NO ₃	93
III.3. Conclusion.....	102
Références.....	102
Conclusion générale & perspectives	104
Annexe	107

Introduction générale

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat fait suite à d'autres travaux déjà réalisés au sein du Laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université de Tlemcen [1,2,3]. Il s'agit de comprendre la réactivité physico-chimique des oxydes d'azote NO_x créés dans le mélange gazeux suivant : N_2 :76% , O_2 :10% , H_2O : 6% , CO_2 :8% dopé avec 400 ppm de NO . Cette mixture est soumise à différentes pressions ou encore à différents champs électriques réduits. Dans la simulation que nous allons appliquer dans cette étude, six valeurs du champ électrique réduit ont été retenues : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td (on rappelle que un Townsend est égal à 10^{-17} V.cm²). Nous nous limitons au transfert d'énergie dû à l'excitation électronique, c'est-à-dire que les autres formes de transferts d'énergie (processus vibrationnel, rotationnel et l'ionisation) ont été négligés.

En ce qui concerne les espèces présentes dans ce mélange gazeux, nous avons retenu 36 espèces :

- les molécules à l'état fondamental : N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , OH , HO_2 , HNO_3 , O_3 , CO , H_2 ,
- les radicaux : N , O , H ,
- les oxydes d'azote : NO , NO_2 , N_2O , NO_3 , N_2O_5 ,
- les ions négatifs : O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- ,
- les ions positifs : O^+ , N^+ , NO^+ , N_2^+ , O_2^+ , O_4^+ ,
- les espèces excitées : $\text{N}(^2D)$, $\text{N}(^2P)$, $\text{O}(^1D)$, $\text{N}_2(\text{A3})$, $\text{O}_2(\text{A1})$,
- les électrons.

Ces espèces réagissent entre elles suivant deux cents réactions chimiques sélectionnées dans la littérature [4,5,6]. Nous nous sommes intéressés à traiter tout particulièrement les principales espèces dont l'abondance est significative, à savoir le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et le trioxyde d'azote NO₃. La simulation s'étend de 10⁻⁹s jusqu'à 10⁻³s, et traite :

- L'évolution temporelle de la densité pour six valeurs du champ électrique réduit.
- Le calcul des taux de dépeuplement en fonction du temps et du champ.
- La contribution des différentes réactions chimiques dans l'évolution des oxydes d'azote que ce soit dans la destruction ou la production à travers les vitesses de réaction pour les différentes valeurs du champ électrique réduit.

Nous savons tous que le développement des activités industrielles et automobiles qu'a connu le siècle dernier a engendré une consommation d'énergie qui devient au fil des années de plus en plus importante. Ceci a provoqué une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère. Dans ces rejets les oxydes d'azote représentent une grande partie des polluants de l'environnement et sont donc directement ou indirectement responsables de certaines maladies lorsque leur concentration dans l'air est importante. Le rejet de ces effluents est maintenant réglementé et les normes sont de plus en plus contraignantes pour les industriels. 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.

En ce qui concerne le côté scientifique, plusieurs travaux de recherches ont été effectués dans ce domaine. On peut citer ceux réalisés dans l'étude de l'influence de la dynamique des gaz neutres dans les décharges hors équilibres à la pression atmosphérique [7–10]. Ces influences peuvent être thermiques (mouvements corrélés) ou dynamiques (mouvements collectifs de dérive), montrant ainsi que les particules chargées, en particulier les ions, transfèrent une partie de leur mouvement aux particules neutres, créant un vent ionique ou vent électrique. D'ailleurs, ce phénomène a été prouvé et largement étudié dans le cas de la décharge corona pointe-plan [11,12]. Les particules chargées générées dans l'espace inter-électrodes sont généralement accélérées par le champ électrique E. On sait que les propriétés électriques dépendent du champ réduit E / N, où E est le champ électrique et N la densité de gaz neutre,

ce qui permet d'élever l'énergie interne du gaz neutre [13-15]. La réactivité chimique du mélange de gaz neutre permet à la molécule toxique de se transformer en particules inoffensives (telles que N ou N₂O) ou de générer des acides (tels que HNO₃) dans le plasma. Ce type d'acide peut être transformé en sel (par addition d'une base) [16-19].

D'autres études ont montré de leur part l'influence de la présence de H₂O dans la réduction du monoxyde d'azote et ont également simulé la conversion des oxydes d'azote par l'application des décharges couronnes et ont obtenu une conversion presque totale de NO en NO₂ [20, 21]. *Medjahdi et al.* [22] ont analysé expérimentalement l'évolution de NO par application de la décharge couronne pour les deux polarités : positive et négative et ont remarqué une dépendance entre la tension appliquée et la diminution de la concentration des oxydes d'azote. Par exemple, le monoxyde d'azote NO est réduit totalement en 20 minutes pour la tension 7kV contre 59 minutes pour 5kV. Pour leur part, les auteurs *G.B. Zhao et al.* [23] ont étudié le rôle de l'oxygène dans la réduction des oxydes d'azote dans le mélange gazeux N₂/O₂ en utilisant une décharge couronne pulsée.

D'autres auteurs, se sont intéressés au comportement des oxydes d'azote pour des gaz de polluant dangereux, ils ont donné une chronologie de la cinétique chimique dans la création des espèces N₂O₅, N₂O et NO₂ [24 - 28]. Récemment, *M. Abedi-Varaki et al.* [29] ont appliqué le modèle zéro dimension pour étudier les variations temporelles de la densité numérique et de la vitesse de réaction des molécules de monoxyde d'azote. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent l'influence des réacteurs plasmas dans la réduction du monoxyde d'azote en tant que polluant environnemental. De leur côté, *Haddouche et al* [30] ont simulé l'évolution des espèces réactives présentes dans la mixture N₂/O₂ (80% N₂, 20% O₂). Les expériences de spectroscopie d'absorption réalisées montrent que la destruction de NO est fortement influencée par la nature de la décharge. En effet, quand la décharge couronne est polarisée négativement, la réduction est beaucoup plus importante que pour le cas de la polarisation positive. La différence est dû au fait que le volume de la décharge négative est plus important que celui de la décharge positive, surtout lorsque la tension appliquée est 7kV. Aussi, la présence des radicaux primaires (l'oxygène atomique et l'azote atomique) aux premiers instants participent activement à la réduction du NO et sa concentration diminue presque deux fois plus au profit de la création du NO₂ et de l'ozone O₃. Tandis que pour les autres espèces, telles que le N₂O₅, le N₂O ou le NO₃, leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces.

L'ensemble de tous ces travaux nous donnent une idée sur le rôle déterminant des réacteurs plasmas froids hors équilibres dans la destruction des oxydes d'azote. Aussi l'application des décharges couronnes pour le traitement des gaz pollués est très prometteuse. Mais, leur efficacité dépend de plusieurs paramètres, tels que la géométrie des électrodes, la nature du polluant, ou encore le temps de résidence et le régime d'alimentation en tension (pulsé, continu, etc..). Cependant, ces décharges ne durent que quelques centaines de nanosecondes à la pression atmosphérique, ce qui limite l'analyse et le diagnostic expérimental de ces mélanges. Il faut donc coupler les études expérimentale et théorique pour permettre une bonne compréhension des mécanismes qui influencent l'évolution des diverses espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, radicaux, oxydes, etc...).

En résumé, cette thèse s'articule sur trois chapitres et a pour objectif de simuler numériquement l'évolution temporelle de 36 espèces contenues dans le mélange gazeux suivant : N_2 :76%, O_2 :10%, H_2O : 6%, CO_2 :8% dopé avec 400 ppm de NO qui est soumis à un champ électrique réduit variant de 100 à 200 Td. Nous voulons surtout montrer l'influence des réactions chimiques sur cette évolution.

Le premier chapitre constitue une recherche bibliographique diversifiée sur les décharges électriques et en particulier les décharges couronne et leurs utilisations dans la dépollution. Nous remarquons que les techniques utilisées dans ce type d'analyse sont des techniques par plasmas et utilisant les décharges couronnes.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation mathématique du système utilisé. Il repose sur l'équation de Boltzmann que nous avons linéarisé afin d'obtenir les équations de conservation de la densité qui sera couplée à l'équation de Poisson.

Les résultats obtenus dans cette thèse sont présentés et discutés dans le troisième chapitre. Nous avons présenté l'évolution des taux de dépopulation en fonction du temps pour les six valeurs du champ électrique réduit, ensuite l'influence des vitesses des réactions pour voir la contribution de ces dernières sur cette évolution.

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

REFERENCES

- [1] R. Ahmed Ammar, « Etude des mélanges gazeux correspondant aux effluents industriels et qui sont soumis à une décharge couronne pointe plan à la pression atmosphérique ». Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2018.
- [2] A. Haddouche, « Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels ». Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2015.
- [3] S.I. Medjahdi, « Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne ». Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [4] O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, “ Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge”, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 2002, 439–450.
- [5] 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.
- [6] Mok, Y. S.; and Ham, S. W., “ Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process, “ Chem. Eng. Sci., 1989, 53(9) 1667-1678.
- [7] Y. Creighton, "Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment Ph.D". Technische University of Eindhoven, Netherlands (1994).
- [8] J. Batina, F. Noël, S.Lachaud, R. Peyrous and J.F. Loiseau, J. Phys. D: Appl. Phys 34 (2001) 1510.
- [9] R. Ono and T. Oda, Japanese Journal of Applied Physics43 (2004) 321.

- [10] O.Eichwald, M.Yousfi, A.Hennad and M.Benabdessadok, *J.Appl. Phys.*82 (1997) 4781.
- [11] L. B. Loeb, "Electrical Coronas, Their basic physical mechanism Ph.D". Univ. of California Press, Berkeley and Los Angeles (1965).
- [12] J.F. Loiseau, J.Batina, F.Noël, and R.Peyrous, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1020.
- [13] L. Zhao, K. Adamiak, *Journal of Electrostatics* 63 (2005) 337.
- [14] A. Flitti and S. Pancheshnyi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 45 (2009) 21001.
- [15] H. Kim, *Plasma Process. Polym.* 1 (2004) 91–110.
- [16] S.Katsuki, K.Tanaka, T.Fudamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2006) 239.
- [17] D. Burnette, I. Shkurenkov, I.V. Adamovich and W.R. Lempert "Kinetics of NO formation and decay in nanosecond pulse discharges in Air, H₂-Air, and C₂H₄-Air mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 025012 (11pp).
- [18] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Coa, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997) 521.
- [19] N. C. Roy, M.R.Talukder and A. N. Chowdhury, "OH and O radicals production in atmospheric pressure air/Ar/H₂O gliding arc discharge plasma jet", *Plasma Sources Science and Technology*19, 12 (2017).
- [20] A. K. Ferouani, M. Lemerini and B.Liani, *Numerical Modelling Chap 7*, Edited by Preep Miidla Croatia, (2012) 143-156.
- [21] C. C. Wang and S. J. Roy, *Appl. Phys.*106 (2009) 013310.
- [22] I.S. Medjahdi, M.Lemerini, F.Pontiga, H. Moreno, "Experimental Study of Evolution of

- NO and NO₂ in a Positive Corona Discharge", *Advanced Materials Research*, Vol. 227, pp. 189-194, 2011.
- [23] G.B. Zhao, S. V. B. Janardhan Garikipati, X. Hu, M. D. Argyle, M. Radosz, "Effect of oxygen on nonthermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen, "Energy and Environmental Engineering, 2005 51(6)
- [24] Mok, Y.S., Ham, S.W., and Nam, I.S., Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides, *IEEE Trans., Plasma Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 1566–1574, 1998.
- [25] Nagaraja, S., Yangand, V., and Adamovich, I., Multi-scale modeling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 15, pp. 155–205, 2013.
- [26] Pointu, A.M., Ricard, A., Odic, E., and Ganciu, M., Nitrogen atmospheric pressure post discharges for surface biological decontamination inside small diameter tubes, *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 6, pp. 559–568, 2008.
- [27] Sieck, L.W., Heron, J.T., and Green, D.S., Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. Part I: Positive ion–molecule reactions, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 20, no. 2, pp. 235–258, 2000.
- [28] S.Futamura, S. Einaga, H. Zhang, "Comparison of reactor performance in the nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants", *IEEE IND AP*, 37(4), pp. 978–985, 2001.
- [29] Abedi-Varaki, M., Ganjovi, A., Shojaei, F., and Hassani, Z., A model based on equations of kinetics to study nitrogen dioxide behavior within a plasma discharge reactor, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 69–78, 2015.
- [30] A. Haddouche, M. Lemerini, "Chemical Analysis of NO_x Removal Under Different Reduced Electric Fields, "Plasma Science and Technology, 17(7), 589 (2015).

Chapitre I: Généralités sur les plasmas de dépollution

Introduction	10
I.1. Généralités sur les plasmas	11
I.1.1. Définition d'un plasma	11
I.1.2. Paramètres physiques des plasmas	12
I.1.3 Classification des plasmas	13
I.2. Les plasmas et les différents types de réacteurs	15
I.3. Les décharges à effet corona	17
I.3.1. Configuration des décharges couronnes	17
I.3.2. Les applications de la décharge couronne	17
I.4. Gaz polluants	20
I.4.1. Ozone	21
I.4.2. Les oxydes d'azote (NO_x)	23
I.4.3. Dioxyde de soufre	24
I.4.4. Monoxyde de carbone	24
I.4.5. Combustion d'hydrocarbures	24
I.4.6. Composés organiques volatils	26
I.4.7. Particules	27
I.4.8. Dioxyde de carbone	29
I.4.9. Ammoniac	29
I.5. Les plasmas froids appliqués à la dépollution	30
I.5.1. Les principaux responsables de la pollution	30
I.5.2. Les conséquences de la pollution	32
I.6. Dépollutions des gaz	35
I.6.1. Techniques classiques	35
I.6.2. Techniques par plasma	37
I.6.3. Techniques par Décharge	38
I.7. Conclusion	39
Références	40

Chapitre I

Généralités sur les plasmas de dépollution

Introduction:

Les plasmas non thermiques peuvent être générés par différents procédés tels que l'injection dans un gaz neutre d'un faisceau d'électrons [1] ou par les processus de décharge électrique induits par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes avec ou sans la présence d'un champ magnétique (couplage inductif, décharge micro-onde, ...).

Dans ce dernier type de procédé, les électrons énergétiques sont créés dans le gaz lui-même, au cours de leur accélération par le champ électrique, contrairement aux procédés à faisceaux d'électrons, où les électrons énergétiques sont injectés à partir d'une source externe. Lorsque l'énergie gagnée par les électrons dans le champ est suffisante, des collisions inélastiques apparaissent et génèrent un plasma. Dans la plupart des cas, les décharges électriques sont établies à basse pression car elles sont plus faciles à obtenir et plus stables qu'à la pression atmosphérique.

A la pression atmosphérique, la décharge électrique hors équilibre possède généralement une structure filamentaire. Le plasma induit par ces décharges est donc spatialement inhomogène (filament lumineux de quelques dizaines de micromètres de diamètre et durant quelques dizaines de nanosecondes). A une telle pression, il est difficile de créer un plasma hors-

équilibre stable, car le claquage se fait de manière violente et incontrôlée ce qui peut conduire très rapidement à des courants importants.

Les moyens d'entretenir un plasma hors équilibre à pression atmosphérique sont de placer sur les électrodes métalliques des diélectriques afin de stocker une partie des charges du plasma et limiter ainsi le claquage et/ou de limiter l'extension de la zone active de la décharge (zone où le champ électrique est élevé) en utilisant une configuration d'électrodes de géométrie inhomogène.[2]

I.1. Généralités sur les plasmas

I.1.1. Définition d'un plasma

Dans la nature, tous les corps sont constitués à partir d'atomes (ou d'assemblages d'atomes, appelés molécules). A son tour, un atome est composé d'un noyau central (chargé positivement), qui tourne à des vitesses très élevées autour d'elle, un nuage périphérique (chargé négativement).

A l'état solide, les atomes sont fermement emprisonnés dans un réseau rigide (comme dans la glace par exemple). Lorsque la température monte, le solide se liquéfie et passe à l'état liquide, où les atomes peuvent glisser les uns par rapport aux autres, ce qui permet au liquide d'épouser la forme d'un récipient. En continuant de chauffer, l'état gazeux est atteint : les atomes se déplacent alors librement, indépendamment les uns des autres (l'eau s'est transformée en vapeur). Enfin, à de très hautes températures (plusieurs millions de degrés), les constituants de l'atome se séparent, noyaux et électrons se déplacent indépendamment et forment un mélange globalement neutre : c'est *un plasma*.

Ce quatrième état de la matière, qui se retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (autour de 99 %). Il n'existe pas sur Terre à l'état naturel, si ce n'est dans les éclairs ou les aurores boréales [3], mais il est produit artificiellement en fournissant de l'énergie à un gaz, sous forme de chaleur, ou par adjonction d'un champ électrique ou magnétique intense conduisant à l'ionisation du gaz. Cette dernière, se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions entre ces éléments :

- les collisions élastiques, sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur. Elles conduisent essentiellement à un changement de trajectoire des particules et des transferts d'énergie cinétique, sans modification des énergies internes.
- les collisions inélastiques, sont responsables de changements au niveau de l'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, etc.), en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces collisions participent à la réactivité chimique des plasmas.[4]

On distingue alors les phénomènes :

- **a) Excitation** : lorsqu'un atome a acquis suffisamment d'énergie pour qu'un des électrons passe à un niveau (orbital) d'énergie plus élevé. L'atome passe alors de son état fondamental à un état excité.
- **b) Ionisation** : dans ce cas, l'énergie absorbée par l'atome lors de la collision est suffisante pour qu'un de ses électrons soit arraché de l'attraction du noyau. L'électron est alors soit attaché à un autre atome (attachement), soit il s'éloigne à l'infini.
- **c) Recombinaison** : la recombinaison est le phénomène d'attachement de particules lorsqu'un ion positif rencontre un électron ou lorsque deux ions de signes contraires se rencontrent.
- **d) Détachement** : c'est le phénomène qui se produit lorsqu'un ion perd son électron supplémentaire.

I.1.2. 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 :

- **a) Densité électronique**: la densité électronique n_e est le nombre d'électrons libres par unité de volume (cm^{-3}).
- **b) Taux d'ionisation** : le taux d'ionisations τ_i représente le rapport du nombre d'électrons libres n_e sur le nombre de particules totales $n_e + N$, où N est le nombre de particules neutres par unité de volume. Le taux d'ionisation est alors donné par :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (1)$$

Si $\alpha < 10^{-4}$: on parle d'un gaz faiblement ionisé les principales interactions sont de type électrons-particules neutres).

Si $\alpha > 10^{-4}$: le gaz est fortement ionisé (interactions de type électrons-électrons ou électrons-ions).

- **(c) Température électronique :** La température (T) caractérisant la distribution de Maxwell-Boltzman des particules s'exprime normalement en Kelvin (K). Cependant, en physique des plasmas, on indique volontairement la température en électronvolt, T_e c'est-à-dire en unités d'énergie.

Pour une énergie de $1eV$, la température en Kelvin est d'environ **11600 K**.

- **(d) Libre parcours moyen :** le libre parcours moyen λ correspond à la distance moyenneparcourue par une particule chargée entre deux collisions. Il dépend de la vitesse desparticules, ainsi que de la probabilité de collision.

$$\lambda = \frac{V \cdot \delta t}{n \cdot \delta t} = \frac{1}{N \cdot \sigma} \quad (2)$$

- **(e) Longueur de Debye :** la longueur de Debye λ_D définit la longueur à partir de laquelle le champ électrique Coulombien issue d'une particule chargée est neutralisé par un ensemble de particules de signes opposés dans le volume environnant. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{n_e \cdot e^2}} \quad (3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, n_e la densité électronique, et T_e la température électronique(K).

$$\epsilon_0 = 8.84 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}, \quad k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$$

λ_D Représente aussi la limite de neutralité électrique du plasma : si λ_D est inférieure aux dimensions du plasma, celui-ci sera globalement neutre.

- **La fréquence de Langmuir :** cette fréquence est caractéristique des oscillations des charges électriques présentes dans les milieux conducteurs et ces oscillations se produisent, à faible température électronique, à la pulsation suivante :

$$W_P = \sqrt{\frac{e^2 \cdot n_e}{m_e \cdot \epsilon_0}} \quad (4)$$

I.1.3 Classification des plasmas:

A partir des paramètres ci-dessus, il est possible alors de distinguer et classer les différents plasmas. La figure 1 propose une classification des différents plasmas en fonction de la densité électronique, de l'énergie électronique et de la longueur de Debye. Cette classification permet alors de ressortir deux grandes catégories de plasmas : les plasmas « froids » et les plasmas « chauds ».

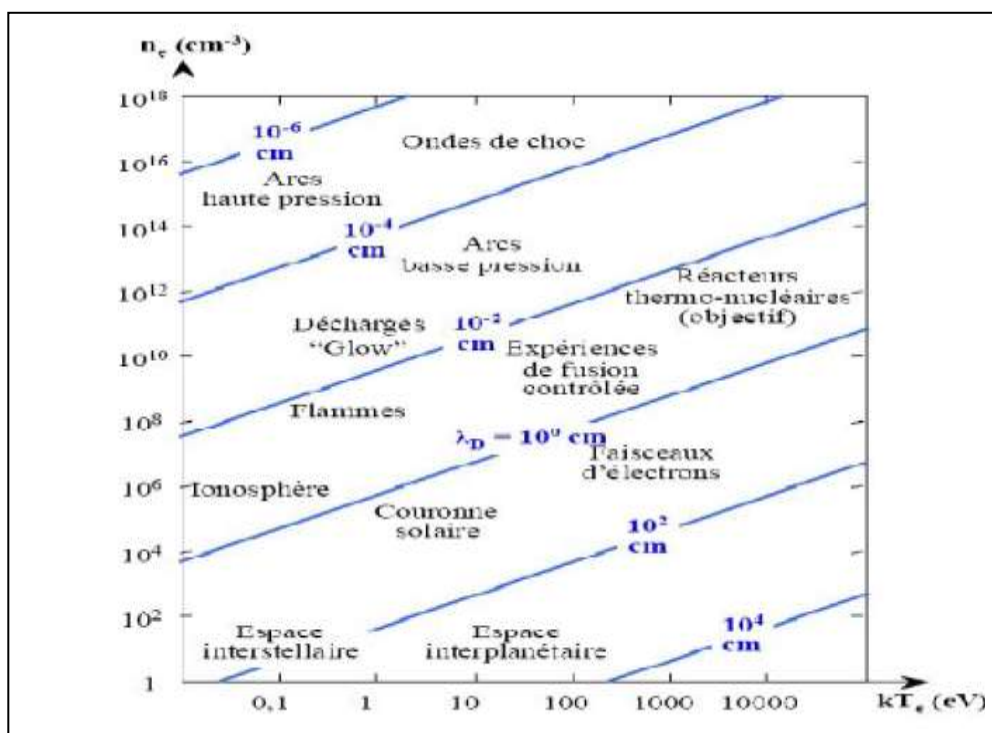


Figure 1: Différentiation des plasmas par l'énergie électronique $k_B \cdot T_e$, la densité électronique n_e et la longueur de Debye λ_D .

- **Les plasmas thermiques:** sont générés par des torches à plasma ou des arcs. Les températures de ces plasmas sont typiquement comprises entre **5.000 K** et **50.000 K**. Ces plasmas, dont la puissance varie de quelques kilowatts à quelques mégawatts, nécessitent la mise en jeu de courants importants.

- **Les plasmas hors-équilibre:** sont généralement produits par décharge lumineuse, décharge couronne ou courant inductif radiofréquence. Leur température électronique (**1000 K à 10000 K**) est très supérieure à la température du gaz, proche de l'ambiante ($\leq 500 K$). 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.[5]

I.2. Les plasmas et les différents types de réacteurs:

Lorsque l'on amorce une décharge entre deux électrodes, la tension appliquée décroît et l'intensité du courant augmente. La création de charges libres conduit à une élévation de la conductivité électrique qui accroît la puissance transférée au plasma, favorisant ainsi la création de nouvelles charges. L'intensité du courant qui est limitée par l'alimentation électrique peut alors atteindre des valeurs très importantes (**50 – 5 000 A**) et l'on obtient alors un régime d'arc électrique. Dans ce cas, les différentes espèces : électrons, ions et molécules ont des températures associées sensiblement identiques ($T > 10\,000 K$). Cette situation, qui correspond à des plasmas dits thermiques, est très éloignée de celle recherchée pour les plasmas de traitement des effluents gazeux. En effet, bien que les plasmas thermiques puissent conduire à la dissociation des diverses molécules polluantes, leur usage implique une dépense en énergie importante, car celle-ci est transférée à l'ensemble des molécules du gaz dont la majorité n'est pas nocive.

L'objectif à atteindre pour réaliser un traitement « économique idéal » des effluents gazeux serait de travailler avec un plasma susceptible d'induire la dissociation des molécules de polluant sans transférer l'énergie à l'ensemble du gaz : c'est ce que l'on cherche à réaliser avec un plasma « non thermique » appelé aussi « plasma froid ».

Un plasma est qualifié de non thermique si l'énergie est préférentiellement communiquée aux électrons sans que le milieu gazeux, dans lequel apparaît la décharge, subisse une élévation de température notable. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé et on peut associer une température à chaque espèce. L'obtention de tels plasmas nécessite le contrôle de la puissance injectée dans le milieu. Cela peut se faire, soit en limitant l'amplitude du courant, soit en contrôlant la durée de l'injection d'énergie.

Deux types d'applications des plasmas non thermiques ont été développés depuis plus d'une centaine d'années :

- **Les ozoneurs**, qui sont des décharges à barrière diélectrique permettant de fournir l'ozone nécessaire au traitement de l'eau.
- **Les précipitations électrostatiques**, qui sont des décharges couronnes appliquées au traitement des effluents gazeux contenant des poussières.

Von Siemens a breveté l'ozoneur en **1857** et sa conception n'a pas fondamentalement évolué depuis. La précipitation électrostatique date de la dernière décennie du **XIX** siècle.

Au cours des années 1980, les décharges électriques deviennent un sujet de recherche en vue de nouvelles applications, notamment la dépollution. Les premiers travaux concernent l'élimination de **SO₂** et des oxydes d'azote (**NO_x**) des effluents gazeux. Le principal intérêt des décharges électriques semblait être alors l'élimination simultanée des substances nocives et des poussières, mais un autre enjeu important apparut : l'élimination des composés organiques volatils (**COV**). Les recherches dans ce domaine devinrent très actives à partir des années 1990.

Bien que les dispositifs utilisés soient centenaires, les applications des décharges pour l'environnement sont encore un domaine de recherche très ouvert et ce, pour trois grandes raisons :

- la complexité des phénomènes impliqués qui combine effets chimiques, physiques et électriques ;
- les aspects législatifs sur la pollution qui ne sont pas encore suffisamment coercitifs pour inciter les industriels à investir dans de nouvelles technologies ;
- le coût énergétique associé au procédé.

De nombreux dispositifs expérimentaux ont été utilisés en laboratoire et proposés pour des applications industrielles. Ces dispositifs sont caractérisés par le mode d'alimentation électrique utilisé. Les techniques les plus connues sont les suivantes :

- les décharges radiofréquences et micro-ondes.
- les réacteurs à faisceaux d'électron.
- les décharges à barrière diélectrique (DBD).
- les décharges glissantes de type Glidarc.
- les décharges à effet couronne (*corona discharge*). [6]

I.3. La décharge à effet corona:

L'effet corona (également appelé effet couronne) est un phénomène physique qui consiste en une décharge électrique. Elle se produit quand un milieu s'ionise (devient conducteur) entre deux bornes électrique. Cette ionisation peut être causée par une différence de potentiel très importante. Si la différence de potentiel n'est pas suffisante pour créer un arc, mais qu'un courant passe, on parle de décharge corona. En fait, un plasma se crée. Le plasma, c'est un état qui peut être atteint sous forte température, pression, ou ionisation. Les électrons deviennent libres, ce qui provoque un dégagement d'énergie important et une grande instabilité. Comme dans le soleil, par exemple. L'effet corona provoque également une décharge lumineuse et sonore : un éclat de couleur souvent visible dans l'obscurité. De l'ozone (une forme d'hydrogène odorante et instable) est générée. Ça pose problème dans les installations où l'ozone doit absolument être tenu à l'écart.

I.3.1. Définition:

Lorsqu'un isolant est soumis à une tension électrique suffisante, un courant de particules chargées électriquement devient possible par l'ionisation partielle du milieu. On parle de décharge électrique. Ce phénomène est particulièrement intéressant, car bien que rencontré dans l'expérience commune et utilisé dans de nombreuses applications technologiques, il n'est que rarement vulgarisé. Il prend en effet une multiplicité de formes différentes et sa description fait appel à de nombreux champs de la physique.

Une décharge, c'est une conversion rapide de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules.

I.3.2. Configuration des décharges couronnes :

Les décharges couronnes sont des décharges électriques pré-disruptives qui se développent dans l'intervalle gazeux entre deux électrodes fortement asymétriques. Parmi les configurations très variées de systèmes d'électrodes utilisés, les plus courantes sont les systèmes **pointe/plan**, **multi-pointe/plan**, **couteau/cylindre**, **fil/cylindre** ou **cylindre/cylindre**. La distance inter-électrodes est habituellement inférieure au centimètre.

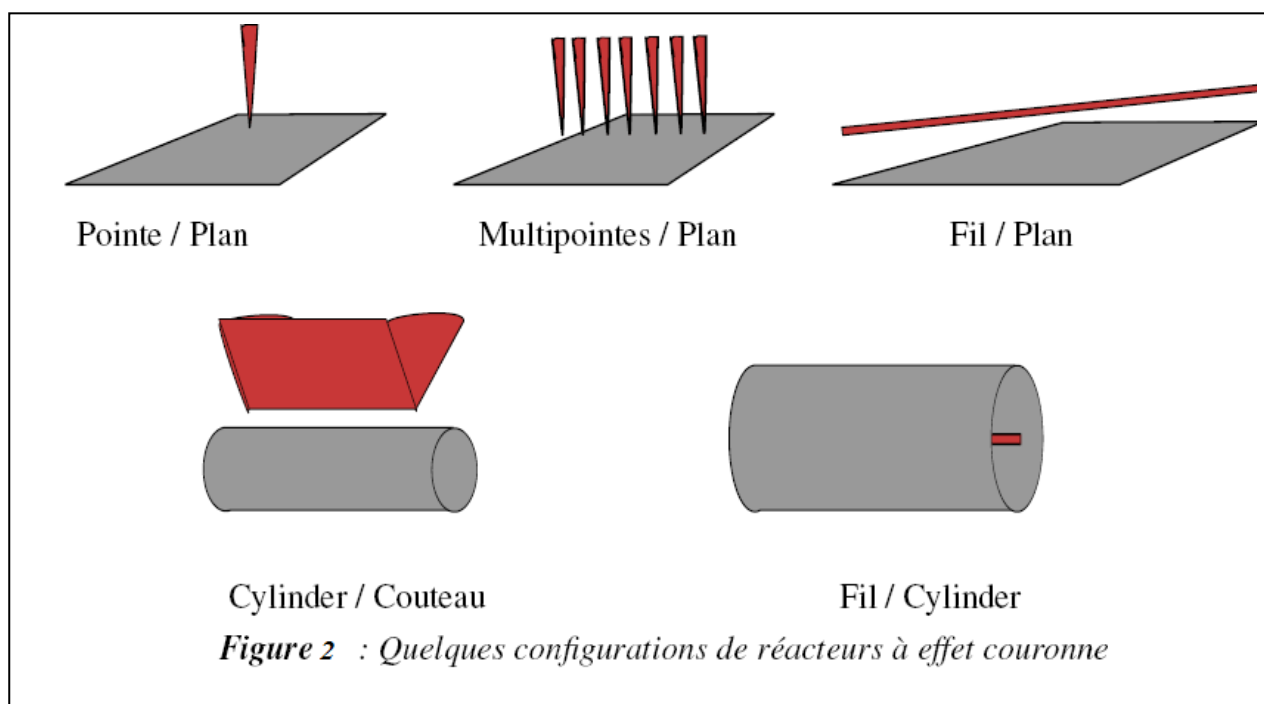


Figure 2 Différentes configurations des réacteurs à effet couronne

La décharge couronne apparaît entre deux électrodes asymétriques. Ce type de décharge se caractérise par un champ fortement inhomogène et intense au voisinage de l'électrode de petite dimension. Les configurations courantes de réacteur plasma à décharge couronne, qui varient en fonction des applications, correspondent aux géométries d'électrodes suivantes:

En ce qui concerne la polarité, la décharge couronne est dite positive, si la haute tension (positive) est appliquée sur l'électrode présentant le plus petit rayon de courbure et elle est dite négative dans le cas inverse. Durant notre travail, on s'intéresse à l'étude d'une décharge couronne positive dans une configuration pointe-plan. Deux types de tensions peuvent être appliqués à ce type de décharge ; tension continue (DC) ou impulsionnelle. Cependant, on peut noter que quel que soit le régime de tension appliquée (continue ou impulsionnelle) le courant de la décharge couronne peut être impulsionnelle.

