

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU - BEKR BELKAÏD DE TLEMCCEN
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



THÈSE

Présentée pour obtenir Le grade de
DOCTEUR EN PHYSIQUE
Spécialité : Physique des plasmas et gaz ionisés

Par

M^{elle} **HADDOUCHE Ammaria**

Sur le Thème

**Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en
vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux
correspondants aux effluents industriels**

Soutenue le 17 Septembre 2015, devant le jury composé de :

Présidente
Directeur de Thèse
Examineurs

Pr. F. OULD KADDOUR
Pr. M. LEMERINI
Pr. G. BASSOU

Pr. F.MILOUA

Pr. A.BELASRI
Pr. M.BOUHAFS

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
**Univ.Djilali Liabès Sidi Bel-
Abbès**
**Univ.Djilali Liabès Sidi Bel-
Abbès**
U.S.T. Med Boudiaf Oran
Université de Tlemcen

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

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

Ma grand-mère, mes douces sœurs et chers frères, mes chères amies.

Enfin tous ceux et celles qui me sont chers.

Remerciements

Au terme de cette belle expérience qu'est la thèse de doctorat, je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements au Pr. LEMERINI Mostefa, qui a dirigé ce travail avec beaucoup d'abnégation et de professionnalisme; je suis particulièrement reconnaissante à la confiance qu'il m'a toujours témoignée. J'ai également apprécié sa patience, sa disponibilité et ses conseils avisés ; je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude de m'avoir fait bénéficier de son expérience scientifique avec des qualités humaines indéniables.

M^{elle} OULD KADDOUR Fouzia Professeur à l'Université de Tlemcen, a bien voulu s'intéresser à mes travaux et m'a fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse. Je la prie de bien vouloir accepter mes très sincères remerciements.

Monsieur Ahmed BELASRI Professeur à l'U.S.T.M.B.Oran, a accepté d'examiner mon travail en qualité de rapporteur externe. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur Ghaouti BASSOU Professeur à l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, a bien voulu être rapporteur externe de mes travaux. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Fodil MILOUA Professeur à l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Benamar BOUHAFS professeur à l'Université de Tlemcen, qui a bien voulu examiner mes travaux.

Je remercie tout particulièrement Professeur Francisco PONTIGA et Professeur HELENA Moreno González, responsables du laboratoire d'électro-hydrodynamique et matériaux granulaire cohésif, à l'Université de Séville (Espagne) qui m'ont accueillie et m'ont permis de réaliser la partie expérimentale durant mon stage de courte durée.

Merci à tous les membres du laboratoire de physique théorique.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre 1 : Généralités sur les oxydes d'azote et les plasmas non-thermiques

I.1. Introduction

I.2. Gaz polluants et environnement

I.2.1. Combustion d'hydrocarbures

I.2.2. Monoxyde de carbone

I.2.3. Oxydes d'azotes

I.2.4. Ozone

I.2.5. Particules

I.2.6. Oxydes de soufre

I.2.7. Composés organiques volatiles

I.3. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote

I.3.1. Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote

I.3.1.1. Structure moléculaire des NO_x

I.3.1.2. Préliminaires

I.3.1.2.1. L'atome d'azote N

I.3.1.2.2. L'atome d'oxygène O

I.3.3. *Les molécules*

I.3.3.1. Les molécules NO₂ et N₂O₄

I.3.3.2. La molécule NO

I.3.3.3. La molécule N₂O₃

I.3.3.4. La solide N₂O₅

I.3.3.5. La molécule N₂O

I.4.1. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions

I.4.1.1. Formation de NO à partir de l'azote moléculaire atmosphérique

I.4.1.2. Oxydation de NO en NO₂

I.4.1.3. Réaction de NO avec l'ozone

I.4.1.4. Dissociation photochimique de NO₂

I.4.1.5. Réactions avec les hydrocarbures

I.5. Techniques dites « classiques » pour la dépollution des gaz

I.5.1. Techniques de dépollution classique

- La filtration
- L'adsorption
- L'absorption
- Le piégeage cryogénique
- La combustion

I.5.2. Techniques de dépollution par plasmas

- La Réduction Catalytique Sélective
- La Réduction non Catalytique Sélective
- La Réduction Catalytique Non Sélective
- Le procédé RAPRENOx

I.5.3. Traitement par plasma froid

I.6. Caractérisation expérimentale d'une décharge couronne positive pointe-plan en régime DC

Régime onset streamer

Régime « Glow »

Régime « Breakdown streamer »

Chapitre 2 : Dispositif expérimental, mesure spectrophotométrique

II.1 Introduction

II.2 Conditions expérimentales

II.2.1. Description du dispositif expérimental

II.2.1.1. Réacteur fil cylindre

II.2.1.2. Système de pompage et de remplissage

II.2.1.3. Alimentation électrique de la décharge

II.2.1.4. Diagnostics optiques

II.2.1.5. Analyse spectroscopique

II.3. Résultats

II.3.1. Position du problème

II.3.2. Analyse des spectres d'absorption

II.4. Conclusion

Chapitre 3 : modèle mathématique

III.1. Introduction

III.2. Les équations du modèle fluide

III.3. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce

III.4. Modélisation de la cinétique chimique

III.5. Puissance injectée et profil d'injection d'énergie

III.6. Méthode numérique pour les équations de transport

III.6.1. Discrétisation par la méthode des volumes finis

III.6.2. Les techniques de correction de flux de transport

III.6.3. Principe des techniques de correction de flux

III.6.3.1. Le transport diffusif :

III.6.3.2. Anti – diffusion :

III.7. Etude de l'algorithme SHASTA 2D

III.8. Conclusion

Chapitre 4 : Présentation et analyse des résultats obtenus

IV.1. Introduction

IV.2. Position du problème

IV.3. Présentation des résultats

IV.3.1. Evolution temporelle de la densité

IV.3.2. Evolution temporelle du taux de variation de la densité

IV.4. Conclusion

Conclusion générale & perspectives

Résumé

Ce travail de recherche rentre dans le cadre général de modélisation de la réduction des oxydes d'azote. L'utilisation des réacteurs plasmas froids hors équilibre générés par des décharges couronnes est actuellement l'une des techniques les plus prometteuses pour la destruction des oxydes d'azote. Un double objectif a sous-tendu notre travail. Tout d'abord, nous avons effectué une étude expérimentale sur l'air synthétique, on s'est intéressé tout particulièrement à l'obtention des spectres d'absorption dans le domaine du proche ultra-violet : 190 – 320 nm, dans plusieurs situations de tensions appliquées à un réacteur fil-cylindre (fil de longueur 65 mm et de rayon 11mm). La tension appliquée au réacteur varie de 5 à 7 kV avec un pas de 0,5 kV. La décharge est appliquée approximativement pendant 20 minutes, l'ensemble est maintenu à 300K et à la pression atmosphérique. Ensuite, dans une seconde étape, nous nous sommes proposés de simuler numériquement l'évolution de certaines espèces contenues dans ce mélange. En particulier, nous nous sommes attachés à fournir des éléments d'information supplémentaires que l'expérience n'est pas en mesure de fournir correctement. Il s'agit tout principalement du taux de variation de ces différentes espèces.

Le modèle mathématique utilisé repose sur les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide dans l'hypothèse où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants. Les équations sont discrétisées par la méthode des volumes finis et les flux de diffusion sont corrigés par la méthode F.C.T.(Flux Corrected Transport) pour limiter la diffusion numérique.

Les résultats obtenus montrent de façon nette que la destruction de l'oxyde d'azote dépend fortement du champ électrique réduit.

Mots-clefs :

- Réacteur fil-cylindre
- Oxydes d'azote
- Plasmas réactifs
- Cinétique chimique
- Spectrophotométrie d'absorption UV

Abstract

This research is within the general framework of the modelling of the reduction of nitrogen oxides. The use of cold plasma reactors heat generated by corona discharges is currently one of the most promising technologies for destruction of nitrogen oxides. A dual objective has underpinned our work. First, we conducted an experimental study on dry air; we paid particular attention to obtaining the absorption spectra in the near ultraviolet: 190-320 nm, in many situations voltages applied to a wire-cylinder reactor. The latter is effected in a wire-cylinder reactor (negative polarity applied to the wire length 65 mm and 11 mm radius). The voltage applied to the reactor ranges from 5 to 7 kV in steps of 0.5 kV. The discharge is applied for approximately 20 minutes; the mixture is maintained at 300K and atmospheric pressure. Then, in a second step, we proposed to simulate numerically the evolution of species in this mixture. In particular, we are committed to provide additional data elements that experience is not able to provide properly. This is all mainly the rate of change of these various species.

The mathematical model used is based on the classical equations of hydrodynamics of fluid in the event that only diffusive transport phenomena are predominant. The equations are discretized by the finite volume method and diffusion fluxes are corrected by the FCT method (Flux Corrected Transport) to limit digital broadcasting.

The results obtained clearly show that the destruction of nitrogen oxides depends substantially by the rise of reduced electric field from 100Td to 200Td. This allows us to ascertain the important role played by the reduced electric field.

Keywords:

- Reactor wire cylinder
- Nitrogen oxides
- Chemical kinetics
- UV absorption spectrometry

ملخص

هذا البحث هو ضمن الإطار العام للنمذجة الحد من أكسيد النيتروجين. استخدام مفاعلات البلازما الباردة الحرارة المتولدة من الإفرازات غير الهائلة حاليا واحدة من أكثر التكنولوجيات الواعدة لتدمير أكسيد النيتروجين والهدف المزدوج ووطد عملنا. أولا، أجرينا دراسة تجريبية على الهواء الاصطناعي نحن إيلاء اهتمام خاص للحصول على أطيف الامتصاص في القريب للأشعة فوق البنفسجية: نانومتر، في كثير من الحالات الفولتية المطبقة على مفاعل سلك أسطوانات. وتنفذ هذه الأخيرة في مفاعل سلك أسطوانات 190-320 كيلو فولت في 5-7 ملم دائرة نصف قطرها). الجهد المطبقة على نطاقات مفاعل 11 ملم و 65 (قطبية سلبية تطبيقها على طول السلك والضغط الجوي. ثم، في الخطوة 300K دقيقة، يتم الحفاظ على الخليط في 50 كيلو فولت. يتم تطبيق التفريغ لمدة حوالي 0.5 خطوات الثانية، اقترحنا محاكاة عدديا تطور الأنواع في هذا الخليط. على وجه الخصوص، ونحن ملتزمون لتوفير عناصر البيانات الإضافية التي تجربة ليست قادرة على توفير صحيح. هذا هو كل شيء أساسا معدل تغير من هذه الأنواع المختلفة ويستند النموذج الرياضي المستخدم على المعادلات الكلاسيكية من الهيدروناميكا السوائل في حال إظهار النقل ناشر تدفقات (الجريان FCT هي الغالبة. والمعادلات بواسطة الأسلوب حجم وانتشار محدود يتم تصحيحها عن طريق أسلوب تصحيح النقل) للحد من البث الرقمي

النتائج التي تم الحصول عليها نظيفة وتبين أن تدمير أكسيد النيتروجين يعتمد بشكل كبير على مخفض المجال الكهربائي

:الكلمات المفتاحية

- مفاعل سلك اسطوانة
- أكاسيد النيتروجين
- حركية الكيمائية
- الأشعة فوق البنفسجية امتصاص

Introduction générale

Ce travail de thèse de doctorat a été effectué au sein du Laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université de Tlemcen. Cette recherche concerne la modélisation et simulation numérique de l'évolution des oxydes d'azote dans un plasma hors équilibre. On s'intéresse tout particulièrement à l'analyse de la mixture N_2/O_2 (80% - 20%) soumise à une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Cette analyse est effectuée pour plusieurs valeurs du champ électrique réduit: 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td ($1Td=10^{-23} V.m^2$).

Un double objectif a sous-tendu notre travail. En premier lieu, nous nous proposons la réalisation d'une série de mesures expérimentales sur le mélange gazeux (air synthétique) quand il est soumis à la décharge couronne. On s'est intéressé tout particulièrement à l'obtention des spectres d'absorption dans le domaine du proche ultra-violet : 190 – 320 nm, dans plusieurs situations des tensions appliquées à un réacteur fil-cylindre. Ensuite, dans une seconde étape, nous nous sommes proposés de simuler numériquement l'évolution de certaines espèces contenue dans ce mélange, à savoir : des atomes neutres (N, O) des molécules à l'état fondamental (N_2 , O_2 , O_3), des oxydes d'azotes (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N_2O), des ions positifs (NO^+ , N_2^+ , O_2^+), des ions négatifs (O_3^- , NO_3^-), les espèces métastables ($N(^2D)$, $O(^1D)$, $N_2(A_3)$) et les électrons. En particulier, nous nous sommes attachés à fournir des éléments d'information supplémentaires que l'expérience n'est pas en mesure de fournir correctement. Il s'agit tout principalement du taux de variation de ces différentes espèces.

1. Du point de vue théorique, le développement de la simulation numérique a permis des progrès énormes dans divers domaines scientifiques. Ces progrès sont liés évidemment d'une part au développement des ordinateurs (leur capacité de stockage de plus en plus grande et leur vitesse de calcul de plus en plus élevée), d'autre part à l'élaboration d'algorithmes numériques plus puissants et bien adaptés aux divers types de problèmes. Mais toute simulation, implique également une modélisation du système à étudier, car bien évidemment l'ordinateur ne peut traiter un système, par exemple, à 10^{20} particules, en suivant l'histoire de

chaque particule. Cette modélisation consiste à fixer la nature des particules, le type d'interactions qui régissent leur évolution, et l'ensemble d'équations et d'hypothèses fondamentales qui sont supposées décrire de façon réaliste le système à étudier. Une fois la modélisation effectuée, conduire une simulation numérique, devient quelque chose d'analogue à la conduite d'une expérience réelle. La simulation est proche de la théorie dans le sens où l'on calcule numériquement les diverses fonctions mathématiques (dérivées, intégrales etc...) qui ont été établies, mais elle est également proche de l'expérience par son côté évolution dynamique et mesures. Un des attraits de la simulation réside en la possibilité de faire des "découvertes" sans disposer d'expériences réelles ; c'est pour cela que l'on qualifie la simulation "d'expérience théorique", par opposition à l'expérience réelle. Mais cette opposition n'est que formelle, car dans un cas comme dans l'autre, on fixe l'ensemble des conditions initiales et aux limites, la géométrie et la dimension de l'espace, le nombre et le type de particules puis on laisse évoluer le système vers l'équilibre.

Une fois le modèle établi, se pose ensuite l'aspect mathématique concernant le choix d'algorithmes numériques pour discrétiser, intégrer et résoudre les équations précédemment établies. C'est un travail très important puisqu'il permet de définir un choix de code bien adapté au système dont on veut simuler l'évolution. Dans cette optique, les articles de J.P.Boris, *D.L.Book* (1973, 1976), ont constitué la base de notre étude pour la mise au point de la procédure numérique et le choix des options de traitement des équations aux dérivées partielles du modèle.

2. du point de vue environnement, la croissance rapide du développement industriel et technologique qu'a connu le siècle dernier a engendré ces dernières décennies une consommation d'énergie de plus en plus importante, ce qui a provoqué une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère. Parmi ces polluants on trouve les oxydes d'azote qui ont des effets néfastes sur la santé et l'environnement et sont responsables de certaines maladies lorsque leur concentration dans l'air est importante [1-2-3]. De ce fait, la mise en place de normes environnementales sur les émanations des Composés Organiques Volatils (COV) ainsi que divers oxydes (NO_x, SO_x, ozone, etc...) a motivé la recherche de nouveaux moyens de dépollutions. Dans ce contexte, plusieurs études ont été effectuées dans le domaine de la dépollution de l'environnement et la réduction des oxydes d'azote. On peut citer parmi ces travaux ceux réalisés par *Futamura et al.* [4] qui se sont intéressés au comportement de l'azote N₂ et des oxydes pour des gaz de polluant dangereux pour donner

une chronologie de la cinétique chimique dans la création des espèces N_2O , NO_2 , N_2O_5 . *Zhao et al.* [5] ont de leur côté montré le rôle de la molécule d'oxygène dans les mélanges gazeux $N_2/O_2/NO$ à différents pourcentages dans la conversion du NO en N_2O en utilisant un réacteur à décharge couronne pulsé. Toujours par le même procédé, *Yankelevich et al.* [6], ont déterminé le coefficient de répétition de pulse des NO_x existant dans les gaz d'échappement. D'autres auteurs comme *Lemerini et al.* [7] et *Medjahdi et al.* [8] ont étudié expérimentalement la réduction de NO par application de la décharge couronne en polarité positive et négative et ont montré l'existence d'une dépendance entre la tension appliquée et la diminution de la concentration des NO_x . On peut citer aussi *Zhou et al.* [9] qui ont montré l'influence significative de la composition des mélanges additionnels dans la réduction du NO ainsi que de leur débit. *Mizuno et al.* [10] ont montré aussi de leur part l'influence de la présence d'humidité dans la réduction du NO . *Dong-Joo Kim et al.* [11] ont également simulé la réduction de NO par un réacteur de type pulsé et ont confirmé que l'addition de CH influence de façon significative cette réduction.

De tous ces travaux on peut remarquer que parmi les techniques prometteuses pour la destruction des oxydes d'azote il y a l'utilisation des réacteurs plasma froid hors équilibre généré par des décharges couronnes. Ce traitement des gaz pollués par les décharges couronnes est notamment rendu possible par la multiplication des décharges électriques et par l'augmentation de leur fréquence d'apparition [12]. Néanmoins, l'efficacité de ces réacteurs plasmas hors équilibres 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, les décharges hors équilibres à la pression atmosphérique ne durent que quelques centaines de nanosecondes, 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, le travail développé dans cette thèse a été réparti en quatre chapitres et a pour objectif l'étude de la réduction de certains oxydes d'azote par décharge couronne et montrer surtout l'influence du champ électrique réduit sur cette réduction.

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

techniques classiques, les techniques par plasmas et les techniques utilisant les décharges couronnes.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons l'analyse expérimentale qui a été effectuée au sein du laboratoire d'électrohydrodynamique (EHD) et matériaux granulaire cohésifs (MGC), à l'Université de Séville (Espagne). Cette étude a été réalisée dans les conditions suivantes :

- une mixture N_2/O_2 (80% N_2 et 20% O_2).
- application d'une décharge couronne fil-cylindre.
- variation de la tension appliquée variant de 5 à 7 kV avec un pas de 0.5 kV.
- un réacteur de dimension (longueur : 65mm, rayon : 11mm).
- application de la décharge approximativement pendant 20 minutes, à 300K et à la pression atmosphérique.

Ensuite, dans le troisième chapitre nous présentons la description du modèle mathématique, qui repose sur les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants. Ces équations regroupent les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique et sont discrétisées par la méthode F.C.T. (Flux Corrected Transport) [13-14].

Nous reportons dans le quatrième chapitre nos résultats consacrés à la simulation numérique de la réduction de certains oxydes d'azote. Les résultats seront présentés et discutés en deux étapes : la première étape concerne l'influence du champ électrique réduit sur l'évolution temporelle et la deuxième étape concerne le taux de variation de toutes les espèces neutres ou ionisées.

Nous terminons cette thèse 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.

Chapitre 1 : Généralités sur les oxydes d'azote et les plasmas non-thermiques

- I.1. Introduction
- I.2. Gaz polluants et Environnement
 - I.2.1. Combustion d'hydrocarbures
 - I.2.2. Monoxyde de carbone
 - I.2.3. Oxydes d'azotes
 - I.2.4. Ozone
 - I.2.5. Particules
 - I.2.6. Oxydes de soufre
 - I.2.7. Composés organiques volatiles
- I.3. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote
 - I.3.1. Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote
 - I.3.1.1. Structure moléculaire des NO_x
 - I.3.1.2. Préliminaires
 - I.3.1.2.1. L'atome d'azote N
 - I.3.1.2.2. L'atome d'oxygène O
 - I.3.3. *Les molécules*
 - I.3.3.1. Les molécules NO₂ et N₂O₄
 - I.3.3.2. La molécule NO
 - I.3.3.3. La molécule N₂O₃
 - I.3.3.4. La solide N₂O₅
 - I.3.3.5. La molécule N₂O
 - I.4.1. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions
 - I.4.1.1. Formation de NO à partir de l'azote moléculaire atmosphérique
 - I.4.1.2. Oxydation de NO en NO₂
 - I.4.1.3. Réaction de NO avec l'ozone
 - I.4.1.4. Dissociation photochimique de NO₂
 - I.4.1.5. Réactions avec les hydrocarbures
 - I.5. Techniques dites « classiques » pour la dépollution des gaz
 - I.5.1. Techniques de dépollutions classiques (• La filtration • L'adsorption • L'absorption • Le piégeage cryogénique • La combustion)
 - I.5.2. Techniques de dépollution par plasmas
 - La Réduction Catalytique Sélective • La Réduction Non Catalytique Sélective
 - La Réduction Catalytique Non Sélective • Le procédé RAPRENO_x
 - I.5.3. Traitement par plasma froid
 - I.6. Caractérisation expérimentale d'une décharge couronne positive pointe-plan en régime DC
 - Régime onset streamer b) Régime « Glow » c) Régime « Breakdown streamer »*

Chapitre 1 : Généralités sur les oxydes d'azote et les plasmas non-thermiques

I.1. INTRODUCTION

La pollution atmosphérique est un problème connu de tout temps, qui s'est développé de manière très importante depuis la première révolution industrielle. Après la fin de la seconde guerre mondiale, les collectivités ont commencé à s'intéresser scientifiquement au phénomène de pollution atmosphérique.

Certains furent déterminées tôt, comme l'ozone ou les oxydes d'azotes, d'autres plus récemment, comme les particules et les composés organiques volatils.

Ainsi que la pollution de l'air a des effets variés sur la santé et sur l'environnement ; c'est un phénomène local, continental et mondial. Le chauffage, l'évaporation des solvants et des hydrocarbures, les fumées des usines et les gaz produits par les véhicules en sont à l'origine. S'y ajoutent les émissions polluantes à l'intérieur des habitations ou des bureaux : fumées de tabac, chauffages, cuisines par exemple, les émissions liées aux activités agricoles, à l'élevage intensif et aux phénomènes naturels (feux de forêt, activité volcanique).

La pollution de l'air constitue à la fois une atteinte à la qualité de vie et à la santé, mais elle est aussi néfaste pour l'environnement et le climat (pluies acides, pollution photochimique, trou dans la couche d'ozone, effet de serre, ...) [I-1].

I.2. Gaz polluants et environnement

Les concentrations des gaz à effet de serre ont dramatiquement augmenté avec la naissance de l'industrie [I-2, I-18]. Les conséquences liées aux nouvelles teneurs dans notre atmosphère sont encore mal évaluées aujourd'hui. Les émissions de CO_2 à l'échappement d'un véhicule sont liées à sa consommation. Les catalyseurs et les filtres actuels ne sont pas capables de réduire le CO_2 . La solution est d'abord de réduire les consommations et d'augmenter les rendements des moteurs. Avec cette solution, d'autres polluants moins présents mais bien plus nocifs que le CO_2 se sont joints aux préoccupations écologiques.

Les oxydes d'azote, oxydes de soufre, hydrocarbures, ozone et particules, affectent directement la santé.

Ils sont reconnus comme de potentiels responsables de la diminution de l'espérance de vie pour les individus exposés. Les particules émises, principalement par les moteurs diesel jusqu'alors, augmentent le risque d'infarctus et de maladies cardio-vasculaires, provoquent des maladies des voies respiratoires et détériorent les fonctions pulmonaires [I-19]. Globalement, les polluants automobiles sont cancérigènes et il convient de limiter leurs émissions avec la plus grande efficacité directement à la source.

I.2.1 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 :



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

$$k_R = AT^n \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

Avec A constante

n coefficient de température

T température (K)

E_A Énergie d'activation (kJ/mol)

R constante molaire des gaz ($R=8.31452 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

La figure 1.1 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 , CO_2 , H_2 , H_2O 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 [I-20, I-21]. 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 CO_2 et d'optimiser les rendements, mais ils émettent toujours trop de polluants.

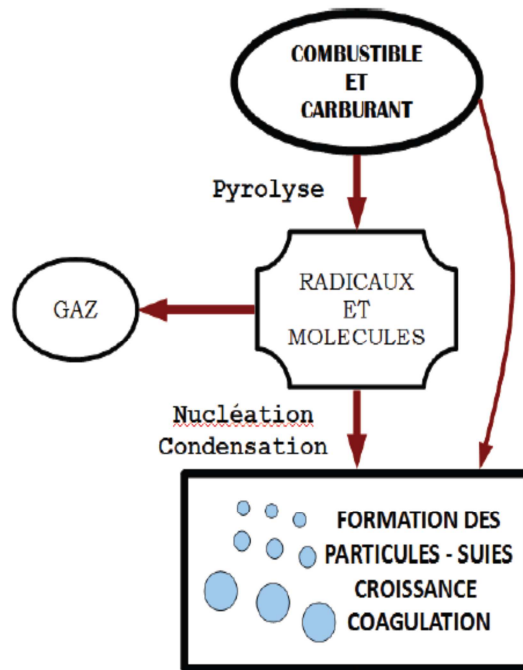


Figure 1.1 : Mécanisme simplifié de formation des suies

I.2.2 Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone, de formule CO , est un gaz à la fois incolore et inodore.

C'est l'un des gaz les plus abondants à la sortie de la chambre de combustion des véhicules routiers. Le CO est un gaz asphyxiant qui se fixe à la place du dioxygène sur l'hémoglobine et provoque des intoxications.

Quel que soit le combustible utilisé, il se forme en grande quantité lorsque la combustion est incomplète. En présence d' O_2 , il s'oxyde facilement pour donner du CO_2 , responsable majoritaire de l'accentuation rapide de l'effet de serre. Les émissions de CO sont faibles lorsque les combustions s'effectuent en mélange riche en O_2 et la totalité du CO est rejeté sous la forme CO_2 . Les catalyseurs d'oxydation transforment très bien le CO en CO_2 , mais cette efficacité est toute relative lorsque le fonctionnement est à basse température. Environ 80% du CO et des hydrocarbures (HC) sont émis lorsque le catalyseur n'est pas encore activé.

I.2.3 Oxydes d'azotes

Il existe différentes formes oxydées de l'azote [I-22]. La plus simple est le monoxyde d'azote (NO) et l'état d'oxydation le plus élevé est le pentoxyde de diazote (N_2O_5).

Le trioxyde de diazote (N_2O_3) et le tétraoxyde de diazote (N_2O_4) sont présents à des concentrations négligeables dans l'air et sont souvent ignorés. Le N_2O_4 est un dimère diamagnétique du dioxyde d'azote (NO_2) (molécule paramagnétique comme NO ou O_2).

Le protoxyde d'azote (N_2O) est le 4ème gaz le plus participatif à l'effet de serre après l'eau (H_2O , forme vapeur), le dioxyde de carbone (CO_2), et le méthane (CH_4). Le N_2O a une capacité de rétention thermique près de 300 fois supérieure à celle du CO_2 .

Le NO est un gaz inodore et sans couleur, alors que le NO_2 est brun rougeâtre, et d'odeur discernable. Gaz irritants, ils pénètrent dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, se combinent à l'hémoglobine comme le monoxyde de carbone, et provoquent une asphyxie interne. Les oxydes d'azotes sont des oxydants puissants et très toxiques même à de faibles concentrations. Outre la participation des NO_x pour la formation d'ozone, ils entrent dans la composition des pluies acides, des *smogs* (nuages de pollution) et contribuent à l'aggravation de l'effet de serre. 48% des NO_x sont émis par les transports.

Considérons les 2 formes de NO_x les plus présentes dans les gaz d'échappement et à l'origine de la formation des autres formes d'oxydes d'azotes : le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 . Le NO se forme dans les combustions à haute température (moteurs à explosion, fours de cimenteries, incinération des déchets, etc.) et est issu de la seule combinaison des radicaux azotes et oxygène, majoritairement présents dans l'air (comburant classique).

Les oxydes d'azote sont formés, en majeure partie, lorsque la température maximale de flamme est atteinte. Près de 90% des NO_x sont émis sous la forme NO à la sortie d'un moteur. Au contact de l'air, le NO s'oxyde et se transforme en NO_2 suivant une constante de réaction plutôt lente, dépendant des conditions atmosphériques (rayonnement, humidité, température...).

Les réglementations imposent une mesure globale des NO_x , comprenant à la fois le NO et le NO_2 , sans dissociation. L'utilisation de catalyseurs d'oxydation permet dans certains cas d'oxyder près de 70% du NO en NO_2 . Mais le NO_2 aussi est un poison et c'est d'une importance majeure que de parvenir à la réduction complète des NO_x dans leur ensemble.

I.2.4 Ozone

L'ozone, O_3 , est un gaz toxique bleuâtre et instable, à l'odeur très reconnaissable.

Dans la stratosphère, de 19 à 30 kilomètres au-dessus de la surface de la Terre il constitue la couche d'ozone. Suivant un procédé naturel, l'ozone filtre les rayons ultraviolets (UV) entrant dans l'atmosphère. En revanche, l'ozone présent dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère) devient nocif ou toxique. Des dommages irréversibles sur les tissus de la région respiratoire et des poumons peuvent se produire si l'ozone est présent en quantité suffisamment élevée. La Figure I.2 présente les mécanismes de production d'ozone à partir de la photodissociation du NO_2 .

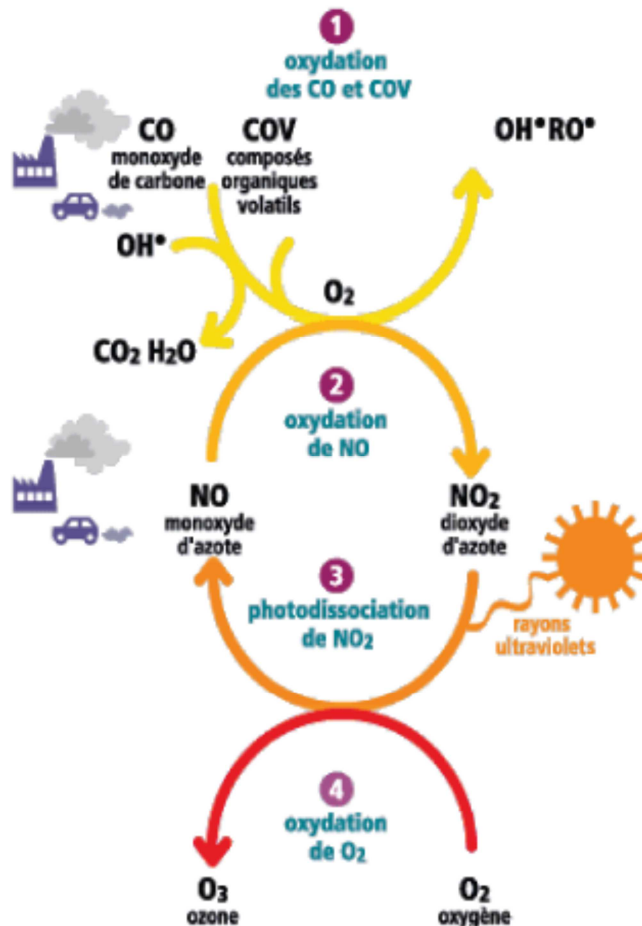


Figure I.2 : Mécanisme simplifié de la formation de l'ozone dans l'atmosphère sous l'influence de la présence de NO_x et de COV

I.2.5 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 $10 \mu m$, PM2.5 et PM1 les particules fines et très fines de diamètre inférieur à $2,5 \mu m$ et $1 \mu m$ 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 puisque 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 $2,5 \mu m$ 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 CO_2 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 I.3 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.

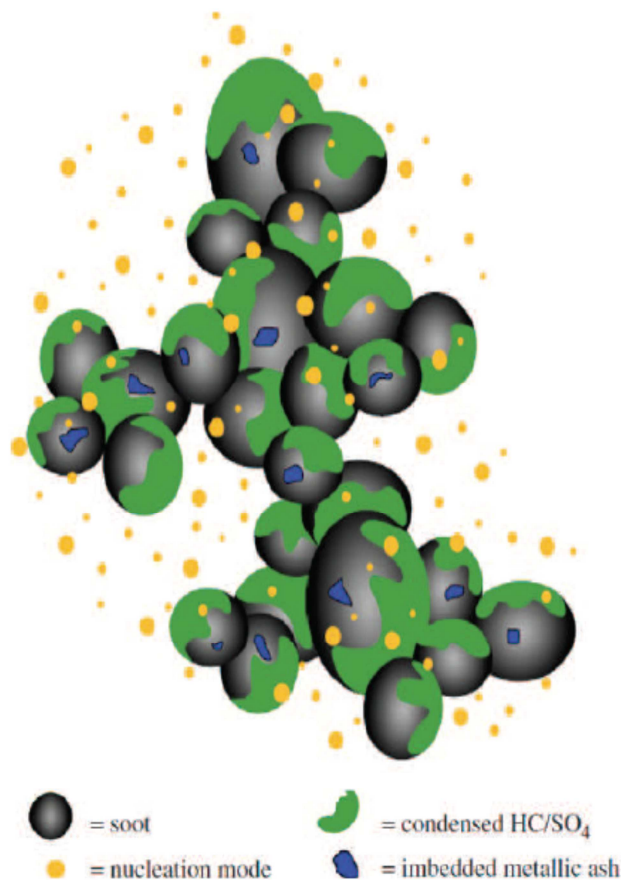


Figure I.3 : Conception artistique d'une particule Diesel [I.2]

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 .

I.2.6 Oxydes de soufre

Le dioxyde de soufre, SO_2 , est un gaz irritant. Il est généralement arrêté par les muqueuses. Dans certains cas, et pour certaines concentrations, il peut entraîner une gêne respiratoire, des bronchites ou même des maladies du cœur. Concernant les effets sur l'environnement, le SO_2 se transforme en acide sulfurique au contact de l'humidité de l'air et participe avec les NO_x au phénomène des pluies acides.

Lors des combustions, les impuretés soufrées contenues dans le carburant réagissent avec l'oxygène de l'air pour former du dioxyde de soufre (SO_2). Depuis 2005, la réglementation et les taxes ont poussé les pétroliers à diminuer la teneur en soufre des carburants (low-sulfur diesel). Aujourd'hui les émissions de dioxydes de soufre sont globalement en accord avec les réglementations de l'Union Européenne. Le dioxyde de soufre pose cependant encore quelques problèmes lorsqu'il rentre en réaction avec l'eau contenue dans le gaz d'échappement. La réaction est fortement favorisée par les catalyseurs d'oxydation actuels. Les sous-produits alors formés contaminent ou détériorent les filtres et les catalyseurs, les rendant inopérants [I-23].

2.7 Composés organiques volatiles

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

I.3. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote

I.3.1. Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote

Nous étudions la pollution par les oxydes d'azote. Dans des conditions de pression et de température normales, les oxydes d'azote se présentent sous leur phase gazeuse. Nous nous restreindrons donc à l'étude des NO_x en phase gazeuse [I- 24, I-26].

I.3.1.1. Structure moléculaire des NO_x

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

I.3.1.2. Préliminaires

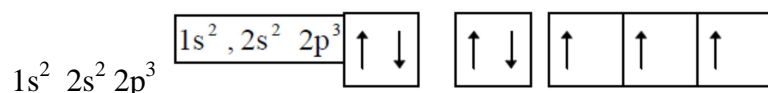
I.3.1.2.1. L'atome d'azote N

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

Son numéro atomique est :

$$Z = 7$$

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



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

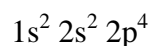
L'azote est un élément relativement électronégatif (électronégativité $\chi = 3.0$).

I.3.1.2.2. L'atome d'oxygène O

Le numéro atomique de l'oxygène est :

$$Z = 8$$

Nous avons donc la configuration électronique suivante :



L'atome d'oxygène a donc généralement une valence de 2.

Cet atome capte facilement deux électrons pour compléter sa couche de valence. C'est pourquoi il possède souvent un nombre d'oxydation égal à $(-II)$ dans les composés oxygénés.

Comme l'azote, il fait partie du bloc p de la classification périodique de Mendeleïev. Son électronégativité est plus forte que celle de l'azote ($\chi = 3.5$).

1.3.1.3. Les molécules

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

1.3.1.3.1. Les molécules NO₂ et N₂O₄

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

La molécule de dioxyde d'azote NO₂ possède un total de (5 + 2 × 6) 17 électrons de valence. Elle a donc huit doublets d'électrons et un électron non apparié.

La formule comprend une double liaison (N⁺=O) et une liaison simple (N⁺-O) La longueur des liaisons (N=O) sont égales à **0.120 ± 0.002 nm**.

Mais la formule chimique est symétrique et les atomes d'oxygène y sont équivalents.

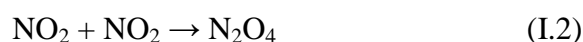
Nous avons donc **stabilisation de cette molécule par mésomérie**.

L'électron non apparié de cette molécule lui confère d'une part un rôle d'accepteur d'électron, i.e: NO₂ est un **oxydant**, et d'autre part un caractère **paramagnétique**.

Considérons maintenant la géométrie du dioxyde d'azote. Nous avons déjà vu que l'atome d'azote est hybridé sp³. Nous avons donc une molécule angulaire. Selon la théorie de Gillespie, l'angle de liaison (O=N=O) est de 120°. Mais compte tenu de la présence d'un seul électron libre, la molécule peut minimiser l'énergie de répulsion entre les deux atomes d'oxygène en augmentant l'angle (O=N=O). Nous avons donc un angle réel de 132°.

L'énergie de liaison de NO₂ est E_l = -301 kJ.mol⁻¹.

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



N₂O₄, peroxyde d'azote, est un dimère diamagnétique (tous les spins électroniques y sont appariés). La liaison entre les deux molécules NO₂ est une liaison covalente pure : la paire d'électrons est partagée entre les deux atomes N. N₂O₄ est incolore. N₂O₄ et NO₂ sont en équilibre en phase gazeuse.

I.3.1.3.2. La molécule NO

NO est le monoxyde d'azote. Il a (5+6) 11 électrons de valence. Cette molécule présente donc cinq doublets électroniques et un électron non apparié, avec une double liaison (N^{\sim}O).

La longueur des liaisons ($\text{N}=\text{O}$) y est égale à 0.114 nm.

Cette molécule possède un électron non apparié, c'est donc un composé paramagnétique.

Son énergie de liaison est $E_1 = -667 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie est plus forte que pour le dioxyde d'azote. C'est pourquoi NO est plus stable que NO_2 . Cela est confirmé par les distances ($\text{N}=\text{O}$) plus grandes dans NO_2 que dans NO, car le recouvrement des orbitales électroniques y est moins grand.

I.3.1.3.3. La molécule N_2O_3

Le trioxyde de diazote résulte de la combinaison à -20°C de NO et NO_2 . C'est un gaz brun instable. Sa masse atomique est de 76.01 g, son point de fusion de -102°C .

Cette molécule possède 28 électrons de valence soit 14 doublets électroniques.

La liaison créée entre les molécules de NO et NO_2 n'est pas une liaison covalente pure comme dans N_2O_4 , car les deux atomes d'azote ne sont pas équivalents ici : l'un d'eux est lié à deux atomes d'oxygène tandis que le second ne l'est qu'à un seul.

I.3.1.3.4. La solide N_2O_5

Sa masse atomique est de 108.01 g, son point de fusion de 30°C .

Le pentoxyde de diazote, ou anhydride nitrique, a 40 électrons de valence. Nous avons donc 20 doublets électroniques. Sa structure ionique est formée des motifs NO_3^{\sim} et NO_2^+ .

Les distances ($\text{N}-\text{O}$) y sont égales à $0.124 \pm 0.001 \text{ nm}$. Elles ont donc plus grandes que dans le dioxyde d'azote, ce qui lui confère une stabilité encore plus faible.

I.3.1.3.5. La molécule N_2O

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

L'oxyde azoteux a 16 électrons de valence. Il a donc 8 doublets électroniques. Cette molécule a une structure linéaire, asymétrique. Son moment électrique n'est pas nul. Son modèle de Lewis comprend une liaison ($\text{N}^+ \sim \text{O}^-$) et une triple liaison ($\text{N} \equiv \text{N}^+$).

La liaison ($\text{N} \sim \text{N}$) y est de 0.112 nm tandis que la liaison ($\text{N} \sim \text{O}$) est de 0.119 nm.

I.3.2. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions

Les deux oxydes d'azote ayant un rôle réellement important dans la pollution atmosphérique sont le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂.

Ils réagissent avec différents composés de l'atmosphère pour donner d'autres substances qui sont parfois encore plus toxiques.

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

I.3.2.1. Formation de NO à partir de l'azote moléculaire atmosphérique

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



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

Suivant le principe de Le Chatelier, la composition à l'équilibre se déplace en faveur de NO quand la température augmente. Il en résulte que NO se forme dans la zone de combustion des moteurs d'avion et d'automobile.

Ces phénomènes de combustion sont différents selon la zone d'espace dans laquelle s'effectue la réaction. La combustion proprement dite se déroule dans une zone extrêmement étroite, où règnent de hautes températures, appelée front de flamme. Il convient de distinguer une seconde zone plus proche de l'extérieur dans laquelle les températures décroissent par échange thermique, tout en conservant une valeur élevée : la zone des produits de combustion.

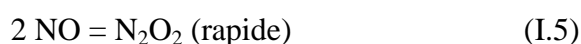
I.3.2.2. Oxydation de NO en NO₂

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



On se place dans des conditions de températures allant de 150° à 1000°C. Il n'y a donc pas d'interactions entre les NO_x et l'ozone, et ces réactions ne sont pas à prendre en compte.

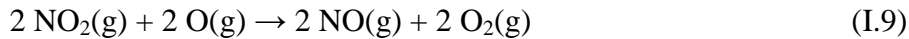
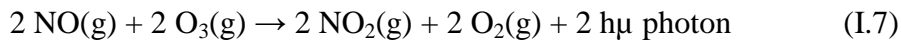
Cette réaction doit se décomposer en plusieurs étapes élémentaires, et nous choisirons le mécanisme suivant :



Soit v la vitesse de formation de NO₂. L'étape (I.6) est limitante, et la réaction (I.1) est supposée à l'équilibre.

1.3.2.3. Réaction de NO avec l'ozone

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



Bilan : $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

O_3 disparaît par la réaction (I.7), NO est régénéré par la réaction (I.9), et peut à nouveau détruire O_3 . Ainsi, une petite quantité de NO peut éliminer une grande quantité de O_3 .

La première réaction est extrêmement rapide. Elle est accompagnée d'une émission lumineuse qui est utilisée pour la mesure de NO et de NO_2 dans l'air.

1.3.2.4. Dissociation photochimique de NO_2

Sous l'action de la lumière, NO_2 peut donner de nouveau NO par photolyse :



Cette réaction se produit plutôt dans la troposphère.

Le cycle photochimique suivant de NO, NO_2 , et O_3 résume bien les réactions qui se déroulent dans l'atmosphère :

1.3.2.5. Réactions avec les hydrocarbures

Il est généralement admis que le type et la concentration des hydrocarbures sont les deux paramètres importants de la formation des brouillards photochimiques. Les hydrocarbures réagissent avec les NO_x en libérant de l'ozone O_3 . Dans le cas des pots d'échappement, la quantité de NO_x émise est optimale pour conduire à un ratio HC/ NO_x favorable à la réaction, et l'ozone est produit après une courte période d'irradiation solaire.

I.5. Techniques pour la dépollution des gaz

I.5.1. Techniques de dépollution classiques

Les principales techniques dites « classiques » [I-27] de dépollution des rejets gazeux sont :

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

I.5.2. Techniques de dépollution par plasmas

Les techniques de dépollution par plasmas [I-28, I-29] sont divisées en deux groupes. Le premier groupe utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) pour faire monter la température du gaz (500 à 1200°K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Le second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour ensemençer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants.

Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont :

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

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

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

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

✓ **Le bombardement (ou irradiation) du gaz d'échappement par faisceau électronique :**

Le procédé permet d'oxyder les NO_X et SO₂ en HNO₃ et HSO₄ 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 décharges électriques hors équilibre.**

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

1.5.3. Traitement par plasma froid

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.

La décharge couronne continue et la décharge pulsée sont des techniques utilisées pour l'élimination des NOx. Les décharges couronne sont des décharges en volume déclenchées dans des champs électriques hétérogènes. Elles ont de faibles volumes actifs compensés par une hydrodynamique de recirculation très importante.

Les décharges pulsées sont déclenchées par une forte impulsion de courant, brève, qui permet une forte excitation du milieu.

Les décharges couronnes se caractérisent par un champ fortement inhomogène et intense au voisinage de l'électrode de petite dimension. Les configurations courantes de décharge couronne, qui varient en fonction de son application [I-30], correspondent à des géométries d'électrodes pointe - plan, fil - cylindre, fil - plan où encore fil -fil. Dans le cas d'un système dissymétrique, on distingue les couronnes positives ou couronnes négatives suivant que la petite électrode est à un potentiel positif ou négatif par rapport à la grande.

Les avantages et inconvénients de l'utilisation des techniques de dépollution par plasma froid sont présentés ci-dessous.

<i>AVANTAGES</i>	<i>INCONVENIENTS</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Capacité à éliminer simultanément des polluants coexistant ➤ Pas de dilution ➤ Coût de fonctionnement limité (0,5 à 3Wh/mP3 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 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mauvaise connaissance des sous-produits formés

Tableau 1 : avantages et inconvénients de la dépollution par plasma froid

I.6. Caractérisation expérimentale d'une décharge couronne positive pointe-plan en régime DC

Le schéma électrique de la figure I.4 représente un dispositif expérimental permettant de générer ce type de décharge. E est la source de tension DC, R_{ch} une résistance de charge permettant le limiter le courant et U_0 la tension aux bornes des électrodes. La figure I.5 représente la caractéristique courant-tension associée à ce dispositif. Elle est obtenue en augmentant progressivement la tension E [I-31]. La courbe noire de la figure I.5 montre la caractéristique courant-tension dans l'air synthétique (80 % d'azote et 20 % d'oxygène) à pression atmosphérique et à température ambiante. Le rayon de courbure de la pointe utilisée dans l'expérience est égal à $20\mu\text{m}$ et les deux électrodes sont espacées de 7mm.

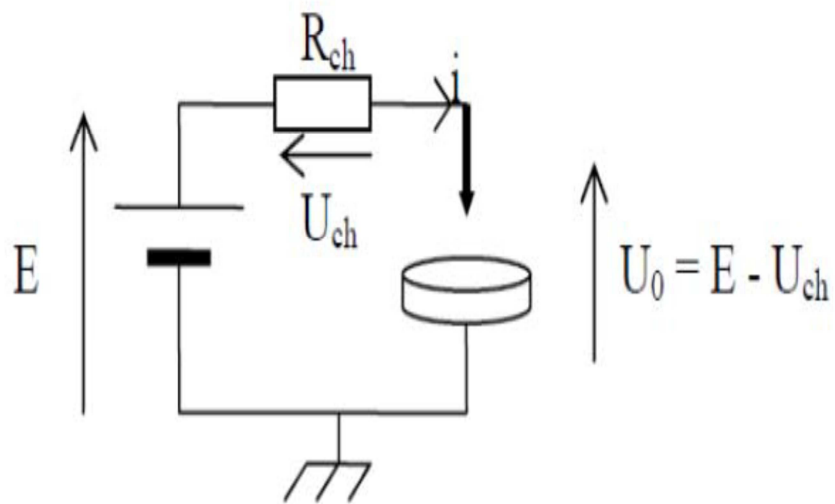


Figure I.4 : Schéma électrique permettant de tracer une caractéristique courant-tension d'une décharge couronne pointe plan positive.

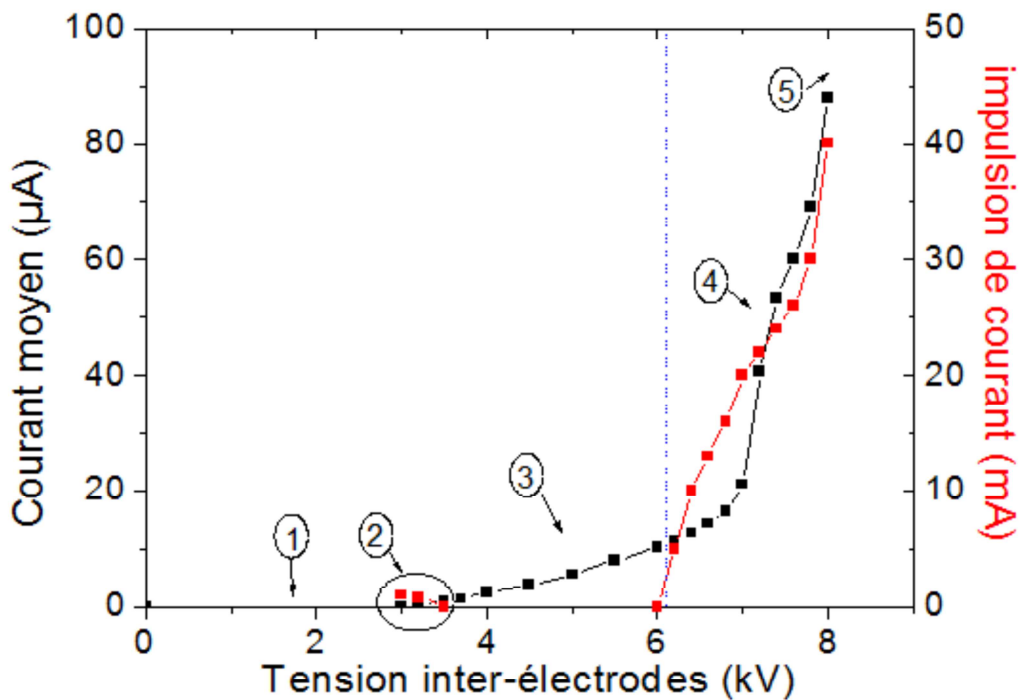


Figure I.5 : Caractéristique courant-tension d'une décharge couronne « pointe – plan » dans l'air à pression atmosphérique [I.31].

En observant la figure I.5 on constate que la courbe courant-tension peut être divisée en plusieurs domaines. Les décharges couronnes apparaissent entre deux tensions seuils. En effet, en dessous d'une tension caractéristique (zone 1), le courant inter-électrode est trop faible pour être détecté et au-dessus d'une tension seuil de claquage (zone 5), une décharge étincelle caractéristique d'un phénomène de disruption a lieu avec une augmentation brusque du courant. Entre ces deux zones, la caractéristique courant-tension peut être divisée en trois parties correspondant chacune un régime spécifique de la décharge couronne. Ces régimes sont les régimes « onset streamer », « glow » et « breakdown streamer » correspondant respectivement aux zones 2, 3 et 4 sur la figure I.5. Ces différents régimes sont décrits dans le paragraphe qui suit en détaillant principalement les deux régimes « glow » et « breakdown streamer » pour lesquels l'effet du passage de la décharge sur le gaz neutre induit des effets appréciables (vent ionique et ondes de pression).

I.6.1. Les régimes de la décharge couronne

a) Régime onset streamer

Le régime « onset streamer » correspond à la zone 2 de la courbe sur la figure I.5. Cette phase est caractérisée par un faible courant moyen et de faibles impulsions de courant qui apparaissent de manière irrégulière avec une fréquence moyenne de quelques milliers de Hertz. L'amplitude de ces impulsions est illustrée par la courbe rouge. Ces impulsions de courant (encore appelées « burst pulses ») proviennent du développement et de la propagation de décharges filamenteuses qui restent localisées au voisinage de la pointe. Dans les conditions de travail utilisées ([I-31]), ces impulsions présentent des amplitudes de l'ordre de quelques mA. Un halo lumineux peut être observé autour de la pointe à l'aide d'une caméra ICCD en intégrant sur une durée d'une seconde (voir figure I.6).

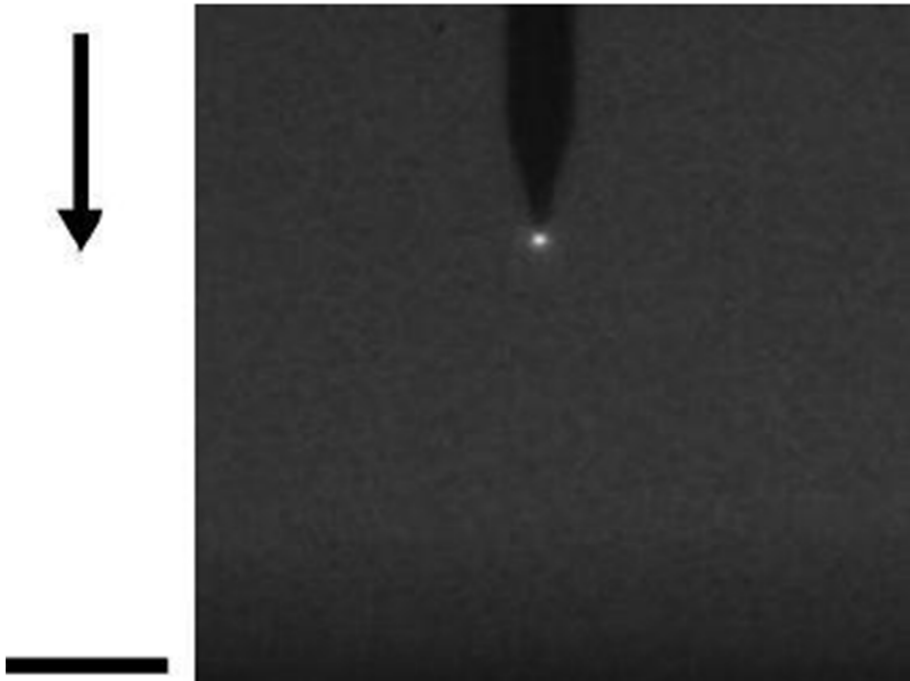


Figure I.6. Photographie de la décharge couronne en régime « onset streamer » à l'aide de la caméra ICCD pour un temps d'intégration de 1s [I-31].

b) Régime « Glow »

La zone 3 de la figure I.5 correspond au régime « glow » ou luminescent. Les impulsions de courant disparaissent et la décharge est visible à l'œil nu, car, à proximité de la pointe, les décharges filamenteuses laissent place à une zone active d'ionisation et d'excitation sous un fort champ électrique.

Elle occupe un faible volume autour de la pointe. Avec une caméra ICCD, on observe le même halo lumineux autour de la pointe (voir la figure I.6) mais avec un temps d'ouverture de $1\mu\text{s}$. En régime de décharge couronne lumineuse, l'espace inter électrodes peut être divisé en trois domaines (figure 1.7). Le premier correspond à une zone active d'ionisation et d'excitation située au voisinage de la pointe là où le champ géométrique est le plus intense. Dans cette zone, les phénomènes d'ionisation prédominent et des avalanches électroniques de type Townsend se développent. Après cette zone d'ionisation, il se trouve une région de transition où le mécanisme d'ionisation est compensé par les phénomènes de pertes d'électrons par attachement et recombinaison. Enfin, le dernier domaine est caractérisé par un champ trop faible pour permettre l'ionisation du milieu. Les ions positifs formés dans la partie active de la décharge y dérivent vers le plan. Cette zone, passive d'un point de vue électrique occupe la quasi-intégralité de l'espace inter-électrode et est le siège d'une forte activité physico-chimique et d'un transfert de quantité de mouvement des ions vers les neutres.

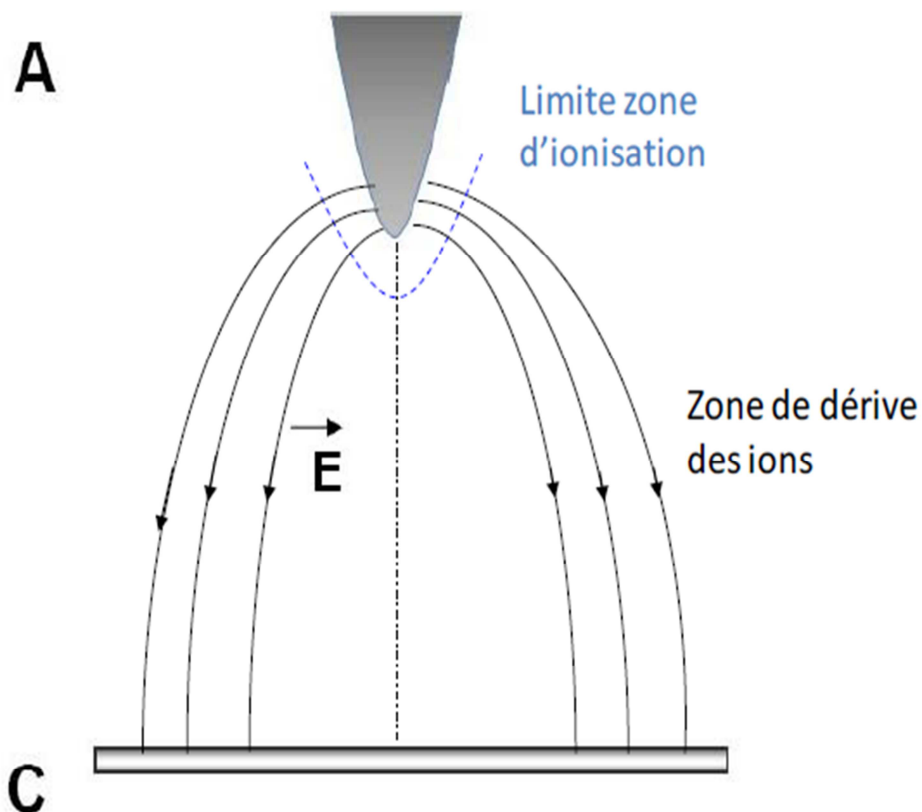


Figure I.7. Topographie de la décharge couronne « pointe – plan » en régime glow

c) Régime « Breakdown streamer »

Dans la zone 4 de la (figure I.5) apparaît le régime « breakdown streamer ». Pour ce régime, la caractéristique courant-tension montre une augmentation rapide du courant en fonction de la tension inter-électrode. Cette montée de courant est due au fait que des impulsions de courant apparaissent et se superposent au régime « glow ». Sur la courbe rouge, on constate que l'amplitude des impulsions de courant augmente continuellement avec la tension inter-électrode. L'amplitude de ces impulsions est beaucoup plus importante (plusieurs dizaines de mA) que celle des impulsions présentes dans le régime « onset streamer ». Leur fréquence de répétition est relativement stable (une dizaine de kHz) et leur durée de vie est de l'ordre de cent nanosecondes. En effet, ces impulsions de courant sont le résultat de la propagation d'une onde d'ionisation à travers l'espace inter-électrode. La figure I.8 est une photographie (à l'aide d'une caméra ICCD) de la trace lumineuse laissée par la décharge lors d'une impulsion de courant. La trace est plus lumineuse à proximité de la pointe et sa luminosité s'affaiblit en allant vers le plan. La figure I.9 présente une photo prise par une caméra à balayage rapide (Streak camera), montrant l'évolution spatio-temporelle du streamer où apparaissent les phases de propagation du primary streamer et du secondary streamer. Contrairement au régime « glow », la morphologie de la décharge en régime « breakdown streamer » est celle d'un « filament ionisé » s'étirant entre la pointe (anode) et le plan (cathode).

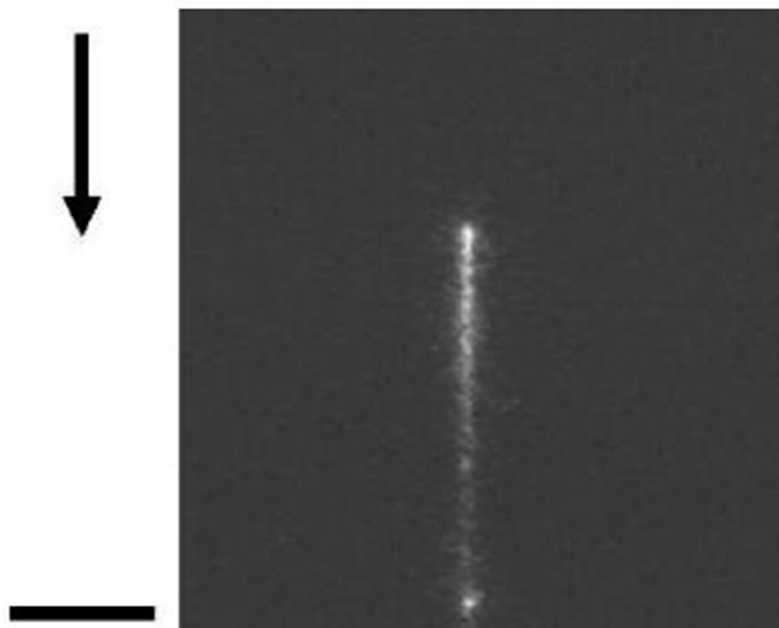


Figure I.8. Photographie de la décharge couronne en régime « breakdown streamer » à l'aide de la caméra ICCD pour un temps d'intégration de $10\mu\text{s}$ [I.31].