I.3.3. Les applications de la décharge couronne: Les décharges de corona ont de nombreuses applications commerciales et industrielles :

- La production d'ozone.
- Le filtrage des particules contenues dans l'air (air climatisé).
- La destruction de particules organiques contenues dans l'atmosphère : pesticide, par exemple.
- Traitement de surface de certains polymères (molécules caractérisées par la répétition d'un schéma des molécules qui les composent).
- Les photocopieurs.
- Les lasers à azote.
- La séparation électrostatique de matières conductrices et non-conductrices.
- Le refroidissement de composants électroniques (la migration des particules ionisées génère un flux qui expulse l'air chaud).

Mais elles ont également des inconvénients :

- Elles perturbent les installations de transmission électrique (perte d'énergie, bruit).
- Elles détruisent les isolants dans les circuits électriques (détérioration prématurée).[7]
-

I.4. Gaz polluants :

Les concentrations des gaz à effet de serre ont dramatiquement augmenté avec la naissance de l'industrie [8,9]. Les conséquences liées aux nouvelles teneurs dans notre atmosphère sont encore mal évaluées aujourd'hui.

Les émissions de CO_2 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 [10].

Globalement, les polluants automobiles sont cancérigènes et il convient de limiter leurs émissions avec la plus grande efficacité directement à la source.

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:

- L'ozone (O_3)
- Les oxydes de Soufres (SO_x)
- Les monoxydes de carbone (CO)
- Les composés organiques volatils (COV).
- Les poussières et les suies.
- les métaux toxiques.

I.4.1. Ozone (O_3):

L'ozone troposphérique (O_3) est une espèce cible en matière de pollution atmosphérique. À l'échelle locale, sa présence en concentration élevée dans les basses couches de la troposphère est nocive pour la santé humaine, notamment par irritation des voies aériennes supérieures [11, 12]. L'ozone a également des effets phytotoxiques, altérant les principaux processus physiologiques des plantes et susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles [11, 12]. Aux échelles régionales et à l'échelle globale, l'ozone est observé pour son rôle central dans le processus d'oxydation troposphérique. La capacité oxydante de la troposphère dépend directement des concentrations du radical OH. Cette espèce très réactive joue le rôle de « détergent » de la troposphère en réagissant avec la plupart des espèces oxydables émises (en particulier les composés organiques, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote). L'une des sources principales de radicaux OH dans la troposphère est liée à la photodissociation de l'ozone selon [13] :



où $O (^1D)$ est un atome d'oxygène dans un état électronique excité. L'ozone assure également un rôle direct d'oxydant, notamment en phase aqueuse pour la transformation du dioxyde de soufre en sulfate. Enfin, l'ozone représente un puissant gaz à effet de serre dans la troposphère moyenne et la haute troposphère. Le forçage radiatif global induit par l'augmentation des concentrations troposphériques d'ozone depuis le début de l'ère industrielle est évalué à $0,32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ en valeur globale moyenne [14].

L'ozone, non directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère, est qualifié d'espèce secondaire. C'est une espèce relativement stable. En situation estivale, son temps de vie chimique est de l'ordre d'une à quelques semaines ; il est de quelques mois en situation hivernale aux latitudes moyennes [20]. L'oxydation photochimique des composés organiques volatils (COV) et du CO en présence d'oxydes d'azote (NO_x) est une source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locales et régionales qu'à l'échelle globale. Ces deux familles de composés constituent donc les précurseurs chimiques de l'ozone. La production d'ozone et de façon plus générale la pollution photo-oxydante, sont gouvernées par les NO_x , les COV et les radicaux HO_x .

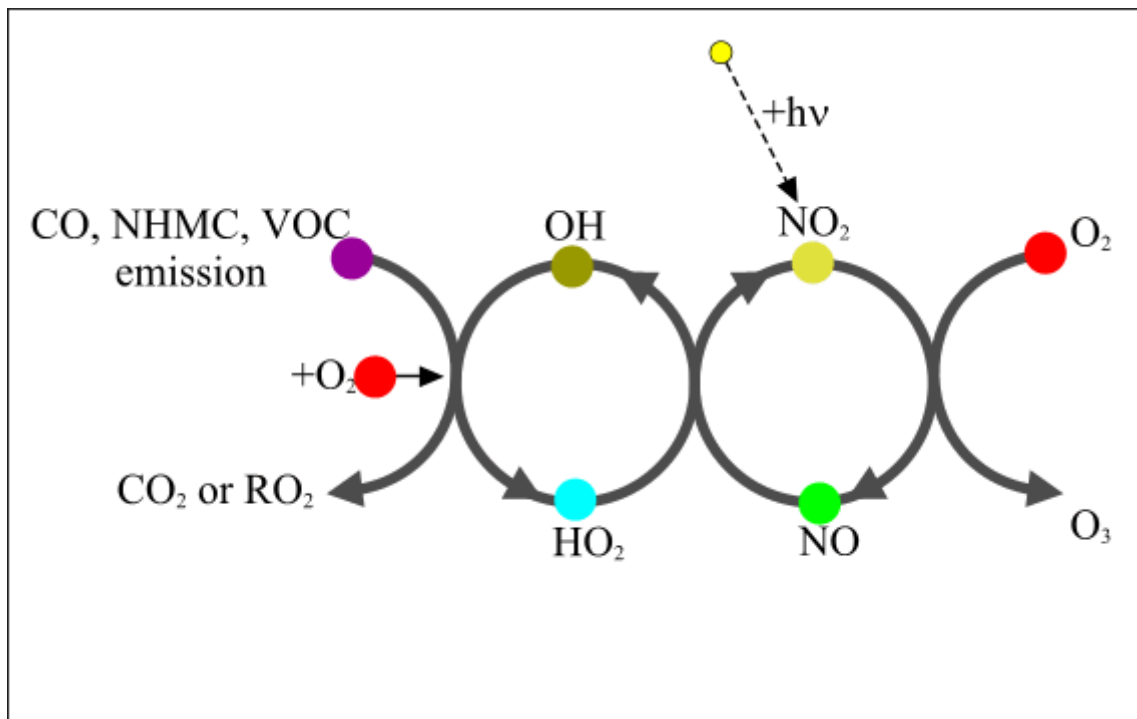
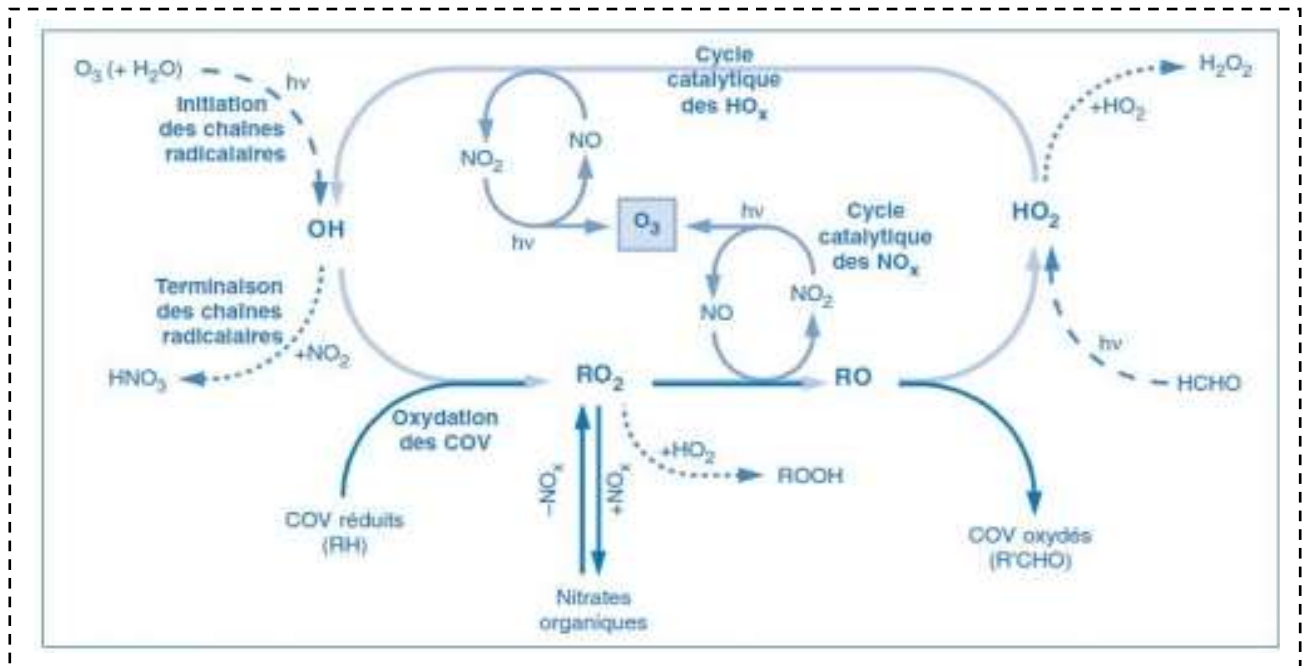


Figure. 3. Formation d'Ozone

I.4.2. Les oxydes d'azote (NO_x) :

Cette famille regroupe deux espèces : NO et NO_2 . Ce sont les NO_x qui, au travers d'un cycle catalytique (Figure 3), sont responsables d'une production nette d'ozone. Les NO_x sont émis principalement sous la forme de NO lorsqu'une source suffisamment énergétique (combustion, éclair) permet la rupture des liaisons chimiques de N_2 ou par libération de l'azote présent dans les combustibles. À l'échelle globale, les émissions anthropiques de NO_x dominent les sources naturelles (Tableau). L'origine anthropique des NO_x est pour l'essentiel liée à la combustion de fuel fossile et de la biomasse ; leur origine naturelle est principalement liée aux éclairs et aux émissions par les sols. Les NO_x sont éliminés de la troposphère par oxydation en acide nitrique (HNO_3), en particulier par la réaction :



Le temps de vie chimique des NO_x est typiquement de l'ordre de la journée. L'acide nitrique est ensuite éliminé de la troposphère soit par dépôt sec (directement sous la forme de gaz ou après transformation en aérosols) soit par les précipitations après dissolution dans les gouttelettes nuageuses [13,21]. La forte hétérogénéité spatiale des sources combinée au temps de vie relativement court des NO_x induits une très forte variabilité des concentrations des NO_x dans la troposphère, de quelques dizaines de ppt en milieu éloigné à des concentrations de l'ordre d'une centaine de ppb (partie par milliard, *part per billion*) en milieu urbain [13].

Combustion de fuel fossile	33,0
Aviation	0,7
Combustion de biomasse	7,1
Émission par les sols	5,6
Éclairs	5,0
Transport depuis la stratosphère	< 0,5

Tableau: Estimation des sources de NO_x à l'échelle globale

(en Téra grammes d'azote N par an) [14].

I.4.3. Dioxyde de soufre (SO_2):

Il provient essentiellement de la combustion des matières fossiles contenant du soufre (comme le fuel ou le charbon) et s'observe en concentrations légèrement plus élevées dans un environnement à forte circulation.

C'est un gaz irritant. Des expositions courtes à des valeurs élevées ($250\mu g/m^3$) peuvent provoquer des affections respiratoires (bronchites,...) surtout chez les personnes sensibles.

En présence d'eau, le dioxyde de soufre forme de l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui contribue, comme l'ozone, à l'acidification de l'environnement.[22]

I.4.4. 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.[23]

I.4.5. Combustion d'hydrocarbures:

La combustion est une réaction chimique exothermique. Elle se produit pour un mélange d'un carburant et d'un comburant. Lorsque la combustion est complète, il en résulte du dioxyde de carbone et de l'eau : $C_xH_y + (x + y/4) O_2 \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O$

Pour toute réaction chimique, on définit une constante de vitesse de réaction K_R :

$$K_R = A. T^n. e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}$$

Avec :

A: Constante

n : Coefficient de température

T : Température(**K**)

E_A: Énergie d'activation (**kJ /mol**)

R: Constante molaire des gaz(**R = 8.31452 J. K⁻¹. mol⁻¹**)

La figure 4 présente une suite possible de réactions entraînant la formation de suies dans un moteur à partir d'hydrocarbures.

Les premiers produits de combustions formés sont **CO**, **CO₂**, **H₂**, **H₂O** et des espèces plus complexes issues des hydrocarbures imbrûlés. Une phase de formation de chaînes d'hydrocarbures polycycliques (**HPC**) précède la formation des particules.

Les systèmes d'injection récents permettent d'homogénéiser la combustion en limitant les déséquilibres locaux. Il existe pourtant toujours une part d'hétérogénéité dans les chambres de combustion, ce qui se traduit par la coexistence de combustible non brûlé et d'oxygène dans la flamme [24, 25].

La combustion propre à base d'hydrocarbures n'existe pas. Les améliorations successives des moteurs depuis plus de 30 ans permettent aujourd'hui de rejeter certes moins de **CO₂** et d'optimiser les rendements, mais ils émettent toujours trop de polluants.[26, 27]

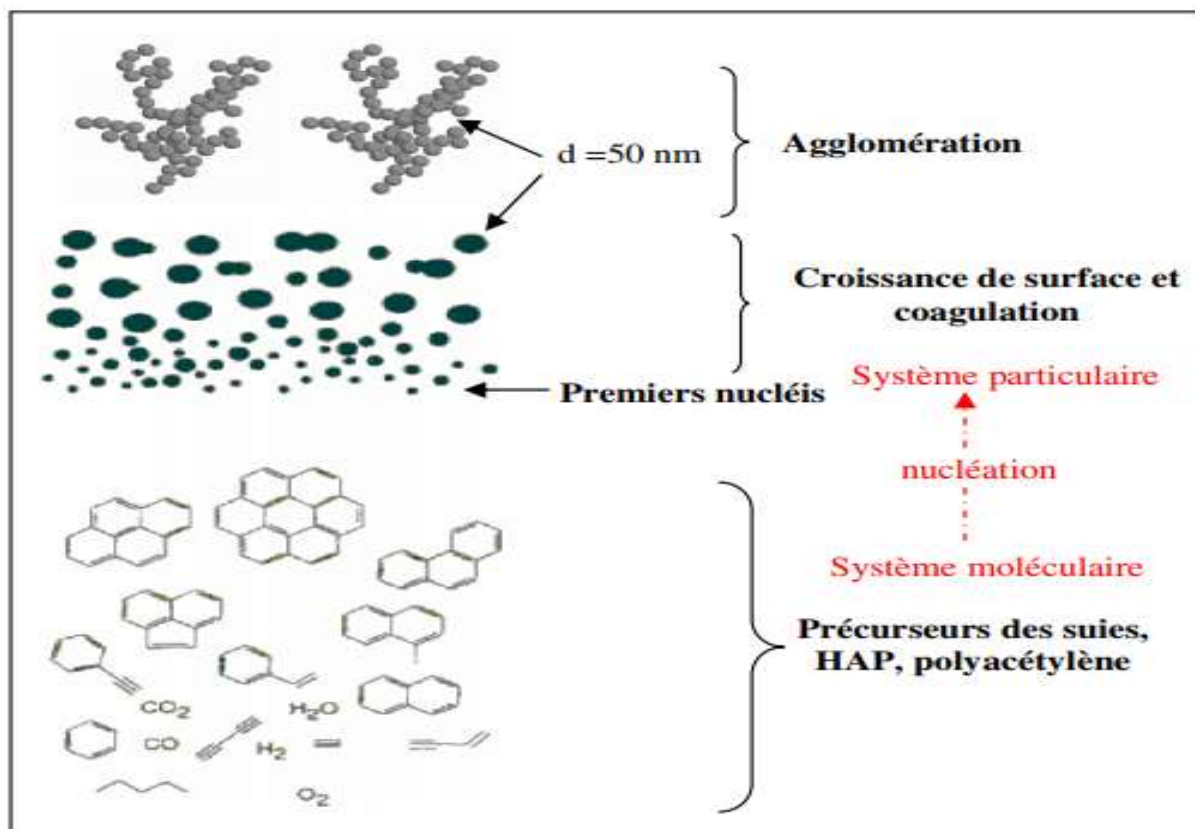


Figure 4. Mécanisme Générale de formation des suies [28]

I.4.6. Composés organiques volatils (COV):

Cette famille regroupe une très grande diversité de composés (typiquement plusieurs centaines d'espèces). Les COV sont principalement des hydrocarbures d'origine primaire, liés aux activités biogéniques et anthropogéniques et en proportion évidemment dépendante du milieu considéré. À l'échelle globale, environ 90 % des hydrocarbures émis dans la troposphère proviennent de sources naturelles [20, 12]. Les COV sont à l'origine de la production des radicaux peroxy (RO_2), formés lors de leur chaîne d'oxydation. Cette oxydation atmosphérique de la matière organique en CO_2 est progressive et implique une multitude de composés organiques intermédiaires (carbonyles, alcools, nitrates...). À l'origine primaire des COV, s'ajoute donc une source secondaire directement liée aux processus d'oxydation atmosphérique. Les COV ont un temps de vie très variable (Tableau 2), allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives (par exemple, l'isoprène émis par la végétation) à plusieurs années (par exemple, le méthane) pour les COV les moins réactifs. Leurs concentrations varient typiquement de l'ordre de quelques dizaines de ppbC (rapport de

mélange exprimé en atomes de carbone équivalents) en milieu éloigné de sources intenses d'émission à plusieurs centaines de ppbC en milieu urbain [13].

I.4.7. Particules:

Vis-à-vis des problèmes de santé adjoints aux émissions polluantes, la taille et le poids, ou la masse volumique des particules, déterminent souvent leur devenir dans un organisme.

Par convention, on appelle PM10 (Particulate Matter) les particules de diamètre moyen inférieur à **10 μm** , PM2.5 et PM1 les particules fines et très fines de diamètre inférieur à **2,5 μm** et **1 μm** respectivement. La santé et la taille des particules sont liées par l'inhabitabilité et la toxicité des particules.

Les particules les plus fines sont à priori les plus dangereuses puis que plus profondément fixées par les organes. Les grosses poussières, les cendres et les sables sont majoritairement arrêtés par les voies aériennes supérieures et rapidement rejetées par l'organisme. En revanche, les particules de diamètre inférieur à **2,5 μm** viennent se fixer sur les plus profondes alvéoles et une partie est absorbée par l'organisme. On en déduit toute l'importance de pouvoir limiter les émissions de particules dans les gaz d'échappement.

La majorité des particules sont émises par les moteurs diesel. Mais les moteurs essence les plus récents utilisent aussi des systèmes d'injection directe et ne sont plus exempts de toute émission de particules. Le seul moyen actuel de limiter ces émissions de particules est l'installation de filtres. De plus en plus de véhicules actuels en sont équipés. Afin d'optimiser le rendement des moteurs, il convient de réaliser la combustion en mélange pauvre, c'est à dire en excès d'air.

L'avantage déjà évoqué est la réduction effective des émissions de **CO₂** pour cet état de combustion. Cette technique comporte cependant des inconvénients, outre des émissions plus importantes de **NO_x**, des particules sont également produites. L'injection du carburant et les compressions créent des zones hétérogènes déficientes en oxygène et donc favorables à la formation de suies par pyrolyse des hydrocarbures.

La Figure 5 montre une représentation d'une particule formée par coagulation de plusieurs polluants. Les filtres à particules sont indispensables si l'on souhaite limiter les émissions, mais combinés aux catalyseurs d'oxydation, des sous-produits de réactions peuvent les endommager.

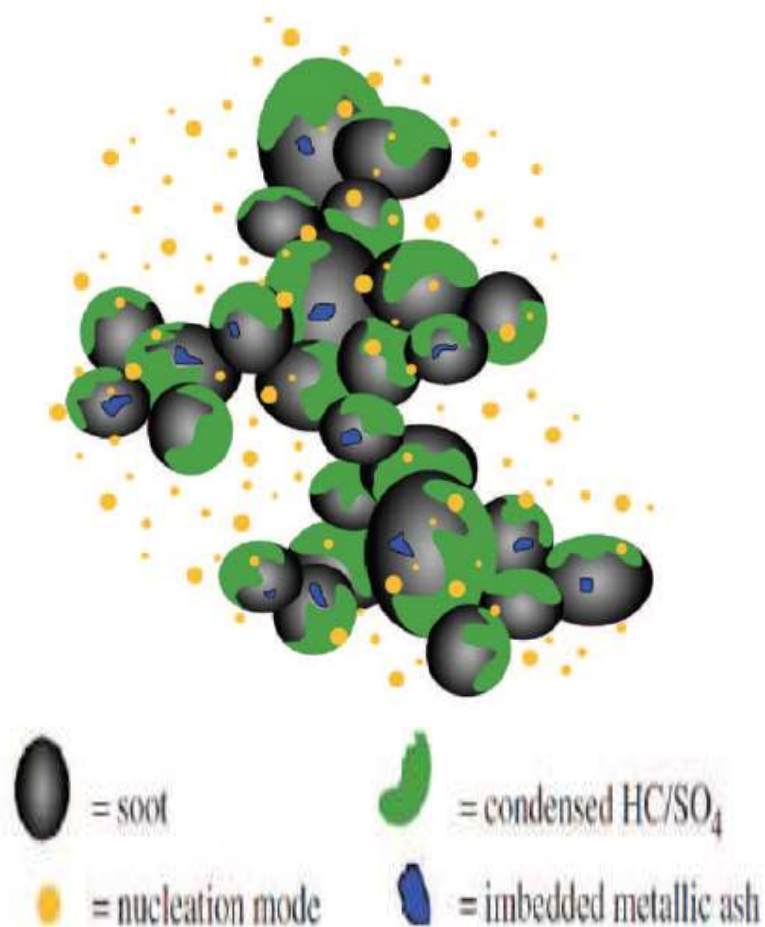


Figure 5 : Conception artistique d'une particule Diesel [30]

Les suies ne sont pas les seules particules émises. Des hydrocarbures lourds sont condensés et des résidus de minéraux présents dans l'huile et le combustible sont rejetés.

Concernant l'optimisation du moteur, un choix doit être fait entre NO_x et particules. En fonction des paramètres du moteur, limiter les NO_x a pour effet d'augmenter les émissions de particules et inversement. Il faut trouver un compromis, sachant que les moteurs modernes fonctionnent en mélange pauvre, avec un rapport carburant sur air bien inférieur à **1**, pour diminuer les HC imbrûlés, les CO/CO_2 et maximiser le rendement du moteur, mais avec l'effet néfaste de produire plus de particules fines et de NO_x . [12]

I.4.8. Dioxyde de carbone (CO_2):

Il provient essentiellement de la combustion de carburant fossile pour le transport, le chauffage et les activités industrielles. L'augmentation de la concentration en CO_2 accroît sensiblement l'effet de serre et contribue à une modification du climat planétaire.[11]

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz incolore et inodore, est quant à lui, le produit final de la combustion des combustibles fossiles, lorsqu'une quantité d'air suffisante est apportée au foyer. La concentration moyenne en (CO_2) dans l'environnement, loin de toute agglomération ou de toute source locale de pollution, est de 300 ppm. Dans les villes, où sont concentrées des sources fixes et mobiles, la teneur en CO_2 peut dépasser 600 ppm. Les premières manifestations sur l'homme apparaissent lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2 % de CO_2 (augmentation de l'amplitude respiratoire) et s'aggravent pour des concentrations plus importantes.

Toutefois, la principale préoccupation liée au CO_2 en matière de pollution est l'effet de serre qu'il engendre. On considère que le (CO_2) est responsable de la moitié de l'effet de serre, les autres gaz mis en cause étant le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), les chlorofluorocarbones (CFC) et l'ozone troposphérique (O_3). L'augmentation de l'effet de serre par émission massive de CO_2 notamment, un réchauffement du climat à l'échelle planétaire, ce qui peut avoir de graves conséquences humaines, socio-économiques et écologiques [12].

I.4.9 Ammoniac (NH_3):

Est un polluant surtout lié aux activités agricoles. En milieu urbain, sa production semble être fonction de la densité de l'habitat. Sa présence est liée à l'utilisation de produits de nettoyage, aux processus de décomposition de la matière organique et à l'usage de voitures équipées d'un catalyseur. Le NH_3 présent dans l'air n'a pas d'effet toxique sur la santé. Mais attention, sous forme liquide (NH_4OH), l'ammoniaque se révèle très corrosif ! Mélangé avec de l'eau de Javel (chlore actif), il peut alors provoquer des dégagements gazeux toxiques (chlore amines). Comme l'ozone, le NH_3 contribue à l'acidification de l'environnement. [11]

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAP**) se trouvent dans l'environnement sous forme de mélanges complexes de plus d'une centaine de composés différents. Les **HAP** se forment essentiellement lors de la combustion, en particulier celle de la biomasse lors de l'utilisation du chauffage au bois dans le secteur résidentiel.

I.5. La pollution de l'atmosphère:

I.5.1. Les principaux responsables de la pollution:

- **L'industrie:** usines.



- **Les transports :**



➤ Les feux de forêts:



➤ Les centrales thermiques:



I.5.2. Les conséquences de la pollution:

A) - Sur la planète:

- L'effet de serre:** C'est un phénomène naturel qui réchauffe notre planète. Il permet à la terre de garder une partie de la chaleur du soleil grâce à son atmosphère. Le sol réémet vers l'espace des rayons infrarouges que certains gaz à effet de serre interceptent et rabattent vers le sol, augmentant ainsi la température moyenne de la terre. A l'inverse, si le rayonnement absorbé par les gaz devenait trop important, la planète se réchaufferait trop et les conséquences seraient désastreuses: sécheresse et désertification ou, au contraire, inondations provoquées par la fonte des glaces et élévation du niveau des mers. Or depuis l'ère industrielle, la composition chimique de l'atmosphère se modifie avec l'augmentation de l'effet de serre. Les perspectives d'un réchauffement climatique dû à l'effet de serre avec son cortège de catastrophes rendent l'homme le seul responsable de ce phénomène d'ampleur planétaire. [29]

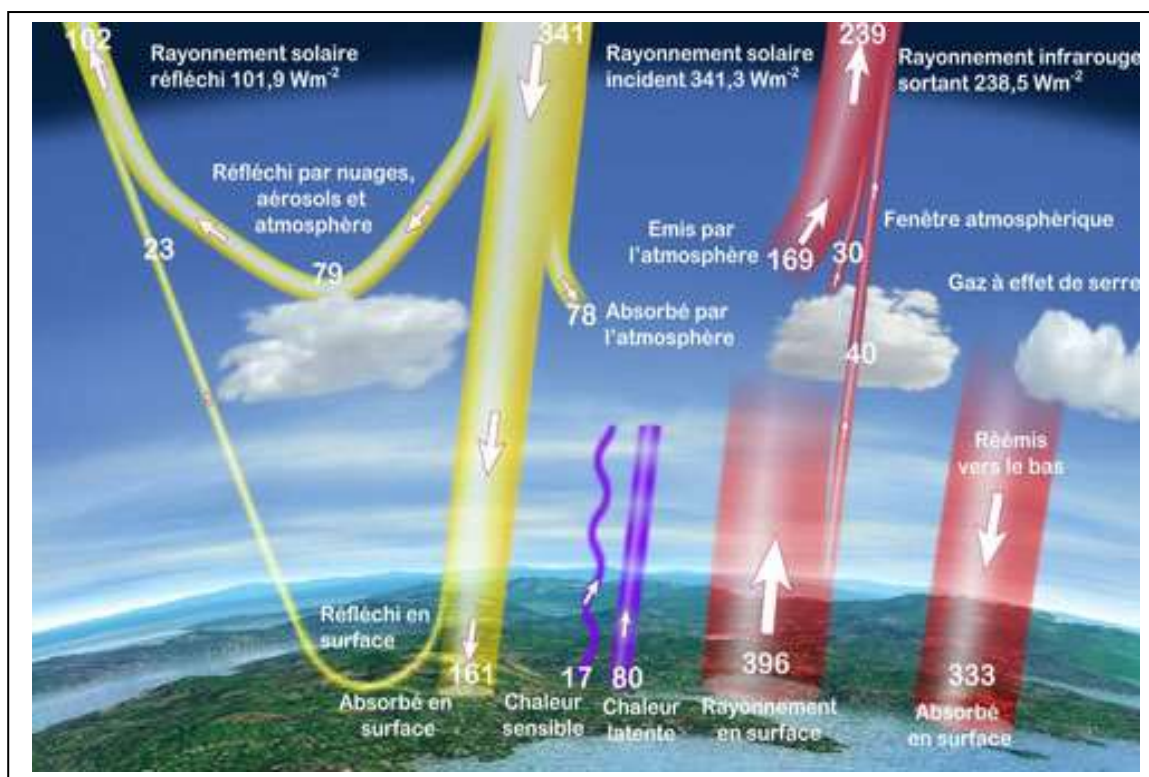


Figure 6: Les différentes composantes de l'effet de serre [29]

- **Pluies acides:** Une pluie acide est une pluie rendue acide par son contact avec la pollution de l'atmosphère. Au départ, toute pluie est légèrement acide : il y a du gaz carbonique dans les gouttelettes d'eau. Mais l'activité humaine augmente l'acidité des pluies et les rend dangereuses. Les émissions anthropiques, c'est à dire de l'homme (principalement générée par les voitures, les usines et les chauffages) et les émissions naturelles (éruptions de volcans, foudre...) dégagent du dioxyde de soufre, de l'oxyde d'azote, de l'acide carbonique et chlorhydrique... Tous ces gaz, une fois emportés par les vents et en contact des pluies, augmentent leur acidité.[36]

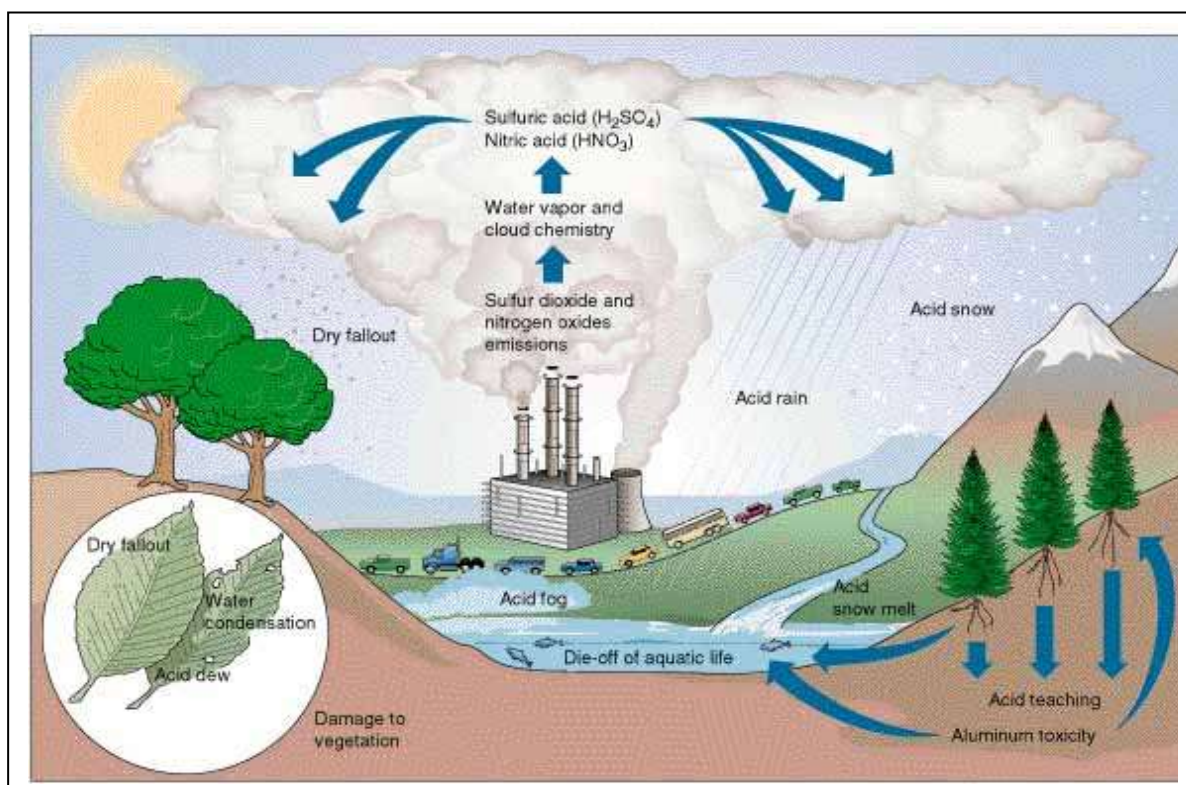
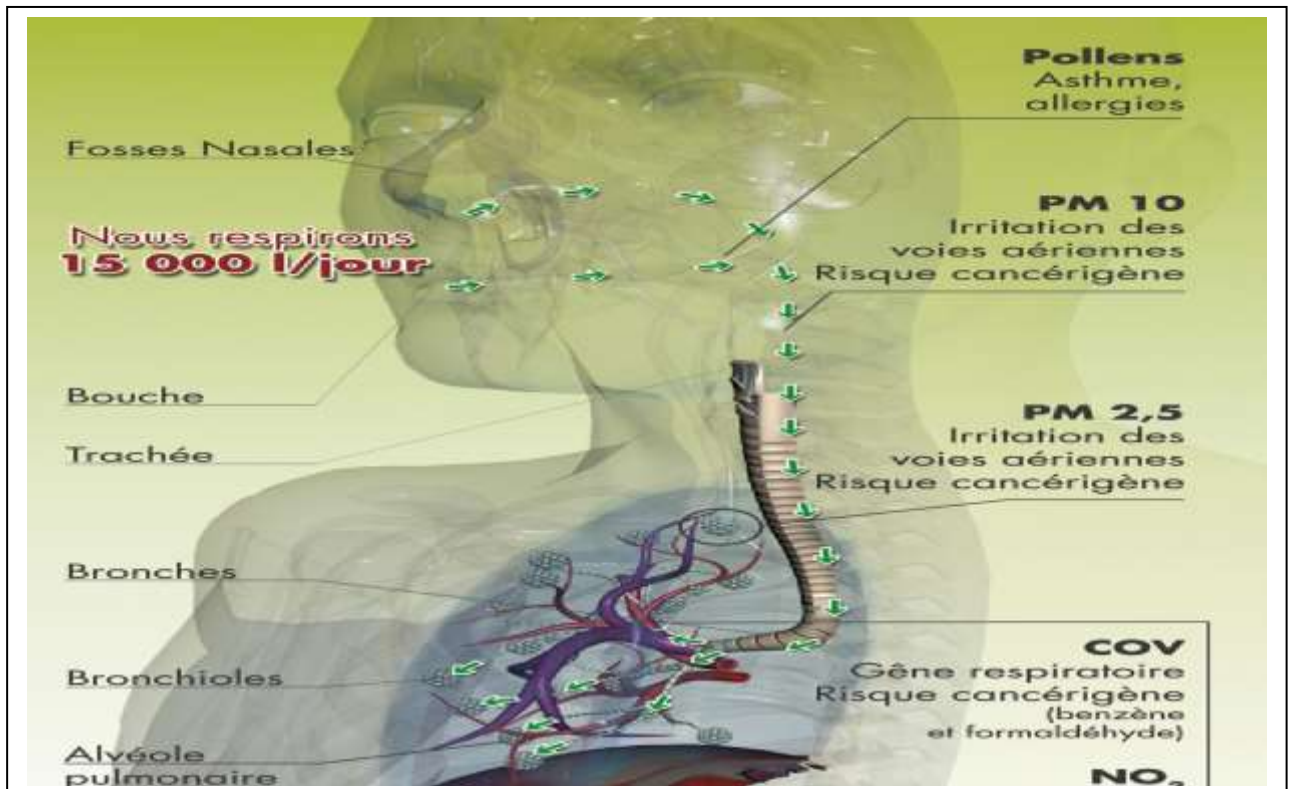


Figure 7 Pluies acides [36]

- Les modifications climatiques:



B) -Sur la santé d'une mauvaise qualité de l'air:



C) - Sur l'environnement:

- réduit la valeur économique des récoltes et oblige à des nettoyages coûteux des bâtiments historiques.
- réduit la biodiversité végétale.
- diminue les services rendus par les écosystèmes, tels que la production d'eau propre, le stockage du carbone, l'attrait pour les sites d'activités de loisirs.
- contribue au changement climatique. En conséquence, les mesures de réduction de la pollution de l'air conduisent aussi à la réduction du changement climatique.
- modifie la composition chimique de certains sols en les acidifiant. [31]

I.6. Dépollutions des gaz:

I.6.1. Techniques classiques:

Les principales techniques classiques sont :

- **La combustion:** Par oxydation à chaud obtenue à des températures comprise entre (900 – 1200 K) , les hydrocarbures sont transformée en éléments inertes non polluant. La technique de la combustion, est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant ces hydrocarbures. Elle permet le traitement de grands volumes gazeux, elle est suivie par un système de récupération de chaleur qui permet de préchauffer les fumées à traiter, donc il est nécessaire de connaître la teneur et la nature des polluants à détruire afin d'éviter d'enflammer ces fumées en cours de traitement.
- **La filtration :** la filtration est obtenue en interposant sur le parcours du fluide sous pression une membrane semi perméable qui retient les particules à la surface, donc le principe consiste en une séparation entre une phase discontinue solide ou liquide et une phase continue liquide ou gazeuse. [32]
- **L'adsorption :** Ce phénomène met en jeu des forces de faibles intensités appelées forces de Van Der Waal. L'adsorption peut être réversible ou pas, cette particularité permet dans certains cas de désorber les substrats piègeurs et donc de régénérer de l'adsorbant sans avoir à le remplacer.

Les paramètres influents sur le phénomène d'adsorption sont:

- ✓ L'énergie de liaison.
- ✓ La polarité des molécules
- ✓ La solubilité
- ✓ La concentration
- ✓ Le PH

Cette technique nécessite donc de bien connaître les propriétés spécifiques de la substance adsorbée et de la substance adsorbant, ainsi que les interactions existant entre elle.

- **L'absorption :** Cette méthode dépolluante utilise un substrat qui retient les substances à éliminer d'un effluent gazeux. Par exemple, le polluant gazeux pénètre dans une phase liquide et y reste piégé: on parle de " Lavage du gaz ". La captation des particules solides ou liquides est essentiellement due à des forces d'inertie ou forces d'impact. Pour les polluants gazeux, il faut utiliser les propriétés thermodynamiques et chimiques des trois composants: le gaz porteur, le polluant et le liquide.

Les paramètres importants pour obtenir une bonne absorption sont :

- ✓ La condensation de vapeur
 - ✓ La solubilité des polluants dans la phase liquide
 - ✓ La vitesse relative gaz-liquide (**0.5 – 5 m/s**)
 - ✓ La pulvérisation du liquide absorbant (diamètre des gouttes entre **0.1 – 1 mm**)
 - ✓ Le débit d'arrosage (de l'ordre de **10kg** de solvant par **m³** de gaz traité).
- **Le piégeage cryogénique:** Cette méthode utilise d'autres propriétés physiques de la matière, les températures de travail sont inférieures à **200K** et permettent l'apparition dans le gaz à épurer des phénomènes tels que la condensation et la distillation fractionnée des mélanges de gaz, le refroidissement et liquéfaction des gaz, absorption et adsorption cryogénique. [29]

Un des intérêts de ce procédé est qu'il permet de récupérer par condensation partielle des mélanges gazeux de solvants, produits toxiques que la réglementation interdit de rejeter dans l'atmosphère. Dans ce cas, il n'y a pas simple destruction de polluant mais aussi récupération de matière première réutilisable dans l'industrie moyennant un traitement physico-chimique adapté.

I.6.2. Techniques par plasma:

Il y a deux techniques de dépollution par plasmas [18, 19]:

- **Utilisation des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique):** pour faire monter la température du gaz (500 à 1200 K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Les productions de plasmas froids par décharges électriques (DC, AC, micro-onde, ondes acoustiques, radiofréquences. . .) constituent les sources les plus utilisées. À chaque source correspond une configuration spécifique du réacteur. Par conséquent, plusieurs réacteurs à décharge sont couramment utilisés aussi bien dans l'industrie que dans les laboratoires de recherche. [17]

L'avantage principal de cette technique réside dans le fait que l'essentiel de l'énergie introduite est utilisée pour la génération d'électrons hautement énergétiques conduisant à la production d'espèces réactives, ce qui minimise l'énergie perdue dans le chauffage du volume gazeux. Les plasmas froids ont par ailleurs l'avantage d'être générés à des pressions de fonctionnement inférieures ou égales à la pression atmosphérique, d'être stables et reproductibles.

Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont:

- **La réduction catalytique sélective (SCR):**
L'injection de l'ammoniac (NH_3) et la réduction de (NO) en azote (N_2), en présence d'un catalyseur.
- **La réduction catalytique non sélective (NSCR):**
Demande l'utilisation d'additifs d'hydrocarbures afin d'accomplir la réduction de NO , en présence d'un catalyseur.
- **La réduction non catalytique sélective (SNCR):**
Requiert une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des agents à base d'urée. On n'utilise pas d'un catalyseur.

Ces techniques demandent le chauffage des molécules de manière non sélective: cela est coûteux énergétiquement et par conséquent financièrement. [33]

- **Utilisation des plasmas non thermiques (ou hors équilibre):** pour ensemercer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants. Ces techniques sont basées sur:

➤ **Le bombardement (ou irradiation) du gaz par faisceau électrique:**

Le principe permet d'oxyder les NO_x et SO_2 en HNO_3 et H_2SO_4 , ces derniers étant ensuite neutralisés par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides récupérés par des filtres mécaniques ou des précipitateurs électrostatiques et sont ensuite valorisés en tant que sels fertilisants.

Les avantages et inconvénients de l'utilisation des techniques de dépollution par plasma froid sont:

- Capacité à éliminer simultanément des polluants coexistant
- Pas de dilution
- Coût de fonctionnement limité (0.5 à 3 Wh/m³ d'air traité)
- Maintenance réduite
- Facilité d'installation
- Faible encombrement
- Pas besoin de chauffer le gaz avant de le dépolluer
- Rapidité de mise en œuvre (pas de temps de chauffe)
- Pas ou peu sensible aux variations de concentration, ni aux changements de composition de l'air à traiter
- Mauvaise connaissance des sous-produits formés [20]

I.6.3. Techniques par Décharge :

Différents types de décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être utilisées comme: décharges de surfaces, DBD, décharges couronnes.

- **Les décharges de surfaces:** Elles sont de configuration plane ou cylindrique. Un diélectrique (céramique) sur lequel une décharge rampante se propage est incorporé entre les électrodes. [33,34]

- **Les DBD:** Elles sont réalisées dans un espace inter électrodes de faible distance isolé par la présence d'au moins, un diélectrique sur l'une des électrodes métalliques (limitant ainsi le risque de passage à l'arc) [35,36].
- **Décharge Couronne:** La décharge couronne continue et la décharge pulsée sont des techniques utilisées pour l'élimination des NO_x . La décharge couronne est une décharge en volume déclenchée dans des champs électriques hétérogènes. Dans certains cas, le réacteur corona peut également servir de précipitation électrostatique et piéger les poussières ou les particules lourdes. La DC permet de créer des radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont réagir avec les espèces toxiques. À titre d'exemple, Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sel solides, et les COV sont fractionnés en espèces plus petites et moins nocives:

- **Pour Les oxydes:**



- **Pour Les COV:**



Au bilan, le traitement d'un gaz pollué par réacteur corona s'effectue en 3 étapes principales:

- ✓ Création des radicaux.
- ✓ Destruction des oxydes ou des autres espèces toxiques.
- ✓ Réactions ultérieures.

I.7. Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de présenter des généralités sur les plasmas et les différentes décharges électriques dans le but de montrer leur rôle efficace dans la dépollution des gaz.

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

Références

[1] : J.S. Chang, « Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems », Journal of Electrostatics, Vol. 57, p 273-291, 2003.

[2]: Kacem S, « Modélisation électro-hydrodynamique des décharges dans l'air à la pression atmosphérique pour application aux actionneurs plasmas », Université de Toulouse, thèse, 2011.

[3]: Hamou Sadat, Nicolas Dubus, « Décharge Couronne, applications et modélisation », Ecole supérieur d'ingénieurs , Université de Poitiers, projet énergétique industrielle ,2004/2005.

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

[5]: Bouhadba. A, « Etude de la production de l'ozone et du traitement des molécules NO_x dans le mélange N_2/O_2 par décharge électrique pulsée », Université d'Oran, thèse, 2015.

[6]: <http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP200304/18Cormier.pdf>

[7] : Penetrante (B.), Schultheis (S.) (eds), « Décharges à barrière diélectrique et couronnes Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control », NATO ASI Séries, Vol. G34, parts A and B, Berlin : Springer-Verlag, 1993.

[8]: IPCC, « Climate Change 2007: Synthesis Report » Intergovernmental Panel On Climate - GIEC, no. November, pp. 12–17, 2007.

[9]: Delcroix J and Bers A, “Physique des plasmas 1 & 2,” Inter Edition et CNRS Edition, Paris, 1994.

[10]: LE COQL, “Élimination des particules”, Techniques de l'ingénieur. Environnement, vol. 1, no. G1710, 2006.

[11] : Académie des Sciences, « Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère », Essai d'évaluation scientifique. Lavoisier, Paris 1993.

[12] : Turco RP, « Earth under siege: from air pollution to global change », Oxford University Press, Oxford 1997.

[13] : Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN, « Chemistry of the upper and lower atmosphere », Academic Press, San Diego 2000.

[14] : IPCC. Climate change 2001, « the scientific basis. Contribution of the working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change », Cambridge University Press, Cambridge 2001.

[15] : Kleinman LI, « Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO_x regime », *Journal of Geophysical Research* 1991 ; 96 : 20721-33.

[16] : Kleinman LI, « Low and high NO_x tropospheric photochemistry », *Journal of Geophysical Research* 1994 ; 99 : 16831-8.

[17] : Kleinman LI, Daum PH, Lee JH et al. « Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere », *Geophysical Research Letters* 1997 ; 18 : 2299-302.

[18] : Sillman S, Logan JA, Wofsy SC, « The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes », *Journal of Geophysical Research* 1990 ; 95 : 1837-51.

[19] : Sillman S. « The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments », *Atmospheric Environment* 1999 ; 33 : 1821-45.

[20] : Brasseur G, Orlando JJ, Tyndall GS, « Atmospheric chemistry and global change », Oxford University Press, Oxford 1999.

[21] : Jacob D, « Introduction to atmospheric chemistry » , Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1999.

[22] : Müller JF, « Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases », *Journal of Geophysical Research* 1992 ; 97 : 3787-804.

[23] : Seinfeld JH, Pandis SN, « Atmospheric chemistry and physics », Wiley, New York 1998.

[24]: http://www.environnement.brussels/sites/default/files/user_files/airnet_effets_polluants

[25]: Haddouche A, «Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels », Université de Tlemcen, thèse, 2015.

[26]: Haupais A, « Combustion dans les moteurs Diesel » Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique, vol. BL1, no. B2700, pp. 1–33, 1992.

[27]: Barbusse S, Plassat G, « Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination » ADEME, Paris, p. 36, 2003.

[28]: Paulwels J H, « Les technologies de recombustion avancée des oxydes d'azote , étude de l'efficacité de composés promoteurs de NH_3 ,Analyse de flammes prémélangées méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air : expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote », - Laboratoire PC2A, UMR CNRS 8522, UST Lille K. MARSCHALLEK, L. GASNOT - Laboratoire LCPA, Université d'Artois.

[29]: Reboux A, « Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les

installations de combustion », 1974, Pollution atmosphérique n°62.

[30]: Pascal P, « Nouveau traité de chimie minérale », tome X, Masson et Cie, 1956.

[31]: Koeta O, « Élimination de polluants par plasmas froids et association à la catalyse : Acétaldéhyde et Phénol », thèse, Université de Paris Sud, 2015

[32]: Fresnet F, « Traitement par plasma non thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air », Thèse, Université d'Orsay, 2001.

[33]: 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.

[34]: JEN-SHIH CHANG, PHIL A. LAWLESS and TOSHIAKI YAMAMOTO, « Corona Discharge Processes », IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 19, No. 6, December, 1991.

[35]: Medjahdi S I, « Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azotes par décharge couronne », Thèse, Université de Tlemcen, 2009

[36]: http://www.ac-nice.fr/college-dufy/images/stories/svt/les_pluies_acides.pdf

[37]: http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2013/air/wge/CEH_IMPACT_FRENCH_single_pages_website.pdf_bis.pdf

[38]: S.Lachaud, « Décharge pointe-plan dans les mélanges gazeux correspondant aux effluents industriels: étude électrique et physico-chimique, application à la destruction du dioxyde d'azote », Thèse, Université de Tlemcen, 2002.

[39]: S.Masuda, « Summary about study report on novel dry DeNOX/DeSOX technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced plasma chemical process (ppcp) », Association industries and search institute of engineering, Japan, 1991.

[40]: T.Nomura and al, « Reduction rate of NOX by superimposing surface and silent discharges », The 11th Int.Conf.on gas discharge and their application, University de Tokyo, 1991.

[41]: R.Dorai and M.J.Kushner, « Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NOX using dielectric barrier discharges », J- phys. D: Appl .Phys.34, 574-583, 2001.

[42]: O.Motret, C.Hibert, S.Pellerin , J. pouvesle, « Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed D.B.D- Gas temperature and molecular fraction effects » , J.Phys.D,33,1493-1498, 2000.

[43]: N.A.Guntoro, « Modélisation de la dynamique des neutres et de la cinétique chimique dans les réacteurs plasmas de dépollution des gaz d'échappement », Thèse, Université de Paul Sabatier, 2001.

Chapitre II:
Modélisation Mathématique

Introduction	47
II.1. Modèles numériques.....:	47
II.1.1. Modèle zéro-dimensionnel :	47
II.1.2. Modèle de BOLZIG+:	48
II.1.3. Coefficient de vitesse.....	49
II.1.4. Equation de transport pour le modèle 0D :	49
II.2. Aspect physico-chimique des processus élémentaires dans un plasma	50
II.2.1. Processus collisionels	50
II.2.1.1. Excitation et désexcitation	50
II.2.1.2. Ionisation et dissociation	51
II.2.2. Processus radiatifs	52
II.2.2.1. Transition liée - liée	52
II.2.2.2. Transition libre – lié	52
II.2.2.3. Transition libre – libre	53
II.3. L'équation de la température du gaz:....	53
II.4. Modélisation de la cinétique chimique	54
II.4.1. Modèle fluide de la décharge à la pression atmosphérique	54
II.4.2. Equation du Poisson :.....	54
II.4.3. Equation de transport de l'énergie :.....	54
II.5. Equations de base décrivant l'évolution des particules dans un plasma	55
II.5.1. L'équation du Boltzmann	55
II.5.2. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann	56
II.6. Le Modèle mathématique	58
II.6.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$	58
II.6.2. Equation de transport de la densité	58
II.6.3. Equation de transport de la quantité de mouvement	59
II.6.4. Equation de transport de l'énergie	59
II.7. Conclusion	60

Chapitre II

Modélisation Mathématique

Introduction:

En physique, le mot " **modèle** " est utilisé pour indiquer le système (équations et hypothèses), qui donne une représentation mathématique de tous les traits majeurs de certains phénomènes physiques. Par la résolution du modèle d'équations, le modèle physique est simulé. Les modèles sont utilisés pour l'interprétation théorique et prédisent les observations expérimentales. Ils sont cruciaux dans la recherche des phénomènes qui enveloppent quelques fois différents aspect théorique, tel que le lien entre la théorie et l'expérience, les décharges à gaz sont un bon exemple d'un tel phénomène. L'invention de l'ordinateur, un outil excellent pour la résolution des équations numériquement, a grandement fait croître la possibilité de modéliser. Les modèles numériques sont devenus populaires que le mot modèle lui-même est devenu associé à l'outil informatique, plus qu'avec les équations elles-mêmes.

II.1. Modèles numériques

II.1.1. Modèle Zéro-dimensionnel:

Dans le modèle **0D**, le plasma est considéré comme un milieu homogène et uniforme dont la conductivité est variable, cette dernière est liée à l'évolution de la densité des électrons dans le plasma. Ce modèle est géré par trois systèmes d'équations couplées :

- Equation du circuit de la décharge.
- Equation de Boltzmann.
- Un système d'équations cinétiques pour les espèces lourdes.

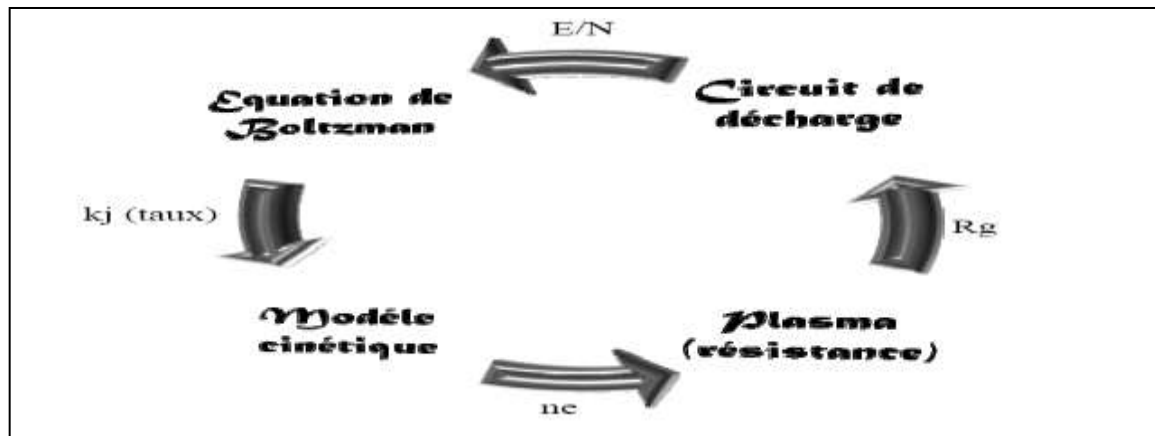


Figure II.1. Schéma simplifié du modèle 0D

II.1.2. Modèle BOLZIG+:

Bolsig+ est un logiciel facile à utiliser pour la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons dans un gaz faiblement ionisé et pour un champ uniforme.

Dans le fichier siglo.sec fourni avec **Bolsig+**, on trouve toutes les données électroniques nécessaires concernant les collisions via les variations des sections efficaces pour les processus considérés en fonction de l'énergie de l'électron incident (*collisions élastiques, excitation des niveaux optiques, dissociation éventuellement, ionisation et attachement, sans oublier les rotations et vibrations dans le cas des molécules*). En plus de la fonction de distribution en énergie des électrons (**FDEE**), **Bolsig+** calcule les coefficients de transport et les taux des réactions nécessaires pour la description fluide des décharges électriques. Citons à titre d'exemples :

- Energie moyenne ϵ
- Mobilité $\times N$
- Coefficient de diffusion $\times N$
- Fréquence totale de collision $\times N$
- Taux des réactions
- Coefficient de Townsend

où N est la densité totale du gaz.

II.1.3. Coefficient de vitesse:

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



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

$$\frac{dn_A}{dt} = -k \cdot n_A \cdot n_B \quad (\text{II.2})$$

L'unité de k est [cm^3/s].

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



La relation donnant :

$$\frac{dn_A}{dt} = -k \cdot n_A \cdot n_B \cdot n_M \quad (\text{II.4})$$

Dans ce cas k est exprimé par [cm^{-6}/s].

Dans un plasma chimique, spécialement dans les plasmas générés par décharge électrique, le champ électrique réduit influe sur le coefficient d'une réaction [3].

II.1.4. Equation de transport pour le modèle 0D :

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

➤ **Pour les électrons :**

$$\frac{\delta n_e}{\delta t} = S_e \quad (\text{II.5})$$

n_e : la densité des électrons.

s_e : Le terme source.

➤ **b) Pour les ions :**

$$\frac{\delta n_i}{\delta t} = S_i \quad (\text{II.6})$$

n_i : la densité des ions.

s_i : Le terme source.

➤ c) Pour les particules excitées (les métastables) :

$$\frac{\delta n_m}{\delta t} = S_m \quad (\text{II.7})$$

n_m : la densité des métastables.

s_m : Le terme source.

II.2. Aspect physico-chimique des processus élémentaires dans un plasma :

On ne peut pas décrire l'équilibre thermodynamique sans avoir étudié tous les processus élémentaires qui se produisent dans un plasma. En effet, le plasma est le siège de divers processus élémentaires qui décrivent les interactions entre ces particules. Ces phénomènes sont soit collisionnels soit radiatifs [3, 4].

II.2.1. Processus collisionnels :

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

Les types des particules dans un plasma sont :

Les atomes et molécules neutres : A, B, AB

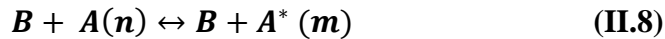
Les atomes et molécules excités : A*, AB*

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

Les plus importants types de collision inélastique dans un plasma froid et les processus élémentaires qui leur sont associées (ionisation et excitation par impact électronique, d'excitation, photo ionisation et photo excitation, attachement et détachement électronique) sont présentés comme suit :

II.2.1.1. Excitation et désexcitation :

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



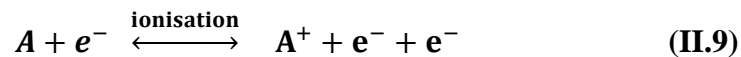
Avec :

- n: le niveau initial ;
- m: le niveau final ;
- B: la particule incidente ;
- A: la particule cible dans l'état d'énergie inférieur E_n qui n'est pas nécessairement l'état fondamental ;
- A^* : la particule excitée (dans l'état d'énergie E_m).

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

II.2.1.2. Ionisation et dissociation :

Sous l'effet d'une collision un atome ou une molécule peut libérer un électron (le plus éloigné du noyau), lorsqu'elle absorbe suffisamment d'énergie. Le phénomène observé est l'ionisation. Son processus inverse s'appelle la Recombinaison



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



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

II.2.2. Processus radiatifs :

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

II.2.2.1. Transition liée - liée :

Un électron dans un atome peut effectuer une transition d'un niveau d'énergie supérieur E_m vers un autre niveau d'énergie inférieur E_n , en émettant un photon de fréquence proportionnelle à la variation de l'énergie :

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n \quad (\text{II.11})$$

II.2.2.2. Transition libre - lié:

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



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

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 + E_{ion} = h\nu \quad (\text{II.13})$$

Certains atomes neutres peuvent capturer un électron et former un ion négatif. Le champ moyen du noyau positif de l'atome neutre s'étend au-delà de l'écran formé par le cortège électronique. Les gaz rares qui ont une couche externe saturée ont un écran particulièrement efficace et ne forment pas donc d'ion négatif (sauf l'hélium). Par contre les halogènes (Cl, F,...) auxquels il manque un électron pour avoir une couche externe saturée ont le plus fort champ attractif et forment ainsi des ions négatifs. Le phénomène de la capture d'électron est accompagné par l'émission d'un photon ou d'un rayonnement continue ;



$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 + E_a = h\nu \quad (\text{II.15})$$

E_a : Représente l'affinité électronique de l'atome A.

II.2.2.3. Transition libre – libre :

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

$$A + [e^-]_{vi} \leftrightarrow A + [e^-]_{vf} + h\nu \quad (\text{II.16})$$

Avec :

$$h\nu = \frac{m}{2} (v_i^2 - v_f^2) \quad (\text{II.17})$$

- m : la masse de l'électron,
- v_i : vitesse initiale de l'électron,
- v_f : vitesse finale de l'électron.

II.3. L'équation d'évolution de la température du gaz:

Les transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres résultent des variations de température du gaz.

Ces transferts s'effectuent de deux manières différentes:

- Les collisions élastiques entre particules chargées et particules neutres: chauffent directement le gaz.
- Les collisions inélastiques modifient l'énergie interne des atomes et des molécules neutres.

L'énergie d'excitation électronique et l'énergie d'excitation vibrationnelles relaxent sous forme d'énergie thermique avec un certain délai.

la prise en compte du chauffage retardé dû à la relaxation des états excités vibrationnels en énergie thermique nous oblige à coupler l'équation d'évolution de la température du gaz avec l'équation d'évolution de la densité d'énergie moyenne ϵ_v des atomes et molécules sur des états excités vibrationnels. Nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = (f_{ex} + f_t)J \cdot E + (\lambda(T) grad(T)) + \frac{\epsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{\partial \epsilon_v}{\partial t} = f_v J \cdot E - \frac{\epsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{II.19})$$

où:

ρ : la densité de masse du gaz

C_p : la capacité calorifique à pression constante

J : la densité de courant

E : le champ électrique,

λ : le coefficient de conductivité thermique du mélange

τ_v : le temps moyen de relaxation de l'énergie d'excitation vibrationnelle du gaz en énergie thermique.

f_t : représente la fraction de la puissance totale $J \cdot E$ consommée par collisions élastiques,

f_{ex} : la fraction consommée par les processus d'excitation électronique

f_v : la fraction d'énergie consommée par les processus d'excitation vibrationnelle.

II.4. Modélisation de la cinétique chimique :

II.4.1. Modèle fluide de la décharge à la pression atmosphérique :

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

II.4.2. Équation de Poisson :

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

$$\begin{cases} \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon_0} (n_e(x,t) - n_i(x,t)) \\ \vec{E} = -\overrightarrow{grad} U \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où :

n_i et n_e : représentent respectivement la densité des particules chargées positivement puis celle des particules chargées négativement.

$e=1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: la charge élémentaire de l'électron,

$\epsilon_0= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$: la permittivité du vide,

\vec{E} : Le champ électrique,

U : le potentiel et la densité de charge.

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

II.5. Equations de base décrivant l'évolution des particules dans un plasma :

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

II.5.1. L'équation du Boltzmann:

Il est évidemment impossible de décrire dans une décharge luminescente, le mouvement de chaque particule. Pour éviter cela, on introduit la notion de fonction de distribution pour chaque espèce dans l'espace des phases $f(\vec{r}, \vec{w}, t) d^3r d^3v$.

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r \cdot f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w \cdot f(\vec{r}, \vec{w}, t) = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \quad (\text{II.21})$$

C'est l'équation d'évolution de la fonction de distribution des ions ou des électrons les différents termes peuvent être expliqué de la façon suivante:

- $\frac{\vec{F}}{m}$: Représente l'accélération imposée aux particules de masse M par les forces extérieures.
- $\vec{\nabla}_r$: représente le gradient dans l'espace des positions.
- $\vec{\nabla}_w$: représente le gradient dans l'espace des vitesses.
- $\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$: représente le taux de variation de la fonction de distribution du aux collisions.