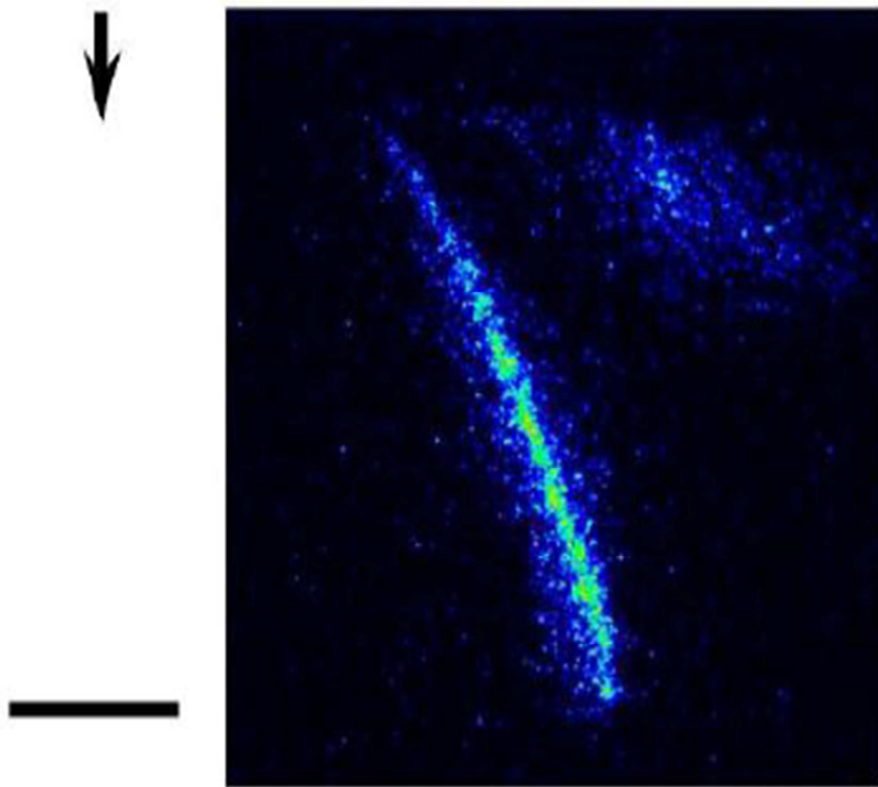


Figure I.9. Photographie de la décharge en régime « breakdown streamer » à l'aide d'une caméra à balayage rapide pour un temps de balayage de 100ns [I-31].

L'apparition de ce filament lumineux, qui se déplace rapidement dans l'espace inter-électrodes après application d'une surtension, est expliquée par le concept de streamer formulé durant les années 1935 à 1940, au travers des travaux expérimentaux de Flegler et Raether [I-32], Loeb [I-33] et Meek [I-34]. Le phénomène est observé dans l'air et dans d'autres gaz. Ce concept de streamer était proposé en alternative à la théorie de Townsend développée en 1910 [I-35]. Cette théorie, considérant la décharge électrique comme le résultat d'une croissance exponentielle de la création d'électrons issus de l'émission secondaire à la cathode, n'est pas en mesure d'expliquer la formation de ces filaments et leur durée très courte qui peut être inférieure à la durée de transit d'un électron dans l'espace inter-électrode. En effet, dans le cas d'une configuration pointe positive-plan, la cathode ne peut pas être une source d'électrons germes efficace parce qu'elle est, d'une part, le siège d'un champ électrique faible (la majeure partie du champ est concentrée autour de la pointe) et d'autre part située à une distance importante de la zone active qui est la pointe. Enfin, on peut constater que la décharge se propage dans le sens opposé au déplacement naturel des électrons dans le

champ électrique. L'alternative est donc l'interprétation du phénomène par la prise en compte des mécanismes de photo-ionisation et de charge d'espace. Ces mécanismes expliquent que le streamer est une onde d'ionisation dont la vitesse de propagation peut être plus rapide que le déplacement des particules qu'il contient.

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes va permettre d'accélérer les électrons libres environnants appelés électrons germes. Ces électrons gagnent de l'énergie sous l'action du champ électrique et en perdent dans les collisions élastiques et inélastiques avec les autres particules du gaz. Les électrons germes nécessaires à l'amorçage de la décharge peuvent avoir plus qu'une source. Dans le cas d'un gaz neutre, les électrons libres sont produits par les radiations cosmiques ou par les processus de radioactivité naturelle et dans le cas où le gaz a déjà connu un plasma, les ions négatifs peuvent devenir une source conséquente d'électrons par le processus de détachement [I.36].

La figure I.10 résume le principe de formation et de propagation d'un streamer. Les électrons germes présents dans le gaz sont accélérés en direction de la pointe par le champ appliqué. Lorsqu'ils acquièrent suffisamment d'énergie, ils entrent en collision avec les molécules de gaz et perdent de l'énergie par collisions inélastiques (excitation, dissociation et ionisation du gaz). Un nouvel électron, formé après une collision ionisante, est accéléré à son tour et interagit avec les molécules du gaz. Les ionisations successives permettent une croissance exponentielle du nombre d'électrons et d'ions positifs autour de la pointe. C'est la formation de la première avalanche (Figure I.10a). Les électrons ainsi créés sont fortement accélérés par le champ électrique et laissent derrière eux les ions positifs trop lourds pour se mouvoir sur ces échelles de temps (Figure I.10b). Cette séparation entre charges positives et négatives engendre la création d'une charge d'espace qui peut être considérée comme un dipôle. Ce dipôle génère son propre champ électrique (induit) qui s'oppose au champ appliqué, et qui est d'autant plus intense que l'avalanche se multiplie (Figure I.10c).

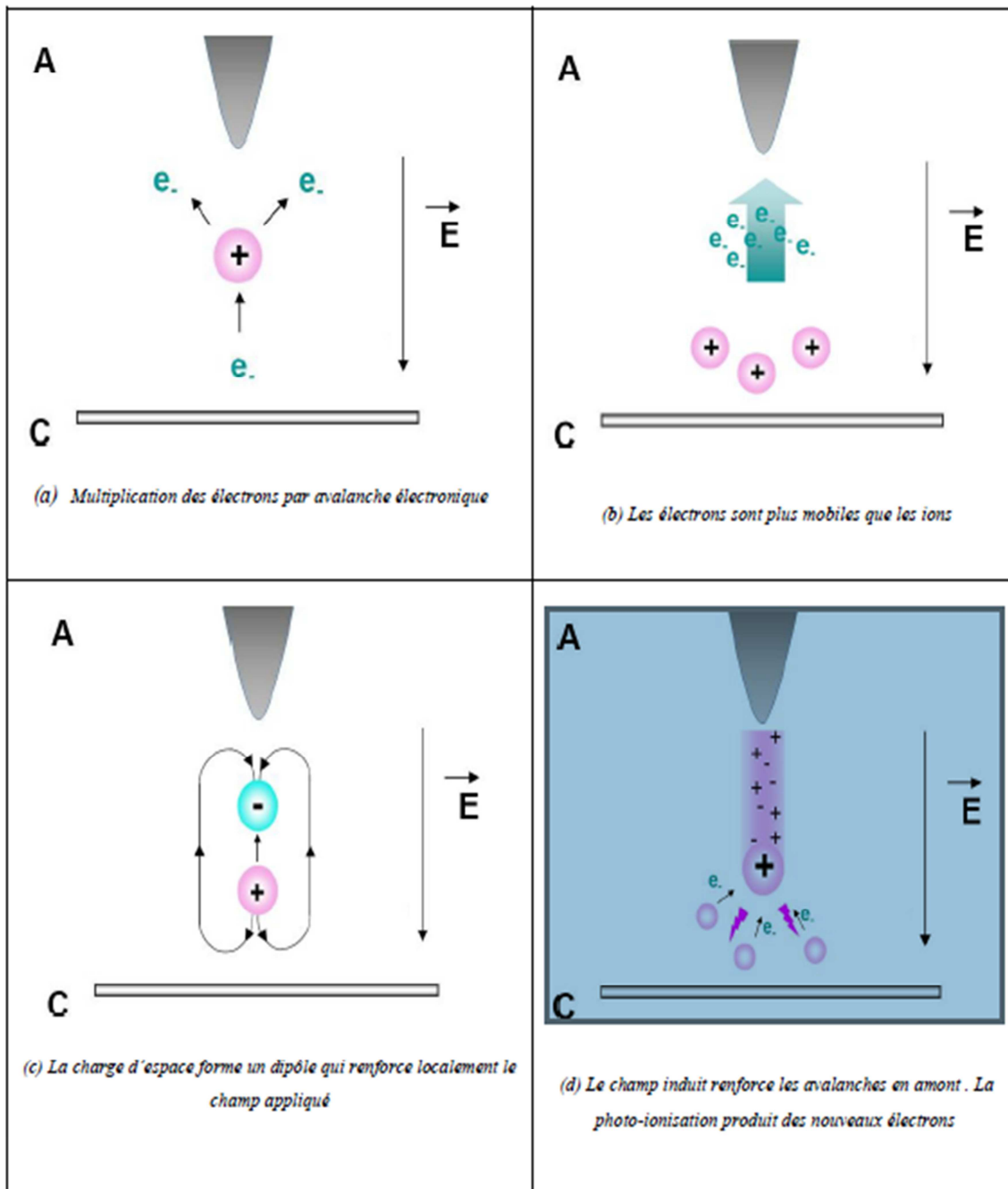


Figure 1.10 Schématisation des étapes de formation et de propagation du streamer

Pour que l'avalanche primaire puisse se transformer en streamer, elle doit avoir acquis une amplification suffisamment élevée et atteindre une amplitude d'une valeur de 10^8 (valeur définie par des critères donnés dans la littérature comme le critère de Rather [I-37] ou de Meek [I-34]). Ceci équivaut à ce que le champ induit par le dipôle soit de même ordre de grandeur que le champ externe appliqué. Lorsque cette condition est vérifiée, la charge d'espace positive perturbe le champ géométrique initial qui devient maximum non plus sur l'anode mais juste devant elle. Le maximum du champ se déplaçant, de nouvelles avalanches

électroniques se créent à proximité du maximum et neutralisent l'excédent d'ions positifs tout en créant une nouvelle charge d'espace positive en aval du champ (Figure I.10d). Cela donne lieu à un canal ionisé qui se développe avec au-devant, un champ de charge d'espace positif engendré par les avalanches successives. En d'autres termes, le canal conducteur se forme de l'anode jusqu'à la cathode et est précédé d'un front d'ionisation (ou tête du streamer) qui l'alimente en électrons. L'apport permanent de nouveaux électrons germes en aval du streamer qui permet le développement régulier des avalanches successives est dû aux processus de photo-ionisation du gaz. En utilisant des diagnostics d'imagerie rapide, la propagation du front du streamer apparaît sous la forme d'une boule lumineuse de quelques dizaines de micromètres de rayon et de vitesse de l'ordre de 10^5m.s^{-1} [I-38]. Le développement du primary streamer s'arrête lorsque le front d'ionisation a atteint la cathode. En parallèle, on observe le développement d'un secondary streamer qui se propage de l'anode vers la cathode. Le streamer secondaire est caractérisé par un canal lumineux diffus qui ne s'étend pas au-delà de la moitié de l'espace inter-électrodes (voir Figure I.9). On peut signaler que sous-alimentation impulsionnelle, le régime breakdown streamer n'apparaît pas sous forme d'un simple filament mais la décharge prend une forme arborescente correspondant à la propagation simultanée de plusieurs streamers [I-39]. Dans la section suivante, on va parler des effets subits par le gaz lors du passage d'une décharge couronne.

Conclusion

Ce premier chapitre a fait l'objet d'une étude bibliographique sur les gaz polluant et plus particulièrement les oxydes d'azote et leurs influences sur la santé et l'environnement. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les différentes techniques de dépollution (les techniques de dépollution classique, et les techniques par plasma). Ensuite nous décrivons les décharges couronnes et les différents régimes de ce type de décharge.

Chapitre 2 : Dispositif expérimental, mesure spectrophotométrique

- II.1. Introduction
- II.2. Conditions expérimentales
 - II.2.1. Description du dispositif expérimental
 - II.2.1.1. Réacteur
 - II.2.1.2. Système de pompage et de remplissage
 - II.2.1.3. Alimentation électrique de la décharge
- II.3. Analyse spectroscopique
 - II.3.1. Position du problème
 - II.3.2. Analyse des spectres d'absorption
- II.4. Conclusion

Chapitre 2 : Dispositif expérimental, mesure spectrophotométrique

II.1.Introduction

Ce deuxième chapitre a pour objet la description du dispositif expérimental mis en point au sein du laboratoire d'électro-hydrodynamique et matériaux granulaire cohésif (université de Séville Espagne) afin d'étudier un réacteur à décharge couronne. Une fois la description du dispositif expérimental réalisée, nous exposerons les différents résultats concernant les spectres d'absorption issus du mélange gazeux N_2/O_2 .

La description du montage utilisé va être suivit par une modélisation du phénomène étudié dans le chapitre III. Le modèle doit rendre compte de l'ensemble des conditions expérimentales et l'expérience doit pouvoir être modélisable compte tenu des possibilités actuelles des modèles (données de base, temps de calcul, ...). La forme, le volume, les dimensions, les matériaux utilisés pour l'expérience doivent être bien définis, connus et dimensionnés par rapport à la capacité des modèles.

En plus cette étude permettra, dans un premier temps de mieux comprendre les phénomènes hydrodynamiques, chimiques et énergétiques qui prennent naissance dans une décharge couronne et d'optimiser les réacteurs à décharge couronne pour la dépollution. Cette étude paramétrique se veut fine et doit avancer pas à pas à travers l'ensemble des paramètres influant sur la décharge. Ainsi, différents moyens de diagnostics électrique et optique ont été mis en place pour répondre à l'ensemble de ces contraintes [II.2, II.3].

II.2. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- la décharge est de type fil-cylindre.
- le gaz porteur est de l'air synthétique (80% N_2 et 20% O_2) dans les conditions ambiantes de température et de pression.

II.2.1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental décrit dans cette partie, contient le réacteur utilisé, avec une configuration d'électrodes fil-cylindre et le type d'alimentation choisi pour cette étude. Nous décrivons dans la suite le système de diagnostics qui nous permet de faire l'étude spectroscopique. Le schéma général du dispositif expérimental adopté dans cette étude est représenté sur la Figure II.1

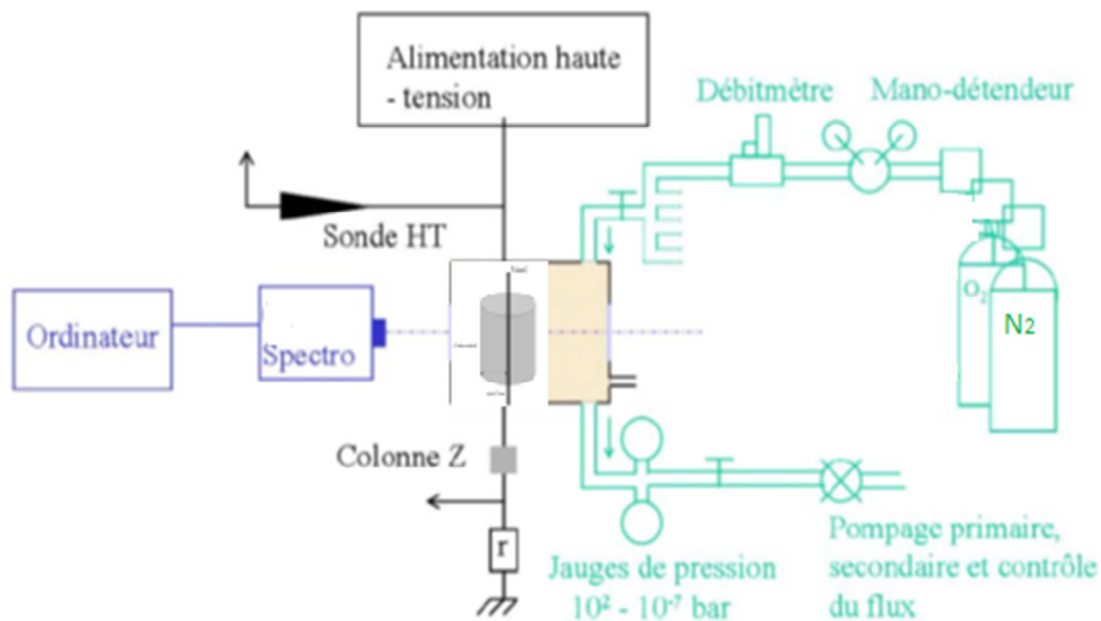


Figure II.1. Schéma de principe de dispositif expérimental

II.2.1.1. Réacteur

Au centre de ce schéma on trouve la cellule, elle est sous forme d'un cylindre en acier inoxydable de longueur $L=65\text{mm}$ et de rayon $R=11\text{mm}$. Ce réacteur possède diverses ouvertures qui permettent les diagnostics, l'alimentation en gaz et le passage des connexions électriques. L'anode (fil), où arrive la haute tension, est reliée à l'alimentation et la cathode (cylindre) est reliée à la masse. Deux hublots (fenêtres en quartz) sont fixés aux extrémités du réacteur afin de laisser le passage des rayons UV. Parmi les autres ouvertures de l'enceinte, il y a deux ouvertures latérales qui permettent l'entrée des gaz.

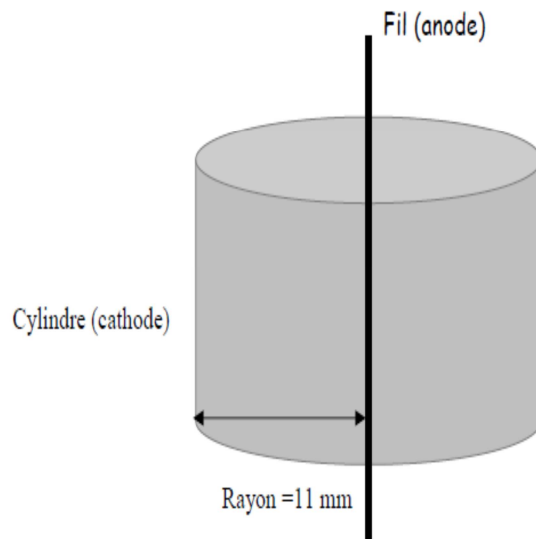


Figure II.2 Configuration fil-cylindre

II.2.1.2. Système de pompage et de remplissage

Les différents mélanges gazeux utilisés proviennent de bouteilles prêtes à l'usage. Le circuit des gaz se compose d'un banc de remplissage qui permet d'effectuer une décharge sous atmosphère contrôlée, les bouteilles de gaz sont des bouteilles à pur oxygène (99.995%) et pur nitrogène (99.995%) (Figure II.3).



Figure II.3 bouteilles d'oxygène et d'azote

Sur chaque bouteille sont installés des manodétendeurs pour limiter la pression dans la partie supérieure de circuit de gaz à quelques bars.

La purge du réacteur est effectuée par l'association de deux débitmètres qui permettent de contrôler l'écoulement de gaz d'oxygène et celle d'azote (Figure II.4)

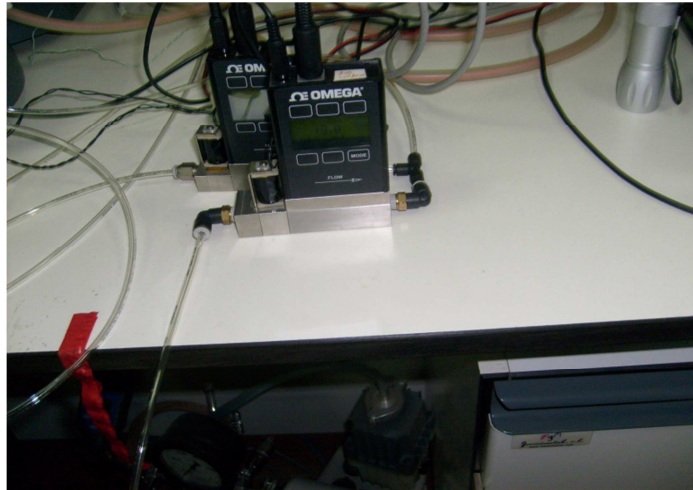


Figure II.4 débitmètre utilisé « OMEGA »

II.2.1.3. Alimentation électrique de la décharge

Le circuit électrique utilisé dans ce type d'alimentation pour alimenter la cellule de décharge, se compose de plusieurs éléments :

- un générateur haute tension continue, pouvant atteindre une tension maximale de 15kV.
- une résistance de charge de $25M\Omega$, dont le rôle est de limiter le courant dans le circuit en cas de passage à l'arc. La résistance de charge R, est connectée directement à l'électrode active (le fil) de la cellule de décharge, cette dernière est connectée elle aussi à une résistance de mesure.



Figure II.5. Générateur électrique utilisé « Trek Model 610 E »

II.3. Analyse spectroscopique

La spectroscopie d'émission optique est un diagnostic basé sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma. Cette technique d'analyse permet d'identifier les différentes espèces excitées émettant dans le spectre de la lumière visible.

L'identification des émissions spectrales, a été effectuée d'après les données spectrales des raies atomiques et composés moléculaires (Figure II.6), (Figure II.7)

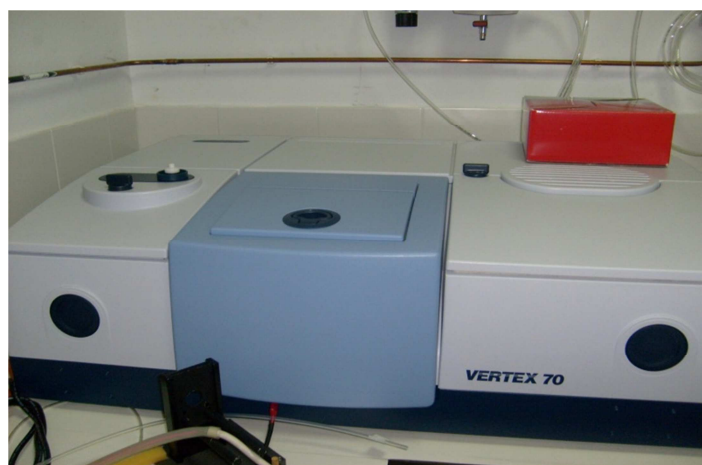


Figure II.6 spectrophotomètre UV « vortex 70 »

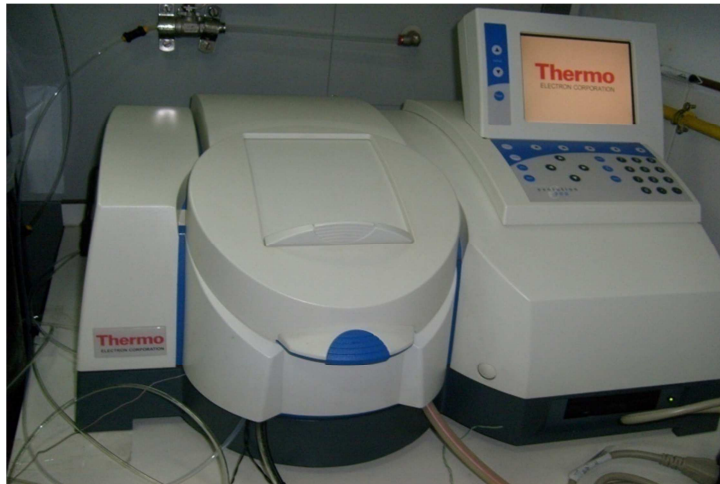


Figure II.7 spectrophotomètre UV « vortex 70 »

L'acquisition des spectres par l'ensemble du montage est pilotée par un ordinateur utilisant le logiciel d'acquisition et de traitement des données "WinSpec". Chaque spectre est obtenu par accumulation de lumière de milliers de décharges (Figure II.8).

L'analyse spectrale a été réalisée dans le proche ultra violet, sur une gamme de longueur d'onde de 180 nm à 330 nm.

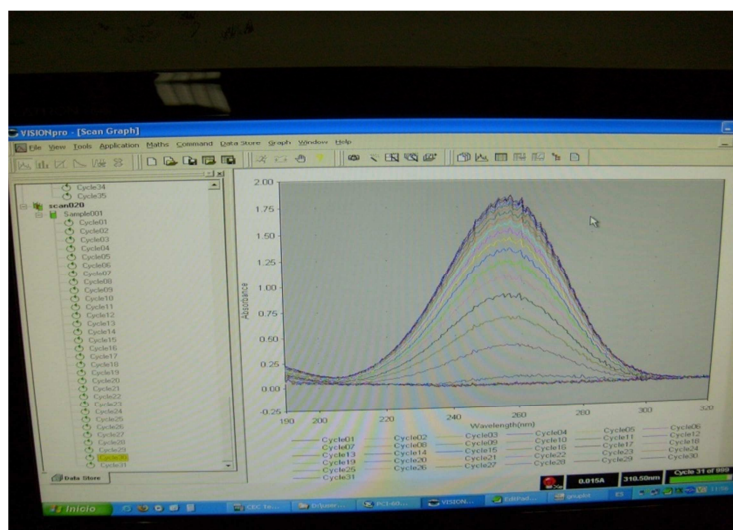


Figure II.8 image des spectres traités par « winspec »

II.3.1. Position du problème

La spectroscopie d'absorption consiste à étudier la composition de la matière en la faisant traverser par de la lumière qui sera plus ou moins absorbée suivant la nature de la substance à analyser. L'interaction rayonnement-matière utilisée par cette méthode permet d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon de matière ou de gaz.

L'un des avantages de cette méthode d'investigation physico-chimique est d'être non destructrice pour l'échantillon. Rappelons que le spectre électromagnétique de la lumière s'étend des ondes radios de longueurs d'onde kilométrique jusqu'aux rayonnements cosmique de type X ou gamma qui sont très énergétiques et possèdent une longueur d'onde de l'ordre de quelque angströms. La spectroscopie d'absorption peut se pratiquer sur tout le spectre Ultra-violet (U.V), visible et Infrarouge (I.R), mais elle est particulièrement utilisée dans l'infrarouge proche ($1\text{nm} < \lambda < 2.5\text{nm}$) et lointain ($\lambda > 2.5\text{nm}$) et aussi dans l'ultra-violet proche ($180\text{nm} < \lambda < 340\text{nm}$) qui sera notre cas d'analyse.

Il est possible de comparer le rayonnement incident du dispositif d'analyse avec le rayonnement émergent ayant traversé la substance absorbante à analyser. Ce type de mesure donne accès à la concentration du produit à analyser [II.5]. Le rapport d'intensité entre le signal émergent et le signal incident est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \exp(-\sigma Nd)$$

où :

A : est l'absorbance (rapport du rayon émergent sur rayon incident)

σ : est la section efficace d'absorbance dépendant de la longueur d'onde (en cm^2)

N : est la densité numérique du milieu absorbant (en cm^{-3})

d : est le chemin optique parcouru par le rayonnement à travers la substance à analyser (en cm).

II.3.2. Analyse des spectres d'absorption

Les résultats que nous exposons correspondent à la mixture 80% N_2 et 20% O_2 . On applique une polarité positive sous différentes tensions (6, 6.5 et 7 kV) et une polarité négative mais avec d'autres tensions (5, 5.5 et 6 kV). Le dispositif expérimental est maintenu durant toute la manipulation à la pression atmosphérique et à la température ambiante (300K).

Nous remarquons pour la première mesure qui concerne la polarité négative correspondant à 5kV une évolution très faible du mono-oxyde d'azote entre l'instant initiale et l'instant finale (15mn). En effet nous observons sur la figure II.9. que l'écart entre les deux spectres d'absorption initial (couleur noir) et final (couleur rouge) est très faible.

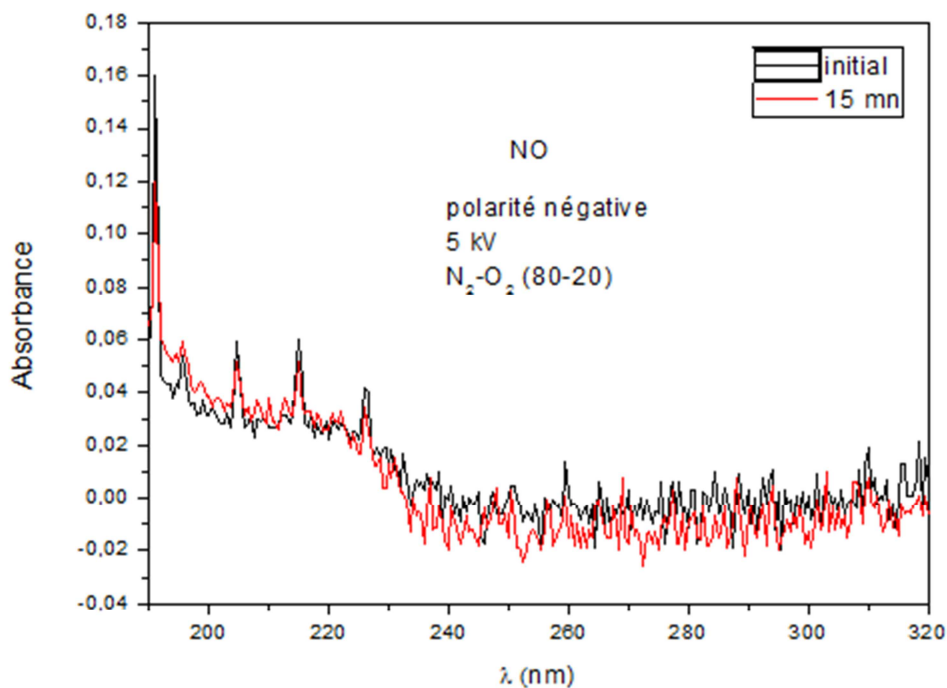


Figure II.9. spectre d'absorption du NO en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 15minutes (polarité négative 5kV - mixture 80%N₂-20%O₂ - pression atmosphérique - température ambiante)

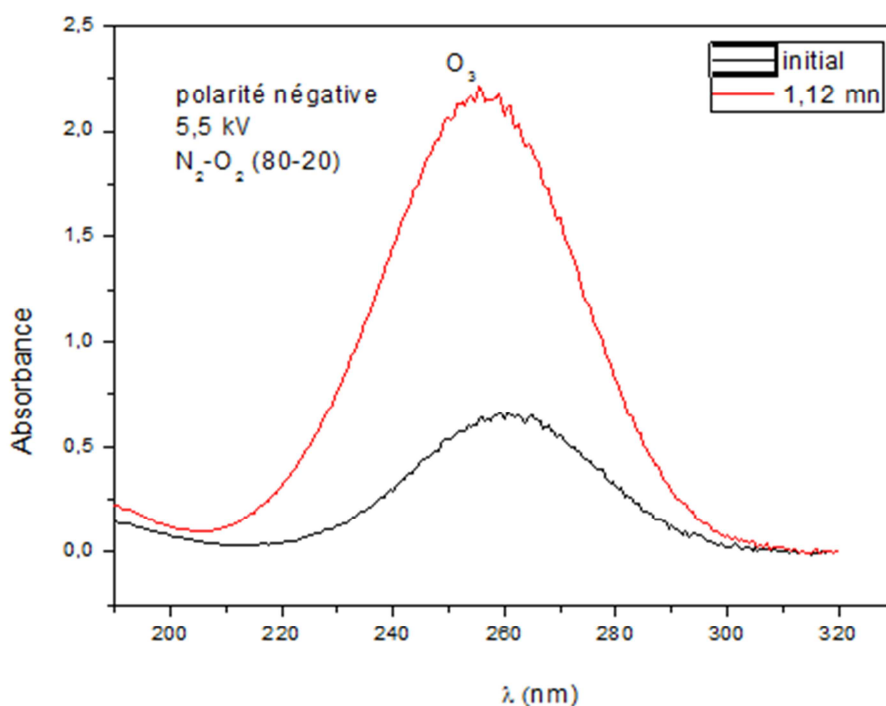


Figure II.10. spectre d'absorption du O₃ en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 1,12minutes (polarité négative 5,5kV - mixture 80%N₂-20%O₂ - pression atmosphérique - température ambiante)

Sur la figure II.10. nous avons représenté le spectre d'absorption obtenu pour la tension 5.5kV. Nous remarquons qu'il y'a uniquement l'apparition d'ozone contrairement à la figure précédente où il n'y avait que l'oxyde d'azote. Ceci est dû au fait que pour 5.5 kV le seuil d'apparition d'ozone est atteint.

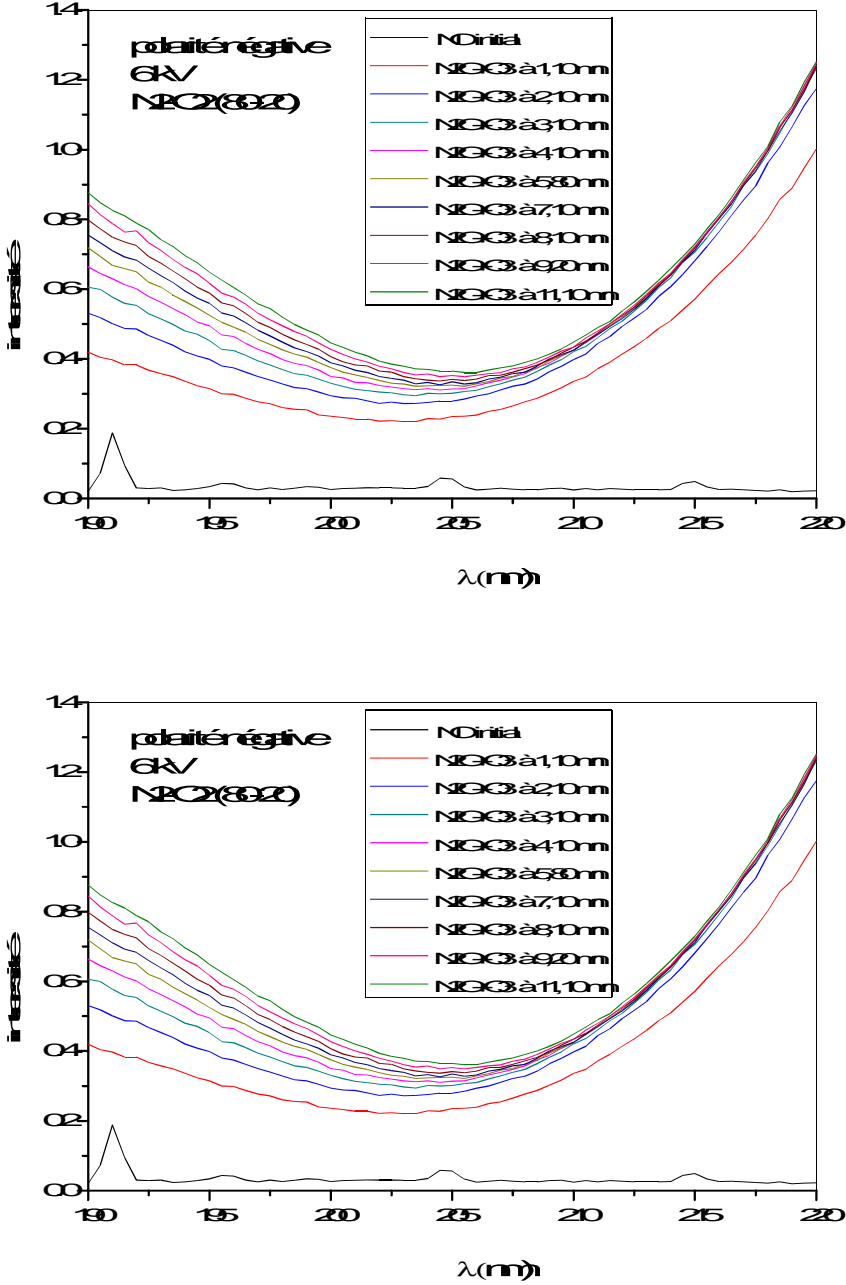


Figure II.11. Spectre d'absorption de N₂O, NO et O₃ en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 11.10 minutes pour polarité négative 6kV dans la mixture 80%N₂-20%O₂ à la pression atmosphérique et à la température ambiante

La figure II.11. donne les spectres d'absorption UV (190-220 nm) obtenus dans le cas d'application d'une tension 6 kV avec une polarité négative pour plusieurs instants. Nous observons la création de trois espèces : NO, N₂O et O₃. Tout d'abord il y'a uniquement le NO qui se forme dans notre mixture (4/1) jusqu'à 1.10mn. Ensuite on assiste à l'apparition de deux espèces N₂O et O₃ dont l'évolution est différente au cours du temps. Pour l'ozone on note une augmentation suivit d'une stabilisation à partir de 2.10mn tandis que pour N₂O l'augmentation continue.

Nous passons maintenant à la polarité positive et on commence par la tension 6kV.

Lorsqu'on applique la décharge, les électrons vont réagir dans la mixture en dissociant plus ou moins rapidement les molécules N₂ et O₂ selon la tension appliquée. Pour la figure II.12. On observe toujours la création au début des deux espèces NO et NO₂ ensuite et avec le temps on aura l'apparition d'ozone et N₂O ; cette création est plus rapide lorsqu'on augmente la tension figure II.13 et figure II.14.

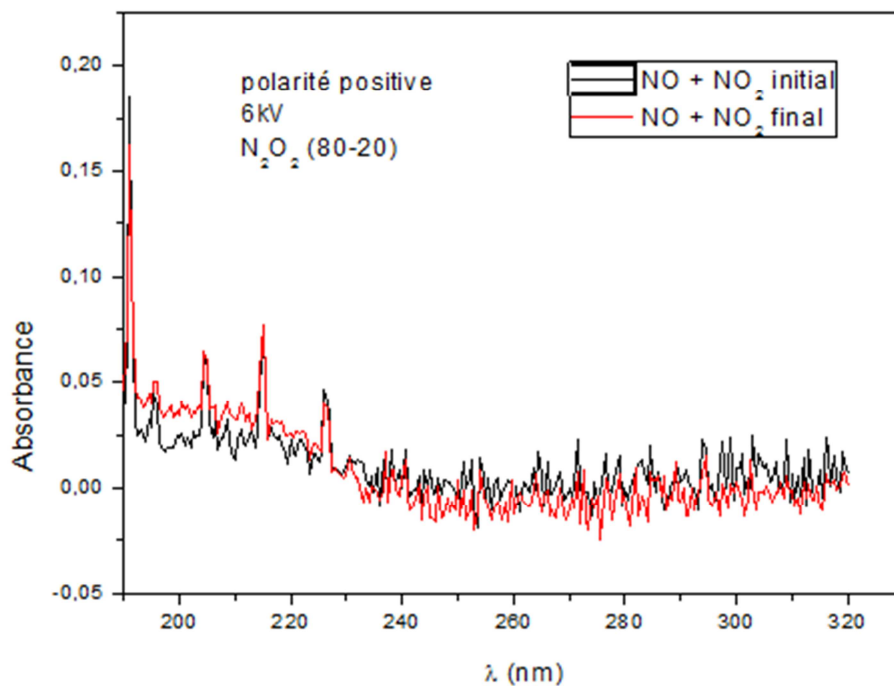


Figure II.12. Spectre d'absorption de NO et NO₂ en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 11.10 minutes pour polarité positive 6kV dans la mixture 80%N₂-20%O₂ à la pression atmosphérique et à la température ambiante

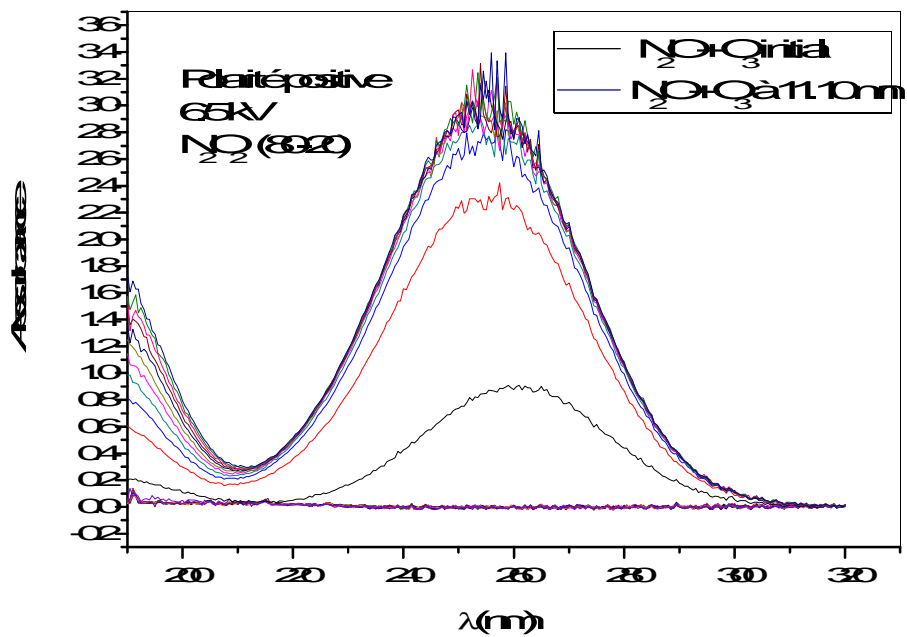
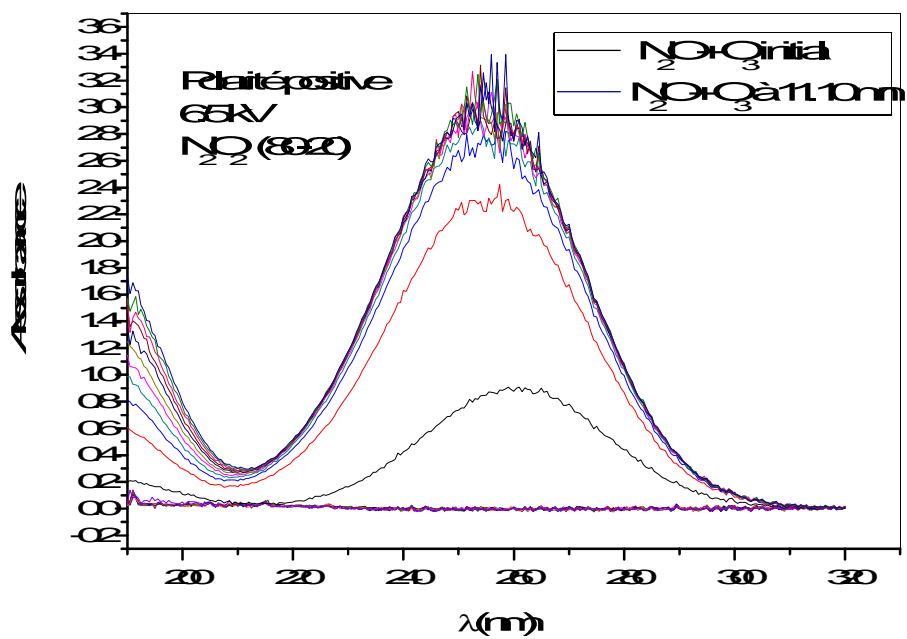


Figure II.13. Spectre d'absorption de N_2O et O_3 en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 11.10 minutes pour polarité positive 6.5kV dans la mixture 80% N_2 -20% O_2 à la pression atmosphérique et à la température ambiante

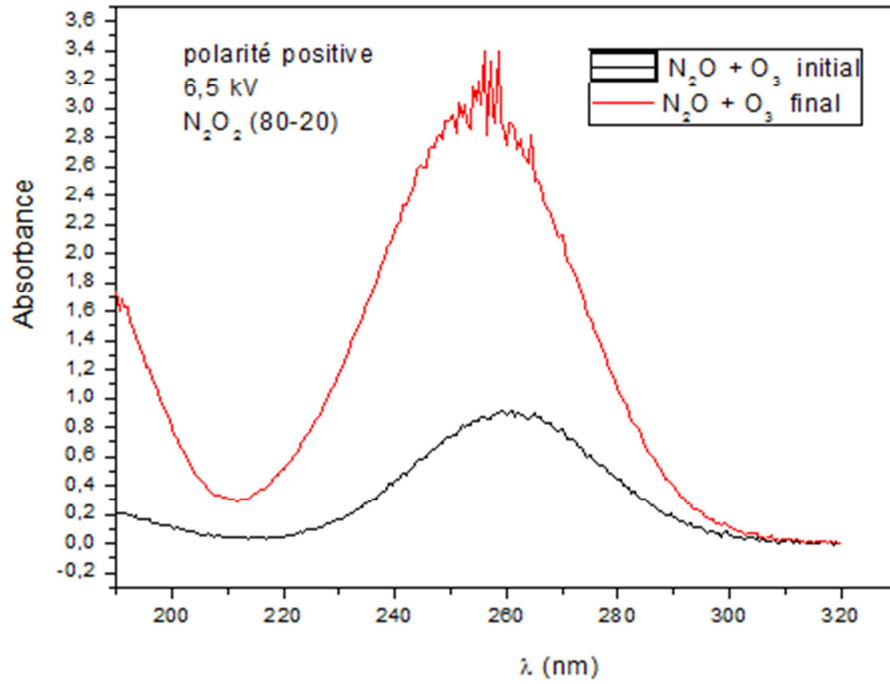


Figure II.14. Spectre d'absorption de N₂O et O₃ en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 11.10 minutes pour polarité positive 6.5kV dans la mixture 80%N₂-20%O₂ à la pression atmosphérique et à la température ambiante

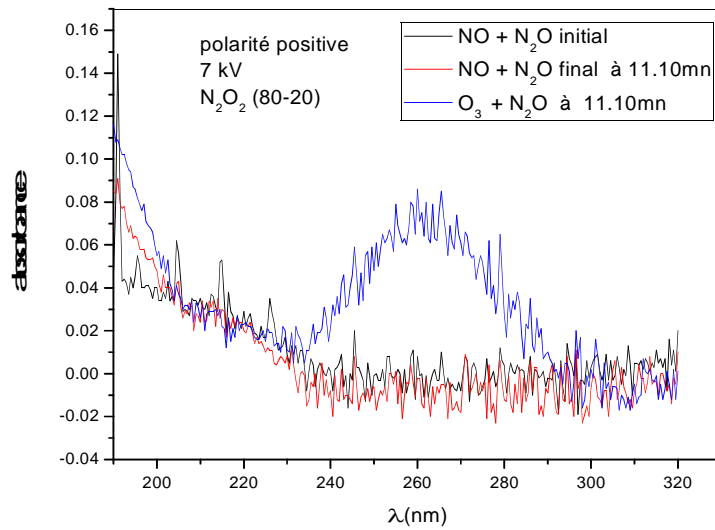
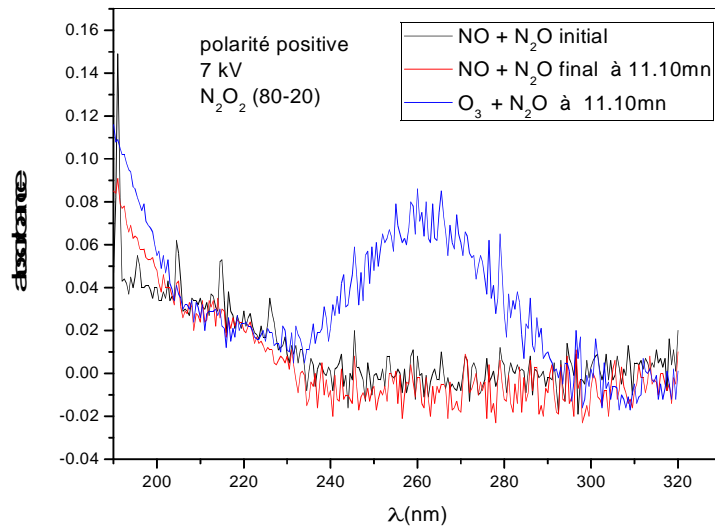


Figure II.15. Spectre d'absorption de NO, N₂O et O₃ en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu pour polarité positive 7kV dans la mixture 80%N₂-20%O₂ à la pression atmosphérique et à la température ambiante

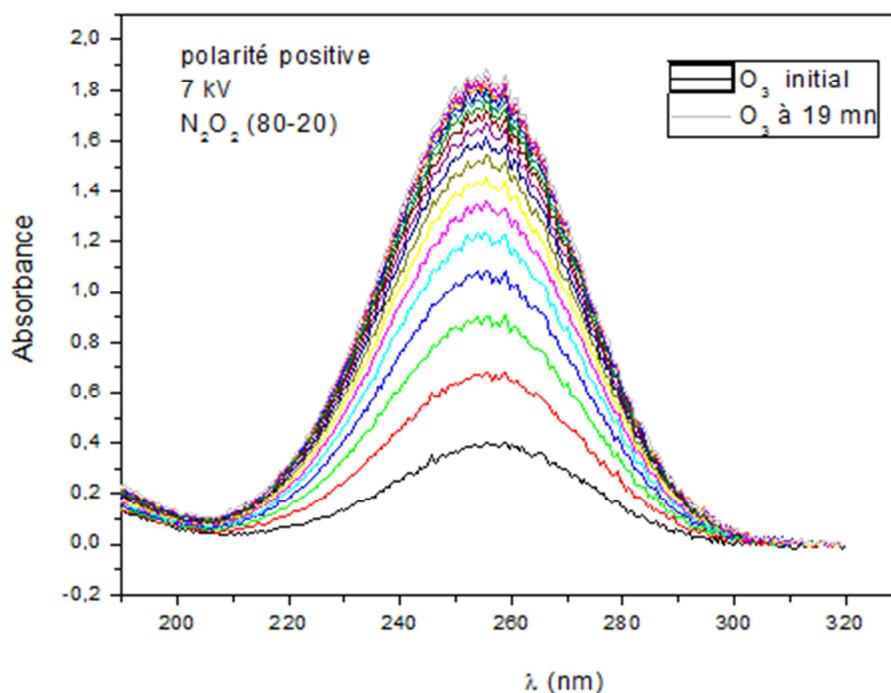


Figure II.16. Spectre d'absorption d'ozone O₃ en fonction de la longueur d'onde [190-320nm] obtenu après 19mn pour polarité positive 7kV dans la mixture 80% N₂-20% O₂ à la pression atmosphérique et à la température ambiante

II.4. Conclusion

L'analyse des différents spectres d'absorption obtenus montre que :

- La nature de la polarisation joue un rôle destructif ou créatif sur l'évolution des espèces obtenues dans chaque cas.
- L'apparition d'ozone ne s'effectue que lorsque le mono-oxyde d'azote disparaît complètement suite à la réaction : $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$
- L'apparition du mono-oxyde d'azote dans la polarité négative s'effectue à 5 kV tandis que pour la polarité positive la tension doit dépasser 6kV, ce qui explique que la polarité négative est plus efficace que la polarité positive.
- Dans les deux polarités on observe une création du NO au début avec une petite quantité qui va se transformer au cours du temps en ozone.

Chapitre 3 : Modélisation mathématique

III.1. Introduction

III.2. Les équations du modèle fluide

III.2.1. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce

III.2.2. Modélisation de la cinétique chimique

III.2.3. Puissance injectée et profil d'injection d'énergie

III.3. Méthode numérique pour les équations de transport

III.3.1. Discrétisation par la méthode des volumes finis

III.3.2. Les techniques de correction de flux de transport

III.3.3. Principe des techniques de correction de flux

III.3.3.1. Le transport diffusif :

III.3.3.2. Anti – diffusion :

III.4. Etude de l'algorithme SHASTA 2D

III.5. Conclusion

Chapitre 3 : Modélisation mathématique

III.1. Introduction

Notre travail concerne la modélisation d'une des étapes du traitement d'un gaz d'échappement par décharges couronnes. La figure.III.1. rappelle les trois étapes principales qui conduisent à la suppression des oxydes toxiques contenus dans un mélange gazeux. Le gaz d'échappement considéré dans cet exemple se compose majoritairement de N_2 et de O_2 [III.1-III.5].

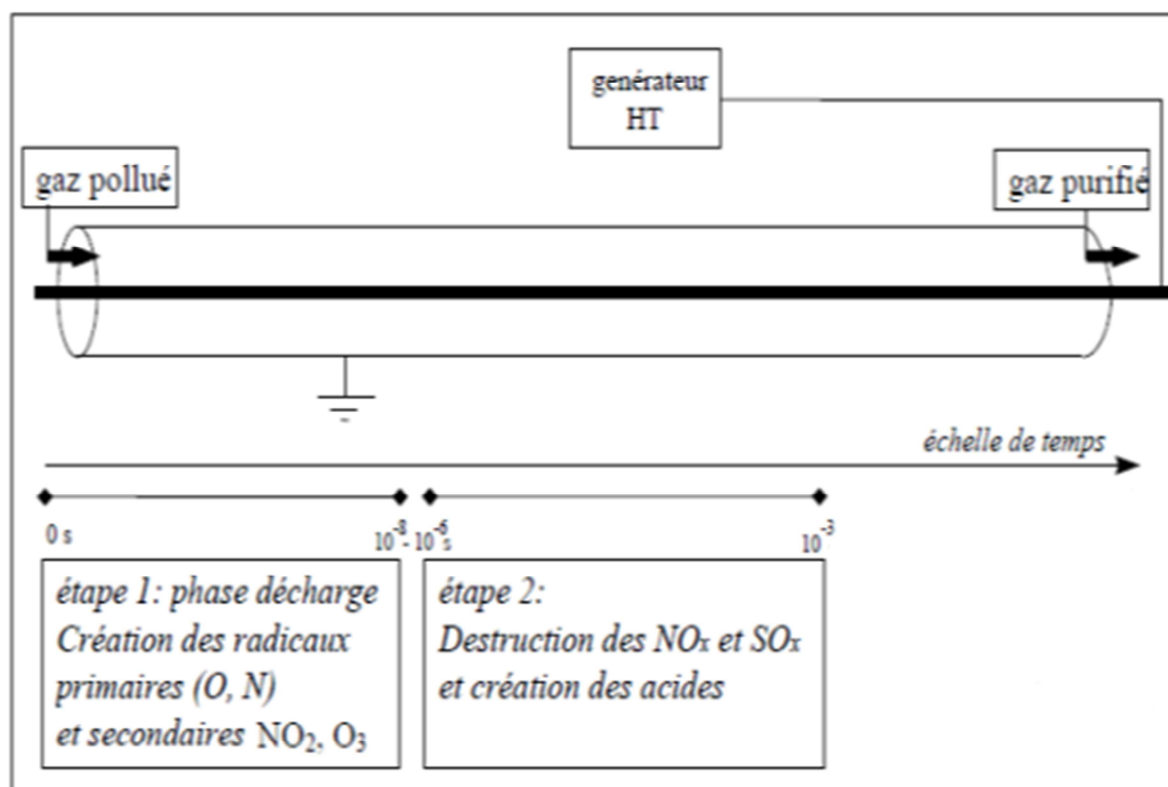


Figure III.1. Etapes du traitement d'un gaz d'échappement

La première étape du procédé correspond au passage des décharges couronne dans le gaz. Les électrons libres énergétiques d'une énergie moyenne variant de 5 à 20 eV sont créés dans le gaz en appliquant une impulsion de haute tension à l'anode. La gamme d'énergie de ces électrons est suffisante pour exciter les atomes et les molécules, dissocier les espèces majoritaires et ioniser le gaz. Cette première étape a pour but de créer des radicaux primaires (tels que O, N, OH) et secondaires (tels que O_3 , HO_2) par impacts électroniques puis par

impacts ioniques sur les molécules majoritaires du gaz. Durant la seconde étape, les radicaux actifs réagissent avec les oxydes toxiques pour former des acides (essentiellement l'acide nitrique HNO_3) à l'intérieur même du réacteur plasma. Enfin, durant la troisième étape ces acides sont neutralisés en sels minéraux (des nitrates) par l'adjonction d'une base (tel que l'ammoniac).

Notre travail est consacré à la modélisation de la deuxième étape du procédé plasma de dépollution. Cette modélisation doit prendre en compte les différents effets induits par le passage d'une décharge couronne dans un gaz. Comme nous venons de le rappeler, l'interaction des particules chargées avec les molécules majoritaire du gaz modifie la composition du gaz (en créant notamment des radicaux) et induit donc une forte activité chimique dans le mélange.

D'autre part, les transferts d'énergie des particules chargées vers les particules neutres entraînent un échauffement du gaz et génèrent des ondes de pression responsables de mouvement convectifs. La modélisation post-décharge du gaz neutre réactif doit donc inclure l'ensemble de ces phénomènes. Toutefois, et par un souci de simplification, nous supposons que le gaz n'a pas de mouvement convectif initial et que les gradients de pression sont inexistant. Ces hypothèses sont valables dans le volume de la décharge loin de l'anode [III.6]. Dans ce cas, la dynamique du gaz neutre réactif se modélise à l'aide des équations de conservation de la densité de chaque espèce qui compose le mélange et de l'équation d'évolution de la température du gaz.

III.2. Les équations du modèle fluide

III.2.1. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce

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

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + (n_j V_j(T)) = S_j(T) \quad (\text{III.1})$$

Avec

- n_j la densité de l'espèce j ,
- $\frac{\partial n_j}{\partial t}$ son taux de variation temporelle,
- T la température du gaz
- $(n_j V_j(T))$ le transport diffusif à la vitesse de diffusion $V_j(T)$ de l'espèce j dans le mélange gazeux,

- $S_j(T)$ le taux de variation de n_j dû à la cinétique chimique.

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

$$P = nk_B T \quad (\text{III.2})$$

Avec

$$n = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{III.3})$$

P est la pression en Pascal, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue (en Kelvin).

Remarque :

Les équations d'évolution de chaque espèce sont très fortement couplées entre elles. En effet, le terme source de cinétique chimique et la vitesse de diffusion de chaque espèce dépendent tous les deux et à chaque instant de la densité de toutes les autres espèces chimiques présentes dans le gaz.

III.2.2. L'équation d'évolution de la température du gaz

Les variations de température du gaz sont le résultat des transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres. Ces transferts s'effectuent de deux manières différentes. Les collisions élastiques entre particules chargées et particules neutres chauffent directement le gaz tandis que les collisions inélastiques modifient l'énergie interne des atomes et des molécules neutres. L'énergie d'excitation électronique et l'énergie d'excitation vibrationnelles relaxent sous forme d'énergie thermique avec un certain délai [III.7-III.9].

Nous faisons ici l'hypothèse tout à fait acceptable que la relaxation des espèces excitées sur des états radiatifs est instantanée. Par contre, la prise en compte du chauffage retardé dû à la relaxation des états excités vibrationnels en énergie thermique nous oblige à coupler l'équation d'évolution de la température du gaz avec l'équation d'évolution de la densité d'énergie moyenne ε_v des atomes et molécules sur des états excités vibrationnels. Ainsi, nous obtenons le système d'équation suivant [III.10]

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = (f_{ex} + f_t)J \cdot E + (\lambda(T)grad(T)) + \frac{\varepsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = f_v J \cdot E - \frac{\varepsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{III.5})$$

ρ est 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 et τ_v le temps moyen de relaxation de l'énergie d'excitation vibrationnelle du gaz en énergie thermique. f_t représente la fraction de la puissance totale $J.E$ consommée par collisions élastiques, f_{ex} la fraction consommée par les processus d'excitation électronique et f_v la fraction d'énergie consommée par les processus d'excitation vibrationnelle.

III.3. Modélisation de la cinétique chimique

La réactivité du gaz (c'est-à-dire la cinétique chimique) est prise en compte dans le terme source $S_j(T)$ de chaque équation de conservation de la densité {l'équation (III.1)}.

Dans le cas où les réactions chimiques sont des réactions à deux corps, $S_j(T)$ est donné à un instant t par la relation :

$$S_j(T) = \sum_{\alpha} \pm K_{\alpha}(T)(n_q n_p)_{\alpha} \quad (\text{III.6})$$

$K_{\alpha}(T)$ est le coefficient de réaction chimique numéro α et $(n_q n_p)_{\alpha}$ le produit des densités des espèces q et p qui interagissent dans la réaction α . Les signes positifs et négatifs s'apparentent à des réactions de formation ou de disparition de l'espèce j . Une réaction à trois corps se modélise par le produit des trois densités des espèces mises en jeu dans la réaction [III.12].