II.5.2. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann :

On dit que la fonction de distribution est en milieu d'équilibre thermodynamique quand la solution de l'équation de Boltzmann est indépendante du temps en absence de toute force extérieure. Dans ce cas, les particules en interaction ne causent aucun changement à la fonction de distribution avec le temps et il n'existe aucun gradient de densité des particules dans l'espace. A cet égard, la solution de l'équation de Boltzmann correspond à l'équilibre

thermodynamique local et conduit à une fonction de distribution de Maxwell quel que soit le type de particules considérées. La fonction de Maxwell Boltzmann ou la fonction de distribution des vitesses est déterminée par :

$$f(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{II.22})$$

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

vitesse des particules : La figure II.2 représente la fonction de distribution maxwellienne en fonction d'une composante moyenne de vitesse pour deux valeurs de température électronique. Elle traduit le nombre de particules dans un élément de volume. Nous remarquons que la fonction est une distribution gaussienne de variance:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \text{Avec } i=x, y, z. \quad (\text{II.23})$$

La racine carrée de la largeur moyenne de la distribution gaussienne est donc donnée par:

$$\langle v_i^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

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

plus probable :

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (\text{II.25})$$

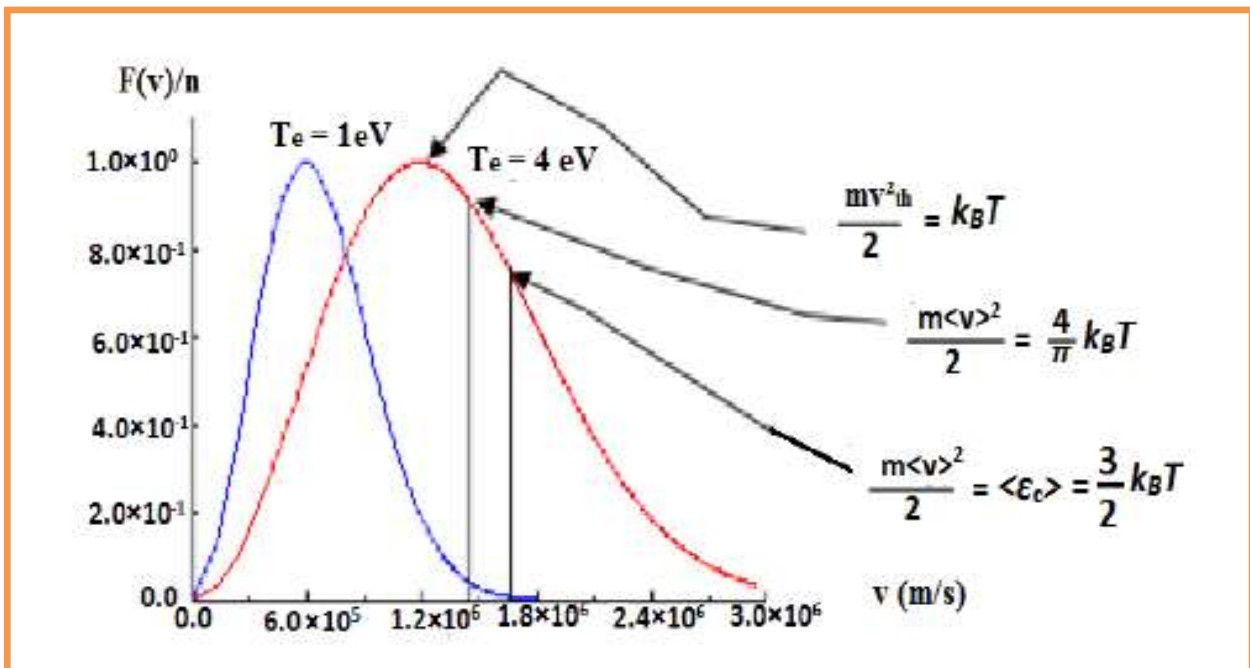


Figure II.2 : Allure de la fonction de distribution maxwellienne

La vitesse moyenne se calcule par : $\langle v \rangle = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2}$ (II.26)

On peut définir la vitesse quadratique moyenne comme suite :

$$\langle v^2_{rms} \rangle = \frac{1}{n} \int v^2 f d^3v$$
 (II.27)

qui donne : $\sqrt{\langle v^2_{rms} \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ (II.28)

✓ **L'énergie moyenne :**

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

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{n_e} \int \frac{1}{2} m v^2 f_e(v) d^3v = \frac{3}{2} k_B T_e$$
 (II.29)

Cette équation traduit l'équipartition de l'énergie.

✓ **Flux des particules**

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

en écrivant : $\Gamma_{\vec{n}}(r, t) = n(v) = \int f v d^3v$ (II.30)

n : est la densité des particules
 $\langle v \rangle$: est leur vitesse moyenne

Cette intégrale donne : $\Gamma_{\vec{n}} = n \frac{\langle v \rangle}{4}$ (II.31)

✓ **La pression cinétique**

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

$$P = n k_B T$$
 (II.32)

II.6. Le Modèle mathématique:

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

II.6.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$:

Considérons une fonction $\varphi(\vec{w})$ qui peut être un scalaire, un vecteur ou un tenseur et multiplions l'équation (II. 21) par cette fonction, ensuite nous intégrons l'ensemble dans tout l'espace des vitesses :

$$\begin{aligned} \iiint_{(w)} \left[\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right] \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} = \\ \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{N(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle\} + \vec{\nabla}_r \{N(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle\} - \frac{\vec{F}}{m} \{N(\vec{r}, t) \cdot \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle\} = \\ \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

II.6.2. Equation de transport de la densité:

Si on pose dans l'équation (II.34) $\varphi(\vec{w}) = \mathbf{1}$ et $\langle \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle = \vec{V}(\vec{r}, t)$, on obtient alors l'équation de transport de la densité :

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot (N(\vec{r}, t) \vec{V}(\vec{r}, t)) = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3 w \quad (\text{II.35})$$

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

II.6.3. Equation de transport de la quantité de mouvement:

Posons maintenant dans (II.34) $\varphi(\vec{w}) = M \vec{w}$ qui représente la quantité de mouvement d'une particule de masse M et de vitesse \vec{w} , avec $\vec{w} = \vec{V} + \vec{a}$ (\vec{a} la vitesse d'agitation thermique dont la valeur moyenne est nulle $\langle \vec{a} \rangle = 0$). On obtient alors l'équation de transport de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (M N(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t)) + \vec{\nabla}_r \cdot (N(\vec{r}, t) \langle M \vec{w}(\vec{r}, t) \cdot \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle) - \left(\frac{\vec{F}}{M} M N(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \vec{w} \rangle \right) \\ & = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} M \vec{w} d^3w \end{aligned} \quad \text{(II.36)}$$

II.6.4. Equation de transport de l'énergie: Si on pose $\varphi(\vec{w}) = \frac{1}{2} M w^2$ dans l'équation (II.34) on obtient l'équation de transport de l'énergie :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (W_{th} + W_c) + \vec{\nabla}_r \cdot \{ (W_{th} + W_c) \vec{V}(\vec{r}, t) \} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} \\ & = \iiint_{(w)} \frac{1}{2} M N(\vec{r}, t) w^2(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3w \end{aligned} \quad \text{(II.37)}$$

II.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie, le modèle mathématique sur lequel se base notre analyse et nos simulations. Ce formalisme repose sur les équations de transport de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie totale de chaque espèce dans le gaz.

Dans une seconde partie, nous avons présenté les différents types de collisions élastiques et plus précisément les collisions inélastiques. Cette étude a permis de connaître les paramètres importants de collisions ainsi que les équations indispensables à la modélisation par l'approche fluide. Aussi on peut retenir que l'initiation à la modélisation des décharges

plasmas nécessite la compréhension des différents modèles et essentiellement le calcul des grandeurs hydrodynamiques lesquelles servent comme données utiles dans les conditions aux limites et initiales afin d'aboutir à la convergence du code numérique mis en œuvre.

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

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1. Conditions de simulation.....	62
III.2. Résultats obtenus.....	63
III.2.1. Evolution temporelle de la densité.....	64
III.2.2. Evolution temporelle du taux de variation.....	69
III.2.3. Analyse des taux de réaction.....	76
III.2.3.1. Evolution du monoxyde d'azote NO.....	76
III.2.3.2. Evolution du dioxyde d'azote NO ₂	84
III.2.3.3. Evolution du trioxyde d'azote NO ₃	93
III.3. Conclusion.....	102
Références.....	102

Chapitre III Résultats et discussions

III. 1. Conditions de simulation

Dans ce chapitre, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution temporelle de la densité de certaines espèces présentes dans le mélange gazeux composé de 76% N₂, 10% O₂, 8% CO₂ et 6% H₂O dopé avec 400 ppm de NO. Ce mélange gazeux est soumis à une décharge couronne de type pointe-plan, dont la distance inter-électrodes est égale à 15 mm. La durée d'application de cette décharge s'étend de 10⁻⁹s jusqu'à 10⁻³s et l'ensemble reste à la température ambiante (300 K). En ce qui concerne l'énergie qui est injectée dans le mélange gazeux, nous supposons qu'elle reste constante durant toute la durée de l'analyse et sera modélisée par le champ électrique réduit E/N (E étant le champ électrique appliqué, et N la densité des particules neutres). Ce champ sera limité aux valeurs suivantes : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td (on rappelle que 1Td=10⁻²¹ V.m²).

Les espèces qui nous intéressent dans ce travail sont au nombre de trente-six:

- les molécules à l'état fondamental : N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , OH , HO_2 , HNO_3 , O_3 , CO , H_2 ,
- les radicaux : N , O , H ,
- les oxydes d'azote : NO , NO_2 , N_2O , NO_3 , N_2O_5 ,
- les ions négatifs : O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- ,
- les ions positifs : O^+ , N^+ , NO^+ , N_2^+ , O_2^+ , O_4^+ ,
- les radicaux: O_3 , H , OH , HO_2 , HNO_3 ,
- l'espèce excitée : $N(^2D)$
- les électrons.

Ces espèces réagissent entre elles suivant deux cents réactions chimiques que nous avons choisies dans la littérature et plus exactement dans les travaux portant sur la cinétique chimique des effluents industriels [1 – 4]. Les réactions prises en compte ainsi que leurs coefficients de réactions sont reportés dans l'annexe à la fin du manuscrit. Dans cette étude, nous nous

intéressons surtout à analyser l'influence des réactions chimiques, et voir comment elles conditionnent l'évolution de la densité des particules contenues dans le mélange gazeux, que ce soit pour leur réduction ou leur création. A travers cette analyse, nous pouvons distinguer les réactions qui ont un fort impact dans la conversion des espèces de celles qui participent le moins.

III.2. Résultats obtenus

Initialement, les densités des espèces neutres sont données dans le tableau III.1 après l'initiation de la décharge. Sur les cinq oxydes d'azote qui apparaissent dans notre mélange gazeux, nous nous limitons seulement au monoxyde d'azote NO, au dioxyde d'azote NO₂ et au trioxyde d'azote NO₃ qui sont les plus influents sur l'échelle de temps considérée.

Espèces présentes	Densités initiales (m ⁻³)
N ₂	1.82 10 ²⁵
O ₂	0.40 10 ²⁵
CO ₂	0.12 10 ²⁵
H ₂ O	0.12 10 ²⁵
NO	0.95 10 ²²
N	1.83 10 ²²
O	1.30 10 ²²
O ₃	3.83 10 ¹⁸
NO ₂	1.23 10 ¹⁷
N ₂ O	2.73 10 ¹⁸
NO ₃	1.13 10 ¹³

Tableau III.1 Valeurs des densités initiales des espèces produites
après le déclenchement de la décharge

Les résultats seront présentés dans l'ordre suivant :

- L'analyse de l'évolution temporelle de la densité des espèces choisies pour la valeur la plus faible du champ électrique réduit : 100 Td et la valeur la plus élevée 200 Td.
- L'évolution temporelle du taux de variation ou de dépeuplement de plusieurs espèces toujours pour les deux valeurs 100 et 200 Td du champ électrique réduit.
- La représentation de l'évolution temporelle des taux des vitesses des réactions pour voir le pourcentage de l'influence des différentes réactions chimiques sur la conversion (réduction et création) des trois espèces choisies.

III.2.1. Evolution temporelle de la densité

Pour commencer notre analyse sur le comportement de la densité des particules et pendant l'intervalle de temps : 10^{-9} - 10^{-3} s, nous avons choisi trois types d'espèces :

-les oxydes d'azote plus deux radicaux : NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N, O.

- les ions négatifs : O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻.

- les radicaux : H, OH, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃.

L'analyse sera appliquée pour deux valeurs du champ électrique réduit : 100 et 200 Td. Les courbes obtenues sont présentées sur les figures (III.1.) jusqu'à (III.6.).

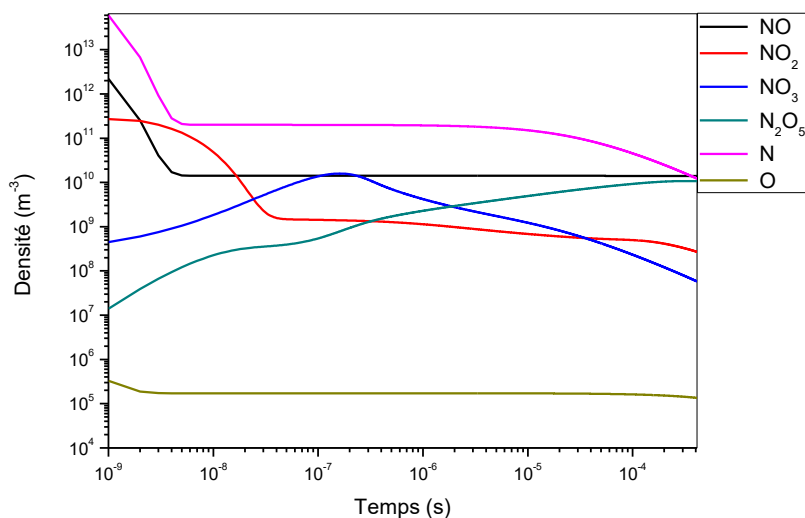


Figure III.1. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N, O contenues dans le mélange gazeux : $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ pour la valeur du champ électrique réduit 100 Td.

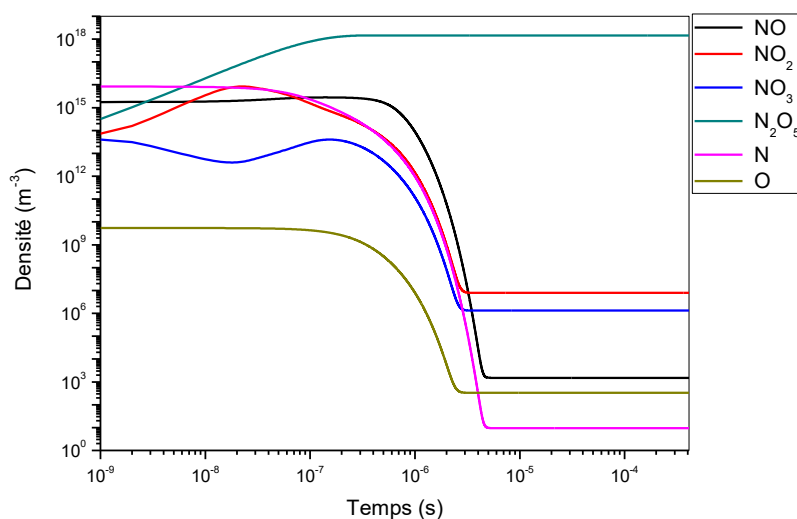


Figure III.2. Évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N, O contenues dans le mélange gazeux : $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ pour la valeur du champ électrique réduit 200 Td.

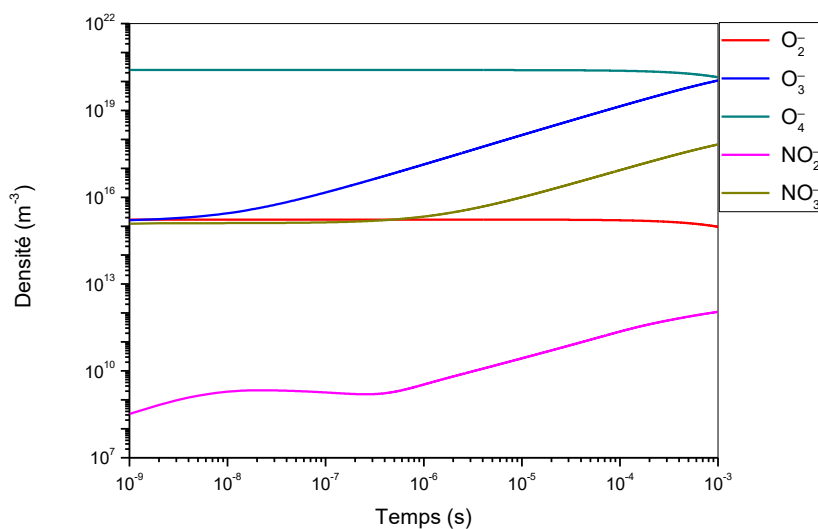


Figure III.3. Évolution temporelle de la densité des espèces O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- , contenues dans le mélange gazeux : $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ pour la valeur du champ électrique réduit 100 Td.

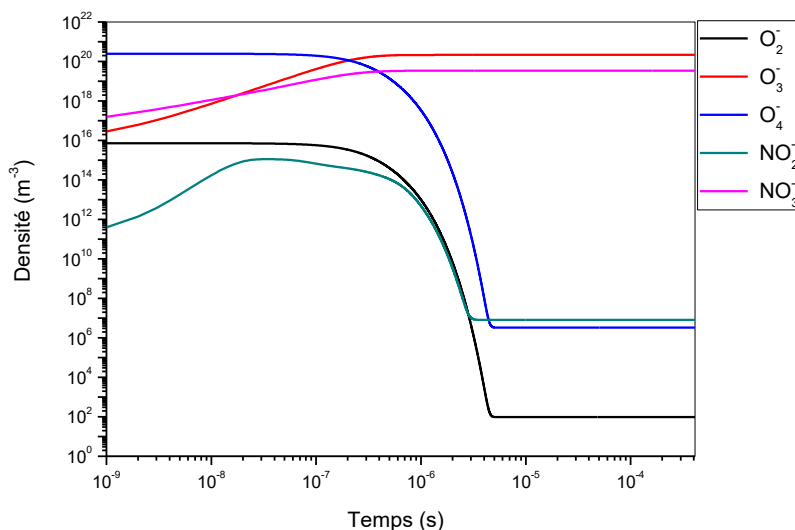


Figure III.4. Évolution temporelle de la densité des espèces O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- , contenues dans le mélange gazeux : $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ pour la valeur du champ électrique réduit 200 Td.

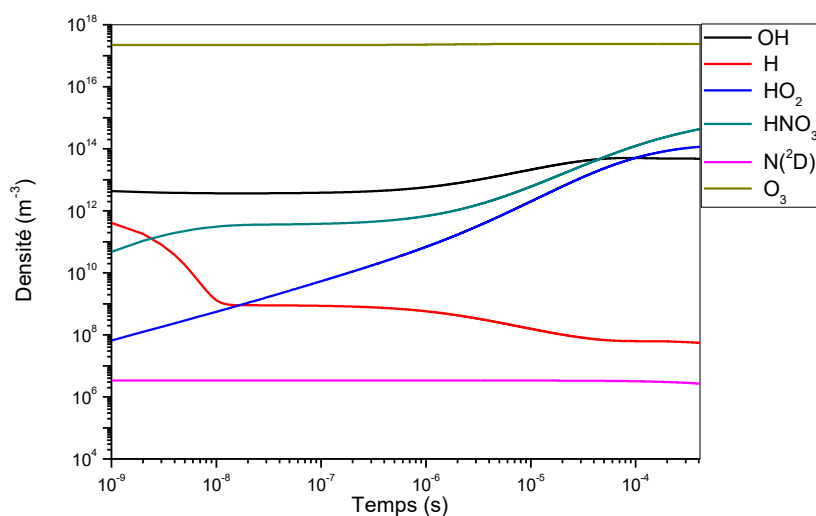


Figure III.5. Évolution temporelle de la densité des radicaux OH, H, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃ contenus dans le mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 100 Td.

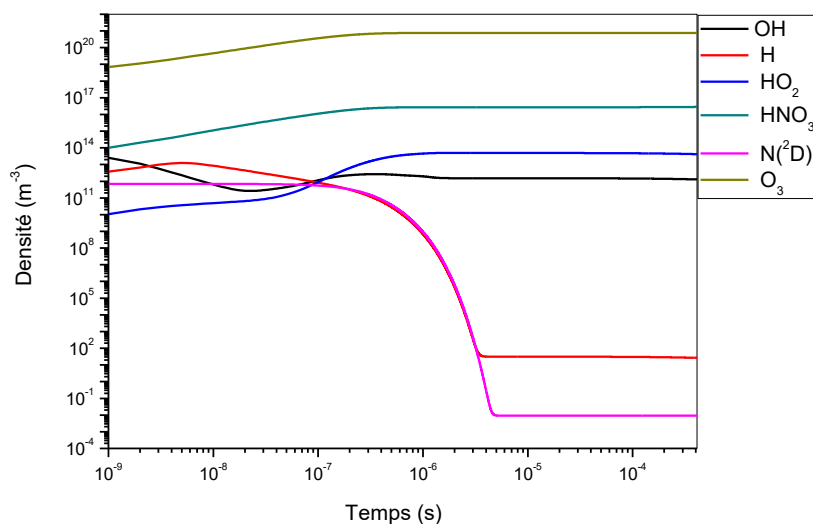


Figure III.6. Évolution temporelle de la densité des radicaux OH, H, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃, contenus dans le mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 200 Td.

Interprétation :

Sur les figures III.1 et III.2, nous avons représenté l'évolution temporelle des espèces suivantes : NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N, O pour 100 et 200 Td respectivement. Nous remarquons globalement une évolution plus importante pour 200 Td que pour 100 Td. En effet, la densité de toutes les espèces connaît une réduction à partir de l'instant 10⁻⁶ s sauf pour le N₂O₅ qui continue à augmenter, sa densité passe de 10⁷m⁻³ à 10¹⁰ m⁻³ pour 100 Td, contre 10¹⁴ m⁻³ à 10¹⁸ m⁻³ pour 200 Td. On peut dire aussi qu'au début de la décharge les radicaux N et O sont produits en grande quantité ce qui favorise la création des trois oxydes d'azote NO, NO₂ et NO₃, mais à partir de l'instant 10⁻⁶secondes, on assiste à une consommation de ces oxydes pour créer d'autres espèces. Par exemple, à 100 Td la densité d'azote N passe de 10¹³m⁻³ à 10¹¹ m⁻³

Alors qu'à 200 Td elle chute de 10¹⁶m⁻³ à 10¹ m⁻³. La seule densité qui augmente c'est celle du pentoxyde d'azote N₂O₅, puisqu'elle passe de 10⁷ m⁻³ à 10¹⁰ m⁻³ pour 100 Td, contre 10¹⁴m⁻³ à 10¹⁸ m⁻³ pour 200 Td.

Sur les figures III.3 et III.4, nous avons représenté un autre ensemble de courbes qui donnent l'évolution temporelle de la densité des ions négatifs suivants: O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂⁻ et NO₃⁻ pour 100 et 200 Td respectivement.

Tout d'abord, sur la figure III.3, nous observons une stabilité pour les ions O₂⁻, O₄⁻ et NO₃⁻ et une augmentation pour les deux autres ions O₃⁻ et NO₂⁻. Pour la figure III.4, la situation change complètement, en effet, pour O₃⁻ et NO₃⁻ la croissance de la densité continue à augmenter, elle passe respectivement de 10¹⁶ m⁻³ à 10²⁰ m⁻³ et de 10¹⁷m⁻³ à 10¹⁹ m⁻³. Tandis que pour les trois autres ions elle chute à partir de l'instant 10⁻⁶ s. En effet, pour l'ion O₄⁻ la densité passe de 10²⁰ m⁻³ à l'instant t = 10⁻⁹ secondes, à la valeur 10⁶ m⁻³ à l'instant t = 4x10⁻⁶ s, et pour l'ion O₂⁻ elle passe de 10¹⁶ m⁻³ à l'instant t = 10⁻⁹ s à la valeur 10² m⁻³ à l'instant t = 4x10⁻⁶ s. On note aussi une diminution de la densité pour l'ion NO₂⁻ qui passe de 10¹⁴ m⁻³ à 10⁷ m⁻³ et qui joue aussi un rôle dans la réduction des oxydes d'azote.

La dernière analyse concerne la densité des espèces suivantes : OH, H, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃ que nous avons représenté sur les figures III.5 et III.6. Ces espèces sont en fait des radicaux très actifs et ont un impact non négligeable dans la réactivité du plasma. Nous observons sur la figure III.5 une stabilité pour les radicaux N(²D) et O₃ et une croissance pour les quatre autres espèces. Par contre, sur la figure III.6 les radicaux suivants : O₃, OH, HO₂, HNO₃ continuent à augmenter, alors que N(²D) et H voient leur densité diminuer à partir de l'instant 10⁻⁶s suite à leur contribution dans les processus réactifs du mélange gazeux.

L'ensemble de ces différents comportements pour toutes les espèces analysées nous permet de dire que le champ électrique réduit possède une influence plus ou moins importante dans l'évolution du mélange gazeux. Déjà à ce stade, on peut penser que les différents phénomènes (excitation, dissociation, ionisation,...), induisent une réactivité significative entre les espèces.

III.2.2. Evolution temporelle du taux de variation

Pour compléter l'analyse précédente, nous allons nous intéresser à l'évolution du taux de variation entre les différentes espèces. Ce taux va nous renseigner sur la consommation ou la création des différentes espèces présentes dans le plasma. Il est calculé à l'aide de la relation suivante : $(n_0 - n) / n_0$ où n_0 représente la densité à l'instant initial et n les valeurs de densité entre 10⁻⁹ - 10⁻³s. Cette analyse concerne toujours les valeurs 100 et 200 Td. Les résultats sont présentés sur les figures III.7 jusqu'à III.12.

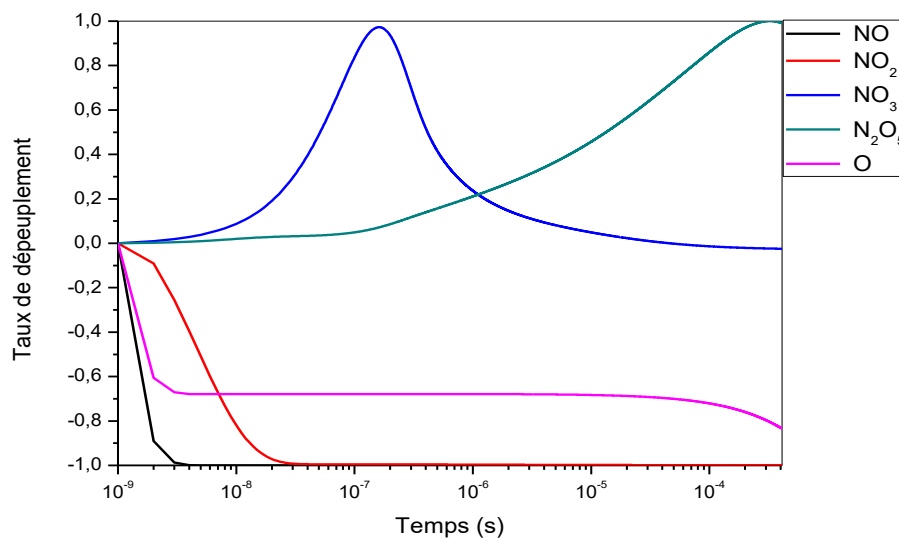


Figure III.7. Evolution temporelle du taux de variation des oxydes d'azote NO, NO₂, NO₃, N₂O₅ et le radical O présents dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) pour 100 Td.

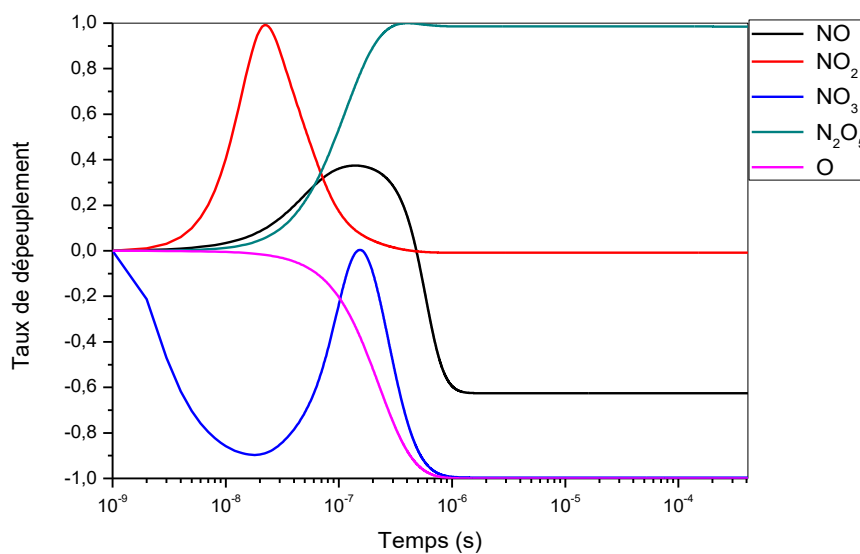


Figure III.8. Evolution temporelle du taux de variation des oxydes d'azote NO, NO₂, NO₃, N₂O₅ et le radical O présents dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) pour 200 Td.

Nous remarquons globalement sur l'ensemble de ces courbes, que l'évolution du taux de dépeuplement varie en fonction des espèces. Commençons par la figure III.7, où nous avons représenté le taux des espèces suivantes :NO, NO₂, NO₃, N₂O₅ et le radical O. Nous pouvons dire que :

- le monoxyde d'azote NO est réduit à 100% à partir de l'instant 2 ns.
- le dioxyde d'azote NO₂ est réduit à 100% à partir de l'instant 12 ns.
- pour le trioxyde d'azote NO₃, on assiste d'abord à sa création qui évolue jusqu'à atteindre presque 100% à l'instant 22 ns, puis à sa réduction qui atteint presque 0% à l'instant 3×10^{-4} s.
- pour N₂O₅, c'est la seule espèce qui est créée au fur et à mesure que le temps passé jusqu'à atteindre 100% à l'instant 10^{-4} s.
- pour le radical O, on assiste à sa destruction qui atteint presque 64% à l'instant 2 ns ensuite cette réduction se stabilise jusqu'à peu près la fin de l'analyse.

Quand on passe à la valeur 200 Td, nous remarquons immédiatement que l'évolution est très différente par rapport à celle obtenue pour 100 Td. Les résultats de cette variation sont donnés sur la figure III.8 :

- pour NO on note d'abord une création qui atteint 38% à l'instant 10^{-7} s, ensuite une réduction de 60% dès l'instant 10^{-6} s jusqu'à la fin de l'analyse.
- pour NO₂ il y a création jusqu'à l'instant 2×10^{-8} s suivie d'une diminution.
- pour NO₃ on assiste à une réduction qui dure à peu près 11 ns, ensuite une croissance qui dure elle aussi à peu près 12 ns puis une diminution.
- pour N₂O₅ comme précédemment, cette espèce est créée et atteint son maximum dès l'instant 2×10^{-7} s.
- pour le radical O, il est réduit dès les premiers instants et disparaît à l'instant 1×10^{-6} s.

Donc on peut dire que pour cette première tranche d'espèces, le taux de variation varie au cours du temps, et dépend du champ électrique réduit. Ceci est lié à notre avis au couplage entre les espèces et aussi à la nature des réactions chimiques que nous verrons plus loin qui jouent un rôle important dans la cinétique du plasma.

Passons maintenant à la seconde série d'espèces, c'est-à-dire les ions négatifs suivants : O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- . Leur taux de variation est donné sur les figures III.9 et III.10. Contrairement aux oxydes d'azote, les ions négatifs ne présentent pas une évolution remarquable surtout à 100 Td où nous constatons que les variations ne se font sentir qu'à l'instant 10^{-5} s. Mais pour la valeur 200 Td, on assiste à une conversion très nette pour toutes les espèces, par exemple :

- pour l'ion O_4^- sa réduction est totale à partir de l'instant 10^{-6} s.
- pour l'ion NO_2^- on note d'abord une création qui atteint son maximum vers 10^{-7} s, ensuite une réduction jusqu'à la fin de l'analyse.
- pour les trois autres ions O_2^- , O_3^- , NO_3^- le taux de variation est presque le même et atteint 100% à l'instant 1×10^{-6} s.