Les coefficients de réaction sont mis sous la forme d'Arrhenius :

$$K_{\alpha}(T) = K T^{\eta} \exp(-\theta/T) \quad (\text{III.7})$$

K , η et θ sont trois coefficients d'ajustement (θ étant l'énergie d'activation de la réaction). T est la température du gaz.

Remarque 1

La relation (III.7) montre que certains coefficients de réaction peuvent dépendre exponentiellement de la température du gaz. Dans ces conditions, le terme source $S_j(T)$ est très sensible à toute modification de la température et peut donc entraîner de fortes variations des taux de production et de disparition de l'espèce j concernée. Ceci a des répercussions directes sur l'ensemble de la dynamique du gaz à cause de la très forte interconnexion entre les équations de conservation de notre milieu réactif {les équations(III.1) à l'équation(III.5)}

Remarque 2

La complexité du modèle de cinétique chimique vient également des échelles de temps caractéristiques très différentes de chaque réaction chimique. De ce fait, l'évolution cohérente de l'ensemble du système d'équation doit se baser sur les échelles de temps les plus faibles pour intégrer les variations rapides de certaines espèces.

Le prochain paragraphe détaille la discrétisation unidimensionnelle de l'équation (III.1) par la méthode des volumes finis et rappelle les hypothèses de discrétisation. Le second paragraphe du chapitre est consacré à la présentation de la méthode de FCT. Enfin, le dernier paragraphe expose l'algorithme de résolution du modèle mathématique choisi.

III.4. Puissance injectée et profil d'injection d'énergie

Notre modèle post-décharge est un modèle 1D qui rend compte de l'évolution radiale du gaz neutre réactif. Le profil de l'énergie injectée est donné par la forme suivante :

$$\varphi(r, z) = C J_0 \left(2.405 \frac{r}{r_c} \right) \cdot \sin \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{d-z}{d} \right) \quad (\text{III.8})$$

Ou r_c est le rayon de la décharge, et d la distance pointe-plan, J_0 fonction de Bessel d'ordre zéro et C paramètre d'ajustement.

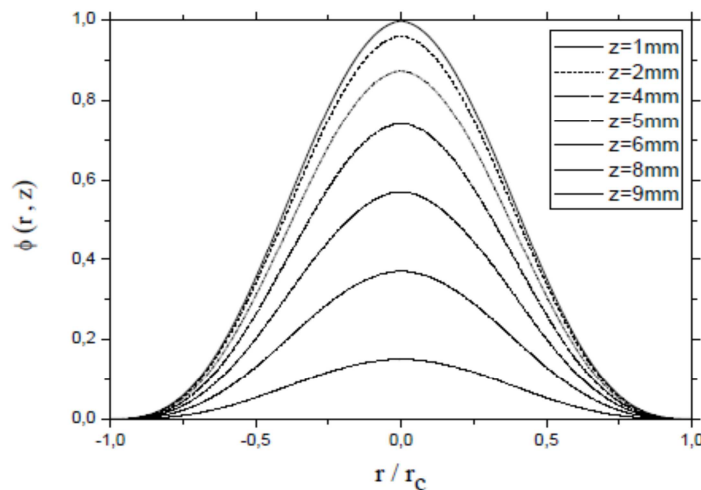


Figure III.2. Profil normalisé de l'injection d'énergie

La fraction de l'énergie dissipée pour chaque processus collisionnel est estimée en fonction du champ électrique par la résolution de l'équation de Boltzmann des électrons [8,11]. Ce modèle prend en compte les principaux processus collisionnels présents dans un plasma non-thermique dont les espèces majoritaires sont N_2 et O_2 en proportion égale de celle de l'air. Le modèle permet de déterminer la fraction d'énergie transférée au gaz par collisions élastique et

par collisions inélastiques conduisant à des états excités sur des niveaux rotationnels, vibrationnels et électroniques. La figure III.3. montre la fraction d'énergie totale transférée suivant les différents processus d'interaction en fonction du champ électrique réduit [III.13].

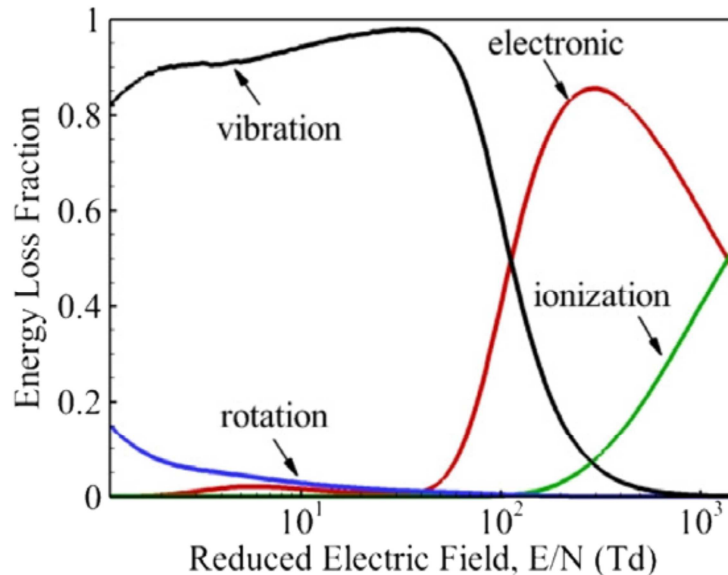


Figure III.3. Fraction de l'énergie totale consommée par les différents processus d'interaction dans un mélange gazeux N2-O2 en fonction du champ électrique réduit.

III.4. Méthode numérique pour les équations de transport

Les équations de transport qui composent notre modèle peuvent s'écrire sous la forme générique :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + (\phi v) = S_{\phi} \quad (\text{III.9})$$

ϕ est la densité à transporter et v la vitesse de transport. S_{ϕ} est le terme source de la densité ϕ .

Notre étude se borne à l'étude des phénomènes suivant une seule direction de l'espace ce qui entraîne le développement d'un logiciel numérique 1D.

Le traitement numérique d'une équation de type (III.9) passe par la discrétisation de l'espace et du temps. La discrétisation du temps revient à sauter d'un temps t à un temps $t + \Delta t$ ultérieur en supposant une évolution linéaire des phénomènes de transport entre ces deux instants. La discrétisation spatiale se fait en découpant l'espace en élément de volume fini et en intégrant l'équation (III.9) dans ces éléments de volume.

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

Nous utiliserons dans ce travail une méthode explicite plutôt qu'une méthode implicite par souci de précision. Notre choix s'est porté sur la méthode de correction de flux F.C.T (flux Corrected Transport) [III.14].

III.4.1. Discrétisation par la méthode des volumes finis

Nous nous intéressons qu'à une seule direction de l'espace. Cette direction est découpée en éléments (appelés mailles) de volume τ et centrés sur des nœuds i . Les surfaces qui délimitent la maille i dans la direction x seront appelées $S_{i-1/2}$ et $S_{i+1/2}$.

Remarque

Implicitement nous utilisons un système de coordonnées cartésiennes pour l'étude de la discrétisation 1D de l'équation (III.9). Toutefois, l'équation discrétisée obtenue à la fin du paragraphe est valable également en coordonnées cylindriques.

➤ *Intégration du premier terme de l'équation (III.9)*

$$\int_{\tau} \phi^{t+\Delta t} d\tau - \int_{\tau} \phi^t d\tau = \phi_i^{t+\Delta t} \tau - \phi_i^t \tau \quad (\text{III.10})$$

Après l'intégration, nous avons plus accès qu'à la valeur moyenne de la densité ϕ dans la maille i . Nous perdons alors toutes informations sur le profil de la densité à l'intérieur du volume et notamment sur ses bords. Nous allons voir que cette lacune a des répercussions sur la détermination des flux d'échanges entre mailles contigües.

➤ *Intégration du second terme de l'équation*

L'intégration du terme (ϕv) dans la direction x de l'espace s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \oint_{i+1/2} v_{xi+1/2} dt dS - \iint_{St} \oint_{i-1/2} v_{xi-1/2} dt dS \\
& \frac{\partial \phi v_x}{\partial x} dt d\tau = \iint_{St} \\
& \iint_{\tau t} \\
& = \int_t \phi_{i+1/2} v_{xi+1/2} S_{i+1/2} dt - \int_t \phi_{i-1/2} v_{xi-1/2} S_{i-1/2} dt \\
& = \phi_{i+1/2}^t v_{xi+1/2}^t S_{i+1/2} \Delta t - \phi_{i-1/2}^t v_{xi-1/2}^t S_{i-1/2} \Delta t \quad (\text{III.11})
\end{aligned}$$

L'intégration dans le temps n'a été possible qu'en supposant que les densités $\phi_{i-1/2}$ et $\phi_{i+1/2}$ conservent leur valeur au temps t sur la durée Δt . Durant l'intégration spatiale du flux aucune hypothèse n'a été faite sur le profil de ϕ dans la direction x. Pourtant le calcul des densités ϕ aux bords $i + 1/2$ et $i - 1/2$ de chaque volume élémentaire ne peut se faire qu'à l'aide des valeurs moyenne ϕ_i établies lors de l'intégration du premier terme. C'est ce paradoxe qui est à l'origine des fluctuations numérique et qui nous oblige à utiliser des méthodes numérique de corrections de flux.

Remarque

Un paradoxe temporel similaire existe entre les équations (III.10) et (III.11) puisque aucune hypothèse n'a été faite sur l'évolution temporelle de ϕ dans l'équation (III.10), ce qui n'est pas le cas pour l'équation (III.11)

➤ *Intégration du terme source de l'équation (III.9)*

En supposant que le terme source est homogène dans tout le volume τ et que sa valeur reste celle au temps t durant Δt , on obtient :

➤ *L'équation de transport discrétisée*

Finalement, l'évolution de la densité moyenne ϕ_i dans la maille i entre les instants t et t+ Δt est gouvernée par l'équation suivante :

$$\phi_i^{t+\Delta t} = \phi_i^t - \phi_{i+1/2}^t v_{xi+1/2}^t \frac{S_{i+1/2}}{\tau} \Delta t + \phi_{i-1/2}^t v_{xi-1/2}^t \frac{S_{i-1/2}}{\tau} \Delta t + S_\phi^t \Delta t \quad (\text{III.12})$$

Dans notre modèle, ϕ correspond à la densité n_j de chaque espèce et v_x à la vitesse de diffusion V_j de chaque espèce dans le mélange gazeux (4/1) {voir l'équation (III.4)}. Cette vitesse à la frontière $x_{i+1/2}$ d'une maille i est donnée par l'expression suivante :

$$v_{xi+1/2}^t = - \left(\frac{1}{\phi_{i+1/2}^t} \right) D(T_{i+1/2}^t) \frac{\phi_{i+1}^t - \phi_i^t}{\Delta x} \quad (\text{III.13})$$

où D et T représentent le coefficient de diffusion de l'espèce dans le mélange et T la température du gaz.

Remarque 1

Comme nous l'avons déjà remarqué au début du paragraphe, l'équation (III.12) est généralisable à d'autres systèmes de coordonnées avec les surfaces S et les volumes τ correspondant aux formes des mailles élémentaires de la géométrie.

Remarque 2

L'équation (III.12) s'applique à l'équation de la chaleur (III.4).

En effet, en remplaçant le flux de densité (ϕv) par le flux de la chaleur(Q), on obtient une équation similaire :

$$\phi_i^{t+\Delta t} = \phi_i^t - Q_{i+1/2}^t \frac{S_{i+1/2}}{\tau} \Delta t + Q_{i-1/2}^t \frac{S_{i-1/2}}{\tau} \Delta t + S_{\phi}^t \Delta t \quad (\text{III.14})$$

$$\text{Avec } Q_{i+1/2}^t = -\lambda(T_{i+1/2}^t) \frac{T_{i+1}^t - T_i^t}{\Delta x} \quad \text{et } \phi_i^t = \rho_i^t C_p(T_i^t) T_i^t$$

λ , ρ et C_p représentent respectivement le coefficient de conductivité thermique, la densité de masse et la capacité calorifique à pression constante.

Pour cette raison on a utilisé une méthode de résolution déduite de la méthode des volumes finis, à laquelle nous appliquerons, une méthode de correction de flux F.C.T (flux Corrected Transport) ; celui-ci s'est, en effet, révélé très efficace pour éviter les problèmes de diffusion artificielle, des situations de forts gradients, et de forte amplification.

Cette méthode est certainement, pour l'heure, l'une des plus performantes pour le traitement numérique des équations macroscopiques (équations aux dérivées partielles). Nous devons donc maintenant nous attacher à l'intégration numérique de cette équation et à la mise en œuvre du code de résolution numérique.

Pour cela, il nous a fallu adapter « Time-Splitting », pour remplacer l'intégration de l'équation multidimensionnelle précédente par une succession d'intégrations monodimensionnelles dans chacune des directions de l'espace [III.14, III.15].

III.4.2. Les techniques de correction de flux de transport

III.4.3. Principe des techniques de correction de flux

Le principe de base de F.C.T. réside dans l'application, au profil issu du schéma de transport dispersif, d'une diffusion corrective localisée uniquement dans les régions où des oscillations considérables ont tendance à se produire à cause de la dispersion. Il apparaît ainsi que F.C.T. est une technique et non pas un algorithme de transport particulier. La qualité du profil résultat réside donc, dans les propriétés du couple (algorithme de transport, technique F.C.T) développée par J.P.Boris et D.L.Book [III.16, III.17].

F.C.T atteint son objectif en deux étapes. La première étape applique à tout le profil, une diffusion dont l'intensité est suffisante pour gommer les oscillations parasites superposées au signal physique. La forme du signal original en est donc évidemment altérée, et il est nécessaire de procéder à sa restauration ; c'est le but de la seconde étape appelée « anti – diffusion »

Notons Ω^t l'opération de transport effectuée par l'algorithme directement issu des équations de conservation discrétisées, Ω^d l'opération de diffusion et Ω^a l'opération d'anti diffusion, un traitement « F.C.T » classique fait passer de l'ensemble des valeurs $\{F_i^o\}$ à l'ensemble des valeurs $\{F_i^n\}$ de la façon suivante :

$$\{F_i^o\} \xrightarrow{\Omega^t} \{F_i^t\} \xrightarrow{\Omega^d} \{F_i^{td}\} \xrightarrow{\Omega^a} \{F_i^n\} \quad (\text{III.15})$$

Si nous avons choisi le schéma « upwind » à la place du schéma centré, pour exprimer les valeurs aux interfaces en fonction des valeurs aux nœuds, l'algorithme de transport aurait alors fourni un profil dépourvu d'oscillations parasites mais présentant une diffusion numérique artificielle.

Il est dans ce cas possible de traiter un tel profil par F.C.T, uniquement en appliquant l'anti-diffusion. La séquence d'opérations est alors :

$$\{F_i^o\} \xrightarrow{\Omega^t} \{F_i^{td}\} \xrightarrow{\Omega^a} \{F_i^n\} \quad (\text{III.16})$$

III.4.3.1. Le transport diffusif :

Le transport de la grandeur F au point i s'écrit :

$$F_i^t = F_i^o - \frac{1}{2}(F_i^o + F_{i+1}^o)\varepsilon_{i+\frac{1}{2}}^o + \frac{1}{2}(F_i^o + F_{i-1}^o)\varepsilon_{i-\frac{1}{2}}^o + S^o \quad (\text{III.17})$$

Où : F_i^o est la valeur de F au point i à l'instant t, F_i^t est la valeur de F au point i après transport (l'exposant t signifie valeur obtenue après transport), et $\varepsilon_{i\pm 1/2}^o$ un coefficient défini par :

$$\varepsilon_{i\pm 1/2}^o = (V_i^o + V_{i\pm 1}^o)(\delta t / \delta x) \quad (\text{III.18})$$

V_i^o est la valeur de la vitesse au point i à l'instant t, et V_{i+1}^o la valeur de la vitesse au point i+1 et l'instant t+ δt .

La définition de la grandeur F au point i s'écrit :

$$F_i^d = F_i^o + f_{i+1/2}^o - f_{i-1/2}^o \quad (\text{III.19})$$

Où les flux bruts de diffusion sont donnés par les expressions suivantes :

$$\begin{cases} f_{i+1/2}^o = \gamma_{i+\frac{1}{2}}(F_{i+1}^o - F_i^o) \\ f_{i-1/2}^o = \gamma_{i-\frac{1}{2}}(F_i^o - F_{i-1}^o) \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

Où : $\gamma_{i\pm \frac{1}{2}}$ est le coefficient de diffusion et dépendant du rapport $V\delta t / \delta x$

Nous définissons encore les quantités ε^\pm , Π_i^+ et Π_{i-1}^- par :

$$\varepsilon^\pm = \frac{1}{2} \pm V_i \left(\frac{\delta t}{\delta x} \right) \quad (\text{III.21})$$

$$\Pi_i^+ = \varepsilon_i^- / (\varepsilon_{i+1}^+ + \varepsilon_i^-) \quad (\text{III.22})$$

$$\Pi_{i-1}^- = 1 + \Pi_i^+ \quad (\text{III.23})$$

Finalement la solution que nous obtenons après transport + diffusion est de la forme :

$$F_i^{td} = 4[\Pi_i^+]^2 f_{i+1/2}^o - 4[\Pi_i^-]^2 f_{i-1/2}^o + \Pi_i^+ \left(F_i^o - S_{i+\frac{1}{2}} \right) - \Pi_i^- \left(F_i^o - S_{i-\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{III.24})$$

Une telle diffusion est appliquée en tout point sans distinction. L'étape suivante consiste à annuler cette diffusion là où elle n'est pas nécessaire.

III.4.3.2. Anti – diffusion :

Notons qu'il existe plusieurs façons d'effectuer l'anti-diffusion : implicite, explicite et phoenical.

Considérons le cas où le flux brut d'anti-diffusion, est donné par la formule suivante :

$$\begin{cases} f_{i+1/2} = \mu_{i+\frac{1}{2}}(F_{i+1}^t - F_i^t) \\ f_{i-1/2} = \mu_{i-\frac{1}{2}}(F_i^t - F_{i-1}^t) \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

$\mu_{i\pm\frac{1}{2}}$: est le coefficient d'anti-diffusion

Une telle anti-diffusion est appelée « Phoenical » car elle compense exactement la diffusion quand la vitesse s'annule et permet donc de retrouver la grandeur intacte, tel le Phénix qui renaît de ses cendres. Mais le flux d'anti-diffusion tel qu'il est défini ci-dessus doit être corrigé. C'est le rôle du « flux limiter » qui réalise cela dans le respect de la règle suivante :

L'anti-diffusion ne doit ni créer de nouveaux extremums, ni accentuer les extrêmes déjà existants.

Pour cela, J.P.Boris et D.L.Book [18] proposent la formulation suivante pour corriger le flux d'anti-diffusion :

$$f_{i+1/2}^c = \text{sgn} \cdot \max\{0, \min\{\text{sgn} \cdot \delta F_{i-\frac{1}{2}}^{td}, |f_{i+1/2}^t|, \text{sgn} \cdot \delta F_{i+\frac{3}{2}}^{td}\}\} \quad (\text{III.26})$$

Avec :

$$|\text{sgn}| = 1, \text{sgn} = \text{signe} \left(f_{i+\frac{1}{2}}^t \right) = \text{signe} \left(f_{i+\frac{1}{2}}^o + \frac{1}{8}(\delta F_{i+1}^t - \delta F_i^t) \right) \quad (\text{III.27})$$

$$\text{et} \begin{cases} \delta F_i^t = F_i^{td} - F_i^d \\ \delta F_{i+1/2}^t = F_{i+1}^{td} - F_i^d \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

La formulation précédente du limiteur de flux présente un léger inconvénient, en effet, si nous considérons un maximum ponctuel, celui-ci se transforme sous l'effet de la diffusion en un plateau de trois points, sur lequel l'anti-diffusion ne peut agir, c'est le phénomène de « Clipping ».

Finalemment, la nouvelle valeur de la grandeur F calculée au point i, à l'instant $t+\delta t$ s'obtient par la relation :

$$F_i^n = F_i^{td} - f_{i+1/2}^c + f_{i-1/2}^c \quad (\text{III.29})$$

Les coefficients de diffusion $\gamma_{i\pm 1/2}$ et d'anti-diffusion $\mu_{i\pm \frac{1}{2}}$ peuvent être ajustés suivant les particularités du problème étudié et le but recherché.

Posons :

$$\begin{cases} \gamma_{i\pm 1/2}^o = \frac{1}{6} + \frac{1}{3} \left(\varepsilon_{i\pm \frac{1}{2}}^o \right)^2 \\ \mu_{i\pm 1/2}^o = \frac{1}{6} - \frac{1}{3} \left(\varepsilon_{i\pm \frac{1}{2}}^o \right)^2 \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Nous noterons que, d'une part la formulation adoptée, à toutes les étapes décrites ci-dessus, toute quantité soustraite (respectivement ajoutée) au point $i+1$, de sorte que la méthode reste conservative.

D'autre part, la formulation précédente qui prévoit que la cellule i n'échange qu'avec les cellules contiguës soit $i-1$, soit $i+1$, de sorte que la vitesse de transport \vec{V} , le pas spatial δx et le pas temporel δt vérifient en tout point et à chaque instant la relation de stabilité de C.F.L :

$$|\vec{V}(\delta x / \delta t)| \leq \frac{1}{2} \quad (\text{III.31})$$

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord établi une équation de transport discrétisée générique 1D en utilisant la méthode des volumes finis. Cette méthode nous a permis de mettre en évidence certains paradoxes liés aux hypothèses d'intégration et a montré la nécessité d'utiliser une méthode numérique de correction de flux pour résoudre l'évolution de l'équation de transport discrétisée.

L'ensemble du modèle, permet l'étude de la dynamique des espèces induites par une décharge couronne et permet de suivre plus spécifiquement la variation de leur densités. Ces variations sont ensuite prises en compte dans le code de cinétique chimique pour déterminer leur

influence sur la réduction des NOx. Le modèle prend en compte les électrons, les espèces neutres, et les espèces excitées.

Dans ce modèle, les coefficients de réactions associés à chaque processus chimique sont une donnée de base indispensable pour résoudre le problème posé. Une majorité de ces coefficients, notés K_α (voir équation III.7) sont issus de la littérature [III.12], leurs valeurs est données dans le tableau en annexe.

La méthode de correction du flux retenue est la méthode FCT (Flux Corrected Transport) qui confère une résolution de l'équation discrétisée d'ordre 2 en espace. La mise en œuvre d'une évolution d'ordre 2 en temps a également été détaillée dans ce chapitre.

Le traitement numérique d'ordre 2 en temps et en espace de l'équation discrétisée a été validé lors de deux tests contraignants et complémentaires. Ils montrent que la méthode conserve la positivité de la solution, ne génère pas d'oscillation et introduit très peu de diffusion numérique.

Enfin, un algorithme précis permet de comprendre la résolution numérique complète du modèle mathématique décrit précédemment. Les contraintes de l'évolution temporelle ont notamment été expliquées. Le logiciel 1D que nous avons développé va nous servir pour simuler la dynamique d'un gaz neutre réactif excité par une décharge couronne.

Chapitre 4 : Présentation et analyse des résultats obtenus

IV.1. Introduction

IV.2. Position du problème

IV.3. Présentation des résultats

IV.3.1. Evolution temporelle de la densité

IV.3.2. Evolution temporelle du taux de variation de la densité

IV.4. Conclusion

Chapitre 4 : Présentation et analyse des résultats obtenus

IV. 1. Introduction

Nous simulons dans ce chapitre, l'évolution d'un mélange gazeux soumis à une décharge couronne. La durée de cette décharge s'étend de 10^{-9} s jusqu'à 10^{-3} s. Nous analysons tout particulièrement l'influence du champ électrique réduit E/N (E champ électrique, N la densité des neutres) sur la cinétique chimique de la mixture (80% de N_2 et 20% de O_2), c'est-à-dire la réactivité des particules neutres et chargés dans plusieurs cas de champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160, 180, 200 Td.

IV.2. Position du problème

Nous considérons une décharge couronne, dont la pression initiale est de 10^5 Pa et la température égale à 300K. La géométrie de la décharge utilisée est une pointe-plan de rayon égal à 11 mm. Un potentiel négatif de 7 kV est appliqué à l'anode avec une intensité maximum aux environs de 1mA [IV.1, IV.3]. Les données sont résumées dans le tableau (IV.1).

Distance inter-électrode	Intensité maximale	Tension appliquée	Pression	Température
11mm	1mA	7KV	10^5 pa	300K

Tableau IV.1. Tableau récapitulatif des conditions de simulation

Pour une meilleure lecture des résultats, la figure (IV.1) rappelle la géométrie de la décharge et situe notre étude dans l'espace inter-électrodes.

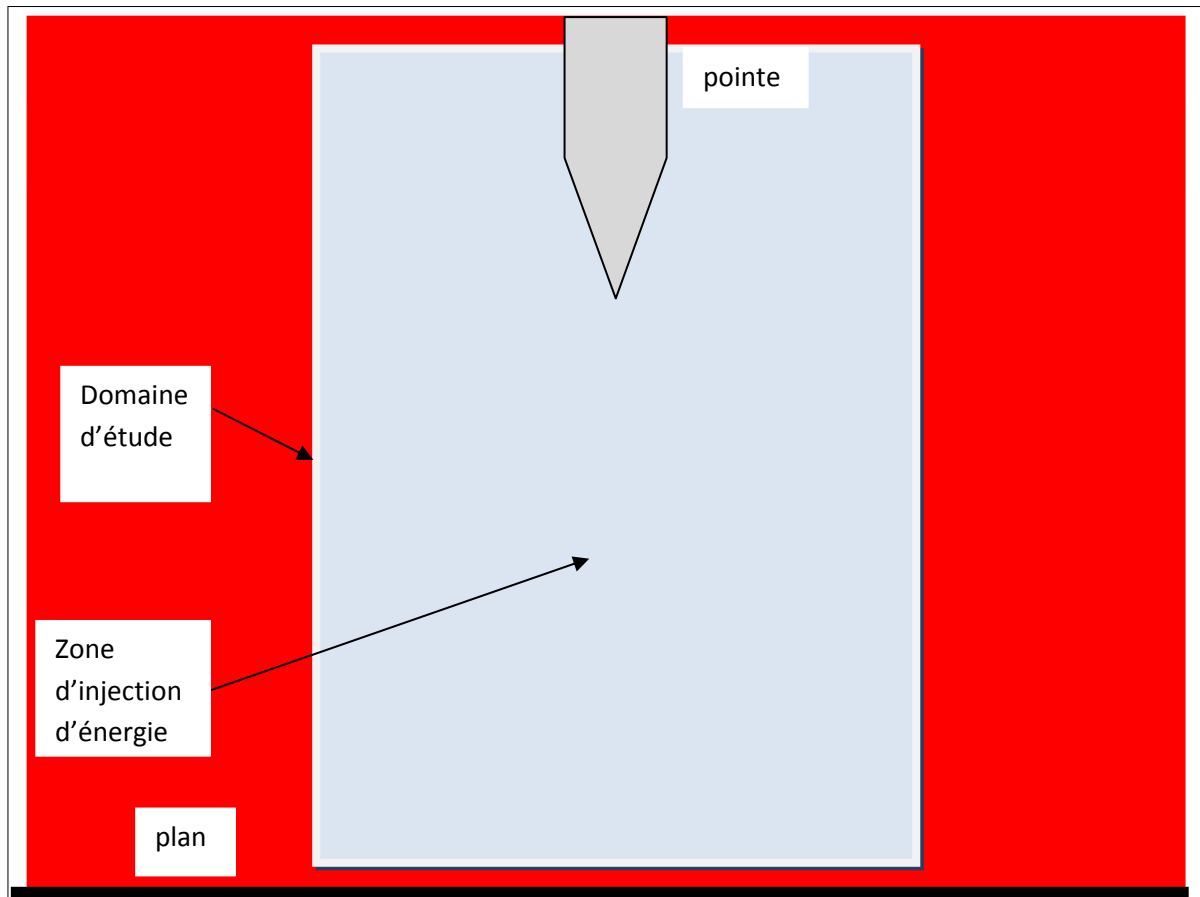


Figure IV.1. Domaine d'étude (Décharge pointe-plan)

IV.3. présentation des résultats

Dans notre travail le mélange étudié est l'air synthétique (4-1) à la pression atmosphérique et à la température ambiante. La chimie du gaz prend en compte 20 espèces (des atomes (N, O) des molécules à l'état fondamental (N_2 , O_2 , O_3) des oxydes d'azotes (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N_2O), ions positifs (NO^+ , N_2^+ , O_2^+), ions négatifs (O_4^- , O_3^- , NO_3^-), les espèces métastables ($N(^2D)$, $O(^1D)$, $N_2(A_3)$) et les électrons. Qui réagissent entre elles suivant 170 réactions chimiques sélectionnées. Les réactions retenues ainsi que leur coefficient de réactions sont reportés dans l'annexe à la fin du manuscrit [IV.4, IV.6]. Les 20 espèces ainsi que les 170 réactions entre ces espèces ont été choisies en raison de leur importance relative, plus particulièrement, les oxydes d'azotes.