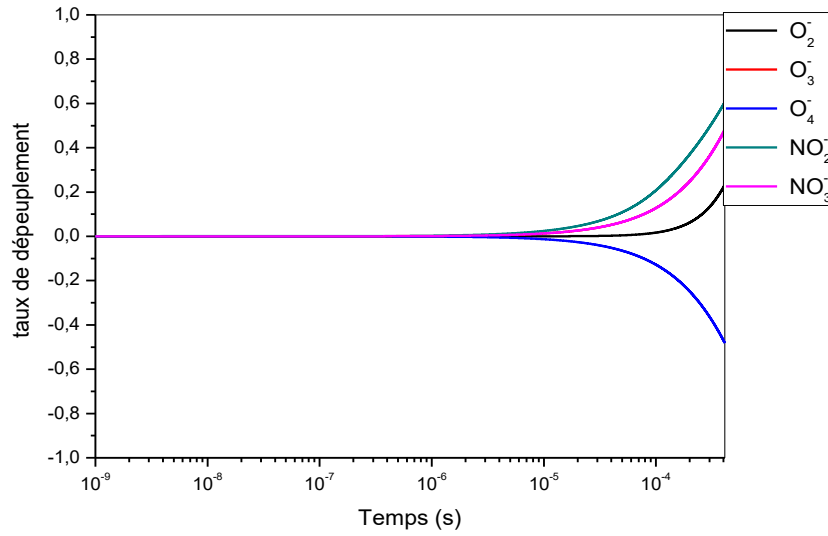


Figure III.9. Evolution temporelle du taux de variation des ions négatifs O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- présents dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour 100 Td.

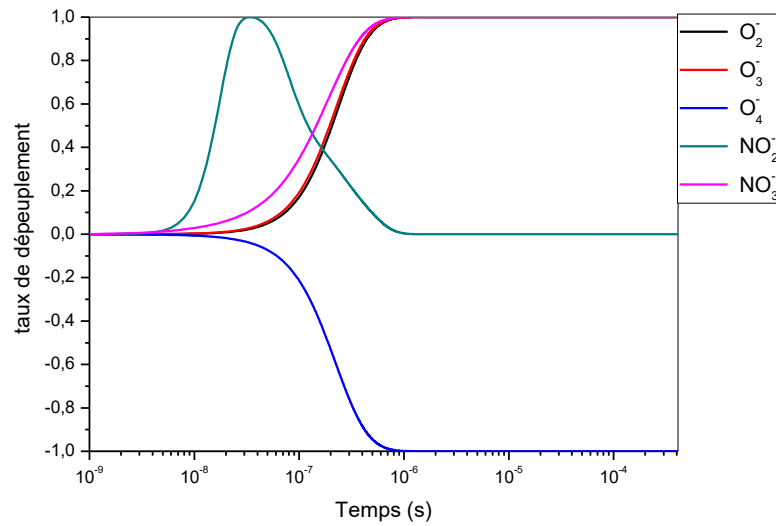


Figure III.10. Evolution temporelle du taux de variation des ions négatifs O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^- présents dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour 200 Td.

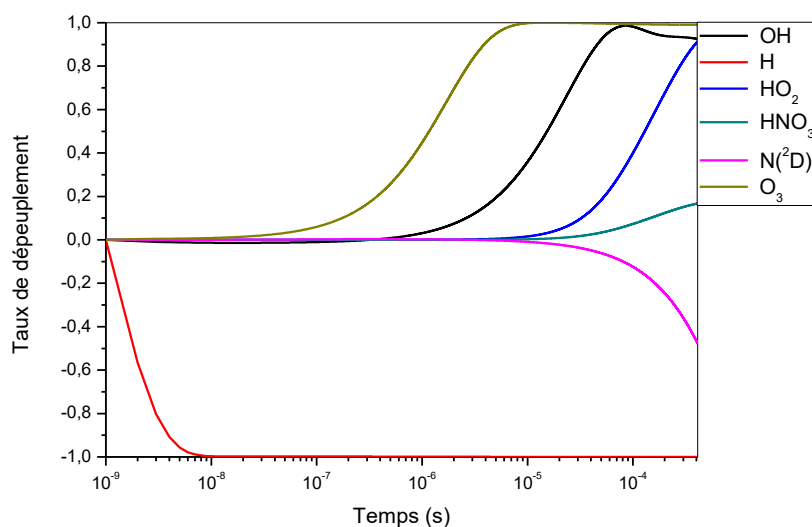


Figure III.11. Evolution temporelle du taux de variation des radicaux

OH, H, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃, présents dans le mélange gazeux :
(N₂/O₂/H₂O/CO₂) pour 100 Td.

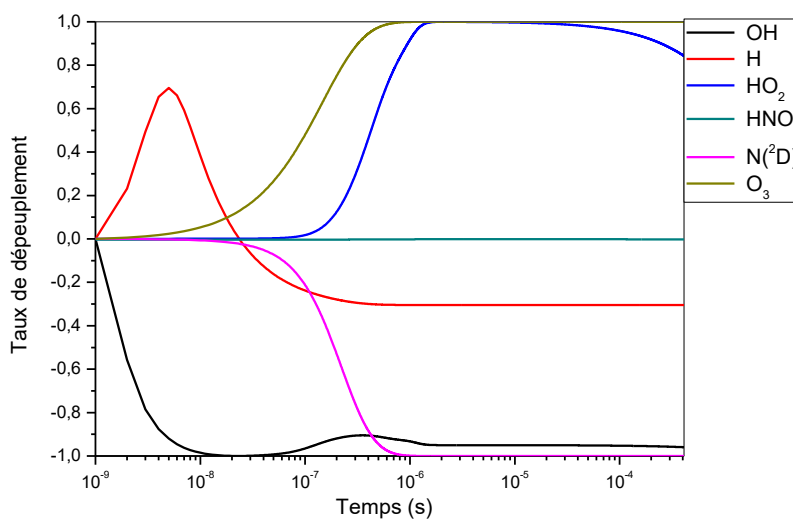


Figure III.12. Evolution temporelle du taux de variation des radicaux
OH, H, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃, présents dans le mélange gazeux :
(N₂/O₂/H₂O/CO₂) pour 200 Td.

Sur les figures III.11 et III.12, nous avons représenté le taux de variation de la troisième série d'espèces qui est consacrée aux radicaux OH, H, HO₂, HNO₃, N(²D), O₃. Là aussi, nous constatons globalement sur l'ensemble des courbes, que l'évolution du taux de dépeuplement varie en fonction des espèces. Passons maintenant à la figure III.11, nous pouvons dire que :

- le radical H est réduit à 100% à partir de l'instant 10 ns.
- Le taux de variation du métastable N(²D), ne se fait sentir que vers l'instant 10⁻⁵ s, c'est-à-dire que sa participation à la conversion des oxydes d'azote est presque négligeable par rapport aux autres radicaux.
- Pour l'ozone O₃, on assiste à sa création qui évolue au cours du temps pour atteindre presque 100% à l'instant 10⁻⁵ s.
- pour le radical OH, sa contribution ne commence que vers l'instant 10⁻⁶ s.
- on peut dire la même chose pour les deux radicaux HO₂ et HNO₃ dont l'influence apparaît très tardivement.

Passons à la figure III.12 qui correspond à la valeur 200 Td, nous remarquons immédiatement que l'évolution du taux de variation est non seulement différente par rapport à celle obtenue pour 100 Td, mais aussi change avec chaque espèce. En effet, on peut dire que :

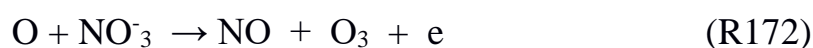
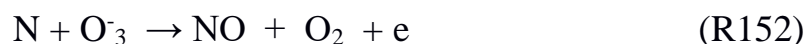
- le radical H est d'abord créé à plus de 60% jusqu'à l'instant 10 ns, ensuite il est détruit jusqu'à 30% dès l'instant 10⁻⁶ s.
- le radical OH qui était créé pour la valeur 100 Td, est détruit à plus de 90% dès l'instant 10⁻⁷ s.
- le métastable N(²D), apparaît comme un radical actif dans la conversion des oxydes d'azote puisqu'il est réduit à 100% dès l'instant 10⁻⁶ s, contrairement à 100 Td où sa contribution était négligeable.
- Les deux radicaux O₃ et HNO₃ continuent à contribuer à la conversion des oxydes d'azote puis que leur taux de variation dépasse en moyenne les 95% dès l'instant 10⁶s.

III.2.3. Analyse des taux des réactions

Dans ce paragraphe, nous allons essayer d'interpréter les résultats obtenus auparavant à l'aide des réactions chimiques qui participent à la conversion des oxydes d'azote. Nous nous focaliserons sur trois oxydes d'azote les plus influents dans le mélange gazeux. Ces trois oxydes sont le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et le trioxyde d'azote NO₃. Nous analyserons ces espèces pour six valeurs du champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td. Pour chaque espèce, nous allons considérer les réactions les plus importantes qui participent à leur évolution, en particulier nous nous limitons à trois réactions liées à la création et trois autres réactions liées à la destruction. Pour la numérotation des réactions, nous gardons la même notation qui apparaît dans l'annexe.

III.2.3.1. Evolution du monoxyde d'azote NO

Les réactions qui entrent en compétition dans l'évolution du monoxyde d'azote sont :



En réalité, on va s'intéresser à l'évolution des taux des réactions au cours du temps. Ces taux sont représentés sur les figures (III.13) et (III.14) respectivement pour 100 et 200 Td.

Si nous observons ces figures, nous remarquons que l'influence des deux réactions R154 et R45 l'emporte sur les autres. En effet, le métastable N (2D) participe à la création de NO, alors que l'ion négatif O_4^- participe à sa destruction.

En ce qui concerne la réaction R154, on peut dire que l'influence se divise en deux parties :

- Pour la forte valeur du champ électrique réduit 200 Td, l'effet est stable entre 10^{-9} et 10^{-6} s, puis devient négligeable entre 10^{-6} et 10^{-3} s.
- Pour la faible valeur du champ électrique réduit 100 Td, l'effet à partir de 2ns est le même durant l'analyse.

Pour la réaction R45, l'influence est identique à la précédente réaction pour 200 Td, mais reste constante pour 100 Td.

Pour les réactions R152 et R172 qui mettent en jeu les radicaux O et N, nous remarquons que leur contribution n'est pas la même pour les deux valeurs du champ. En effet, à 100 Td c'est le radical N à travers la réaction R152 qui joue un rôle plus actif que le radical O, tandis qu'à 200 Td c'est l'inverse.

En ce qui concerne les réactions R144 et R151 qui mettent en jeu l'ion négatif O_3^- , leur rôle est plus significatif à 200 Td que pour 100 Td.

Nous avons visualisé ces résultats sur les figures III.15 et III.16., en utilisant le pourcentage des différentes réactions dans la conversion du monoxyde d'azote pour trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 160 et 200 Td.

Sur la figure III.15, la réaction R172 qui met en jeu les radicaux O et NO_3^- est négligeable devant les deux autres réactions R45 et R152 qui possèdent respectivement en moyenne 65% et 32% . Donc, le métastable N(2D) participe activement à la création du monoxyde d'azote suivi par l'ion négatif O_3^- .

Sur la figure III.16, la réaction R154 qui met en jeu l'ion négatif O_4^- dépasse très largement les deux autres réactions R151 et R144 surtout pour les faibles valeurs du champ. Donc l'ion négatif O_4^- contribue de façon globale dans la destruction du monoxyde d'azote, en moyenne à plus de 96%.

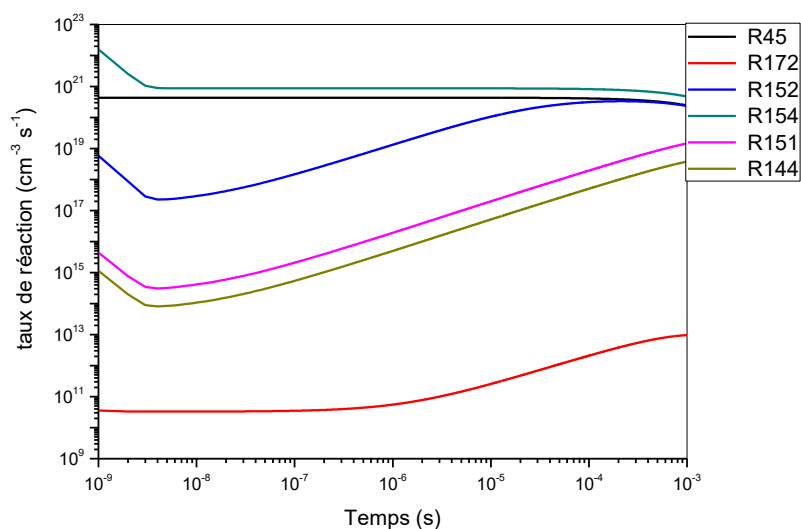


Figure 13 Evolution temporelle du taux des réactions suivantes :

R45, R152, R172, R54, R151, R144

qui participent dans la conversion du NO à 100 Td

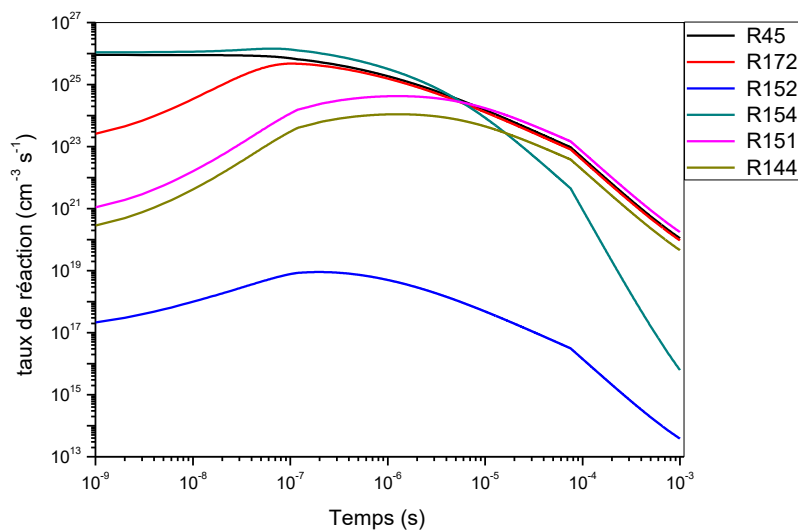


Figure 14 Evolution temporelle du taux des réactions suivantes :

R45, R152, R172, R54, R151, R144

qui participent dans la conversion du NO à 200 Td

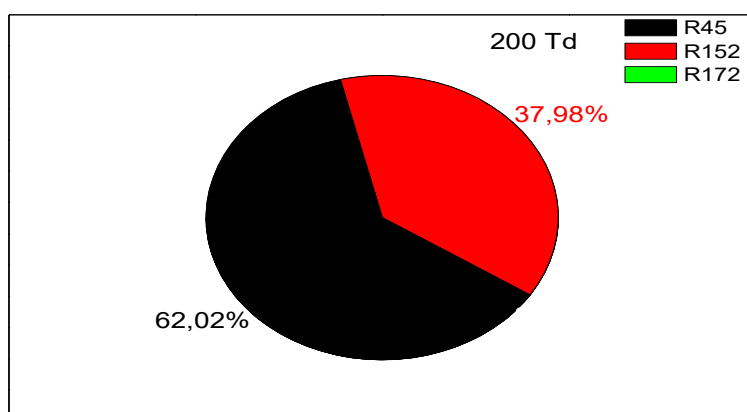
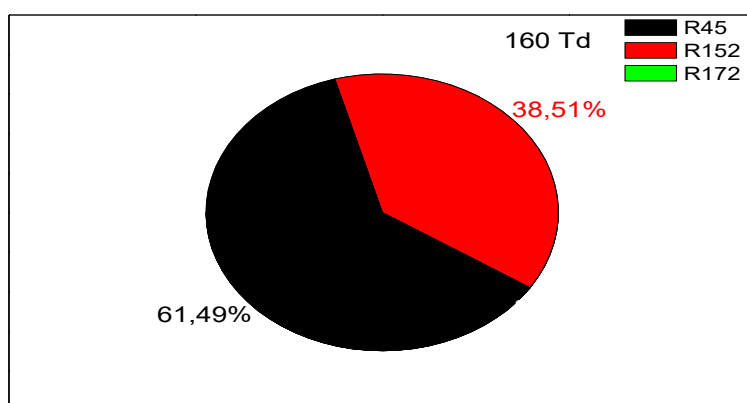
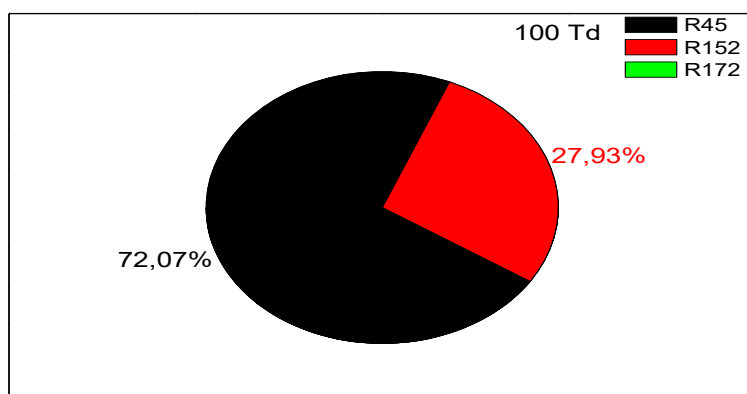


Figure 15 Représentation en pourcentage des trois réactions R45, R152, R172 qui participent à la création du NO pour 100, 160 et 200 Td

Résultats et discussions

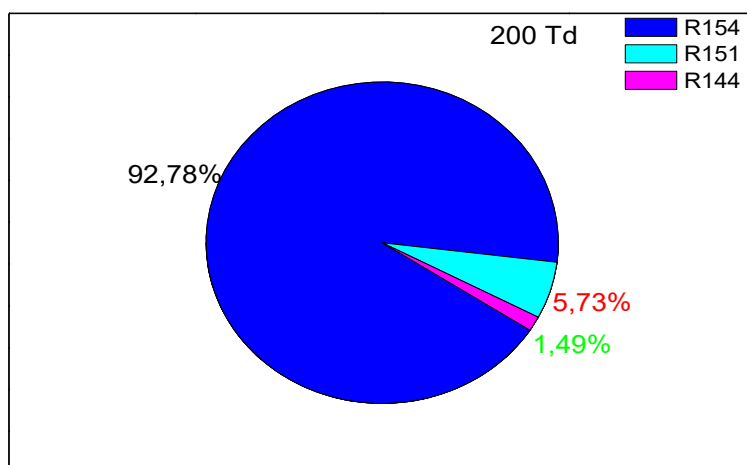
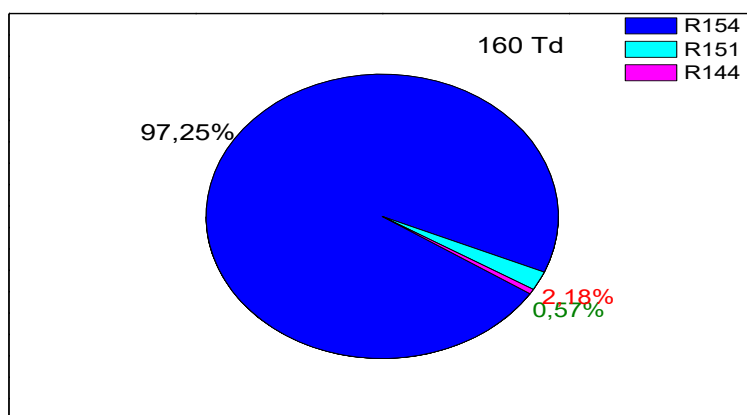
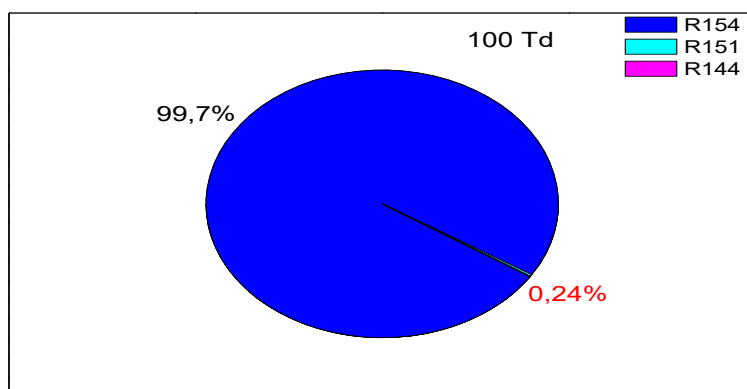


Figure 16 Représentation en pourcentage des trois réactions R154, R151, R144 qui participent à la destruction du NO à 100, 160 et 200 Td

Résultats et discussions

Les figures III.17 et III.18 donnent le pourcentage des six réactions qui participent à la conversion du monoxyde d'azote. Nous avons donné une comparaison entre ces réactions pour 100 et 200 Td.

Tout d'abord, pour la faible valeur 100 Td, le bilan des six réactions donne un avantage pour la consommation du monoxyde d'azote plutôt que la création. En effet, la réaction R154 participe à la destruction du monoxyde d'azote avec un taux de 59,13%, contre la réaction R45 qui a un taux de 29,33% et la réaction R152 avec un taux de 11,37%. Donc, lorsque le champ électrique réduit est faible, la décharge couronne a tendance à détruire le monoxyde d'azote avec un taux de 60%.

Sur la figure III.18, nous avons une représentation pour la valeur 200 Td plus importante que la précédente. Dans ce cas, la réaction R154 rétrograde à la valeur 49,5% alors que pour 100 Td, on avait 59,13%. Nous remarquons une augmentation pour la réaction R152 qui passe de 11,37% à 17,72% et à peu près une stagnation pour la réaction R45 (29,33% contre 28,93%). En conclusion, pour 200 Td, il n'y a pas une nette différence entre la création du monoxyde d'azote (47%) et la réduction (53%).

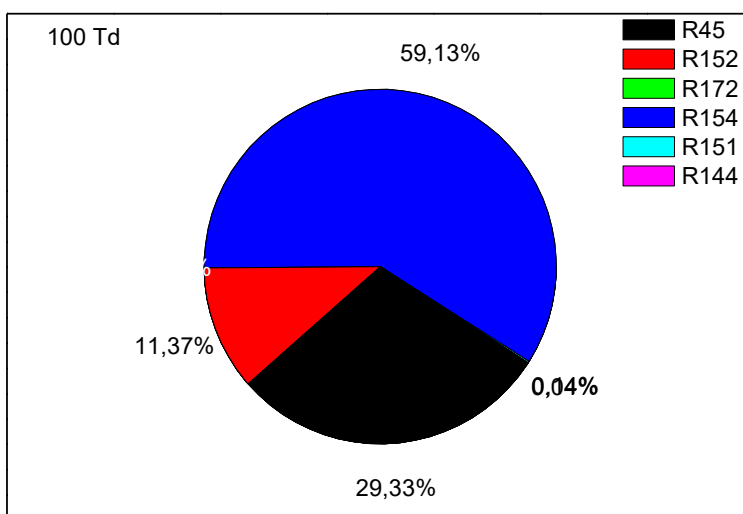


Figure 17 Représentation en pourcentage des réactions R45, R152, R172, R154, R151, R144 qui participent à la conversion du NO à 100 Td

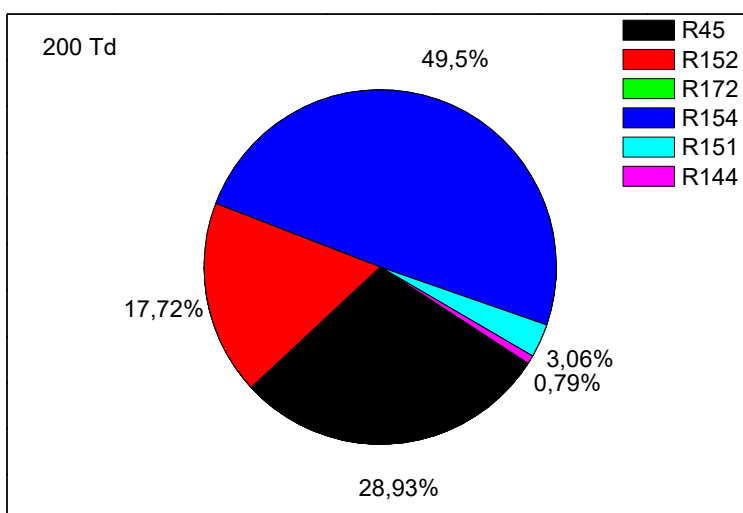


Figure 18 Représentation en pourcentage des réactions R45, R152, R172, R154, R151, R144 qui participent à la conversion du NO à 200 Td

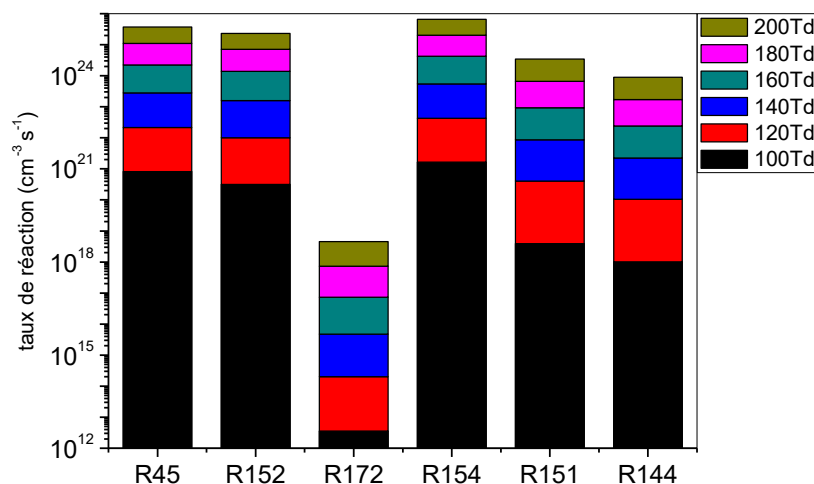


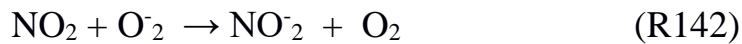
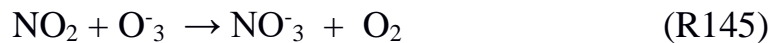
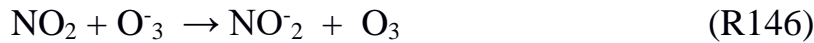
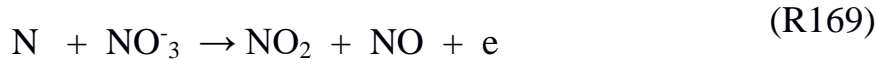
Figure 19 Représentation en histogramme pour les six réactions R45, R152, R172, R154, R151, R144 qui participent à la conversion du NO pour les six valeurs du champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td

La figure III.19 résume tous les résultats précédents. En effet, nous avons représenté sur cette figure les taux des réactions sous forme d'histogrammes pour les six réactions (R45, R152 et R154 pour la création, R154, R151 et R144 pour la réduction) pour les six valeurs du champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td.

Nous observons clairement sur ces diagrammes l'influence de chaque réaction par rapport aux autres réactions, ceci pour toutes les valeurs du champ. Par exemple, pour la réaction R154 elle participe efficacement pour tous les champs et dépasse en valeur toutes les autres réactions. Viennent ensuite les deux réactions R45 et R152 qui ont à peu près le même impact sur la création du monoxyde d'azote.

III.2.3.2. Evolution du dioxyde d'azote NO₂

Les réactions qui entrent en compétition dans l'évolution du dioxyde d'azote sont :



Pour cette deuxième espèce d'oxyde d'azote, nous avons représenté l'évolution temporelle des taux de réaction sur les figures (III.20) et (III.21) respectivement pour 100 et 200 Td.

A première vue, toutes les réactions semblent participer à la conversion du dioxyde d'azote que ce soit pour la valeur 100 ou 200 Td, contrairement au monoxyde d'azote où les variations étaient plus importantes pour 200 Td et peu variables pour 100 Td.

Si nous observons la figure III.20, nous remarquons que l'influence des deux réactions R169 et R141 est bien visible grâce aux radicaux N, O et NO₃⁻. Par contre, la réaction R161 semble avoir une faible influence sur le dioxyde d'azote à cause des concentrations du pentoxyde d'azote N₂O₅ et de l'ion négatif NO₂⁻ qui sont encore faibles par rapport aux autres radicaux N et O.

En ce qui concerne les trois autres réactions qui participent à la réduction du NO_2 c'est-à-dire R146, R145 et R142, on peut dire que l'influence se divise en deux instants différents :

- entre 10^{-9} et 3×10^{-8} s, l'effet diminue avec le temps pour les trois réactions.
 - entre 3×10^{-8} et 10^{-3} s, l'influence augmente pour R145 et R142 et diminue pour R146.
- La cause est due au fait que la vitesse de création de l'oxygène O_2 est plus grande que celle qui concerne l'ozone O_3 .

Pour la valeur 200 Td, l'évolution du taux de réaction est donnée sur la figure III.21. Nous observons deux étapes :

- entre 10^{-9} et 10^{-6} s, les réactions évoluent différemment sauf pour la réaction R141 qui reste stable.
- entre 10^{-6} et 10^{-3} s, l'influence de toutes les réactions diminue et présentent un très faible écart entre elles.

Globalement, on peut dire pour le dioxyde d'azote que les réactions qui participent à sa création l'emportent sur celles qui participent à sa destruction.

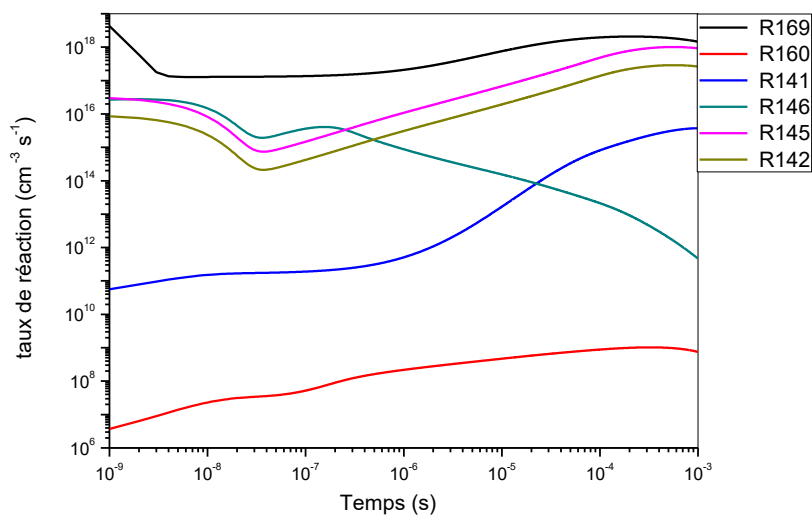


Figure 20 Evolution temporelle du taux des réactions suivantes :
 R169, R160, R141, R146, R145, R142
 qui participent à la conversion du NO₂ à 100 Td

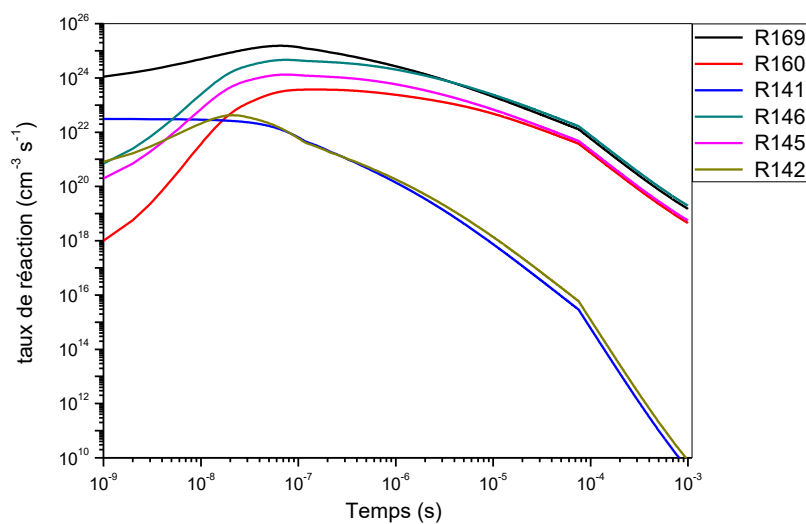


Figure 21 Evolution temporelle du taux des réactions suivantes :
 R169, R160, R141, R146, R145, R142
 qui participent à la conversion du NO₂ à 200 Td

Nous allons reprendre la même analyse que précédemment, c'est-à-dire qu'on va représenter en pourcentage l'influence des réactions. Les résultats sont donnés sur les figures III.22 et III.23., pour les trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 160 et 200 Td.

Sur la figure III.22, nous voyons clairement que la réaction R169 qui met en jeu les radicaux N et NO_3^- est dominante pour toutes les valeurs du champ devant les deux autres réactions R160 et R141. En effet, on relève un pourcentage de 91,41% contre 8,59% pour la réaction R141 à 100 Td. Ensuite, ce pourcentage passe à 98,42% à 160 Td dépassant de très loin l'influence des deux autres réactions R160 et R141, puis redescend à 95,51% pour 200 Td. Finalement, en ce qui concerne la création du dioxyde d'azote, on peut confirmer l'influence du radical N dont la concentration est très importante dès le début de la décharge.

Nous avons représenté sur la figure III.23, le pourcentage des trois autres réactions qui contribuent à la réduction du dioxyde d'azote R146, R145 et R142. Nous remarquons tout de suite la constance de la réaction R146 avec un pourcentage qui ne dépasse pas les 77% pour les trois valeurs du champ. Il en est de même pour la réaction R145 dont le taux reste aussi à peu près homogène à 22%. Donc l'ion négatif O_3^- contribue de façon nette dans la destruction du dioxyde d'azote.

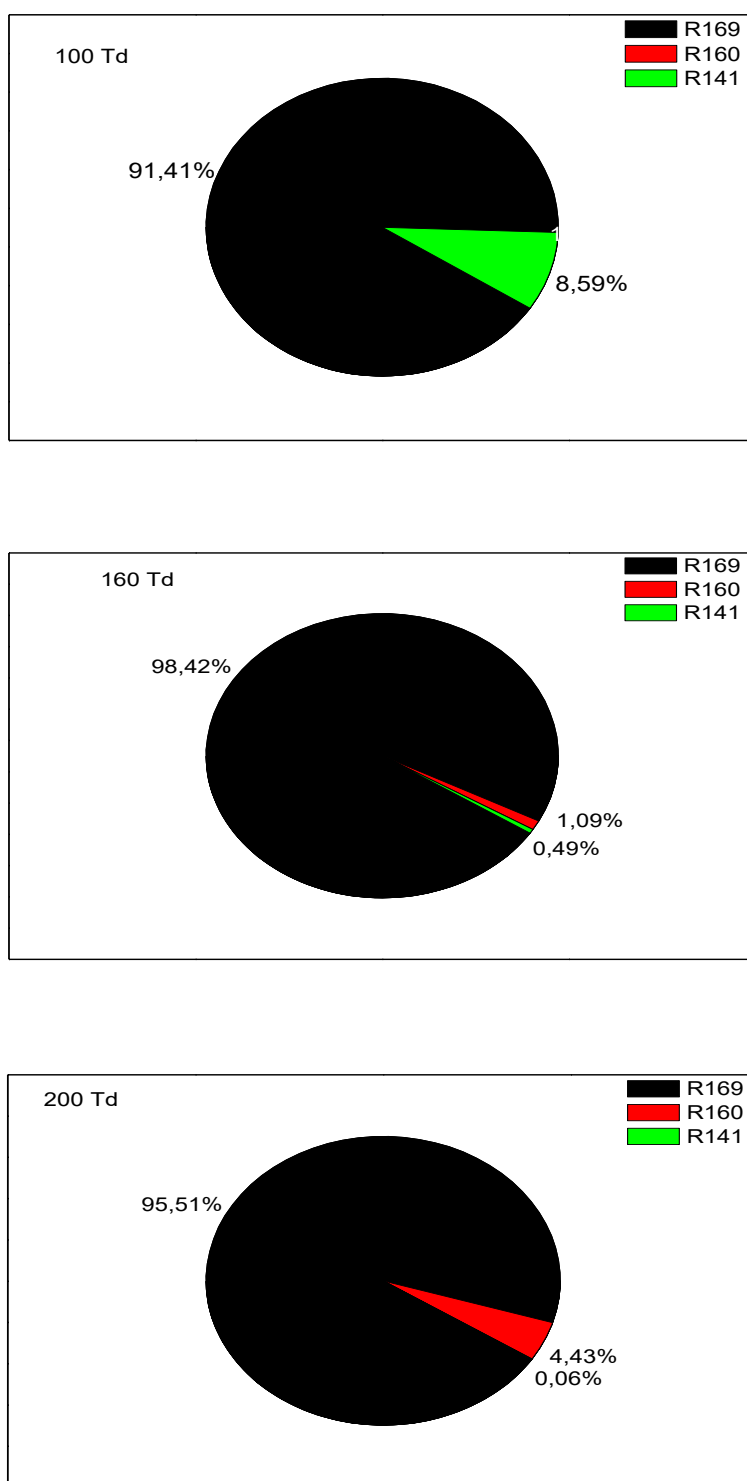


Figure 22 Représentation en pourcentage des trois réactions R169, R160, R141 qui participent à la création du NO₂ pour 100, 160 et 200 Td

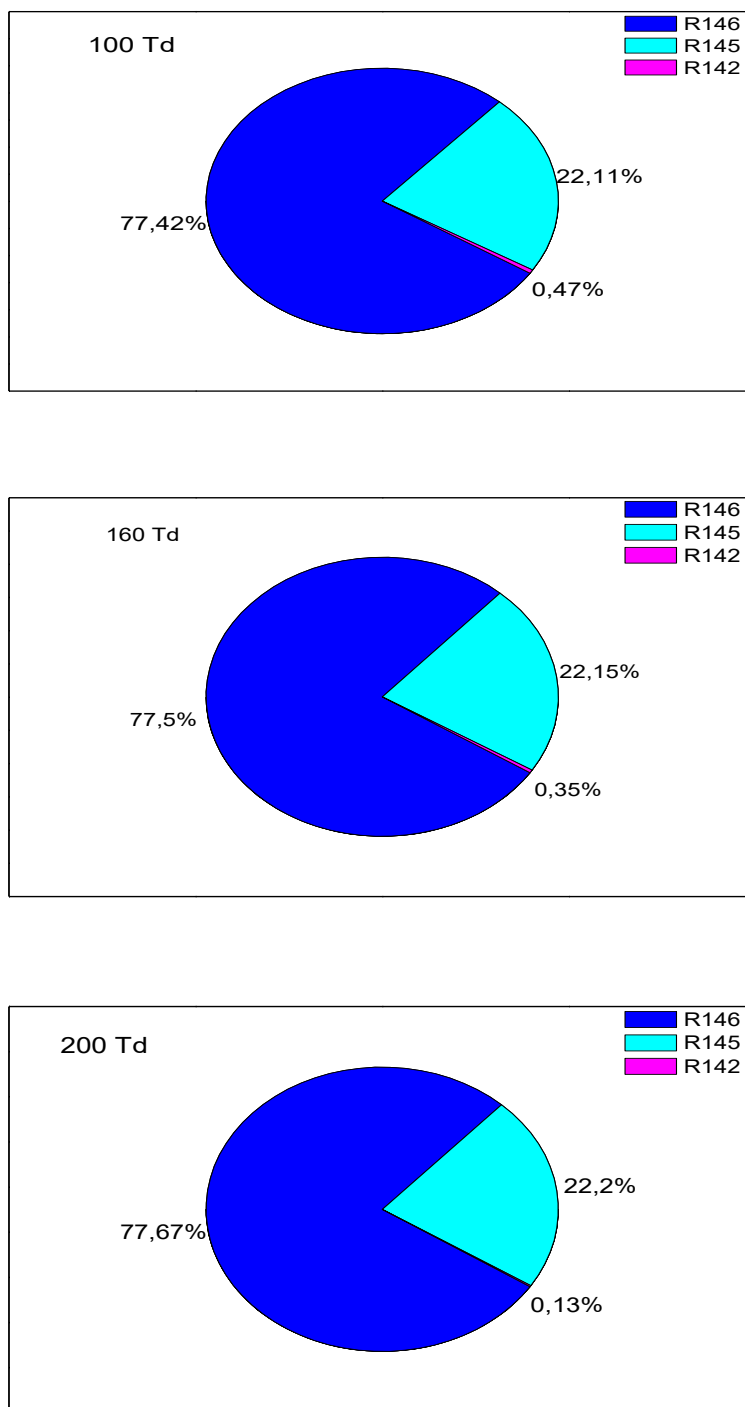


Figure 23 Représentation en pourcentage des trois réactions R146, R145, R142 qui participent à la destruction du NO₂ pour 100, 160 et 200 Td

Pour résumer les contributions des réactions précédentes de création et de réduction, nous avons donné sur les figures III.24 et III.25 le pourcentage des six réactions qui participent à la conversion du dioxyde d'azote et aussi pour avoir faire une comparaison entre elles pour 100 et 200 Td.

Commençons par la faible valeur 100 Td, le bilan des six réactions donne un avantage pour la création du dioxyde d'azote plutôt que la réduction. En effet, la réaction R169 participe à la formation du dioxyde d'azote avec un taux de 68,61%, contrairement à la réaction R146 qui a un taux de 19,3%, la réaction R141 avec un taux de 6,45% et la réaction R145 avec un taux de 5,51%. Donc, lorsque le champ électrique réduit est faible, la décharge couronne a tendance à créer le dioxyde d'azote avec un taux de 75,16%.

Sur la figure III.25, nous avons représenté le pourcentage pour la valeur 200 Td. Là aussi, c'est toujours la réaction R169 qui domine largement les autres réactions avec un taux de 61,56% contre 27,61% pour la réaction R146. Nous remarquons que la réaction R160 qui n'avait aucun impact à 100 Td, passe à 2,85% pour 200 Td, à cause de l'augmentation de la concentration du pentoxyde d'azote N_2O_5 .

En conclusion, entre les deux valeurs du champ 100 et 200 Td, on note une légère diminution de la réaction R169 qui passe de 68,62% pour 100 Td à 61,56% pour 200 Td, et c'est toujours les radicaux N et NO_3^- qui contribuent de façon efficace à la création du dioxyde d'azote.

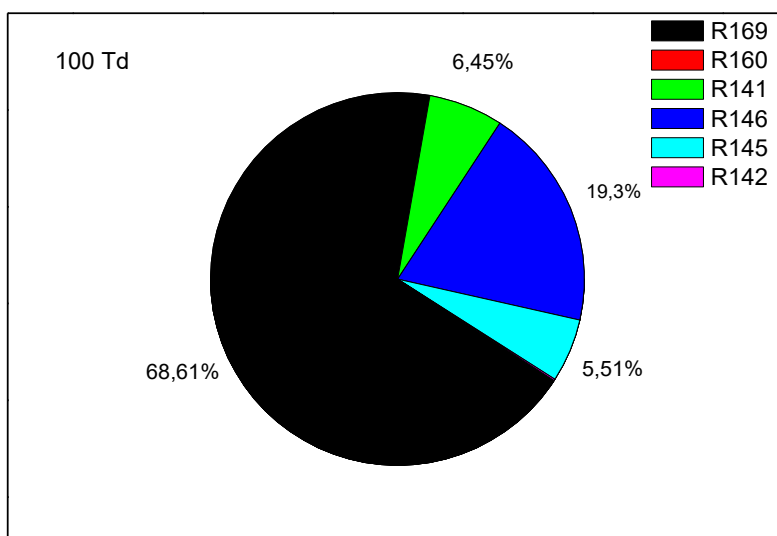


Figure 24 Représentation en pourcentage des réactions R169, R160, R141, R146, R145, R142 qui participent à la conversion du NO₂ à 100 Td

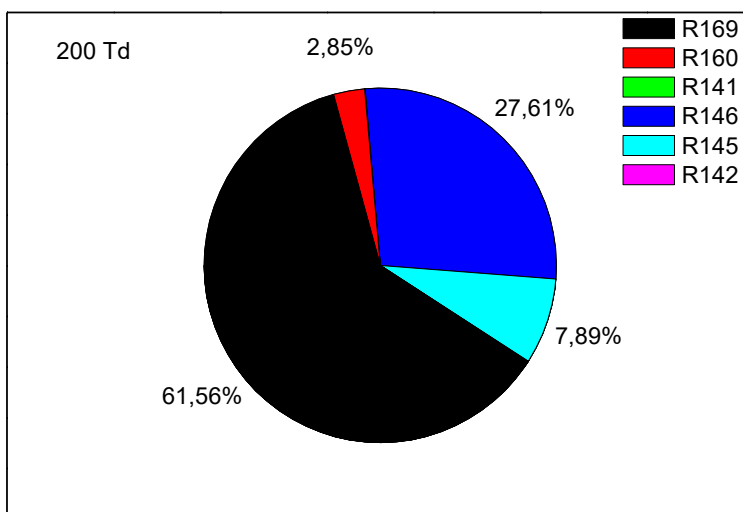


Figure 25 Représentation en pourcentage des réactions R169, R160, R141, R146, R145, R142 qui participent à la conversion du NO₂ à 200 Td

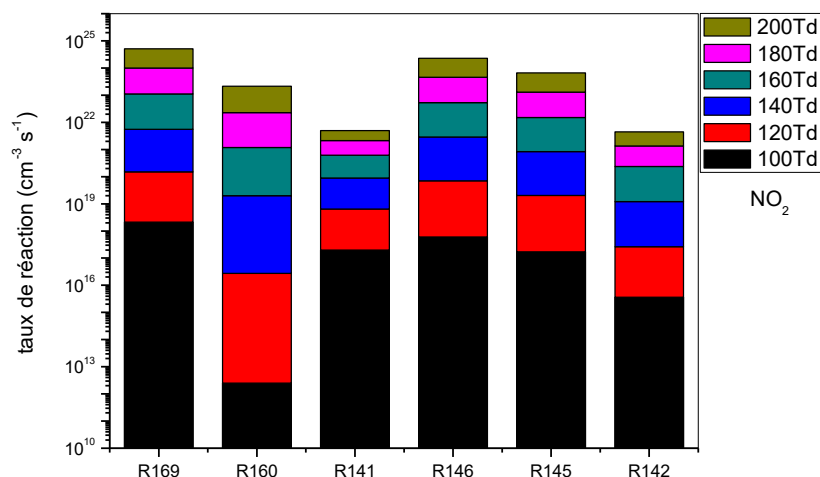


Figure 26 Représentation en histogramme des réactions

R169, R160, R141, R146, R145, R142

qui participent à la conversion du NO_2 pour

100,120, 140, 160, 180, 200 Td

Comme pour le NO , nous avons représenté sur la figure III.26, sous forme de diagramme, le taux de réaction de l'ensemble des six réactions pour les six valeurs du champ électrique réduit.

En observant ces histogrammes, nous remarquons que pour la valeur la plus faible du champ électrique réduit, c'est-à-dire 100 Td, la domination de la réaction R169 suivie par la réaction R146, alors que la réaction R160 est derrière les autres. Mais au fur et à mesure que le champ augmente, l'influence de la réaction R160 rattrape son retard et dépasse même quelques-unes pour 160, 180 et 200 Td.

En résumé, on peut dire que c'est la réaction R169 qui contribue le plus à la création du dioxyde d'azote, et la réaction R146 qui participe à la réduction. Les radicaux qui sont mis en jeu dans cette cinétique sont l'azote N et l'ion négatif O_3^- .

III.2.3.3. Evolution du trioxyde d'azote NO₃

Les réactions qui contribuent à la conversion du trioxyde d'azote sont :



Pour terminer notre analyse, nous considérons la troisième espèce d'oxyde d'azote, dont l'évolution temporelle des taux de réaction est représentée sur les figures (III.27) et (III.28) respectivement pour 100 et 200 Td.

En ce qui concerne la valeur 100 Td (figure III.27), nous remarquons que les réactions de création R173, R174 et R99 semblent en moyenne homogènes durant toute la durée d'analyse. Par contre, les trois autres réactions de réduction R143, R101 et R159 semblent agir au cours du temps sur le trioxyde d'azote. Tout d'abord, pour la réaction R101 grâce au radical OH nous observons une action croissante avec le temps, tandis que pour les deux autres réactions R143 et R159 leur influence diminue entre les instants 10^{-7} et 10^{-3} s.

Pour la valeur 200 Td (figure III.28), toutes les réactions participent plus ou moins dans la conversion du NO_3 . Pour la création, on peut dire que c'est la réaction R173, grâce aux radicaux O^+_4 et NO_3^- qui contribue de façon très large par rapport aux deux autres réactions R174 et R99. Pour le phénomène de réduction, c'est la réaction R143 avec son radical O_2^- qui semble, jusqu'à l'instant 10^{-7} s, avoir un effet sensible sur le trioxyde d'azote, ensuite elle sera rattrapée par la réaction R159 à partir de 10^{-7} s jusqu'à 10^{-3} s. à cause de la concentration de l'ion négatif NO_2^- qui devient importante.

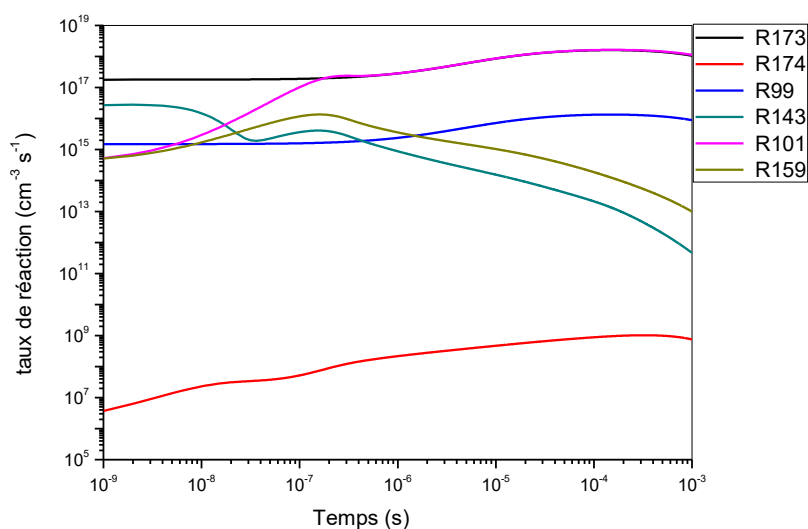


Figure 27 Evolution temporelle du taux des réactions suivantes :

R173, R174, R99, R143, R101, R159

qui participent dans la conversion du NO_3 à 100 Td

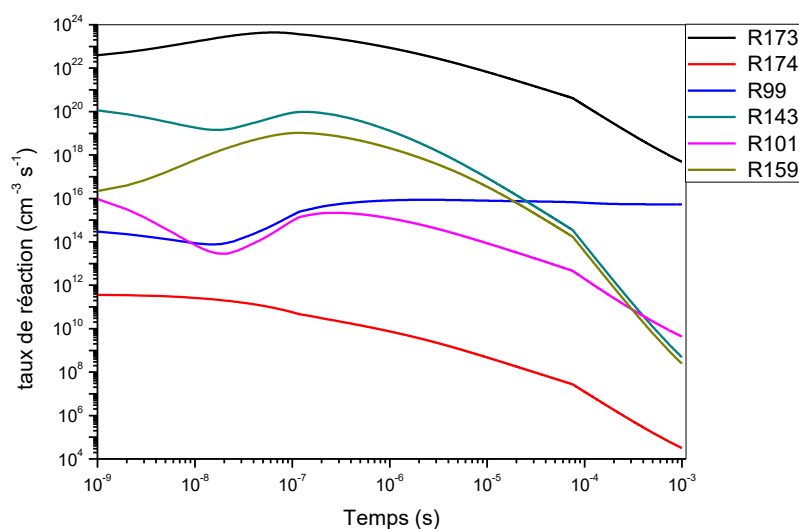


Figure 28 Evolution temporelle du taux des réactions suivantes :

R173, R174, R99, R143, R101, R159

qui participent dans la conversion du NO₃ à 200 Td

Nous passons maintenant à l'analyse en pourcentage sur l'influence des réactions dans la conversion du trioxyde d'azote. Les résultats sont donnés sur les figures III.29 et III.30., pour les trois valeurs du champ électrique réduit : 100, 160 et 200 Td.

Tout d'abord, pour la première série des réactions R173, R174 et R99, dont la représentation est donnée sur la figure III.29, nous observons une influence partagée pour les différentes valeurs du champ. Par exemple, pour 100 Td c'est la réaction R173 qui domine avec un pourcentage de 86,16% contre 7,49% pour la réaction R99 et 6,36% pour la réaction R174. Quand on passe à la valeur 160 Td, nous voyons un changement au profit de la réaction R174 qui passe à 20,43% grâce aux radicaux NO⁺ et NO₃⁻ dont la concentration augmente avec le temps. En même temps, l'effet de la réaction R99 disparaît à cause des deux radicaux OH et HNO₃ dont la densité diminue énormément au cours du temps.

Enfin pour la valeur 200 Td, l'effet de la réaction R174 augmente très fort et avoisine les 44,64%, c'est-à-dire plus que le double de sa valeur à 160 Td. Quant à la réaction R173, elle continue sa diminution et passe à 55,36%, ce qui veut dire que les radicaux O^+_4 et NO^-_3 qui étaient dominants à 100 Td deviennent moins influents à 200 Td. Malgré cette décroissance, la réaction R173 reste influente durant les trois valeurs du champ électrique réduit.

Sur la figure III.30, nous avons représenté le pourcentage des trois autres réactions qui contribuent à la réduction du trioxyde d'azote (R143, R101 et R159). Nous remarquons tout de suite la domination de la réaction R143 avec un pourcentage de 99,98% pour 100 Td, 98,42% pour 160 Td et 89,19% pour 200 Td. Les deux autres réactions, on note un pourcentage de 12,38% pour la réaction R159 et pour les trois valeurs du champ, alors que l'effet de la réaction R101 est inexistant. Donc l'ion négatif O^-_2 contribue de façon claire et nette dans la destruction du trioxyde d'azote.

Finalement, pour la création du trioxyde d'azote, on peut dire que les radicaux NO^+ et NO^-_3 contribuent à la création du NO_3 mais pas avec une domination absolue, tandis que pour la réduction c'est l'ion négatif O^-_2 qui participe très largement à cette tâche.

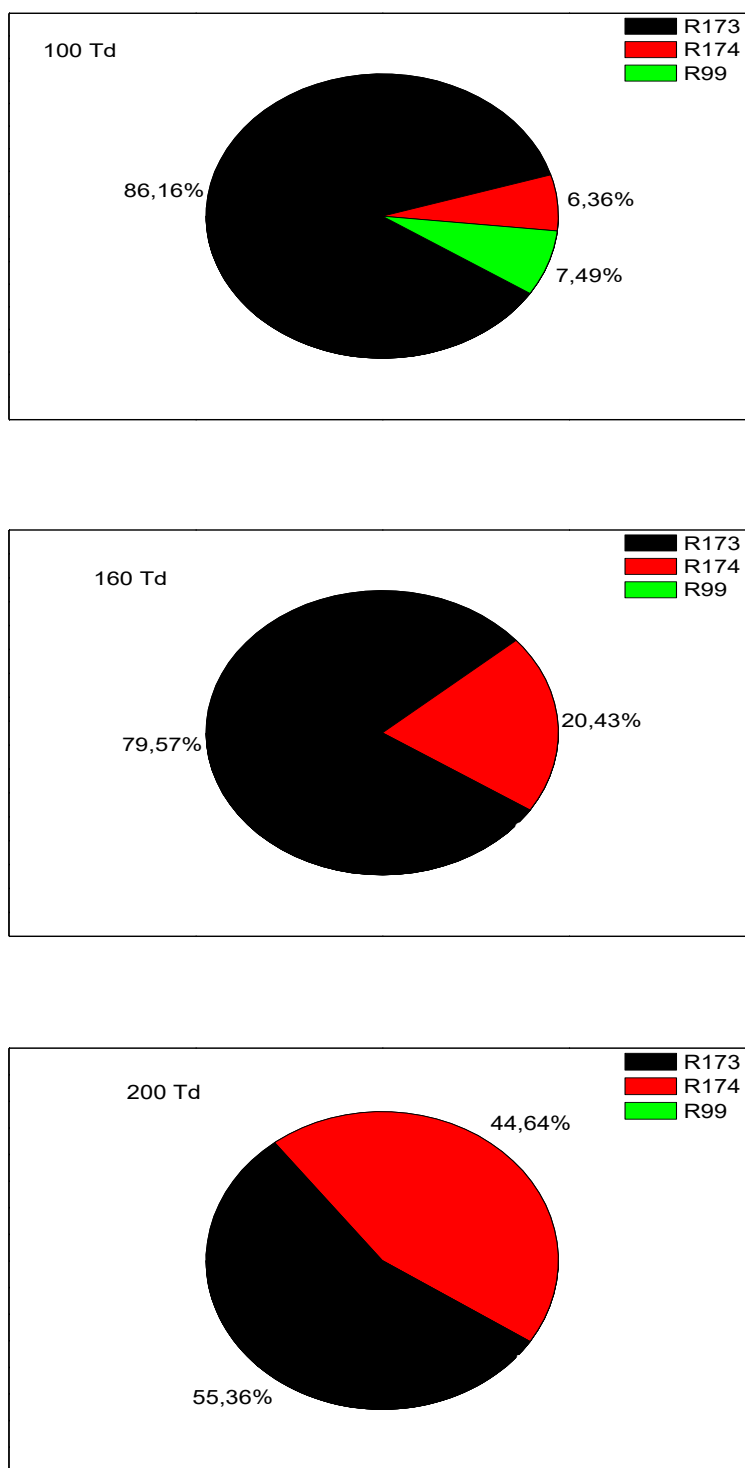


Figure 29 Représentation en pourcentage des trois réactions R173, R174, R99 qui participent à la création du NO_3 à 100, 160 et 200 Td

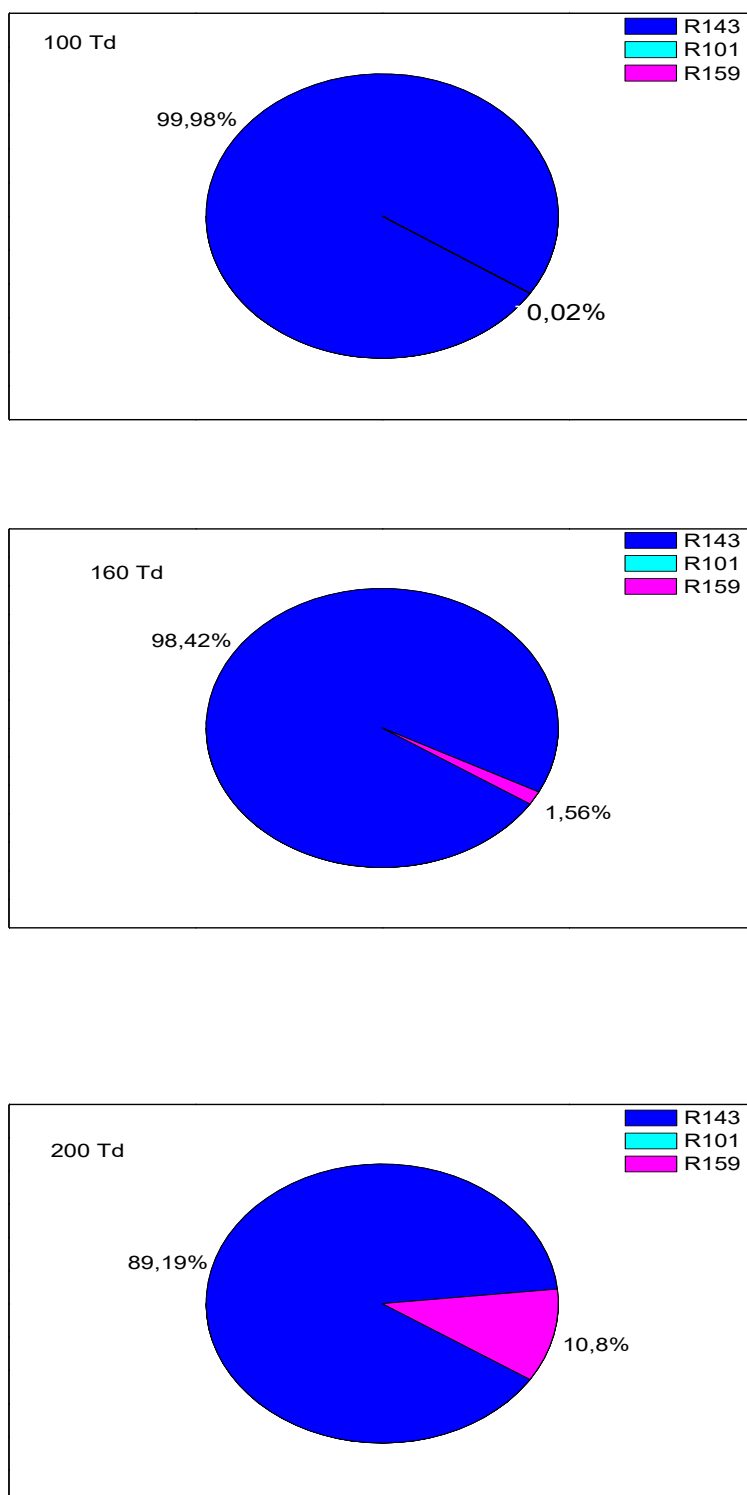


Figure 30 Représentation en pourcentage des trois réactions R143, R101, R159 qui participent à la destruction du NO_3 à 100,160 et 200 Td

Pour voir les contributions des réactions vues précédemment, nous avons représenté sur les figures III.31 et III.32 leur pourcentage pour les deux cas 100 et 200 Td, afin de comparer leur influence sur l'évolution du NO_3 .

Commençons par la figure III.31, où nous observons un net avantage pour la création du trioxyde d'azote plutôt que la réduction. En effet, la réaction R173 contribue à la formation du trioxyde d'azote avec un taux de 68,53%, loin derrière les deux autres réaction R174 et R99, qui donnent un taux respectif de 5,06% et 5,96%. Pour la destruction, seule la réaction R143 participe avec un taux de 20,45% et les deux autres réactions R101 et R159 sont inexistantes. Donc, lorsque le champ électrique réduit est faible, la décharge couronne a tendance à créer le dioxyde d'azote avec un taux de 68,53%.

Sur la figure III.32, nous avons représenté le pourcentage des réactions pour la deuxième valeur 200 Td. Là il y a uniquement deux réactions qui apparaissent, c'est toujours la réaction R173 et la réaction R174 avec un taux respectif de 68,8% et 31,14%. Les autres réactions de destruction R143, R101 et R159 n'apparaissent pas et ne participent pas à la conversion du trioxyde d'azote.

Finalement, seules les radicaux O^+ , NO^+ et NO_3^- contribuent efficacement à la création du NO_3 . En effet, quand le champ électrique réduit augmente, la concentration des radicaux O^+ , NO^+ et NO_3^- et donc la densité du trioxyde d'azote augmente.