IV.3.1. Evolution temporelle de la densité

La première figure montre l'évolution temporelle de la densité du mono-oxyde d'azote pour plusieurs valeurs des champs électriques réduits, on observe que pour 100 Td la densité est presque constante tandis que pour 120Td il y'a une réduction significative entre $t=7.10^{-5}$ s et 4.10^{-4} s. Cette réduction est plus rapide lorsqu'on augmente le champ électrique réduit est reste très importante jusqu'à 10^{-6} s à cause de la compétition entre les réactions

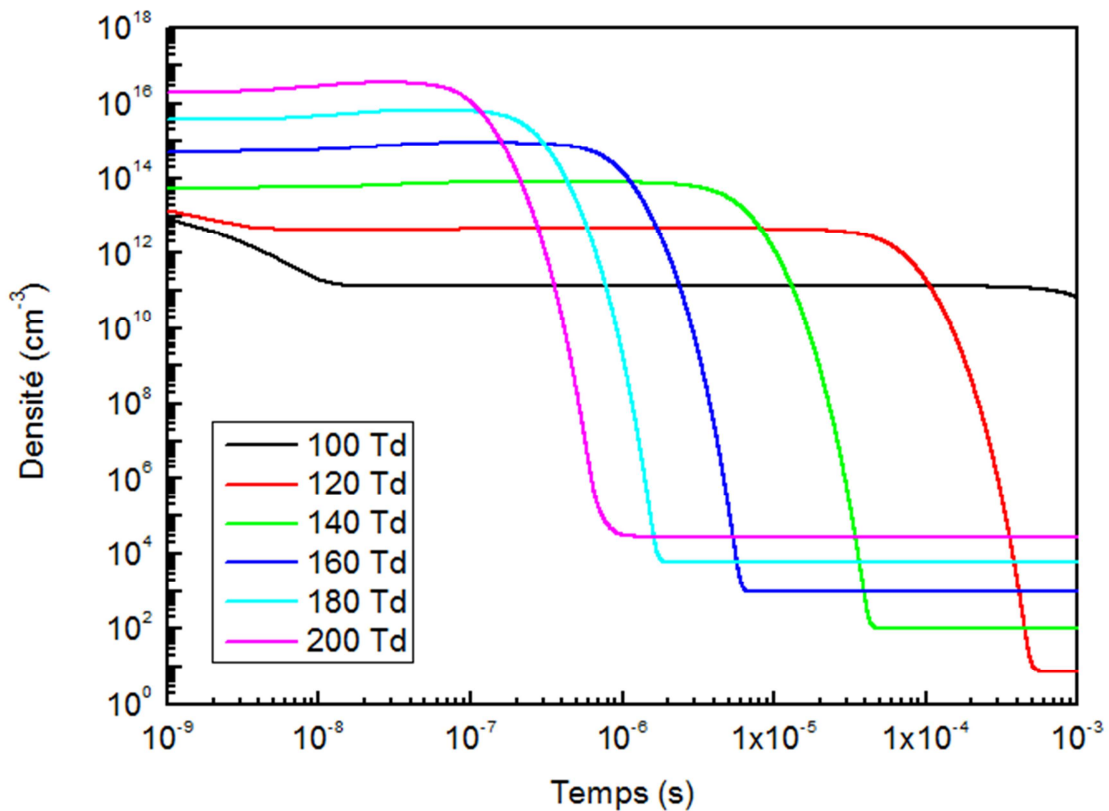
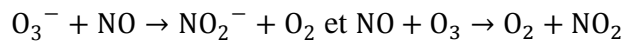


Figure IV.1. Évolution temporelle de la densité du NO dans une mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

La densité du NO₂ subit une augmentation suivit par une réduction.

Cette création du dioxyde d'azote est importante pour les trois valeurs du champ électrique réduit (160, 180 et 200 Td) entre 10⁻⁹s et 10⁻⁷s. Les réactions responsables de cette création sont $NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2$, $N_2O_5 + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$, $NO_2^+ + O_2^- \rightarrow NO_2 + O_2$.

Pour la réduction elle est due principalement aux réactions :

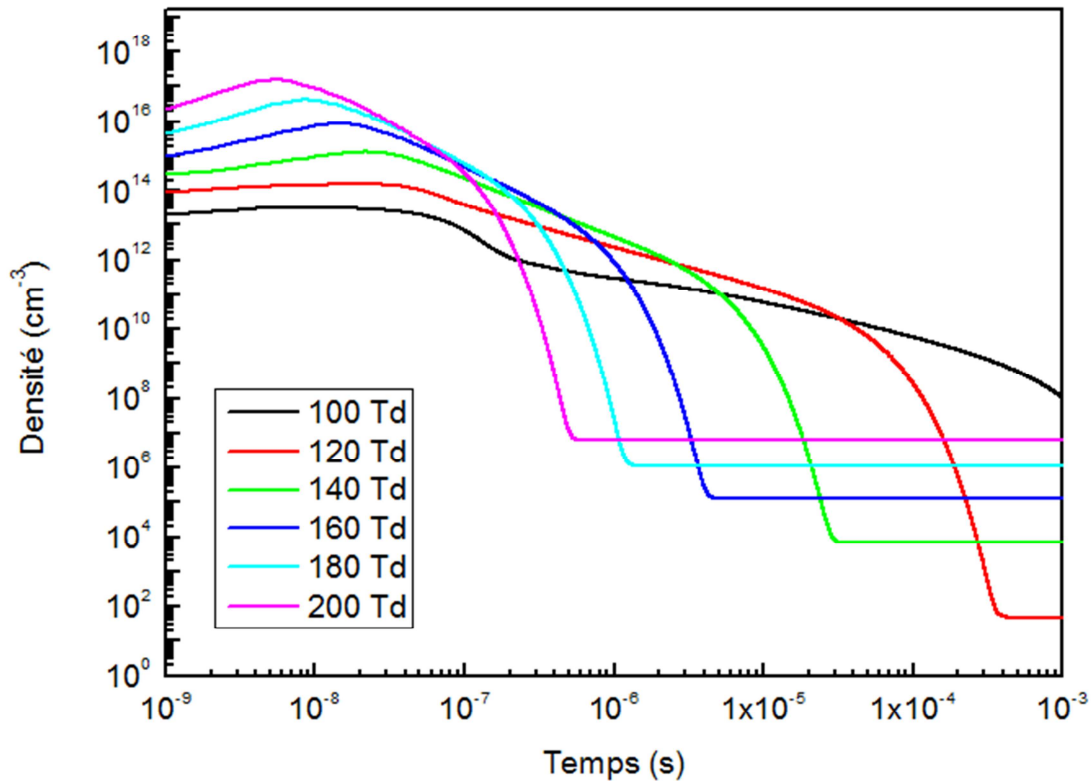
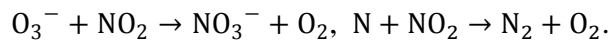
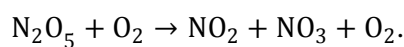
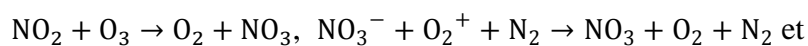
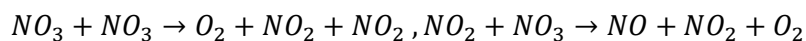


Figure IV.2. Évolution temporelle de la densité du NO2 dans une mixture (N2/O2) à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

La figure IV.3. montre l'évolution de la densité du NO₃ pour plusieurs valeurs du champ électrique réduit. Nous remarquons que l'évolution du NO₃ est presque similaire à celle du NO₂ alors que la création du NO₃ a lieu à 10⁻⁷s pour toutes les valeurs du champs réduits. Les réactions principales responsables à cette création au début sont :



tandis que pour la réduction les réactions responsable sont:



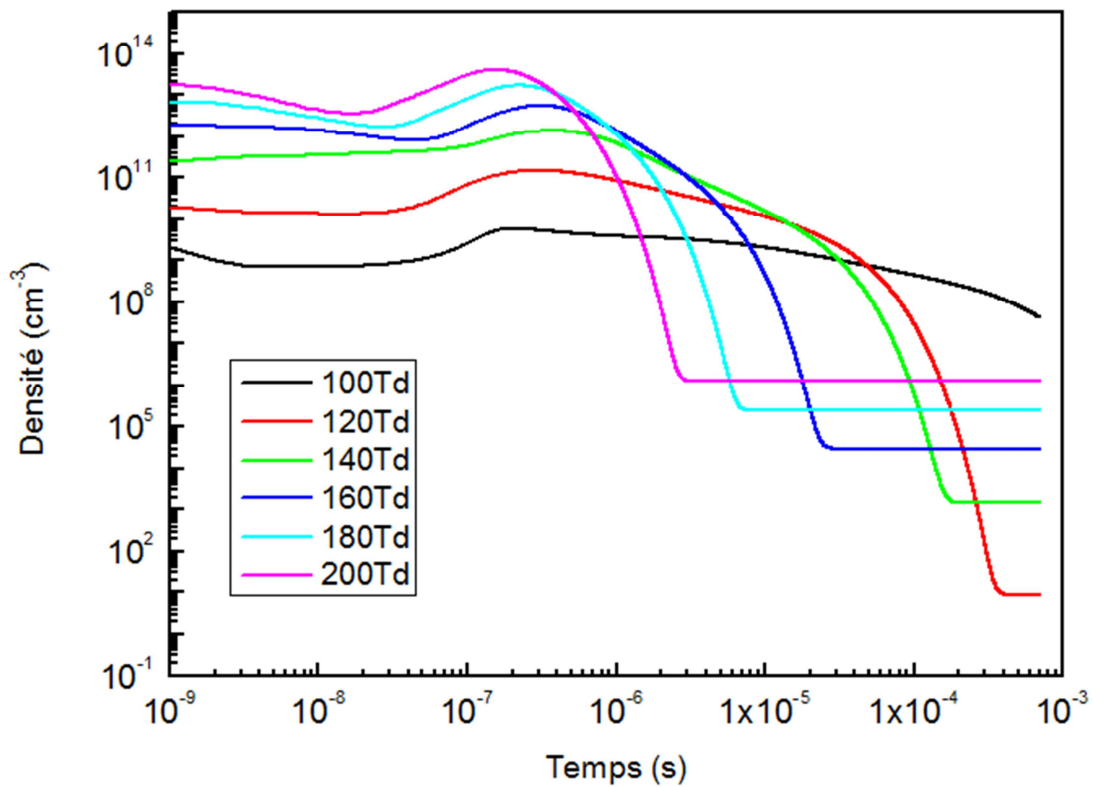
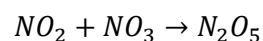
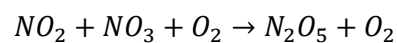
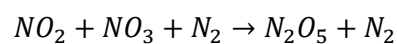


Figure IV.3. Évolution temporelle de la densité du NO₃ dans une mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

La figure IV.4. montre l'évolution temporelle de la densité de N₂O₅ à différentes valeurs de champ électrique réduite. Généralement, on observe une création pour toutes les valeurs de champ électrique réduite exceptés pour 100Td à 10⁻⁴s à 10⁻³s.

Les principales réactions responsables de cette évolution sont :



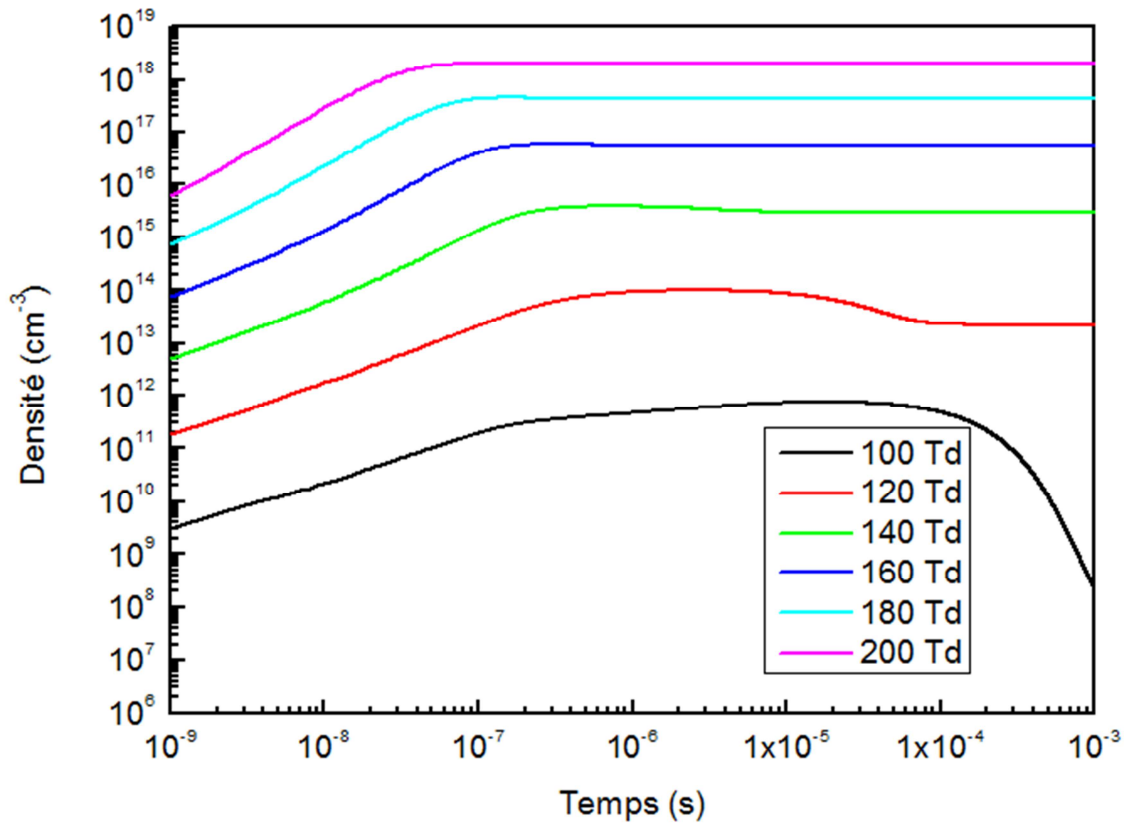
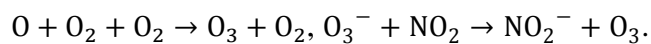
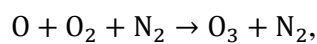


Figure IV.4. Évolution temporelle de la densité du N2O5 dans une mixture (N2/O2) à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

La figure IV.5. montre l'évolution temporelle de la densité d'ozone entre 100Td et 200Td.

Nous notons que seulement pour 100Td il y'a une réduction alors que nous avons une création pour toutes les autres valeurs.

Les réactions responsables de cette création sont:



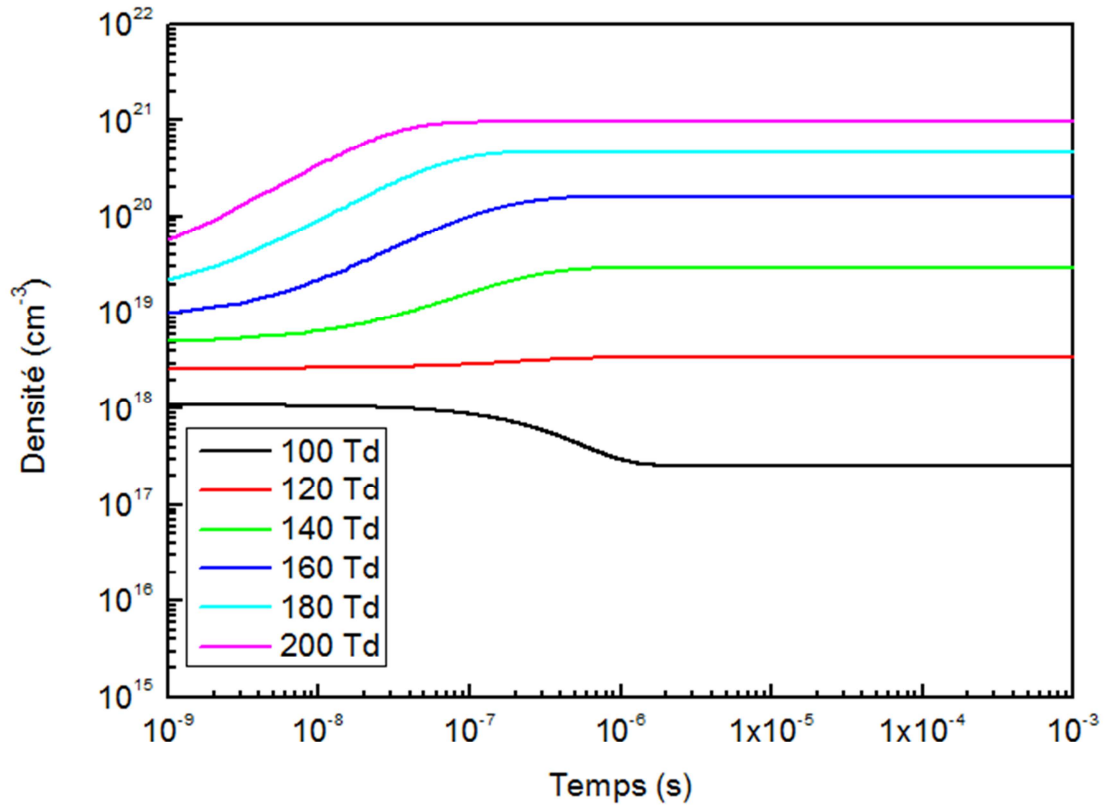
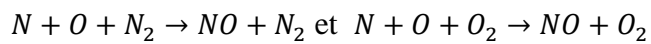


Figure IV.5. Évolution temporelle de la densité d'ozone O₃ dans une mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ électrique réduit [100-200Td].

Sur les figures IV.6 et IV.7, nous avons introduit respectivement l'évolution temporelle de la densité radicaux primaires N et O. Il est à noter que le comportement de ces deux radicaux est le même, et ces radicaux sont également à l'origine de la formation de NO selon les réactions :



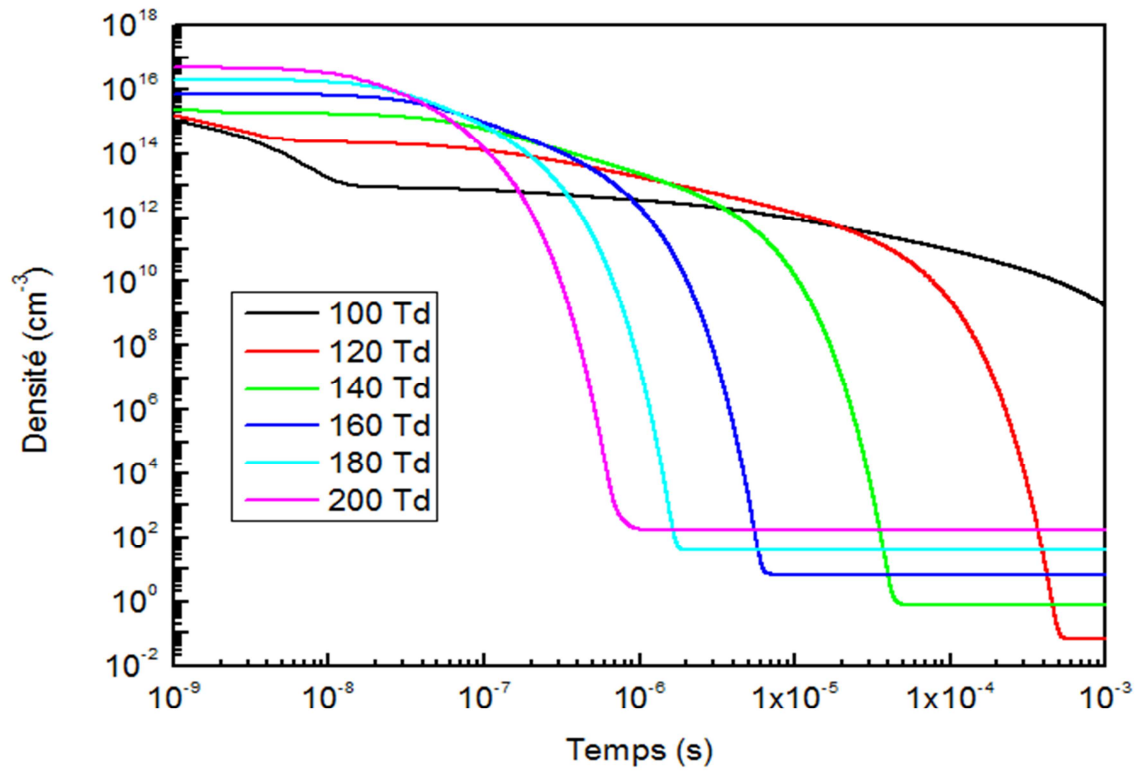


Figure IV.6. Évolution temporelle de la densité d'azote N pour [100-200Td].

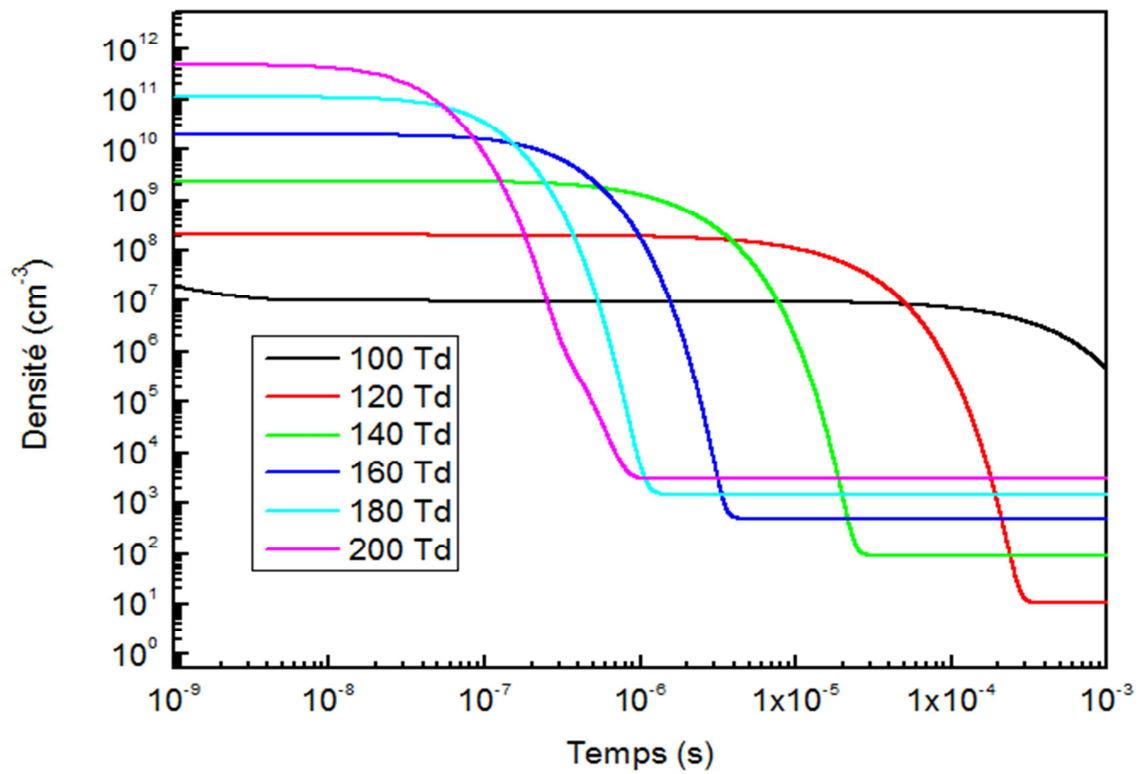


Figure IV.7. Évolution temporelle de la densité d'oxygène O pour [100-200Td].

Evolution de la densité des espèces [NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₃, N, O] à 100 Td pour trois instants différents :

Temps (s) / Densité (cm³)	t=10⁻⁹s	t=10⁻⁶s	t=10⁻³s
NO	6.984 E12	1.415 E11	5.980 E10
NO₂	2.470 E13	2.512 E11	88967951.2
NO₃	6.201 E9	1.404 E10	231026550
N₂O₅	2.770 E10	3.040 E12	1.928
O₃	1.031 E18	3.052 E17	6.710 E 17
N	2.712 E15	1.127 E13	1.236 E 10
O	60641021.5	31215074.4	2173227.43

Evolution de la densité des espèces [NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₃, N, O] à 120 Td pour trois instants différents :

Temps (s) / Densité (cm³)	t=10⁻⁹s	t=10⁻⁶s	t=10⁻³s
NO	9.653 E 12	4.593 E 12	7.149
NO₂	9.002 E 13	2.054 E 12	50.244
NO₃	5.333 E 10	1.207 E 11	129.936
N₂O₅	1.346 E 12	3.788 E 14	1.038 E 14
O₃	2.493 E 18	3.407 E 18	7.061 E 18
N	3.796 E 15	3.090 E 13	2.406
O	601723078	479544430	104.321

Evolution de la densité des espèces [NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₃, N, O] à 140 Td pour trois instants différents :

Temps (s) / Densité (cm³)	t=10⁻⁹s	t=10⁻⁶s	t=10⁻³s
NO	5.809 E 13	8.141 E 13	93.617
NO₂	3.280 E 14	4.609 E 12	6415.162
NO₃	6.868 E 11	5.302 E 11	12580.302
N₂O₅	1.346 E 12	6.384 E 15	6.384 E 15
O₃	5.051 E 18	2.834 E 19	5.221 E 19
N	5.313 E 15	2.208 E 13	25.324
O	5.970 E 9	1.430 E 9	745.811

Evolution de la densité des espèces [NO, NO2, NO3, N2O5, O3, N, O] à 160 Td pour trois instants différents :

Temps (s) Densité (cm⁻³)	t=10⁻⁹s	t=10⁻⁶s	t=10⁻³s
NO	4.831 E 14	1.281 E 14	905.804
NO₂	1.195 E 15	9.154 E 11	117727.139
NO₃	3.946 E 12	7.938 E 11	242506.505
N₂O₅	2.870 E 13	9.563 E 16	9.563 E 16
O₃	9.650 E 18	1.561 E 20	2.557 E 20
N	1.723 E 16	3.136 E 10	190.413
O	4.268 E 10	1821550.93	3443.887

Evolution de la densité des espèces [NO, NO2, NO3, N2O5, O3, N, O] à 180 Td pour trois instants différents :

Temps (s) Densité (cm⁻³)	t=10⁻⁹s	t=10⁻⁶s	t=10⁻³s
NO	3.454 E 15	1.116 E 9	6475.733
NO₂	5.122 E 15	40645739.8	972778.471
NO₃	1.323 E 13	6.165 E 10	1593937.23
N₂O₅	2.685 E 14	6.285 E 17	7.070 E 17
O₃	2.332 E 19	4.502 E 20	6.555 E 20
N	4.726 E 16	946.521	1022.889
O	1.971 E 11	9603.499	9208.231

Evolution de la densité des espèces [NO, NO2, NO3, N2O5, O3, N, O] à 200 Td pour trois instants différents :

Temps (s) Densité (cm⁻³)	t=10⁻⁹s	t=10⁻⁶s	t=10⁻³s
NO	1.824 E 16	28066.5	25275.274
NO₂	2.579 E 16	5842101.27	4848022.9
NO₃	3.394 E 13	84689440.1	8005674.38
N₂O₅	1.765 E 15	2.902 E 18	2.902 E 18
O₃	5.980 E 19	9.122 E 20	1.252 E 21
N	1.095 E 17	3632.753	3318.341
O	8.159 E 11	18500.394	17738.941

IV.3.2. Evolution temporelle du taux de variation de la densité

Dans cette section, nous allons calculer la variation du taux de dépeuplement : $(N_0 - N) / N_0$ où N_0 représente la densité initiale et N les valeurs de densité entre 10^{-9} - 10^{-3} s, pour les espèces NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N, O et O₃. Cette étude porte sur six valeurs des champs électriques réduits (100, 120, 140, 160, 180, 200Td). Dans ces conditions, on a ajouté les radicaux (O, N et O₃) qui affectent de manière significative la réduction des oxydes d'azote. En effet cette analyse nous permet de mieux comprendre la cinétique chimique de NOx.

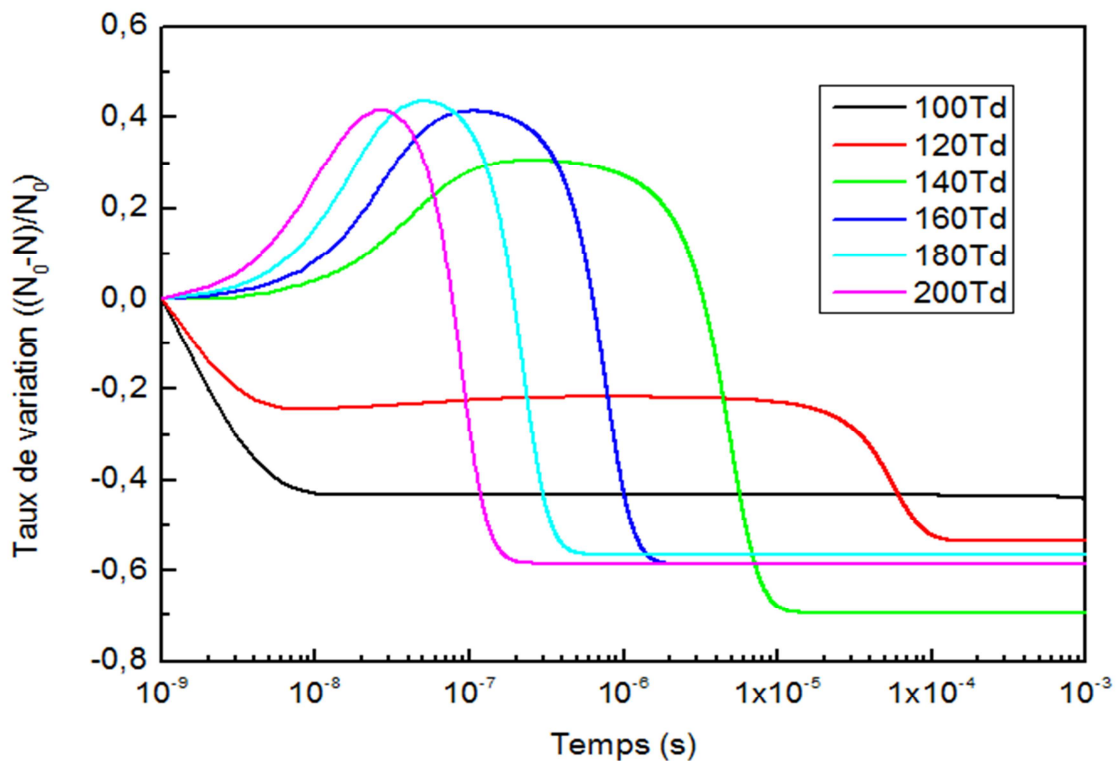


Figure IV.8. Taux de variation de l'espèce NO dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td]

La figure IV. 8 montre le taux de dépeuplement du mono-oxyde d'azote dans les mêmes conditions que ci-dessus :

Pour les faibles valeurs du champ électrique réduit 100 et 120Td on note une réduction en moyenne de 45% causée par $N + NO \rightarrow O + N_2$, tandis que pour des valeurs élevées (200Td) nous avons observé une création suivi par une réduction qui atteint en moyenne 65%, en raison de la compétition entre les réactions de création $N + NO_2 \rightarrow NO + NO$, $N + O_2 \rightarrow O + NO$ et les réactions de réduction $NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$, $NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2$

Généralement, les fractions de l'énergie transférée à partir des particules chargées vers les particules neutres à travers les processus élastiques et inélastiques sont données à partir de la solution de l'équation de Boltzmann [IV.7, IV.8].