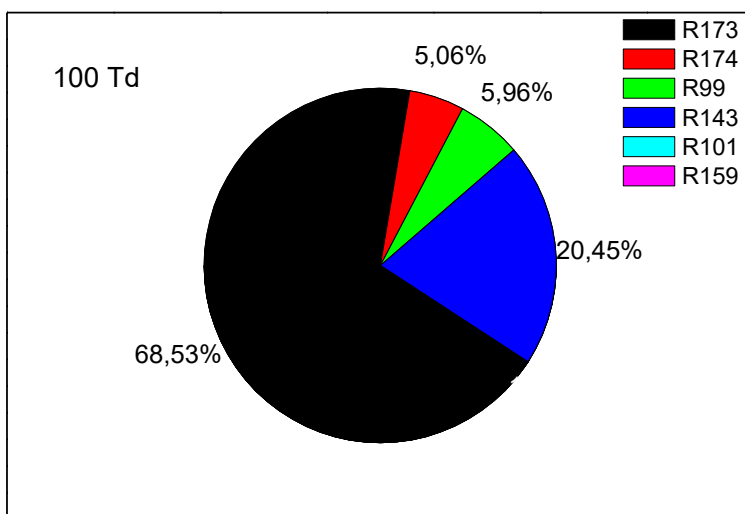


Figure 31 Représentation en pourcentage des réactions R173, R174, R99, R143, R101, R159 qui participent à la conversion du NO_3 à 100 Td

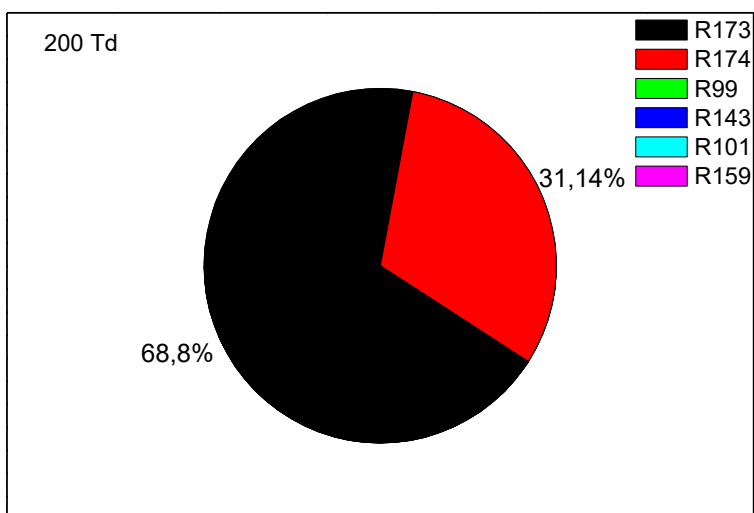


Figure 32 Représentation en pourcentage des réactions R173, R174, R99, R143, R101, R159

qui participent à la conversion du NO_3 à 200 Td

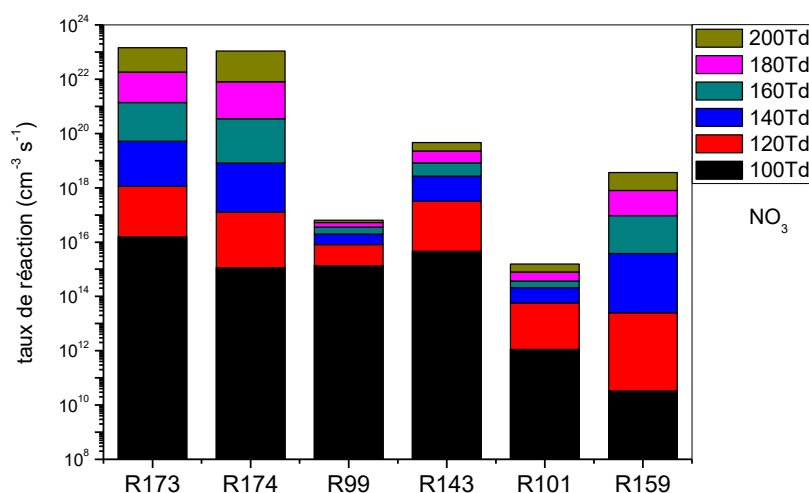


Figure 33 Représentation en histogramme des réactions R173, R174, R99, R143, R101, R159 qui participent à la conversion du NO_3 pour 100,120, 140, 160, 180, 200 Td

Pour clôturer notre étude, nous avons représenté sur la figure III.33, comme pour les deux espèces précédentes sous forme de diagramme, le taux de réaction de l'ensemble des six réactions pour les six valeurs du champ électrique réduit.

En regardant ces différents histogrammes, nous voyons immédiatement la domination des réactions R173 et R174 sur les autres réactions quelle que soit la valeur du champ électrique réduit. Donc, on confirme la participation des radicaux O_4^+ , NO^+ et NO_3^- dans la conversion du NO_3 .

III.3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'effectuer une analyse détaillée de l'influence des réactions chimiques dans les processus de production ou de consommation des principaux oxydes d'azote NO, NO₂ et NO₃ en fonction du champ électrique réduit. Les résultats obtenus nous ont permis aussi de mettre en évidence l'influence des différents radicaux présents dans notre mélange gazeux. On peut retenir que :

- pour le monoxyde d'azote NO, c'est le métastable N(²D) qui joue un rôle dominant dans la production, tandis que pour la consommation c'est le radical O₄.
- Pour le dioxyde d'azote NO₂, c'est le radical N et l'ion négatif O₃⁻ qui participent à la création de l'espèce, tandis que l'ion négatif O₃⁻ contribue à sa réduction.
- Pour le trioxyde d'azote NO₃ c'est uniquement les radicaux O₄⁺, NO⁺ et NO₃⁻ qui sont responsables dans la conversion de cette espèce.

Références :

- [1] : O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, and M.D. Benabdessadok, "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases", J. Appl. Phys. 82, **1997**, 4781.
- [2] : O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, "Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge", J. Phys. D: Appl. Phys. 35, **2002**, 439–450.
- [3] : I.A. Kossyi, A. YuKostinsky, A.A. Matveyev and V.P.Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, "Plasma Sources Sci. Technol. 1, **1992**, 207-220.
- [4] : Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; and Troe, J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, " J. Phys. Chem. Ref. Data **1997**, 26(3) 521-1011.

Conclusion générale
&
perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le but visé dans cette thèse est de voir comment agissent les réactions chimiques sur l'évolution des oxydes d'azote présents dans le mélange gazeux : N₂ :76% , O₂ :10% , H₂O : 6% , CO₂ :8% dopé avec 400 ppm de NO, pour différentes valeurs du champ électrique réduit : (100, 120, 140, 160, 180 et 200Td).

Pour atteindre ce but, nous avons sélectionné parmi les réactions qui existent dans la littérature celles qui entrent en compétition dans l'évolution des espèces choisies. Nous avons retenu 200 réactions qui sont données en annexe. Ensuite, nous avons mis au point un programme informatique en langage Fortran 90 pour suivre l'évolution temporelle de ces espèces. Ce mélange gazeux a été soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit. Le temps d'analyse s'étend de 10⁻⁹ s jusqu'à 10⁻³ s. Le modèle mathématique repose sur l'équation de transport de la densité.

En particulier, nous avons voulu connaître l'influence des vitesses des réactions sur les espèces et détecter celles qui jouent un rôle décisif dans la création ou la destruction des oxydes d'azote. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur trois espèces que sont le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et le trioxyde d'azote NO₃ qui sont les principaux constituants des oxydes d'azote.

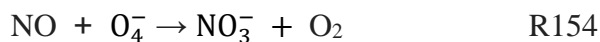
Les résultats que nous avons obtenus montrent une forte dépendance d'une part, avec le champ électrique réduit, et d'autre part, entre les espèces elles-mêmes. En effet, nous avons remarqué que l'évolution d'une espèce peut influencer l'évolution d'une autre espèce. Globalement, les résultats peuvent être résumés comme suit :

- (i) Le mécanisme de création de NO se produit principalement par la réaction R45 entre le radical N(²D) et l'oxygène moléculaire:



CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

et la destruction par la réaction R154 grâce au radical O_4^- :

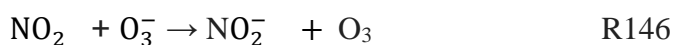


Nous avons obtenu 29,33% à 100 Td contre 28,93% à 200 Td pour la création et 59,13% à 100 Td contre 49,50% à 200 Td pour la destruction.

(ii) Le mécanisme de production de NO_2 est dû principalement à la réaction R169 entre les radicaux N et NO_3^- :



et la réduction par la réaction R146:

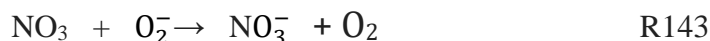


À 100 Td, nous obtenons un taux de 68,61% pour la production contre 61,65% à 200 Td, et 19,30% à 100 Td contre 27,61% à 200 Td pour la consommation.

(iii) A propos du NO_3 , la création est due à la réaction R173, par l'intermédiaire des deux radicaux : NO_3^- et O_4^+ :



et la réduction est causée par la réaction R143:



Nous notons qu'à 200 Td, il n'y a pas de réduction du NO_3 , contrairement à 100 Td où on assiste à la création et la destruction du NO_3 (55,36% pour R173 et 44,64% pour R143). C'est la conséquence de la transformation du NO et du NO_2 .

Finalement, ces résultats montrent d'une part, le rôle vital joué par le champ électrique réduit sur les conversions des oxydes d'azote et leur évolution dans le temps, et d'autre part, l'impact des différentes réactions chimiques sur les divers processus réactionnels affectant la densité des NO_x dans un mélange gazeux. Ces résultats vont certainement permettre de mieux comprendre les mécanismes complexes de conversion des oxydes d'azote dans un plasma hors équilibre.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les perspectives de ce travail sont multiples. Pour atteindre l'objectif de réduction des oxydes d'azote il faut :

- réaliser des expériences en régime pulsé et comparer les résultats avec ceux en régime continue afin de mieux comprendre les différents mécanismes qui influencent l'évolution des oxydes d'azote.
- diversifier les concentrations du mélange gazeux pour connaître l'impact des différentes espèces sur la réactivité du plasma.
- mener l'étude en dimensions pour montrer tous les mouvements du gaz dans l'espace inter électrodes.
- augmenter le nombre de pointes pour augmenter le taux de destruction des oxydes d'azote.

Nous rappelons que l'ensemble des résultats dans cette thèse, ont été obtenu à l'aide d'un programme informatique que nous avons réalisé et écrit en langage fortran 90.

Annexe

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

	Réactions chimiques	K_i	unités
R1	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	15×10^{-9}	cm^3s^{-1}
R2	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	2.05×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R3	$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	3.35×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R4	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	8.7×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R5	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	5.2×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R6	$N + O_3^- \rightarrow NO + O_2 + e$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R7	$O + NO_3^- \rightarrow NO + O_3 + e$	1.5×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R8	$NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	2.5×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R9	$NO + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O$	1.0×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R10	$NO + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	2.6×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R11	$H + NO_2 \rightarrow NO + OH$	1.15×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R12	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	1.1×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R13	$N + NO_3^- \rightarrow NO_2 + NO + e$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R14	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + NO_3^-$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R15	$N + O_2^- \rightarrow NO_2 + e$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R16	$NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_3$	7.0×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R17	$NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	2.0×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R18	$NO_2 + O_2^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R19	$NO_3^- + O_4^+ \rightarrow NO_3 + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}

ANNEXE

R20	$\text{NO}_3^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N} + \text{O}$	1.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R21	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.3×10^{-13}	cm^3s^{-1}
R22	$\text{NO}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R23	$\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	2.6×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R24	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R25	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2\text{OH}$	2.3×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R26	$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	2.8×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R27	$\text{H} + \text{O}^- \rightarrow \text{OH} + \text{e}$	6.5×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R28	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	2.0×10^{-15}	cm^3s^{-1}
R29	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	6.5×10^{-14}	cm^3s^{-1}
R30	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	3.5×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R31	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.1×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R32	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	2.2×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R33	$\text{N} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	0.6×10^{-30}	cm^3s^{-1}
R34	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	0.7×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R35	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	4.9×10^{-11}	cm^3s^{-1}

R36	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	0.23×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R37	$\text{N} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	3.2×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R38	$2\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	3.9×10^{-33}	cm^6s^{-1}
R39	$2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$	3.9×10^{-33}	cm^6s^{-1}
R40	$2\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	0.64×10^{-25}	cm^6s^{-1}
R41	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.6×10^{-30}	cm^6s^{-1}

ANNEXE

R42	$3\text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	0.27×10^{-24}	cm^6s^{-1}
R43	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	0.27×10^{-24}	cm^6s^{-1}
R44	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	0.17×10^{-13}	cm^3s^{-1}
R45	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	9.7×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R46	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.27×10^{-24}	cm^6s^{-1}
R47	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.7×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R48	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	0.11×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R49	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	0.3×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R50	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.3×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R51	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	0.2×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R52	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	0.15×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R53	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.06×10^{-6}	cm^3s^{-1}
R54	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	0.3×10^{-27}	cm^6s^{-1}
R55	$\text{O} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	0.3×10^{-27}	cm^6s^{-1}
R56	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$	0.8×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R57	$\text{O} + \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	0.18×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R58	$\text{O} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	0.18×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R59	$\text{O} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	0.17×10^{-27}	cm^6s^{-1}
R60	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	0.17×10^{-27}	cm^6s^{-1}
R61	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	0.21×10^{-26}	cm^6s^{-1}
R62	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	0.21×10^{-26}	cm^6s^{-1}
R63	$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	0.17×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R64	$\text{O} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	0.19×10^{-29}	cm^6s^{-1}

ANNEXE

R65	$O + O + N \rightarrow O_2 + N$	9.53×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R66	$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	9.53×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R67	$O + HNO_3 \rightarrow NO_3 + OH$	3.0×10^{-15}	cm^3s^{-1}
R68	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	3.8×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R69	$O + H_2O \rightarrow 2OH$	2.5×10^{-14}	cm^3s^{-1}
R70	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	3.1×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R71	$2O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	2.76×10^{-31}	cm^6s^{-1}
R72	$2O + O_2 \rightarrow 2O_2$	2.76×10^{-31}	cm^6s^{-1}
R73	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	0.18×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R74	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	0.5×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R75	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O + O_2$	0.12×10^{-9}	cm^3s^{-1}
R76	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	0.12×10^{-9}	cm^3s^{-1}
R77	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	0.14×10^{-9}	cm^3s^{-1}
R78	$O(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	0.85×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R79	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	2.3×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R80	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	2.3×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R81	$O(^1D) + 2 N_2 \rightarrow N_2O + N_2$	0.1×10^{-34}	cm^6s^{-1}
R82	$O(^1D) + N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O_2$	0.1×10^{-34}	cm^6s^{-1}
R83	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	0.5×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R84	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$	0.6×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R85	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	0.10×10^{-15}	cm^3s^{-1}
R86	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	0.18×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R87	$O_3 + O_2 \rightarrow 2 O_2 + O$	0.51×10^{-26}	cm^6s^{-1}

ANNEXE

R89	$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + O + N_2$	0.51×10^{-26}	cm^6s^{-1}
R90	$O_3 + NO_2 \rightarrow NO + 2 O_2$	0.11×10^{-17}	cm^3s^{-1}
R91	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	6.5×10^{-14}	cm^3s^{-1}
R92	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2 O_2$	2.0×10^{-15}	cm^3s^{-1}
R93	$O_3 + H \rightarrow H_2 + O$	1.38×10^{-14}	cm^3s^{-1}
R94	$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$	7.7×10^{-9}	cm^3s^{-1}
R95	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	6.7×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R96	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	6.4×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R97	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	3.0×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R98	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	5.9×10^{-32}	cm^6s^{-1}
R99	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	1.3×10^{-13}	cm^3s^{-1}
R100	$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	5.9×10^{-32}	cm^6s^{-1}
R101	$NO_3 + OH \rightarrow HO_2 + NO_2$	1.3×10^{-13}	cm^3s^{-1}
R102	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	1.3×10^{-13}	cm^3s^{-1}
R103	$OH + NO_2 \rightarrow NO + HO_2$	3.1×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R104	$OH + NO_3 \rightarrow HO_2 + NO_2$	2.6×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R105	$NO + O \rightarrow O_2 + N$	1.3×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R106	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	2.0×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R107	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO + O_2$	2.7×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R108	$NO + O \rightarrow N + 2O$	0.18×10^{-6}	cm^3s^{-1}
R109	$NO + N \rightarrow O + 2N$	0.18×10^{-6}	cm^3s^{-1}
R110	$2NO \rightarrow N + O + NO$	0.18×10^{-6}	cm^3s^{-1}
R111	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	1.4×10^{-38}	cm^6s^{-1}

ANNEXE

R112	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{NO}$	0.83×10^{-8}	cm^3s^{-1}
R113	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	0.83×10^{-8}	cm^3s^{-1}
R114	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	1.1×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R115	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	2.2×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R116	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}_2$	2.2×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R117	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	3.5×10^{-11}	cm^3s^{-1}
R118	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	1.7×10^{-16}	cm^3s^{-1}
R119	$\text{NO}_2 + \text{e} \rightarrow \text{NO}_2^-$	4.0×10^{-17}	cm^3s^{-1}
R120	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	1.1×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R121	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	1.2×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R122	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	4.8×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R123	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	1.2×10^{-15}	cm^3s^{-1}
R124	$\text{NO}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$	2.8×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R125	$2\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.2×10^{-15}	cm^3s^{-1}
R126	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	5.0×10^{-21}	cm^6s^{-1}
R127	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2$	1.6×10^{-19}	cm^3s^{-1}
R128	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2$	1.6×10^{-19}	cm^3s^{-1}
R129	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.0×10^{-16}	cm^3s^{-1}
R130	$\text{O}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}$	1.2×10^{-9}	cm^3s^{-1}
R131	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	8.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R132	$\text{O}^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{e}$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R133	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	1.1×10^{-30}	cm^6s^{-1}
R134	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	2.0×10^{-11}	cm^3s^{-1}

ANNEXE

R135	$O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R136	$O^- + N \rightarrow NO + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R137	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R138	$O_2^- + O_3^- \rightarrow O_2 + O_3$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R139	$O_2^- + O_3^- \rightarrow 2O + O_3$	1.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R140	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	8.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R141	$O + NO_3^- \rightarrow NO_2 + e$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R142	$NO_2 + O_2^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R143	$NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R144	$NO + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R145	$NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R146	$NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_3$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R147	$O_2^- + O_2 \rightarrow 2O_2 + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R148	$O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R149	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R150	$O_2^- + N \rightarrow NO_2 + e$	8.3×10^{-40}	cm^6s^{-1}
R151	$NO + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R152	$N + O_3^- \rightarrow NO + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R153	$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R154	$NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R155	$O_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R156	$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R157	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}

ANNEXE

R158	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	3.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R159	$NO_3 + NO_2^- \rightarrow NO_3^- + NO_2$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R160	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + NO_3^-$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R161	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O_2$	4.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R162	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow 2O + O_3$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R163	$O_3^- + NO^+ \rightarrow O_3 + NO$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R164	$O_3^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_3$	3.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R165	$O_3^- + NO \rightarrow NO_3^- + O$	4.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R166	$O_3^- + N \rightarrow NO + O_2 + e$	4.3×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R167	$O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2 + e$	4.3×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R168	$O_4^- + NO \rightarrow NO_3^- + O_2$	2.5×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R169	$N + NO_3^- \rightarrow NO_2 + NO + e$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R170	$O_4^- + N_2 \rightarrow O_2^- + O_2 + N_2$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R171	$O_4^- + O_2 \rightarrow O_2^- + 2O_2$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R172	$O + NO_3^- \rightarrow NO + O_3 + e$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R173	$NO_3^- + O_4^+ \rightarrow NO_3 + 2O_2$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R174	$NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + N + O$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R175	$O_4^- + O \rightarrow O^- + 2O_2$	3.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R176	$O_4^- + O \rightarrow O_3^- + O_2$	4.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R177	$NO_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + NO_2$	5.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R178	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + 2NO_2$	7.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R179	$NO_2^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$	4.0×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R180	$NO_2^- + N_2^+ \rightarrow NO_2 + N_2$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}

ANNEXE

R181	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R182	$\text{NO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3 + \text{e}$	4.3×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R183	$\text{NO}_3^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	2.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R184	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O} + \text{O}$	1.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R185	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	4.0×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R186	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{NO}$	4.0×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R187	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{N}(^2\text{D})$	4.3×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R188	$\text{O}_2^+ + \text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	3.1×10^{-23}	cm^6s^{-1}
R189	$\text{O}_2^+ + \text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	3.1×10^{-23}	cm^6s^{-1}
R190	$\text{O}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2$	3.5×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R191	$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}$	1.0×10^{-16}	cm^3s^{-1}
R192	$\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	9.6×10^{-8}	cm^3s^{-1}
R193	$\text{O}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$	1.8×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R194	$\text{N}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2$	3.3×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R195	$\text{N}_2^+ + \text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	3.1×10^{-23}	cm^6s^{-1}
R196	$\text{N}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{N}_2$	6.0×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R197	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{N}_2$	4.7×10^{-12}	cm^3s^{-1}
R198	$\text{N}_2^+ + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	1.0×10^{-10}	cm^3s^{-1}
R199	$\text{N}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	4.0×10^{-7}	cm^3s^{-1}
R200	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.6×10^{-7}	cm^3s^{-1}

Références:

- [1] O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, ‘‘ Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge’’, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, **2002**, 439–450.
- [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] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; and Troe, J., ‘‘Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, ‘’ J. Phys. Chem. Ref. Data **1997**, 26(3) 521-1011.
- [4] Rosocha, L. A.; Anderson, G. K.; Bechtold, L. A.; Coogan, J. J.; Heck, H. G.; Kang, M.; McCulla, W.H.; Tennant, R. A.; and Wantuck, P. J., ‘‘Non-Thermal Techniques for Pollution Control, ‘’ Part B, Berlin Springer-verlag, **1993**, 281-308.

Numerical Analysis of the Chemical Reactions Effects on NO_x Conversion under Various Reduced Electric Fields

Nedjwa Djaouani^{1*}, Mostefa Lemerini¹ and Omar Sabbar Dahham²

¹Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen (13000), Algeria.

²Center of Excellence Geopolymer and Green Technology, Faculty of Engineering Technology, University Malaysia Perlis, Kampus Unicity AlamSg. Chuchuh, 02100 Padang Besar (U), Perlis, Malaysia.

Received 27 October 2017; Revised 3 February 2018; Accepted 23 April 2018

ABSTRACT

The purpose of this work is to investigate the contribution of different chemical reactions that participate in NO_x creation or reduction in N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixed gas induced by negative corona discharge under different reduced electric field levels: 100 - 200 Td (1Td=10⁻²¹ V.m²). The fundamental chemistry governing NO_x evolution developed in this paper is based on a full set of processes regrouped in 200 selected chemical reactions involving 36 molecular, excited, atomic, and charged species. The density was calculated using the continuity equation while not the diffusion term, and the time analysis varied from 10⁻⁹ to 10⁻³s. The results of simulations show the role played by different chemical reactions on NO_x conversion. It is shown that at 100 Td near 60% of NO can be removed by radical O₄⁻ through the reaction NO + O₄⁻ → NO₃⁻ + O₂ and near 20% of NO₂ and NO₃ could be removed by radicals O₃⁻ and O₂⁻ through NO₂ + O₃⁻ → NO₂⁻ + O₃ and NO₃ + O₂⁻ → NO₃⁻ + O₂ respectively.

Keywords: Plasma Chemistry; Rate Constant; No_x Conversion; Chemical Kinetic; Gas Discharge.

1. INTRODUCTION

Generally, the reduced electric field (E/N ratio) is considered a critical parameter controlling the electron energy in plasma discharges. The chemistry of plasma can be different based on the value of E/N ratio. For several years, the common catalytic and thermal methods used to eliminate or at least to reduce the level of NO_x that existed in industrial flue gas and/or generated by the vehicles will not permit us to respect the limits of gases emission, which has become more dangerous in the environment. J.L. Walsh, P. Olszewski and al [1, 2] studied the properties of Ar/O₂ microwave, driven surface on plasmas as a function of the Ar/O₂ ratio in the gas mixture. The key parameters are the plasma electron density and electron temperature, which are estimated with Thomson scattering (TS) for O₂ contents up to 50% of the total gas flow. N C Roy and al [3] used an optical emission spectroscopic (OES) diagnostic technique for the characterization of plasmas and for identifications of OH and O radicals along with other species in the plasmas. Walsh et al [4, 5] showed in experimental studies at atmospheric pressure plasma jets in helium that, for jets extending beyond the guiding tube, the propagation can be temporarily halted by neutralizing the applied voltage by applying the same voltage to two external electrodes surrounding the jet. Chang J S et al have investigated the influences on the applications such as electron beam processing. It has been predominantly studied for treatment of gaseous effluents polluted by NO_x [6-7] and/or ozone production [8-11], medical applications [12-16] and surface treatment [17-18]. Therefore, new more effective depolluting methods are at present studied and the use of non-thermal plasmas made by electrical discharge or electron beam

*Corresponding author: n.djaouani@yahoo.com

processing [19–25] seem suitable techniques. The energetic electrons generated by the electrical discharge collide with the background gas molecules, thus creating long-lived molecular and atomic free radicals that interact with the pollutants and convert them, during the post-discharge, into clean or easy to collect yields through a complex set of chemical and physical reactions.

Several researchers have previously studied the influences of non-equilibrium discharges gas dynamics at atmospheric pressure [26–29]. These influence can be thermal (correlated movements) or dynamic (collective movement of drift) by nature. The charged particles, specifically the ions, can transfer a part of their derivative movement to the neutral ones. The fluid motion induced by an electric discharge is indicated to as an ion wind or electric wind. This case was proved before and extensively studied in the case of the corona discharge between the plane and the tip [29-31]. The charged particles generated in the inter electrode space are usually accelerated by the electric field E . It is known that the electrical proprieties depend on the reduced field E/N , where E is the electric field and N is the neutral gas density [32-34], and raise the internal energy of the neutral gas. During the post-discharge phase, the vibrational energy reservoir slowly relaxes resulting light warming of the ionized channel and a local decrease in the density of the gas. The chemical reactivity of the neutral gas mixture allows the toxic molecule transformation into harmless particles (such as N or N_2O) or to generate acids (such as HNO_3) inside the plasma. This type of acid can be converted into salt (by addition of a base) [35-38].

Herein, the aim of the current work is to simulate numerically, under various reduced electric field (100 -200 Td) values, the time evolution of 36 chemical species such as atoms (H, O and N), molecules ($O_2, N_2, CO_2, OH, H_2O, HO_2, HNO_3, O_3, CO$, and H_2), nitric oxides (NO, NO_2, NO_3, N_2O and N_2O_5), negative ions ($NO_2^-, NO_3^-, O^-, O_2^-, O_3^-$ and O_4^-), positive ions ($O^+, N^+, NO^+, N_2^+, O_2^+$ and O_4^+), excited species ($O_2(a_1\Delta_g), N_2(A^3\Sigma_u^+), O(^1D), N(^2D), N(^2P)$) and electrons (e) in the mixture (N_2 : 76%, O_2 : 12%, CO_2 : 6%, and H_2O : 6%). These different species react following 200 selected chemical reactions. In this numerical simulation, we presume numerous effects induced by the corona discharge passage in a mixed gas. In order to simplify this study, we suppose that the gas has no convective movement gradients and the pressure remains constant.

2. MATHEMATICAL MODEL

The mathematical model applied in this study comprises a system of equations, which takes into consideration the density variation and the chemical kinetics of the environment. A numerical code of zero order was developed to resolve the transport equations for charged and neutral particles. The algorithm is based on the time integration of the equations system under consideration the density variation and the chemical kinetics of the environment. The equation systems of chemical kinetics can be described by an ordinary differential equation system, as shown below:

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

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

Where N_i is the species densities vector, $i=1$ up to 36 considered in the plasma and Q_{ij} the source term vector depending on the reaction coefficients and corresponding to the contributions from different processes. G_{ij} and L_{ij} is the gain and loss of species i during the chemical reactions $j=1$ up to $j_{\max}=200$. The solution of such a system requires the knowledge of the initial concentrations. The total density N of the gas is given by the ideal gas law:

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

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

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

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

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

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

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

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

Table 1.Main reactions contributing to generation and destruction of NO_x and their rate constants.(The units of rate constants are in $cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$ for two body reactions, whereas $cm^6 \cdot molecule^{-2} \cdot s^{-1}$ for three body reactions).

	Reactions	Rate constants	Ref.
R1	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$k_1 = 15 \times 10^{-9}$	[32]
R2	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	$k_2 = 2.05 \times 10^{-11}$	[32]
R3	$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	$k_3 = 3.35 \times 10^{-10}$	[32]
R4	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	$k_4 = 8.7 \times 10^{-11}$	[27]
R5	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	$k_5 = 5.2 \times 10^{-12}$	[34]
R6	$N + O_3^- \rightarrow NO + O_2 + e$	$k_6 = 5.0 \times 10^{-10}$	[27]
R7	$O + NO_3^- \rightarrow NO + O_3 + e$	$k_7 = 1.5 \times 10^{-10}$	[27]
R8	$NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	$k_8 = 2.5 \times 10^{-10}$	[34]
R9	$NO + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O$	$k_9 = 1.0 \times 10^{-11}$	[34]
R10	$NO + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	$k_{10} = 2.6 \times 10^{-12}$	[34]
R11	$H + NO_2 \rightarrow NO + OH$	$k_{11} = 1.15 \times 10^{-10}$	[32]
R12	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$K_{12} = 1.1 \times 10^{-11}$	[27]
R13	$N + NO_3^- \rightarrow NO_2 + NO + e$	$K_{13} = 5.0 \times 10^{-10}$	[27]
R14	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + NO_3^-$	$k_{14} = 7.0 \times 10^{-10}$	[32]
R15	$N + O_2^- \rightarrow NO_2 + e$	$k_{15} = 5.0 \times 10^{-10}$	[34]
R16	$NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_3$	$k_{16} = 7.0 \times 10^{-11}$	[34]
R17	$NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	$k_{17} = 2.0 \times 10^{-11}$	[34]
R18	$NO_2 + O_2^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	$k_{18} = 7.0 \times 10^{-10}$	[34]
R19	$NO_3^- + O_4^+ \rightarrow NO_3 + O_2 + O_2$	$k_{19} = 1.0 \times 10^{-7}$	[27]
R20	$NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + N + O$	$k_{20} = 1.0 \times 10^{-7}$	[34]
R21	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	$k_{21} = 1.3 \times 10^{-13}$	[27]
R22	$NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	$k_{22} = 5. \times 10^{-10}$	[27]
R23	$NO_3 + OH \rightarrow NO_2 + HO_2$	$k_{23} = 2.6 \times 10^{-11}$	[27]
R24	$NO_3 + NO_2^- \rightarrow NO_2 + NO_3^-$	$k_{24} = 5.0 \times 10^{-10}$	[27]
R25	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$	$k_{25} = 2.3 \times 10^{-10}$	[27]
R26	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$k_{26} = 2.8 \times 10^{-11}$	[27]
R27	$H + O^- \rightarrow OH + e$	$k_{27} = 6.5 \times 10^{-10}$	[27]

R28	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$k_{28} = 2.0 \times 10^{-15}$	[27]
R29	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_{29} = 6.5 \times 10^{-14}$	[27]
R30	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$k_{30} = 3.5 \times 10^{-11}$	[27]
R31	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{31} = 1.1 \times 10^{-10}$	[35]
R32	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$k_{32} = 2.2 \times 10^{-30}$	[32]

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The chemical kinetics includes 36 different types of chemical species: atoms (H, O and N), molecules (O_2 , N_2 , CO_2 , OH, H_2O , HO_2 , HNO_3 , O_3 , CO, and H_2), nitric oxides (NO, NO_2 , NO_3 , N_2O and N_2O_5), negative ions (NO_2^- , NO_3^- , O^- , O_2^- , O_3^- and O_4^-), positive ions (O^+ , N^+ , NO^+ , N_2^+ , O_2^+ and O_4^+), excited species ($\text{O}_2(\text{a}_1\Delta_g)$, $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{N}(^2\text{D})$, $\text{N}(^2\text{P})$) and electrons (e). These species react following 200 selected chemical reactions; the main ones are shown in Table 1. In this part, we will evaluate the influence of reactions rate on conversion NO_x species, we calculate in particular the reactions rate of R5 to R24 between 10^{-9} s and 10^{-3} s. These reactions in this work are the main reactions which they participate in evolution of NO, NO_2 and NO_3 species. We recall that for each species, the first three reactions contribute to the creation of the species and the other three to the destruction of the same species. For example, for nitrogen monoxide, R5, R6 and R7 reactions are involved in the production of NO whereas R8, R9 and R10 reactions are involved in the consumption of the same species.

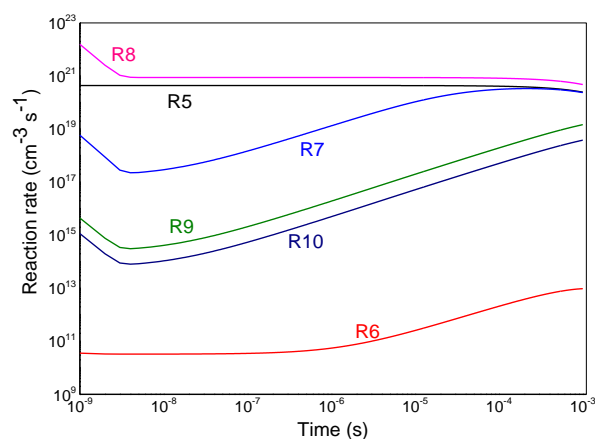


Figure 1. Time evolution of reaction rate of the main reactions that participate in the conversion of NO specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 100Td. The numbers are associated with the following reactions: R5: $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$; R6: $\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{e}$; R7: $\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3 + \text{e}$; R8: $\text{NO} + \text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$; R9: $\text{NO} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$; R10: $\text{NO} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$.