Ainsi, la fraction de l'énergie perdue pendant les processus élastiques, d'excitation et d'ionisation dans le même mélange gazeux dépend de champ électrique réduit. Par exemple, pour les faibles valeurs de $E/N < 120 \text{Td}$, la perte d'énergie est due à des collisions de rotation et de vibration, alors que pour les autres valeurs $E/N > 120 \text{Td}$ la perte d'énergie est principalement due à l'ionisation et l'excitation électronique [IV.9]. Il existe également une influence significative sur le temps de réduction. Par exemple à 200Td la réduction est atteinte pour environ 10^{-7}s alors que pour 120Td il faut aller jusqu'à 10^{-4}s .

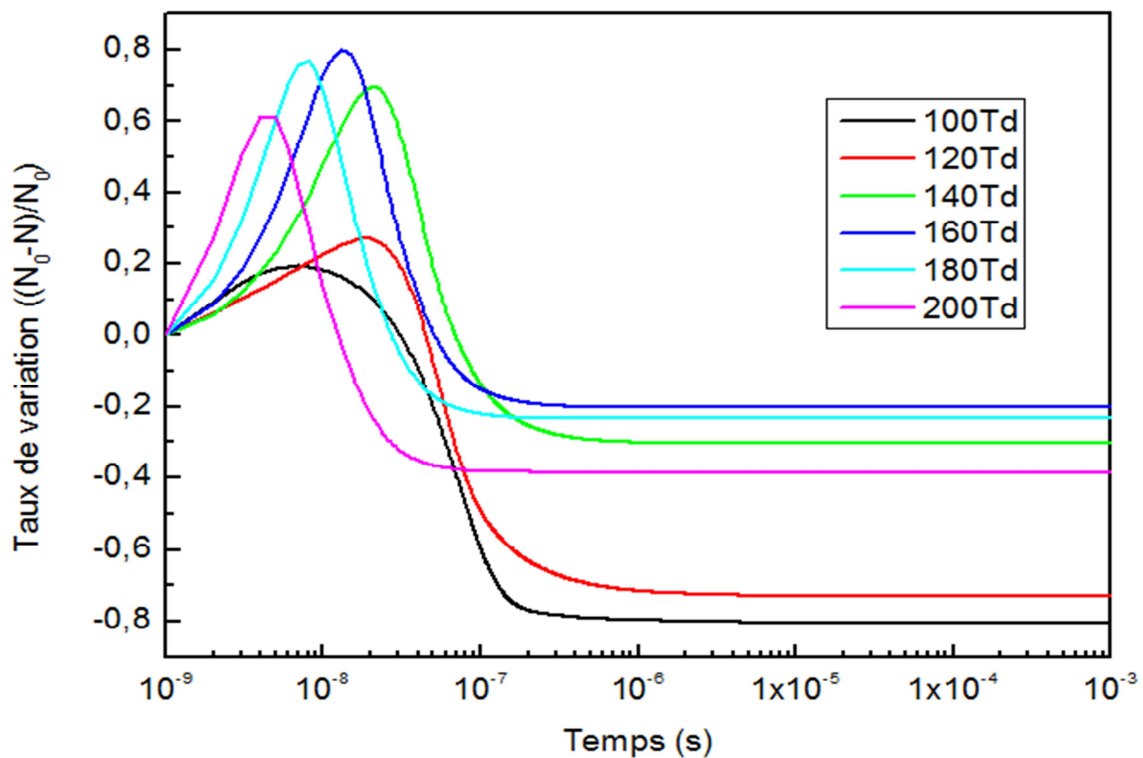


Figure IV.9. Taux de variation de l'espèce NO₂ dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td]

La figure IV. 9 montre le taux de variation du NO₂, où l'on observe :

- Une création suivie par une réduction pour toutes les valeurs du champ électrique réduit.
- Pour les faibles valeurs du champ réduit on note au début une production qui atteint 20%, mais elle dépasse 70% aux environs de 10^{-7} s.
- Contrairement aux faibles valeurs (140-200Td) la production varie en moyenne entre 50-80%.
- contrairement aux autres espèces, on observe que le temps de réduction pour toutes les valeurs du champ électrique réduit est presque le même.

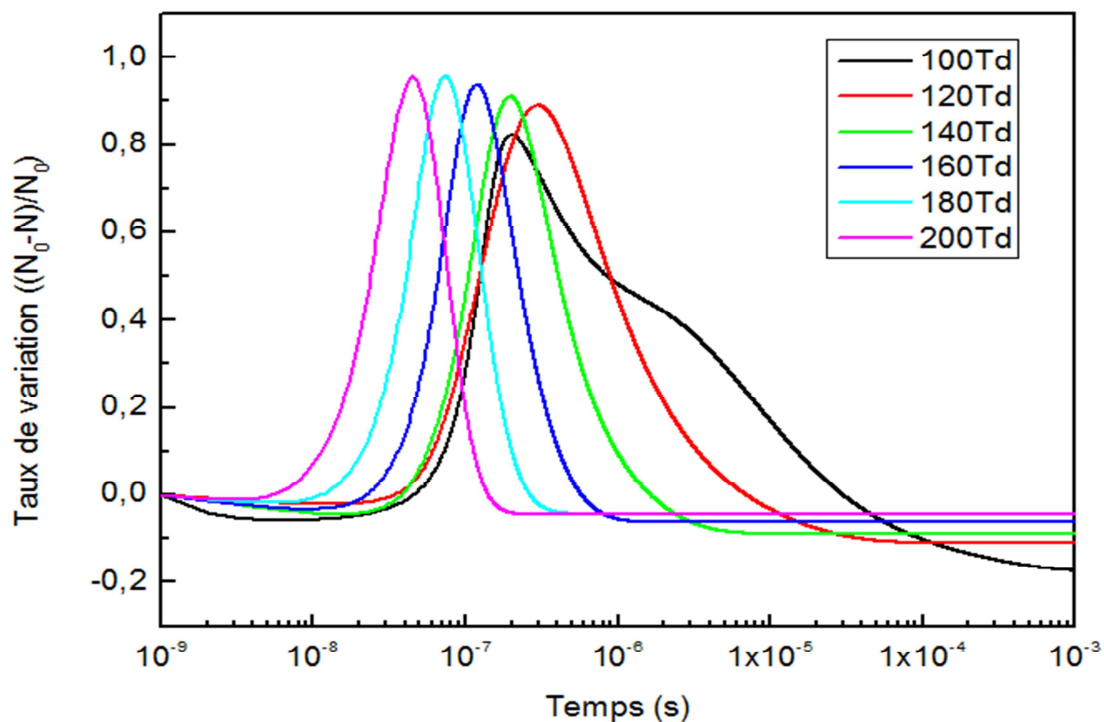


Figure IV.10. Taux de variation de l'espèce NO_3 dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td].

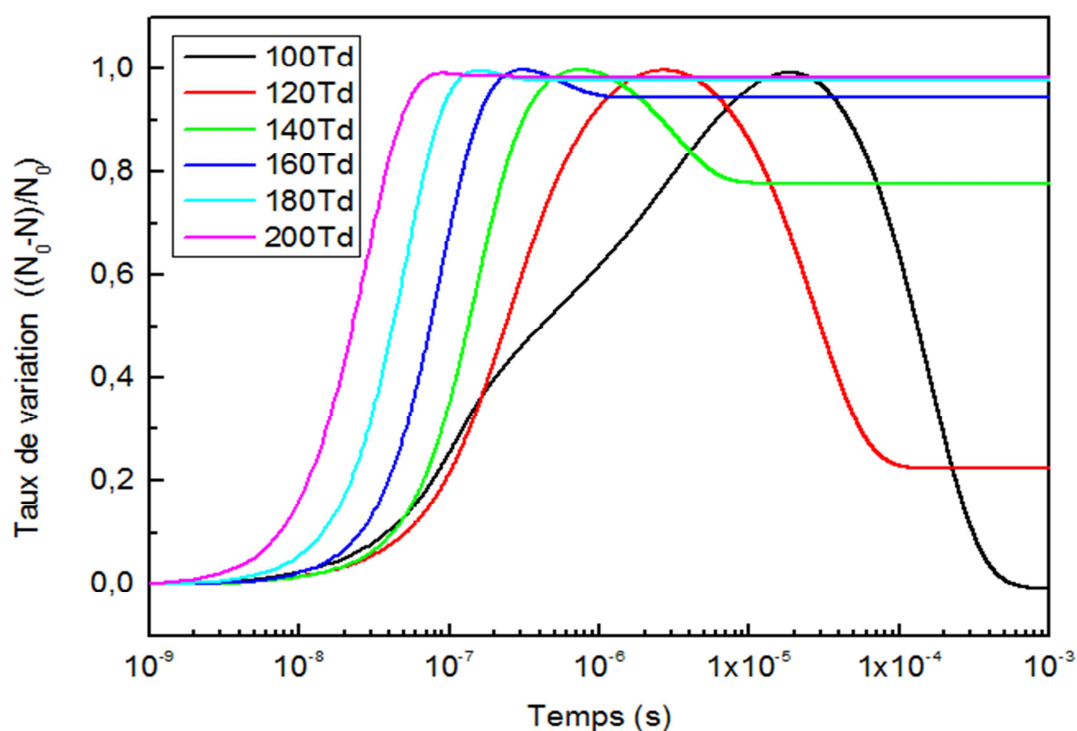


Figure IV.11. Taux de variation de l'espèce N_2O_5 dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td].

Les figures IV.10. et IV. 11. montrent respectivement les taux de changement de NO_3 et N_2O_5 . Tout d'abord, pour NO_3 il est à noter que le comportement est le même pour toutes les valeurs du champ électrique réduit. Au début, les réactions $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$ et

$-\text{NO}_3 + \text{NO}$
 $-\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3$ sont dominantes impliquant une augmentation rapide de la densité de NO_3 et ces NO_2

réactions sont compensées par les réactions de destruction

$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ et $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ qui indiquent une diminution plus ou moins rapide en peu de temps.

Pour l'espèce N_2O_5 nous notons deux comportements :

-aux faibles valeurs (100 et 120 Td), nous avons la même apparence que les courbes de NO_3 en raison des réactions $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2$ et $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

-aux valeurs élevées (140-200Td), on constate une stabilisation.

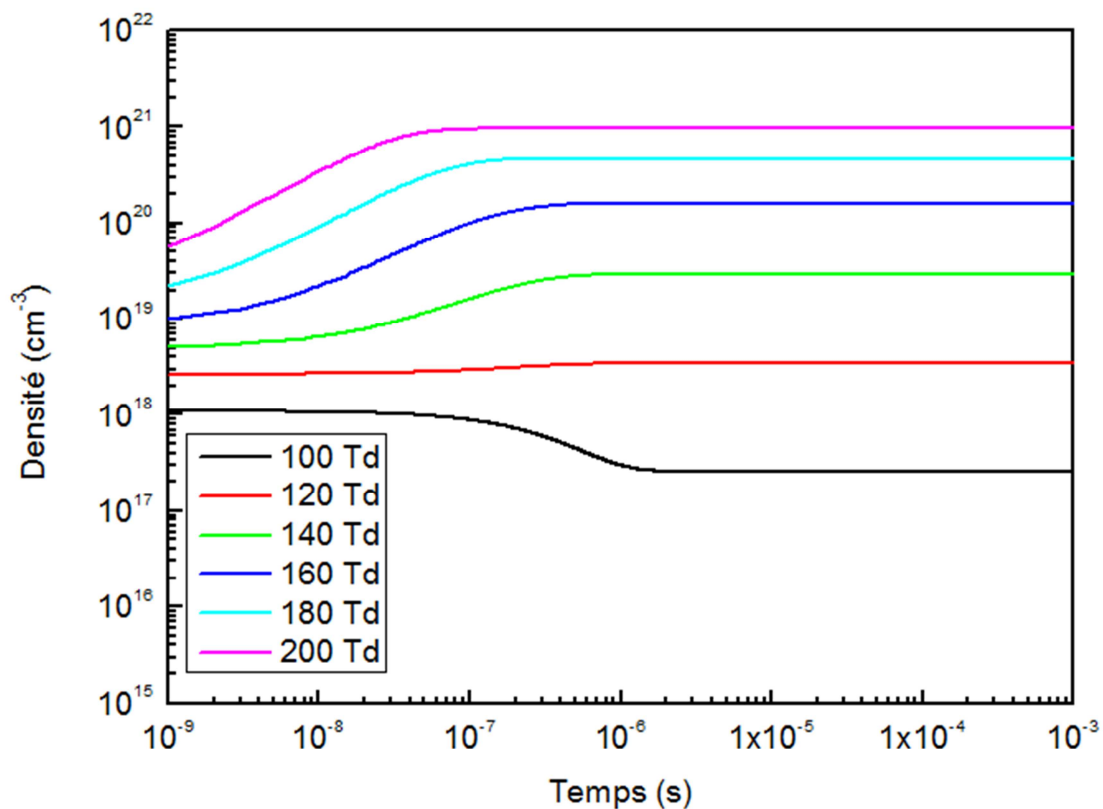


Figure IV.12. Taux de variation de l'espèce O_3 dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td].

La figure IV.12 montre le taux de variation d'ozone pour toujours les mêmes conditions que précédemment. Il est clairement observé qu'il y'a une réduction significative de 80% seulement pour 100Td due principalement à la réaction $O_3 + N_2 \rightarrow O + O_2 + N_2$, tandis que pour toutes les autres valeurs, nous observons des créations plus ou moins rapides, selon le champ électrique réduit en raison des réactions $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$ et $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$.

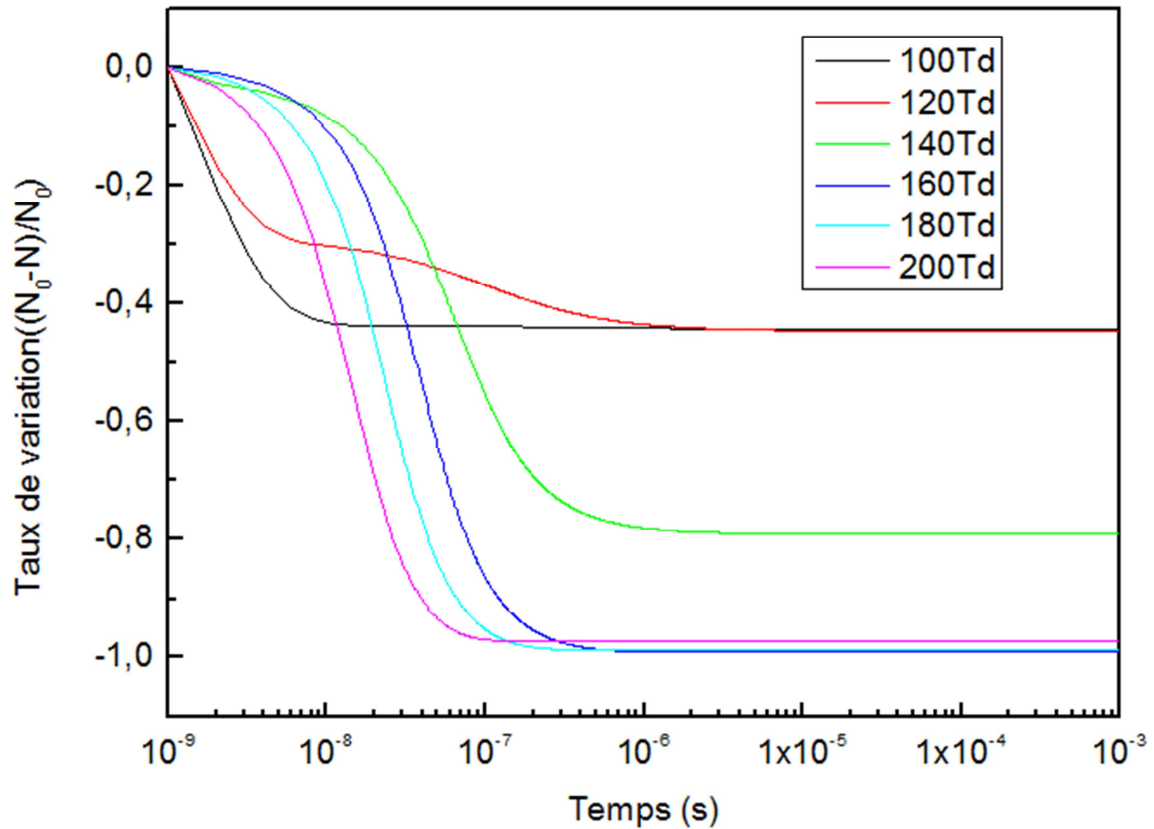


Figure IV.13. Taux de variation de l'espèce N dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td].

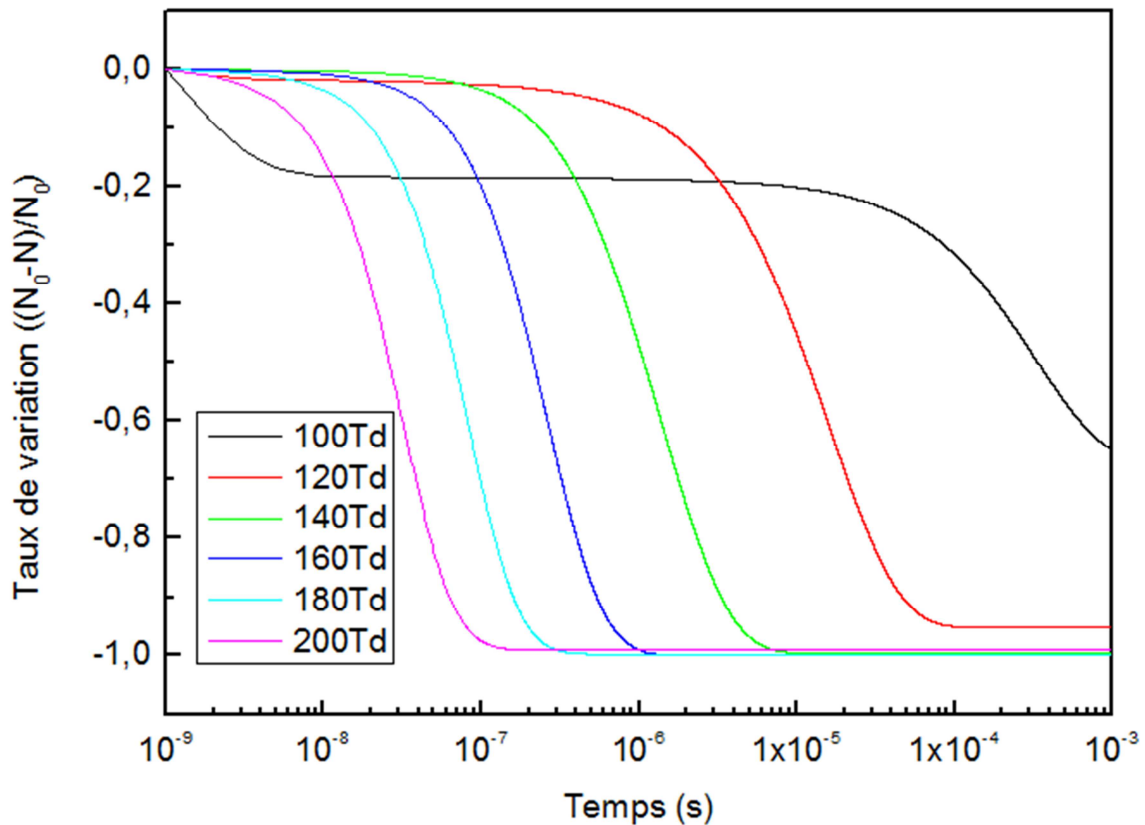
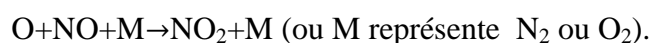
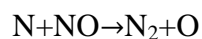


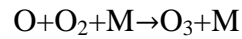
Figure IV.14. Taux de variation de l'espèce O dans une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante sous différentes valeurs du champ réduit [100-200Td].

Sur les figures IV.13 et IV.14 sont représentées respectivement les courbes donnant le taux de variation des espèces N et O en fonction du temps et en fonction du champ réduit. Nous observons pour toutes les courbes et sans aucune exception que ces deux radicaux sont tout le temps consommés par les autres espèces et participent donc de façon totale dans l'ensemble des réactions chimiques aboutissant soit à la destruction de l'oxyde NO, soit à la création d'autres oxydes, notamment au travers des réactions :



Or la création de ces deux radicaux N et O est due principalement à la dissociation des molécules majoritaires N_2 et O_2 dans le canal ionisée. Cette forte augmentation se fait surtout dans le volume du canal ionisé et engendre deux répercussions importantes sur l'évolution des autres espèces :

D'une part, l'augmentation de la concentration d'atome d'oxygène O sur les bords du canal ionisé favorise à cet endroit la création de NO₂ par oxydation de NO dans les réactions à trois corps. D'autre part, elle permet d'entretenir la création du radical secondaire O₃ par les réactions à trois corps :



Ces réactions qui consomment la quasi-totalité du radical O sont responsables de la chute de la densité des atomes d'oxygène O dans le volume du canal. A l'inverse, elles permettent à l'ozone O₃ de croître dans le canal ionisé et atteindre une densité maximale importante.

Le paragraphe suivant concerne l'analyse des figures référencées (IV.15- IV-20). Notre démarche consiste d'abord à bien comprendre l'influence de la cinétique chimique des espèces chargées et neutres dans un réacteur corona et la manière dont les radicaux (O₃, NO₃⁻ et O₃⁻) interviennent dans la chimie des principaux oxydes (NO et NO₂) pour chaque valeur du champ électrique réduit (100, 120, 140,160, 180 et 200 Td).

L'examen visuel de l'ensemble de ces courbes montre clairement que la dynamique des gaz doit être prise en compte afin de mieux quantifier et aussi de mieux comprendre les cinétiques chimiques complexes qui régissent l'élimination des NOx par les décharges couronnes, et à l'optimisation des réacteurs à plasma non thermique pour le contrôle des gaz pollués.

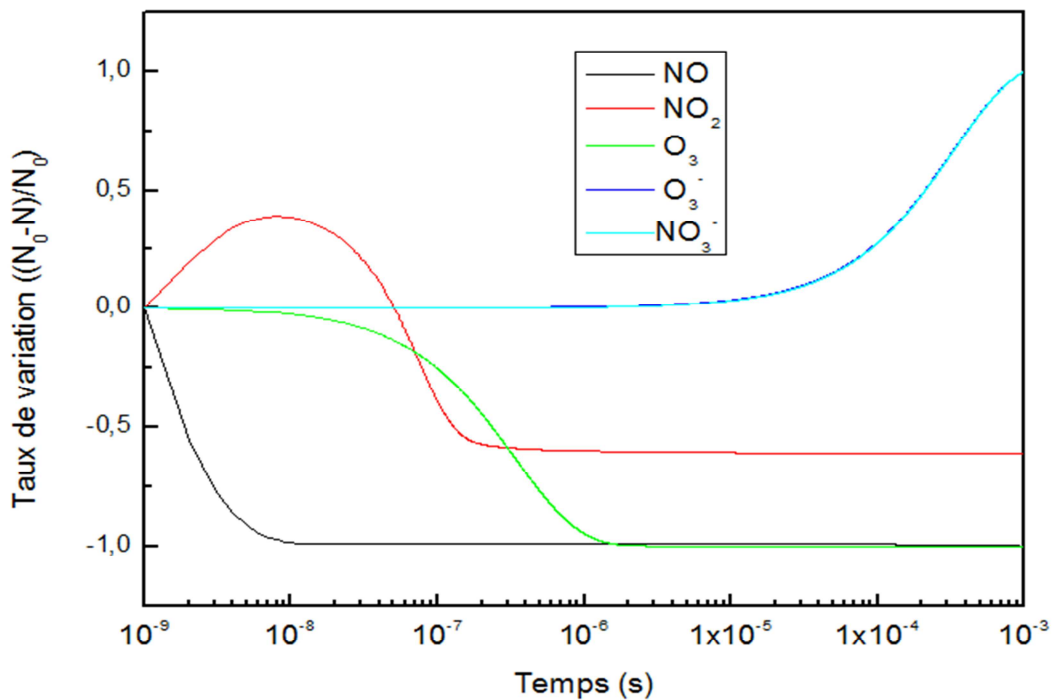


Figure IV.15. L'évolution temporelle du Taux de variation pour 100 Td des espèces NO, NO₂, O₃, NO₃⁻, O₃⁻ présentes dans la mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

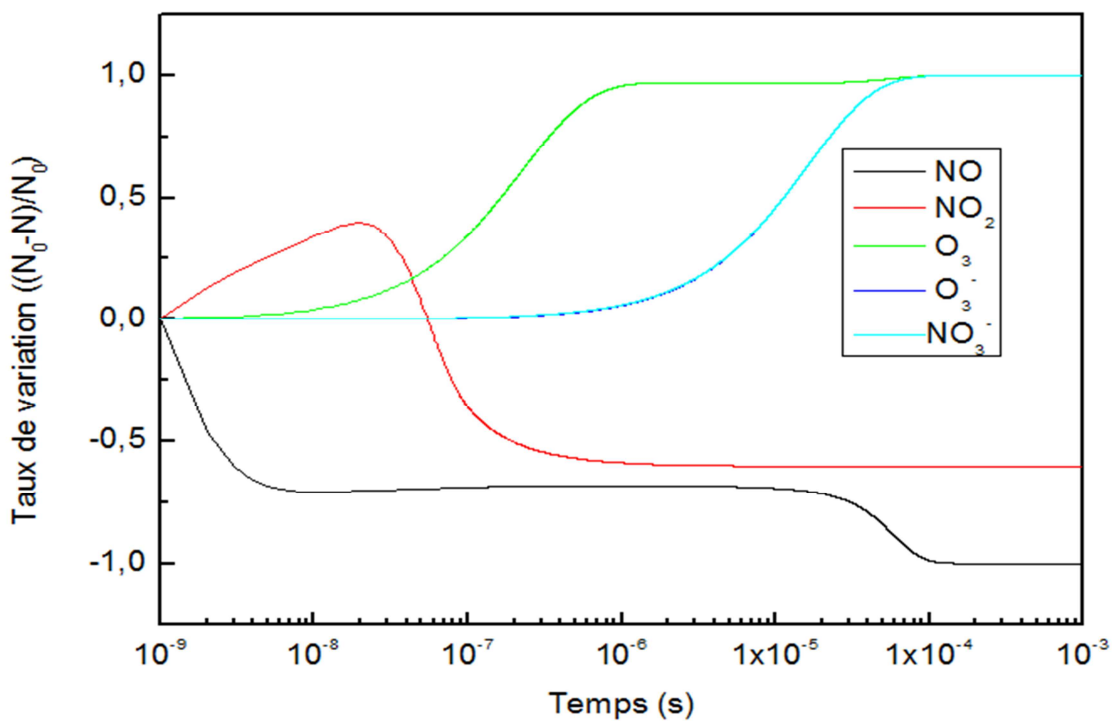


Figure IV.16. L'évolution temporelle du Taux de variation pour 120 Td des espèces NO, NO₂, O₃, NO₃⁻, O₃⁻ présentes dans la mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

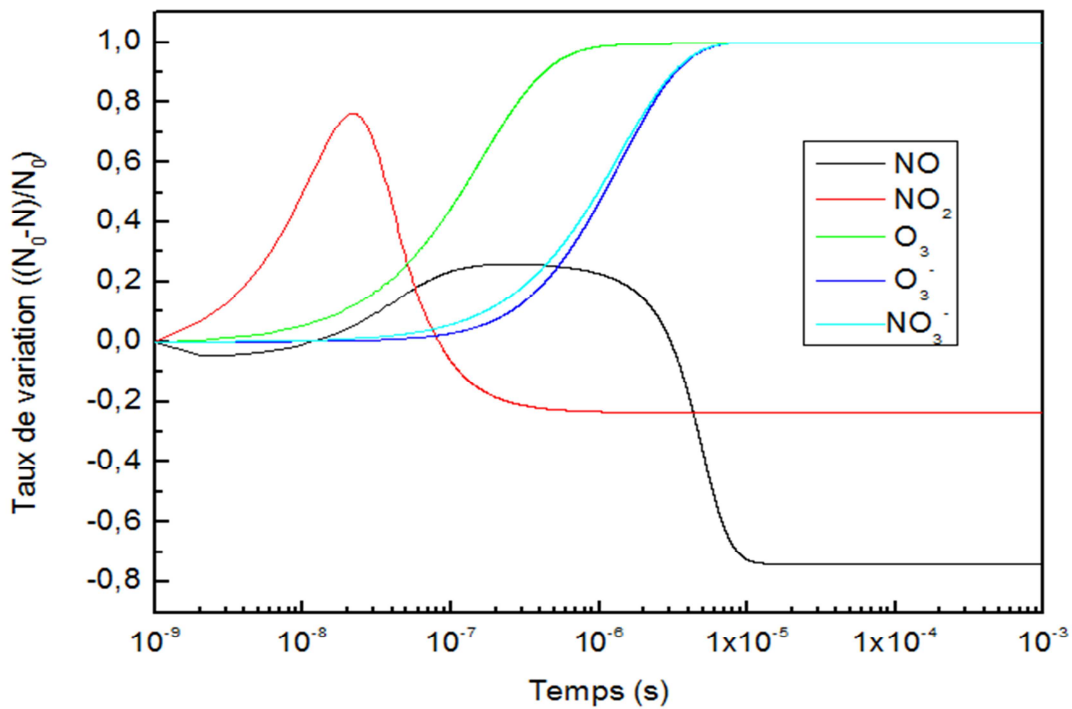


Figure IV.17. L'évolution temporelle du Taux de variation pour 140 Td des espèces NO, NO₂, O₃, NO₃, O₃⁻ présentes dans la mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