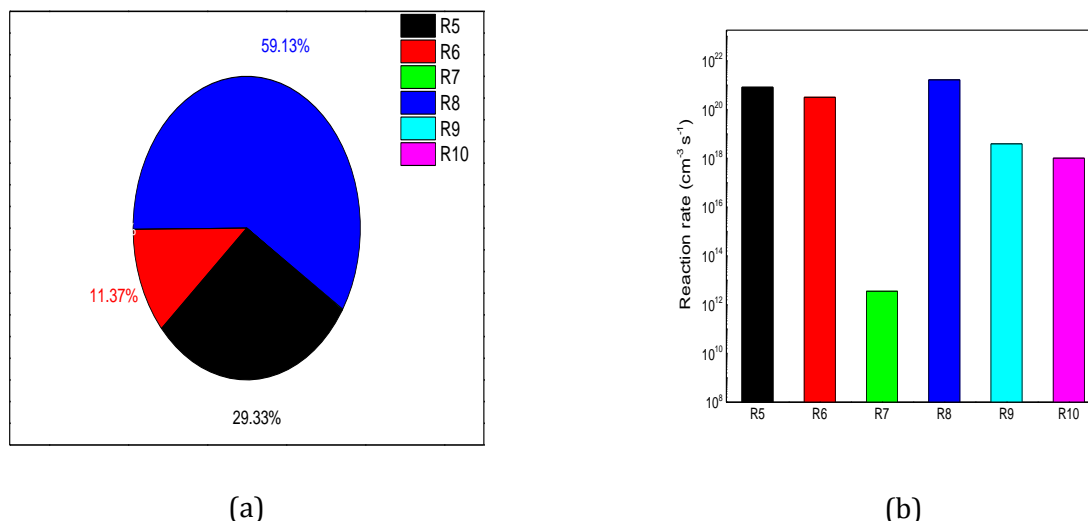


Figure 2.Representation of the main reactions (R5, R6, R7, R8, R9 and R10) contributing to the conversion of NO specie in the mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ at 100Td. (a) with percentage of different reactions; (b) with diagram of different reactions rate.

Figure 1 shows the time evolution of the main reactions contributing to NO conversion at 100 Td. As illustrated in this figure many reactions participate to the generation and destruction of NO. However, NO is generated through R5, R6 and R7 reactions:



and reduced through R8, R9 and R10 reactions:



The effects of these reactions have been represented in figure 2a with percentage and 2b with diagram of different reactions rate. Observed on this figure is the domination of $N(^2D)$ on others radicals for creation, at 29.33%, whereas for the reduction it is the radical which prevails over the others since it represents 59.13%. These results are also verified on figure 2b and resembles the phenomenon of destruction dominates that of creation.

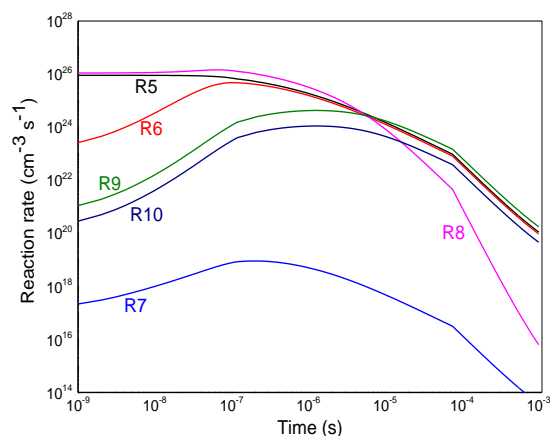


Figure 3. Time evolution of reaction rate of the main reactions that participate in the conversion of NO specie in the mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ at 200Td. The numbers are associated with the following reactions: R5: $N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$; R6: $N + O_3^- \rightarrow NO + O_2 + e$; R7: $O + NO_3^- \rightarrow NO + O_3 + e$; R8: $NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$; R9: $NO + O_3^- \rightarrow NO_3^- + O$; R10: $NO + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_2$

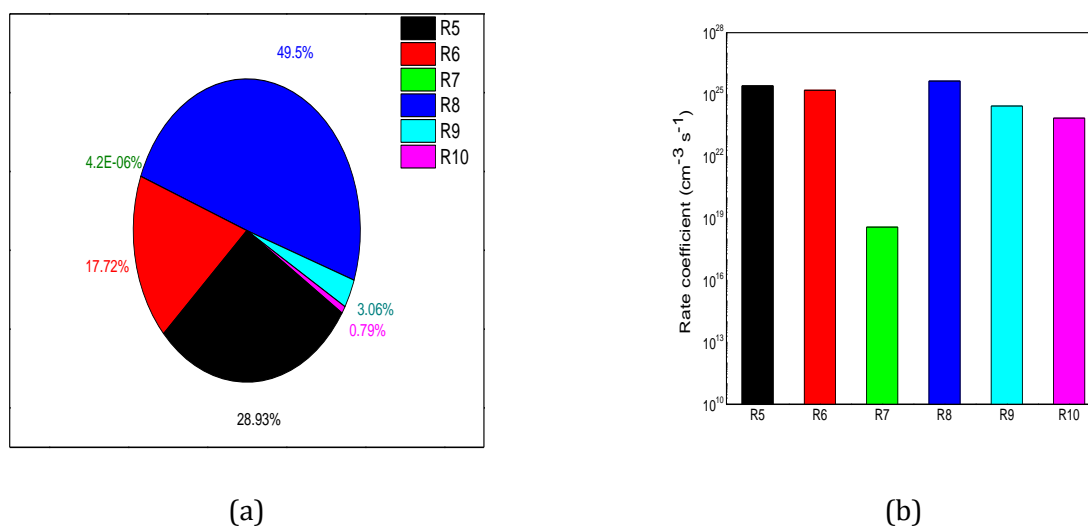


Figure 4. Representation of the main reactions (R13, R14, R15, R16, R17 and R18) contributing to NO conversion in the mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ at 200Td. (a) with percentage of different reactions; (b) with diagram of different reactions rate.

Figures.3 and 4 show the evolution of reaction rate of NO at 200 Td. We notice on all the figures that the reduction of nitrogen monoxide is always higher than that of the creation but with a smaller deviation than for 100Td. Indeed, the value is 53.35% for the reduction against 46.65% for the production. It is also noted that the reactions R9 and R10 which were negligible for 100Td begin to have an influence on the reduction of nitrogen monoxide for 200Td. It's found that the effects of the O_4^- ion is less dominant than in the case of 100 TD, this is due to the fact that the reactions R5, R6, decreased less rapidly than the reaction R8 with time.

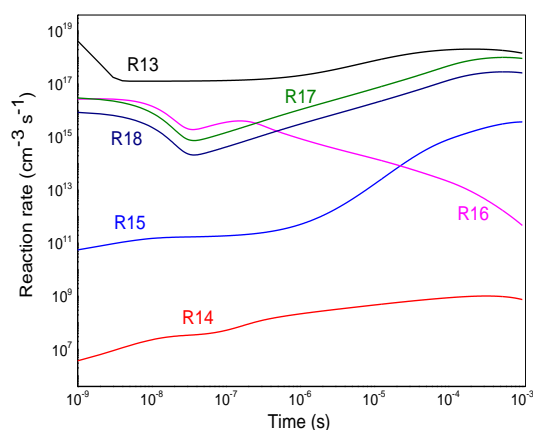


Figure 5. Time evolution of reaction rate of the main reactions that participate in the conversion of NO_2 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 100Td. The numbers are associated with the following reactions: R13: $\text{N} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{e}$; R14: $\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$; R15: $\text{N} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{e}$; R16: $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$; R17: $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NNO}_3^- + \text{O}_2$; R18: $\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$.

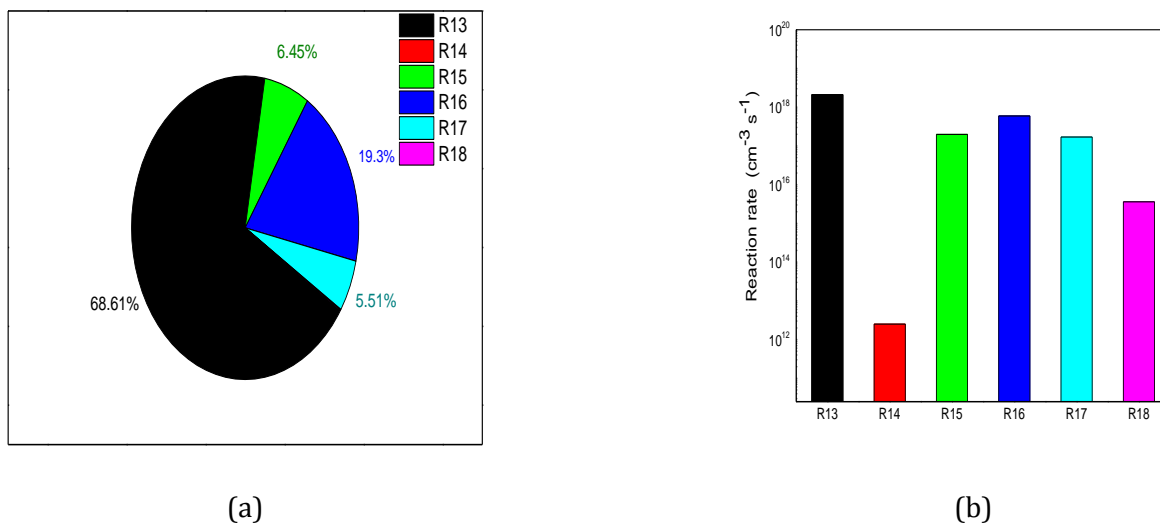


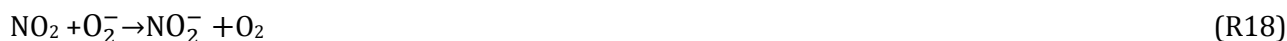
Figure 6. Representation of the main reactions (R13, R14, R15, R16, R17 and R18) that contribute in the conversion of NO_2 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 100Td. (a) with percentage of different reactions; (b) with diagram of different reactions rate.

Figure 5 shows the time evolution of the main reactions contributing to NO_2 destruction and creation at 100 Td. NO_2 is generated through R13, R14 and R15 reactions:



and reduced through R16, R17 and R18 reactions:





We continue with the same analysis as before. In general, NO_2 is formed from NO and N_2O_5 and is converted into N_2O , NO_3 and HNO_3 , while NO can be converted into NO_2 and N_2 . In our case, NO_2 is formed especially from N : 68.61% and converted into O_3 : 19.30% and O_2 : 5.51% (see Figure 6a).

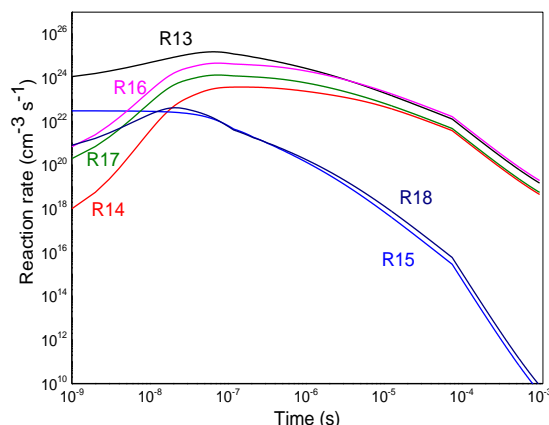


Figure 7. Time evolution of reaction rate of the main reactions that participate in the conversion of NO_2 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 200Td. The numbers are associated with the following reactions: R13: $\text{N} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{e}$; R14: $\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$; R15: $\text{N} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{e}$; R16: $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$; R17: $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$; R18: $\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$.

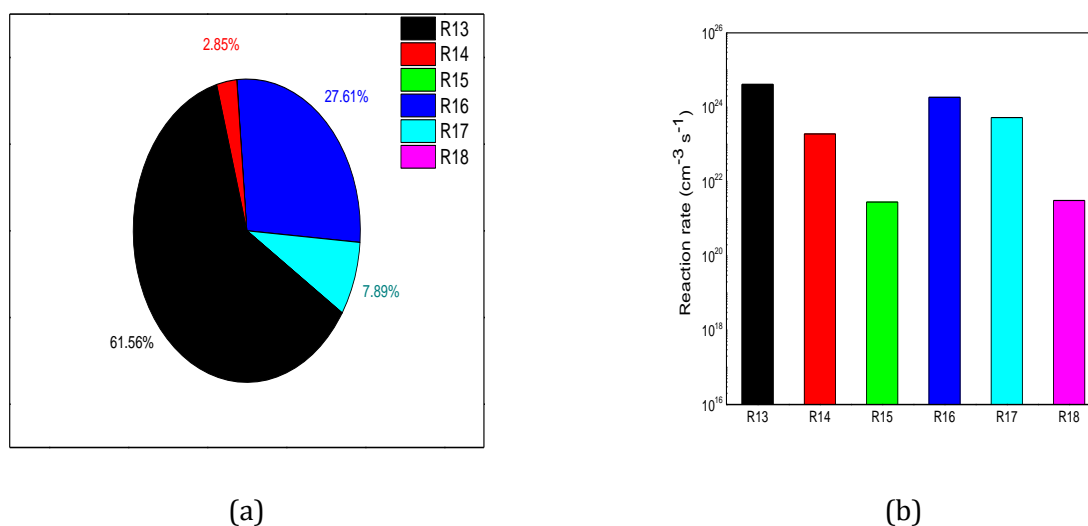


Figure 8. Representation of the main reactions (R13, R14, R15, R16, R17 and R18) that contribute in the conversion of NO_2 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 200Td. (a) with percentage of different reactions; (b) with diagram of different reactions rate.

To continue the analysis, shown in Figures 7 and 8 the results for the value 200Td. We observe that the gap between production and consumption of nitrogen dioxide decreases. Indeed, we obtain 64.41% for the creation of NO_2 against 35.50% for its disappearance. It can be said that for 200Td the six reactions R13 to R18 participate in the conversion of the nitric dioxide.

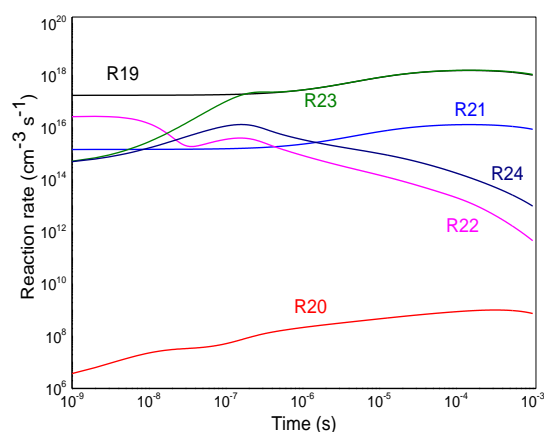


Figure 9. Time evolution of reaction rate of the main reactions that participate in the conversion of NO_3 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 100Td. The numbers are associated with the following reactions: R19: $\text{NO}_3^- + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 + \text{O}_2$; R20: $\text{NO}_3^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N} + \text{O}$; R21: $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; R22: $\text{NO}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^+ + \text{O}_2$; R23: $\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$; R24: $\text{NO}_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$.

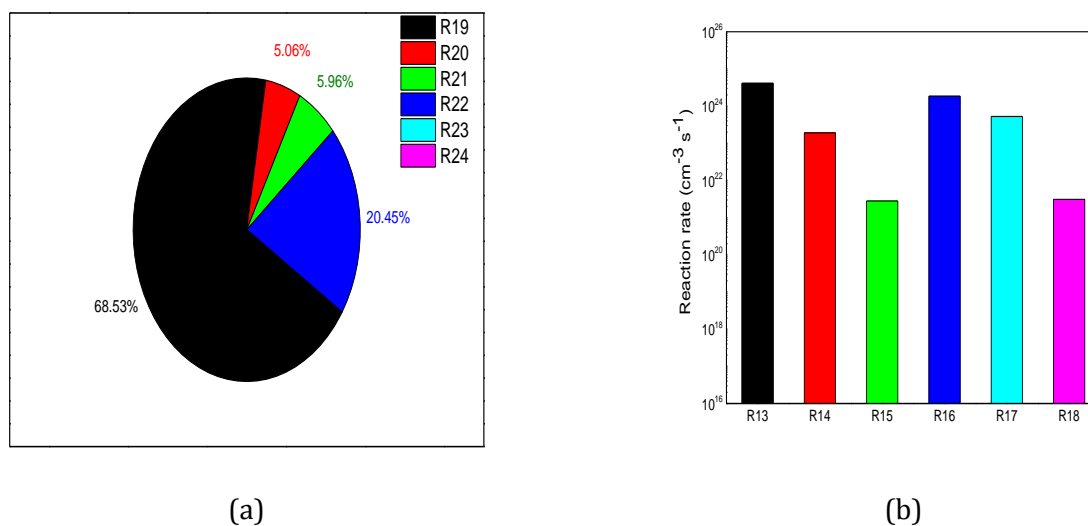
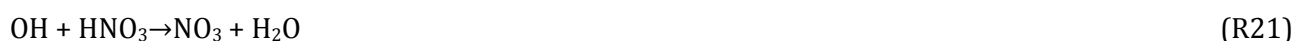


Figure 10. Representation of the main reactions (R19, R20, R21, R22, R23 and R24) that contribute in the conversion of NO_3 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 100Td. (a) with percentage of different reactions; (b) with diagram of different reactions rate.

To complete our study we have shown in Figures 9 and 10 the results obtained for the specie NO_3 at 100Td. A much larger creation than that of NO_2 was observed following the participation of the three R19, R20 and R21 reactions giving a rate of 79.55% compared with 20.45% reduction for the other reactions R22, R23 and R24.

Figure 9 shows the time evolution of the main reactions contributing to NO_3 destruction and creation. NO_3 is generated through R19, R20 and R21 reactions:



And reduced through R22, R23 and R24 reactions:

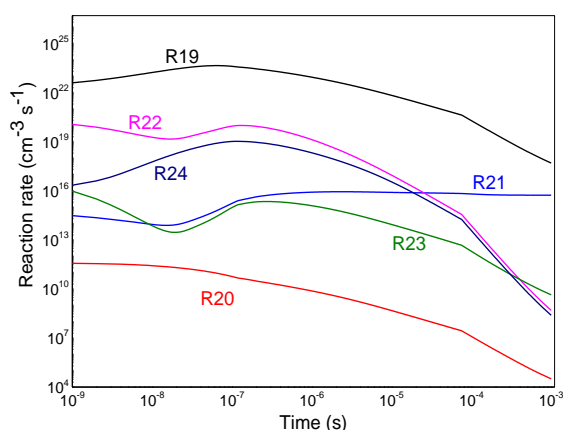


Figure 11. Time evolution of reaction rate of the main reactions that participate in the conversion of NO_3 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 200Td. The numbers are associated with the following reactions: R19: $\text{NO}_3^- + \text{O}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 + \text{O}_2$; R20: $\text{NO}_3^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N} + \text{O}$; R21: $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; R22: $\text{NO}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$; R23: $\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$; R24: $\text{NO}_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$.

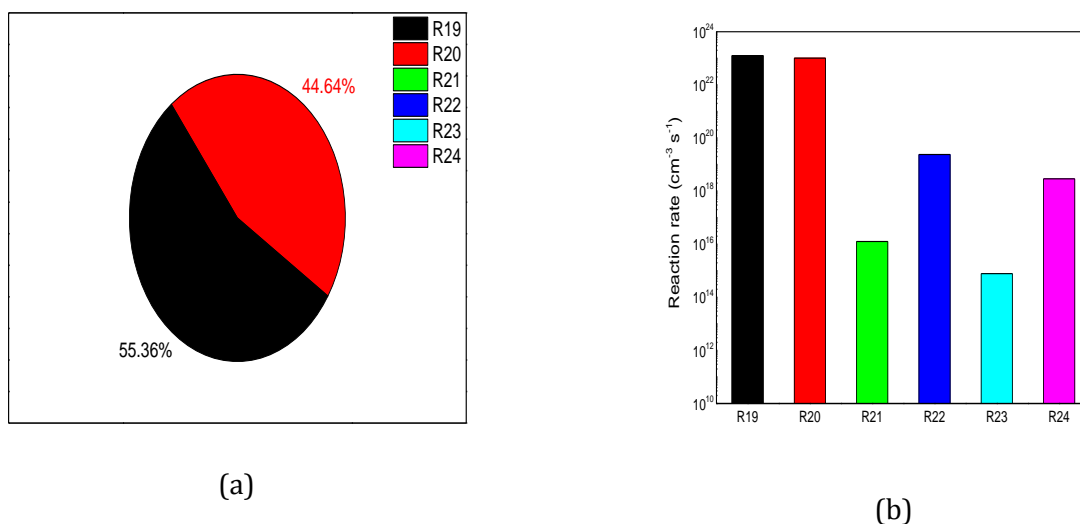


Figure 12. Representation of the main reactions (R19, R20, R21, R22, R23 and R24) that contribute in the conversion of NO_3 specie in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ at 200Td. (a) with percentage of different reactions; (b) with diagram of different reactions rate.

Finally, in Figure 11 and 12 we have represented the evolution of the species NO_3 for the value 200Td. We observed the dominance of the creation of this species following the evolution of the two other species previously studied, namely nitrogen monoxide NO and nitrogen dioxide NO_2 . The creation rate reaches 99.99% thanks to the reactions R19 and R20.

4. CONCLUSION

In this work, the influence of chemical reactions, which actively participate in the conversion of nitrogen oxides in the gas mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ in the range 100 - 200 Td were investigated. In particular, we wanted to know the reaction rate of these chemical reactions in this gas mixture and to specify the species that play a decisive role in the creation or destruction of nitrogen oxides. We have focused on three species that are nitrogen monoxide NO, nitrogen dioxide NO_2 and nitrogen trioxide NO_3 that are the main constituents of nitrogen oxides.

The results obtained show a strong dependence on the reduced electric field and between the species themselves. Indeed, we have noticed that the evolution of one species can influence the evolution of another specie. They can be summarized as follows.

- (i) The mechanism of NO creation occurs mainly by the reaction of N (2D) radicals with molecular oxygen:

$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$, and destruction by O_4^- radicals with: $NO + O_4^- \rightarrow NO_3^- + O_2$. We have obtained 29.33% at 100 Td against 28.93% at 200 Td for creation, and 59.13% at 100 Td against 49.50% at 200 Td for destruction.

- (ii) The mechanism of NO_2 production is due mainly to the reaction of NO_3^- radicals with atomic nitrous:

$N + NO_3^- \rightarrow NO_2 + NO + e$, and reduction by reaction: $NO_2 + O_3^- \rightarrow NO_2^- + O_3$. At 100 Td we have found 68.61% for production against 61.65% at 200 Td, and 19.30% at 100 Td against 27.61% at 200 Td for consumption.

- (iii) About NO_3 it is shown that the creation is due to two radicals O_4^+ and NO^+ through reactions:

$NO_3^- + O_4^+ \rightarrow NO_3 + 2O_2$, and $NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + N + O$, and reduction by reaction: $NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$.

We note that at 200 Td, there is no reduction and the two reactions participated completely to the Production of NO_3 (55.36% for R19 and 44.64% for R20). This is the effect of transformation of NO and NO_2 .

Finally, the obtained results clearly show the important role played by chemical reactions on NO_x removal and creation under reduced electric field.

REFERENCES

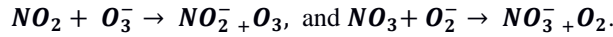
- [1] J. L. Walsh, P. Olszewski and J.W. Bradley, *Plasma Sources Sci. T.* **21**, 3 (2012) 034007.
- [2] S. Espinho, S. Hofmann, J. M. Palomares and S. Nijdam, " The influence of the Ar/ O_2 ratio on the electron density and electron temperature in microwave discharges " , *Plasma Sources Science and Technology* **26**, 10 (2017).
- [3] N. C. Roy, M.R. Talukder and A. N. Chowdhury, " OH and O radicals production in atmospheric pressure air/Ar/ H_2O gliding arc discharge plasma jet" , *Plasma Sources Science and Technology* **19**, 12 (2017).
- [4] J.L. Walsh and G.V. Naidis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 9 (2013) 095203.
- [5] J.S. Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** (2008) 045004.
- [6] M. Laroussi, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **24** (1996) 1188.
- [7] M. Simek and M. Clupek, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) 1171.
- [8] Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**(1991) 1063.
- [9] J. Chen and J.H. Davidson, *Plasma Chem. Plasma Process* **22** (2002) 495.

- [10] S.Yu. Akishev, A.A. Deryugin, I.V. Kochetov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993)1630.
- [11] M. Laroussi, A.Fridman, P. Favia, and M.R. Wertheimer, *Plasma Process. Polym.***7** (2010) 193.
- [12] A. M. Pointu, A. Ricard, E.Odic, M. Ganciu, *Plasma Process.Polym.***5** (2008) 559.
- [13] C. C. Wang and S. J. Roy, *Appl. Phys.***106** (2009) 013310.
- [14] E. Moreau, *J. Phys. D: Appl. Phys.***40** (2007) 605.
- [15] G. Fridman, G. Friedman, A.Gutsol, A. B. Shekhter, V.N. Vasilets, and A. Fridman, *Plasma Processes and Polymers***5**(2008) 503.
- [16] Tendero C., " Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique: application autraitement de surfaces métalliques Ph.D". Université de Limoges, France (2005).
- [17] L. Miao, S. Tanemura, H. Watanabe, Y. Mori, K. Kaneko and S.J. Toh, *Crystal Growth***260** (2004) 118.
- [18] F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.***11** (2002) 152.
- [19] M. Baeva, A. Pott and J.Uhlenbusch, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**(2002) 135.
- [20] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** (1991) 1065.
- [21] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, M. C. Hsiao, *Japan. J. Appl. Phys.* (36)(1997) 5007.
- [22] B. M. Penetrante and S. E. Schultheis (eds), " Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control parts A and B ", Springer, Berlin (1993).
- [23] A. K. Ferouani, M. Lemerini and B.Liani, *Numerical Modelling Chap 7*, Edited by PreepMiidla Croatia,(2012) 143-156.
- [24] W. Sun, B. Pashaie, S. Dhaliand F. I. Honea, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 3438.
- [25] N. Spyrou, B. Held, R.Peyrous, Held, C. Manassis and P.Pignolet, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **25**(1992) 211.
- [26] Y. Creyghton, "Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment Ph.D". Technische University of Eindhoven, Netherlands (1994).
- [27] J. Batina, F. Noël, S.Lachaud, R. Peyrous and J.F. Loiseau, *J. Phys. D: Appl. Phys* **34** (2001) 1510.
- [28] R. Ono and T. Oda, *Japanese Journal of Applied Physics***43** (2004) 321.
- [29] O. Eichwald, M. Yousfi, A.Hennad and M. D. Benabdessadok, *J. Appl. Phys.***82** (1997) 4781.
- [30] L. B. Loeb, " Electrical Coronas, Their basic physical mechanism Ph.D". Univ. of California Press, Berkeley and Los Angeles (1965).
- [31] J. F. Loiseau, J. Batina, F. Noël, and R. Peyrous, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) 1020.
- [32] L. Zhao, K. Adamiak, *Journal of Electrostatics***63**(2005) 337.
- [33] A. Flitti and S. Pancheshnyi, *Eur. Phys.J. Appl. Phys.* **45** (2009) 21001.
- [34] H. Kim, *Plasma Process. Polym.* **1**(2004) 91-110.
- [35] S. Katsuki, K. Tanaka, T. T. Fudamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006) 239.
- [36] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev and V.P. Silakov, *Plasma Sources Sci. Technol*, **1** (1992) 207.
- [37] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Coa, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26** (1997) 521.
- [38] Nagaraja S, Yangand V and Adamovich I., *J. Phys. D: Appl. Phys.***46**(2013) 155205.

Résumé : Le développement des activités industrielles et technologique qu'a connu le vingtième siècle a engendré une évolution de la consommation d'énergie de plus en plus importante. Ceci mène à une émission croissante de polluants toxiques dans l'atmosphère, dont les principaux sont les oxydes d'azote (**NO_x**), les composés organiques volatils (**COV**), le dioxyde de soufre (**SO₂**), les poussières... Dans cette thèse, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution de la densité des oxydes d'azote **NO_x** présents dans le mélange gazeux **N₂/O₂/H₂O/CO₂** qui est soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit : **100 à 200 Td (1Td = 10⁻¹⁷ V.cm²)**. Nous nous intéressons tout particulièrement aux espèces **NO**, **NO₂** et **NO₃** qui sont les principaux composants des oxydes d'azote. La simulation s'étend de **10⁻⁹s** jusqu'à **10⁻³s**. Le modèle prend en compte trente-six espèces réagissant entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Les résultats obtenus montrent que 60% de la densité du monoxyde d'azote est détruite par la réaction **NO + O₄⁻ → NO₃⁻ + O₂** alors que seulement 20% de la densité du dioxyde d'azote **NO₂** et du trioxyde d'azote **NO₃** est réduite respectivement par les réactions: **NO₂ + O₃⁻ → NO₂⁻ + O₃**, et **NO₃ + O₂⁻ → NO₃⁻ + O₂**.

Mots-clefs : Plasma hors équilibre, vitesse de réaction, Taux de réaction, cinétique chimique, Oxydes d'azote

Abstract : The development of industrial and technological activities in the twentieth century has led to an ever-increasing evolution of energy consumption. This leads to an increasing emission of toxic pollutants into the atmosphere, the main ones being nitrogen oxides (**NO_x**), volatile organic compounds (**VOCs**), sulfur dioxide (**SO₂**), dust, and so on. In this thesis, we propose to numerically simulate the evolution of the density of nitrogen oxides **NO_x** present in the gas mixture **N₂ / O₂ / H₂O / CO₂** which is subjected to different values of the reduced electric field: **100 to 200 Td (1Td = 10⁻¹⁷ V.cm²)**. We are particularly interested in species **NO**, **NO₂** and **NO₃** which are the main components of nitrogen oxides. The simulation extends from **10⁻⁹s** to **10⁻³s**. The model takes into account thirty-six species reacting with each other following two hundred chemical reactions. The results obtained show that 60% of the density of nitric oxide is destroyed by the reaction **NO + O₄⁻ → NO₃⁻ + O₂** while only 20% of the density of nitrogen dioxide **NO₂** and trioxide nitrogen **NO₃** is reduced by the reactions :

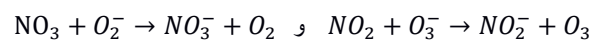


Keywords : Non equilibrium plasma, Rate of reaction, Rate of reaction, Chemical kinetics, Nitrogen oxides

ملخص (COV) ادى تطوير الأنشطة الصناعية و التكنولوجيا في القرن العشرين إلى تطور متزايد في استهلاك الطاقة، وهذا يؤدي إلى زيادة انبعاث الملوثات السامة في الغلاف الجوي، وأهمها : أكاسيد النيتروجين **NO_x** و المتطايرة العضوية والمركبات و ثاني أكسيد الكبريت (**SO₂**) و الغبار إلخ. في هذه الأطروحة ، نقترح محاكاة عددية لتطور كثافة أكاسيد النيتروجين الموجودة في خليط الغاز (**N₂/O₂/H₂O/CO₂**) التي تخضع لقيم مختلفة من الحقل الكهربائي المنخفض : 100 إلى 200 Td) (**1Td = 10⁻¹⁷ V.cm²**) .

تم دراسة بشكل خاص الأنواع **NO**, **NO₂**, **NO₃** لأنها تعتبر المكونات الرئيسية لأكاسيد النيتروجين. تمتد المحاكاة من **10⁻⁹s** إلى **10⁻³s** . يأخذ النموذج 36 نوعا تتفاعل مع بعضها البعض بعد 200 تفاعل كيميائي.

النتائج المتحصلة عليها تبين أن 60% من كثافة أكسيد النيتريك يتم تدميرها بواسطة التفاعل **NO + O₄⁻ → NO₃⁻ + O₂** في حين أن 20% فقط من كثافة **NO₂** و **NO₃** يتم تخفيضها على التوالي بواسطة التفاعلات :



كلمات المفاتيح - خارج توازن البلازما - سرعة التفاعل - معدل التفاعل - حركية كيميائية - أكاسيد النيتروجين