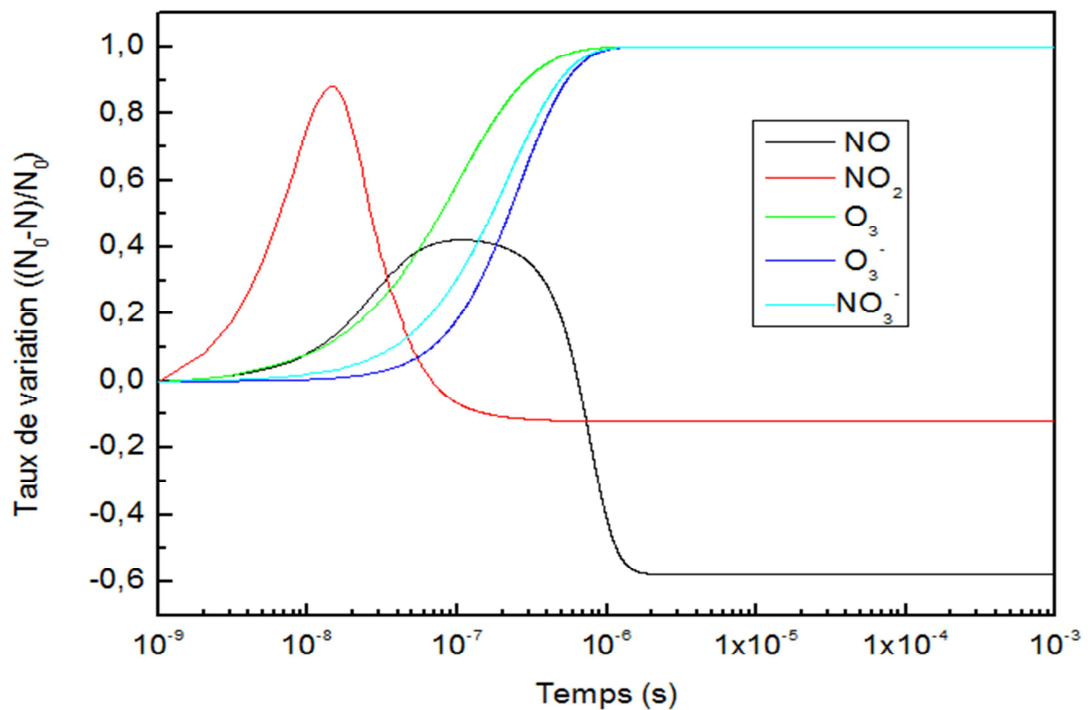


Figure IV.18. L'évolution temporelle du Taux de variation pour 160 Td des espèces NO, NO₂, O₃, NO₃, O₃⁻ présentes dans la mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

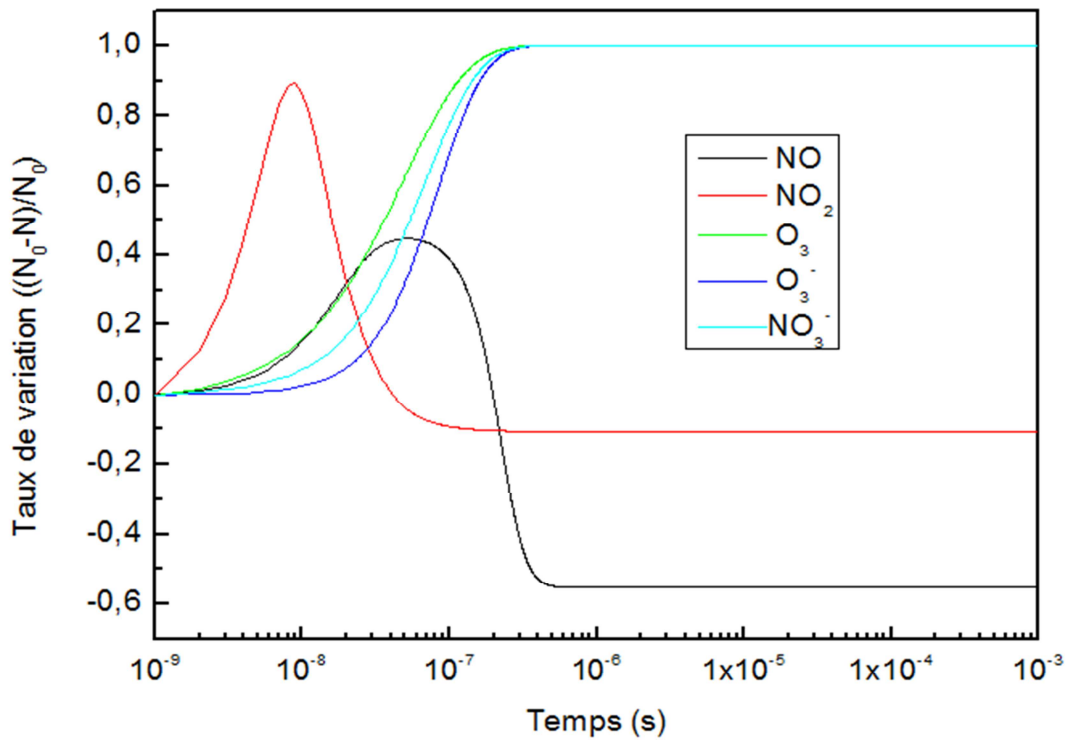


Figure IV.19. L'évolution temporelle du Taux de variation pour 180 Td des espèces NO, NO₂, O₃, NO₃⁻, O₃⁻ présentes dans la mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

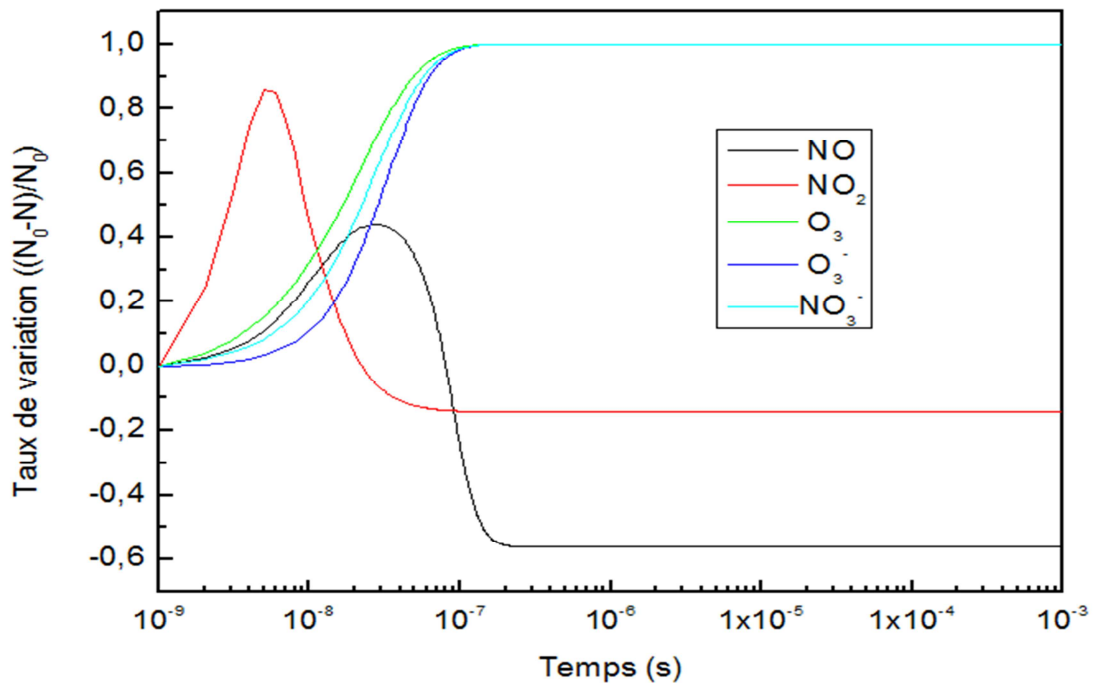


Figure IV.20. L'évolution temporelle du Taux de variation pour 200 Td des espèces NO, NO₂, O₃, NO₃⁻, O₃⁻ présentes dans la mixture (N₂/O₂) à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, le but visé est tout d'abord la simulation numérique, de la phase post décharge dans une configuration pointe-plan réalisée dans l'air synthétique (4/1) à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Les résultats obtenus montrent le rôle significatif joué par le champ électrique réduit. En effet, dans presque toutes nos simulations nous remarquons que la décroissance de la densité des deux espèces majoritaires dans les gaz pollués, le monoxyde et le dioxyde d'azote dépend fortement de l'augmentation du champ électrique réduit. Cette variation est presque très faible pour 100Td, par contre elle atteint un taux de 60% pour 200 Td.

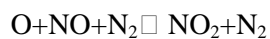
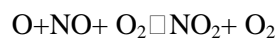
Conclusion générale & perspectives

Notre objectif dans cette thèse est d'apporter une contribution dans la compréhension des mécanismes qui entrent en compétition dans l'évolution et la réduction des oxydes d'azote présents dans les mélanges gazeux N_2/O_2 et qui sont analysés par la décharge couronne à la pression atmosphérique. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux principaux polluants qui sont présents dans la plupart des effluents gazeux industriels et automobiles c'est-à-dire le NO et le NO_2 . Les expériences menées au début de ce travail avaient pour but de mieux cerner la phénoménologie et ensuite la confrontation des résultats de notre simulation avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Dans la partie expérimentale que nous avons effectuée au laboratoire d'électrohydrodynamique et matériaux granulaire cohésifs, à l'université de Séville (Espagne), nous avons obtenu *in situ* l'évolution des espèces réactives présentes dans la mixture N_2/O_2 (80% N_2 , 20% O_2). Le montage expérimental permet aussi d'effectuer des mesures électriques (relevé de la caractéristique courant-tension) et spectrales (relevé des spectres d'absorption des espèces dans le domaine UV). La géométrie du réacteur est du type fil- cylindre, la tension est appliquée approximativement pendant 20 minutes, et variant de 5 à 7 kV par pas de 0,5kV. Les expériences de spectroscopie d'absorption montrent que la destruction de NO est fortement influencée par la nature de la décharge. En effet, on observe dans le cas de la polarisation négative une réduction plus importante que dans le cas de la polarisation positive. Ceci est dû au fait que le volume de la décharge négative est plus important que celui de la décharge positive. On note aussi que l'application de la tension 7kV est celle qui offre les meilleurs résultats en ce qui concerne le taux de destruction de NO. Ces résultats vont bon train avec ceux de la simulation qui montrent que plus le champ électrique réduit augmente (200 Td), meilleure est la réduction de l'oxyde d'azote (presque 60%).

Dans la partie théorique, nous avons mis au point un programme informatique en langage Fortran90 pour résoudre les équations du modèle à savoir les équations de transport de la densité et de l'énergie de toutes les espèces qui participent à la cinétique chimique du gaz. La réactivité du gaz prend en compte 20 espèces réagissant entre elles suivant 170 réactions chimiques préalablement sélectionnées.

Les résultats obtenus montrent que la présence des radicaux primaires (l'oxygène atomique et l'azote atomique) aux premiers instants participent activement par la suite à la réduction du NO à travers les réactions :



En effet, pour le mélange N_2/O_2 la concentration de l'oxyde d'azote diminue presque deux fois plus au profit de la création du NO_2 et de l'ozone O_3 . Tandis que pour les autres espèces, tels que le N_2O_5 , le N_2O ou le NO_3 , nous observons que leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces.

Les perspectives de ce travail de recherche sont multiples. Tout d'abord la comparaison modèle/expérience doit se poursuivre en tenant compte des conditions liées au dispositif expérimental (distance inter – électrodes, rayon de courbure, géométrie du réacteur, composition du gaz, etc...), ce qui va nous permettre d'améliorer et de valider la robustesse du code numérique. On doit aussi appliquer et mener des expériences en régime de tension pulsée et voir l'évolution et le comportement des espèces contenues dans ce type de mélange gazeux et se rapprocher le plus possible de la composition d'un gaz pollué en rajoutant notamment le CO_2 et la vapeur d'eau H_2O . De plus, on pense qu'une étude 3D spatio-temporelle permettra et contribuera à une meilleure compréhension des mécanismes qui influencent plus ou moins l'évolution des oxydes d'azote.

Annexe

Les réactions utilisées dans le modelé cinétique chimique sont tirées des articles

Kossyi I A, et al [12] et Eichwald O. et al [III-5]

	<i>Réactions</i>	<i>K_i</i>	
1	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$K_1=0.440 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
2	$2N+O_2 \rightarrow N_2+O_2$	$K_2=0.830 \cdot 10^{-33}$	$cm^6 s^{-1}$
3	$2N+N_2 \rightarrow 2N_2$	$K_3=0.830 \cdot 10^{-33}$	$cm^6 s^{-1}$
4	$N+NO \rightarrow N_2+O$	$K_4=0.325 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
5	$N+NO_2 \rightarrow N_2+O+O$	$K_5=0.910 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
6	$N+NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_6=0.230 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
7	$2O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	$K_7=0.276 \cdot 10^{-30}$	$cm^6 s^{-1}$
8	$2O+O_2 \rightarrow 2O_2$	$K_8=0.276 \cdot 10^{-30}$	$cm^6 s^{-1}$
9	$O+O_2+N_2 \rightarrow O_3+N_2$	$K_9=0.300 \cdot 10^{-27}$	$cm^6 s^{-1}$
10	$O+2O_2 \rightarrow O_3+O_2$	$K_{10}=0.300 \cdot 10^{-27}$	$cm^6 s^{-1}$
11	$O+O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{11}=0.800 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
12	$O+N+O_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{12}=0.180 \cdot 10^{-30}$	$cm^6 s^{-1}$
13	$O+N+N_2 \rightarrow NO+N_2$	$K_{13}=0.180 \cdot 10^{-30}$	$cm^6 s^{-1}$
14	$O+NO+O_2 \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{14}=0.175 \cdot 10^{-27}$	$cm^6 s^{-1}$
15	$O+NO+N_2 \rightarrow NO_2+N_2$	$K_{15}=0.175 \cdot 10^{-27}$	$cm^6 s^{-1}$
16	$O+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{16}=0.521 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
17	$O+NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3+O_2$	$K_{17}=0.213 \cdot 10^{-26}$	$cm^6 s^{-1}$
18	$O+NO_2 + N_2 \rightarrow NO_3+N_2$	$K_{18}=0.213 \cdot 10^{-26}$	$cm^6 s^{-1}$
19	$O+NO_3 \rightarrow O_2+NO_2$	$K_{19}=0.170 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
20	$O_3+N \rightarrow NO+O_2$	$K_{20}=0.100 \cdot 10^{-15}$	$cm^3 s^{-1}$
21	$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{21}=0.180 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
22	$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$	$K_{22}=0.140 \cdot 10^{-37}$	$cm^6 s^{-1}$
23	$NO+O \rightarrow O_2+N$	$K_{23}=0.139 \cdot 10^{-36}$	$cm^3 s^{-1}$
24	$NO+NO_3 \rightarrow 2NO_2$	$K_{24}=0.300 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
25	$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{25}=0.120 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
26	$2NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$K_{26}=0.750 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
27	$O+N_2 \rightarrow NO+N$	$K_{27}=0.106 \cdot 10^{-5}$	$cm^3 s^{-1}$
28	$NO+NO_3 \rightarrow 2NO+ O_2$	$K_{28}=0.271 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
29	$N+NO_2 \rightarrow N_2+ O_2$	$K_{29}=0.700 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
30	$N_2+O_2 \rightarrow 2N+ O_2$	$K_{30}=0.116 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$
31	$N_2+NO \rightarrow 2N+ NO$	$K_{31}=0.116 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$
32	$2N_2 \rightarrow 2N+ N_2$	$K_{32}=0.116 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$
33	$N_2 +O \rightarrow 2N+ O$	$K_{33}=0.498 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$
34	$N_2 +N \rightarrow 3N$	$K_{34}=0.498 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$

35	$2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + \text{O}_2$	$K_{35}=0.332 \cdot 10^{-2}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
36	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{O} + \text{N}_2$	$K_{36}=0.332 \cdot 10^{-2}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
37	$\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{O} + \text{NO}$	$K_{37}=0.332 \cdot 10^{-2}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
38	$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow 2\text{O} + \text{N}$	$K_{38}=0.166 \cdot 10^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
39	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow 3\text{O}$	$K_{39}=0.166 \cdot 10^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
40	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N} + 2\text{O}$	$K_{40}=0.183 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
41	$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{O} + 2\text{N}$	$K_{41}=0.183 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
42	$2\text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$	$K_{42}=0.183 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
43	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}$	$K_{43}=0.830 \cdot 10^{-8}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
44	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$K_{44}=0.830 \cdot 10^{-8}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
45	$2\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{45}=0.641 \cdot 10^{-25}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
46	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{46}=0.275 \cdot 10^{-24}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
47	$3\text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{47}=0.275 \cdot 10^{-24}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
48	$\text{O} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$K_{48}=0.191 \cdot 10^{-29}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
49	$\text{O} + \text{O} + \text{N} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$K_{49}=0.953 \cdot 10^{-29}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
50	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{50}=0.953 \cdot 10^{-29}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
51	$\text{N} + 2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{51}=0.660 \cdot 10^{-30}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
52	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{52}=0.660 \cdot 10^{-30}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
53	$\text{N} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$K_{53}=0.660 \cdot 10^{-30}$	$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$
54	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$	$K_{54}=0.516 \cdot 10^{-26}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
55	$\text{O}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	$K_{55}=0.516 \cdot 10^{-26}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
56	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{56}=0.230 \cdot 10^{-12}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
57	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 2\text{O}_2$	$K_{57}=0.100 \cdot 10^{-17}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
58	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$	$K_{58}=0.300 \cdot 10^{-17}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
59	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2(\text{a})$	$K_{59}=0.100 \cdot 10^{-11}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
60	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	$K_{60}=0.200 \cdot 10^{-11}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
61	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{61}=0.300 \cdot 10^{-13}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
62	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$	$K_{62}=0.300 \cdot 10^{-13}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
63	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{63}=0.280 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
64	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{64}=0.150 \cdot 10^{-9}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
65	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{N}$	$K_{65}=0.100 \cdot 10^{-11}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
66	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}$	$K_{66}=0.800 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
67	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{NO}$	$K_{67}=0.800 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
68	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$K_{68}=0.170 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
69	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{69}=0.500 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
70	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{70}=0.700 \cdot 10^{-11}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
71	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	$K_{71}=0.280 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
72	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{O}$	$K_{72}=0.360 \cdot 10^{-9}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
73	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{73}=0.500 \cdot 10^{-18}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
74	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2$	$K_{74}=0.500 \cdot 10^{-18}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
75	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{75}=0.520 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
76	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{76}=0.200 \cdot 10^{-13}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
77	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{77}=0.170 \cdot 10^{-13}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
78	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{78}=0.353 \cdot 10^{-12}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
79	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{79}=0.700 \cdot 10^{-10}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
80	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{80}=0.150 \cdot 10^{-12}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
81	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$K_{81}=0.150 \cdot 10^{-12}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
82	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{82}=0.220 \cdot 10^{-11}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

83	$N(^2D) + O \rightarrow N + O$	$K_{83} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
84	$N(^2P) + N_2 \rightarrow N_2 + N$	$K_{84} = 0.500 \cdot 10^{-16}$	$cm^3 s^{-1}$
85	$N(^2P) + O_2 \rightarrow NO + N$	$K_{85} = 0.250 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
86	$N(^2P) + NO_2 \rightarrow N_2O + N$	$K_{86} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
87	$N(^2P) + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{87} = 0.110 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
88	$N(^2P) + N_2O \rightarrow N_2 + NO$	$K_{88} = 0.120 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
89	$N(^2P) + O \rightarrow N + O$	$K_{89} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
90	$N(^2P) + O \rightarrow N(^2D) + O$	$K_{90} = 0.100 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
91	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$K_{91} = 0.180 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
92	$O(^1D) + 2N_2 \rightarrow N_2O + N_2$	$K_{92} = 0.107 \cdot 10^{-34}$	$cm^6 s^{-1}$
93	$O(^1D) + N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O_2$	$K_{93} = 0.107 \cdot 10^{-34}$	$cm^6 s^{-1}$
94	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	$K_{94} = 0.270 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
95	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$K_{95} = 0.500 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
96	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O + O_2$	$K_{96} = 0.120 \cdot 10^{-9}$	$cm^3 s^{-1}$
97	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{97} = 0.120 \cdot 10^{-9}$	$cm^3 s^{-1}$
98	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$	$K_{98} = 0.670 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
99	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{99} = 0.490 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
100	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{100} = 0.490 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
101	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{101} = 0.140 \cdot 10^{-9}$	$cm^3 s^{-1}$
102	$O(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	$K_{102} = 0.850 \cdot 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
103	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$K_{103} = 0.110 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
104	$NO_2 + NO_3 + O_2 \rightarrow N_2O_5 + O_2$	$K_{104} = 0.101 \cdot 10^{-26}$	$cm^6 s^{-1}$
105	$NO_2 + NO_3 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$	$K_{105} = 0.101 \cdot 10^{-26}$	$cm^6 s^{-1}$
106	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$K_{106} = 0.549 \cdot 10^{-15}$	$cm^3 s^{-1}$
107	$N_2O_5 + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$	$K_{107} = 0.175 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$
108	$N_2O_5 + N_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + N_2$	$K_{108} = 0.175 \cdot 10^{-1}$	$cm^3 s^{-1}$
109	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$K_{109} = 0.240 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
110	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{110} = 0.600 \cdot 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
111	$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	$k_{111} = 2.6 \times 10^{-12}$	$cm^3 s^{-1}$
112	$NO_2^+ + O_2^- \rightarrow NO_2 + O_2$	$k_{112} = 4 \times 10^{-7}$	$cm^3 s^{-1}$
113	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$k_{113} = 2 \times 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
114	$NO_3^- + O_2^+ + N_2 \rightarrow NO_3 + O_2 + N_2$	$k_{114} = \times 10^{-7} (300/T)^{0.5}$	$cm^6 s^{-1}$
115	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	$k_{115} = 7 \times 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
116	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + NO_3 + NO$	$k_{116} = 7 \times 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
117	$N_2O_2^+ + O_2^- \rightarrow NO + NO + O_2$	$k_{117} = 7 \times 10^{-10}$	$cm^3 s^{-1}$
118	$N_2O_2^+ + O_2^- \rightarrow N_2 + O_2 + O_2$	$k_{118} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
119	$N_2O_2^+ + O^- \rightarrow NO + NO + O$	$k_{119} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
120	$N_2O_2^+ + O^- \rightarrow N_2 + O + O_2$	$k_{120} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
121	$N_2O_2^+ + O_3^- \rightarrow NO + NO + O_3$	$k_{121} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
122	$N_2O_2^+ + O_3^- \rightarrow N_2 + O_2 + O_3$	$k_{122} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
123	$N_2O_2^+ + NO^- \rightarrow NO + NO + NO$	$k_{123} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
124	$N_2O_2^+ + NO^- \rightarrow NO + N_2 + O_2$	$k_{124} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
125	$N_2O_2^+ + NO_2^- \rightarrow NO + NO + NO_2$	$k_{125} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
126	$N_2O_2^+ + NO_2^- \rightarrow NO_2 + N_2 + O_2$	$k_{126} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
127	$N_2O_2^+ + NO_3^- \rightarrow NO + NO + NO_3$	$k_{127} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
128	$N_2O_2^+ + NO_3^- \rightarrow NO_3 + N_2 + O_2$	$k_{128} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
129	$N_3^+ + O^- \rightarrow N + N_2 + O$	$k_{129} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
130	$N_3^+ + O_3^- \rightarrow N + N_2 + O_3$	$k_{130} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$

131	$N_3^+ + NO^- \rightarrow N + N_2 + NO_3$	$k_{131} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
132	$O^- + NO^+ + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	$k_{132} = 2.0E - 25$	$cm^6 s^{-1}$
133	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$k_{133} = 2.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
134	$O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$k_{134} = 2.0E - 25$	$cm^6 s^{-1}$
135	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{135} = 2.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
136	$O_2^- + NO^+ \rightarrow O_2 + N + O$	$k_{136} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
137	$O_2^- + NO^+ + O_2 \rightarrow 2O_2 + NO$	$k_{137} = 2.0E - 25$	$cm^6 s^{-1}$
138	$O_2^- + O^+ \rightarrow O_3 + O$	$k_{138} = 2.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
139	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O_2$	$k_{139} = 2.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
140	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow 2O + O_3$	$k_{140} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
141	$O_3^- + NO^+ \rightarrow O_3 + NO$	$k_{141} = 2.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
142	$NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + N + O$	$k_{142} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
143	$NO_3^- + O_2^+ \rightarrow NO_3 + O + O$	$k_{143} = 1.0E - 7$	$cm^3 s^{-1}$
144	$N_2^+ + N_2 + N \rightarrow N_3^+ + N_2$	$k_{144} = 9.0E - 30$	$cm^6 s^{-1}$
145	$N_2^+ + O \rightarrow O^+ + N_2$	$k_{145} = 1.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
146	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$k_{146} = 1.3E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
147	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$k_{147} = 6.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
148	$N_2^+ + O_3 \rightarrow N_2 + O + O_2^+$	$k_{148} = 1.0E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
149	$N_2^+ + N_2O \rightarrow N_2 + N_2O^+$	$k_{149} = 5.0E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
150	$N_2^+ + N_2O \rightarrow N_2 + NO^+ + N$	$k_{150} = 4.0E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
151	$N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2$	$k_{151} = 3.3E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
152	$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	$k_{152} = 5.2E - 29$	$cm^6 s^{-1}$
153	$N_3^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N + N_2$	$k_{153} = 2.3E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
154	$N_3^+ + O_2 \rightarrow NO_2^+ + N_2$	$k_{154} = 4.4E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
155	$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+ + N_2$	$k_{155} = 6.6E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
156	$N_3^+ + NO \rightarrow NO^+ + N + N_2$	$k_{156} = 7.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
157	$N_3^+ + O_2 \rightarrow N + N_2 + O_2^+$	$k_{157} = 2.3E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
158	$N_3^+ + NO \rightarrow N_2 + N_2O^+$	$k_{158} = 7.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
159	$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$	$k_{159} = 2.5E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
160	$N_4^+ + O \rightarrow O^+ + N_2 + N_2$	$k_{160} = 2.5E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
161	$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$k_{161} = 3.0E - 12$	$cm^3 s^{-1}$
162	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$k_{162} = 2.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
163	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2^+ + O_2$	$k_{163} = 1.0E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
164	$O^+ + NO \rightarrow NO^+ + O$	$k_{164} = 2.4E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
165	$O^+ + NO \rightarrow O_2^+ + N$	$k_{165} = 3.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
166	$O^+ + N_2O \rightarrow NO^+ + NO$	$k_{166} = 2.3E - 10$	$cm^3 s^{-1}$
167	$O^+ + N_2O \rightarrow O_2^+ + N_2$	$k_{167} = 2.0E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
168	$O^+ + N_2O \rightarrow N_2O^+ + O$	$k_{168} = 2.2E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
169	$O^+ + NO_2 \rightarrow NO_2^+ + O$	$k_{169} = 1.6E - 11$	$cm^3 s^{-1}$
170	$O^+ + N \rightarrow NO^+ + O$	$k_{170} = 1.2E - 10$	$cm^3 s^{-1}$

Références Bibliographiques

Introduction

- [1] Laroussi M “Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma”
IEEE Trans. Plasma Sci. 24 1188, 1996.
- [2] Kelly-Winterberg K, Montie T C, Brickman C “Room temperature sterilization of
surfaces and fabrics with a one-atmosphere uniform glow discharge plasma” J. Indust.
Microbiol. Biotechnol. 20 69, 1998.
- [3] Yu S Akishev, Deryugin A A, Kochetov I V “DC glow discharge in air flow at
atmospheric pressure in connection with waste gases treatment” J. Phys. D: Appl. Phys.
26 1630–7, 1993.
- [4] FutamuraS, EinagaS, ZhangH, ["Comparison of reactor performance in the nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants"](#), *IEEE IND AP*, 37(4), pp. 978- 985, 2001.
- [5] ZhaoG, HUX, YeungMCet al “non-thermal plasma reactions of dilute nitrogen” Ind.Eng.
Chem. Res, vol.43,2315-2323, 2004.
- [6] YankelvetchY, WolfM, BakshR “NO_x diesel exhaust treatment using a pulsed corona:
the pulse repetition rate effect”, plasma source Sci. technol, vol.16, 386-391, 2007.
- [7] Lemerini M, Bouhaf B, Benyoucef « Numerical Simulation of Neutral Dynamics in
Stationary Short - Gap Discharge in Air », *Rev. Energ. Ren.*, **2** : 123,1999.
- [8] Medjahdi I S, Lemerini M and Pontiga F “Experimental Study of Evolution of NO and
NO₂ in a Positive Corona Discharge, Advanced Materials Research, **227** : 189,2011.
- [9] Yanallah K and Pontiga F “A semi-analytical stationary model of a point-to-plane corona
discharge” *Plasma Sources Sci. Technol.* 21 045007,2012.
- [10] MizunoA, ShimizuK, Chakrabarti A “NO_x removal process using pulsed discharge
plasma”, *IEEE Trans.Ind.Applicat.*, Vol. 31, 957-961,2001.
- [11] Dong-JOO kim, ChakarabartiA, DesclesL. “Effects of process variables on NO_x
conversion by pulsed corona discharge” *process plasma chemistry and plasma*, vol 21, n°4,
2001.
- [12] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A and Silakov V P “Kinetic scheme of the
nonequilibrium discharge in nitrogen–oxygen mixtures” *Plasma Sources Sci. Technol.* 1 207–
20, 1992.

[13] BookD.L, BorisJ.P, HainK, “flux-corrected Transport, :Generalization of the method” J.Computational phys., v.11,pp.248-283,1975.

[14] BorisJ.P, BookD.L “flux-corrected Transport, :Generalization of the method” J. Computational phys., v.11,pp.38-69,1973.

Chapitre 1

[I-1] Code de l'environnement, Article L220-2, définition de la pollution atmosphérique : <http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/Devenu?CR=LOI%2096-1236%201996-12-30%20art%A32>

[I-2] IPCC, “Climate Change 2007: Synthesis Report,” Intergovernmental Panel On Climate - GIEC, no. November, pp. 12–17, 2007.

[I-3] Matti MaricqM, “Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review,” Journal of Aerosol Science, vol. 38, no. 11, pp. 1079–1118, 2007.

[I-4] ParkJ, ParkH, BaikJ, “Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH₃ for the urea selective catalytic reduction process,” Journal of Catalysis, vol. 240, no. 1, pp. 47–57, 2006.

[I-5] EliezerS and EliezerY, “The fourth state of matter an introduction to plasma science” vol. 14. Taylor & Francis, 2001.

[I-6] GoldmanM, GoldmanA, and SigmondR. S, “The corona discharge, its properties and specific uses,” Pure and Applied Chemistry, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, 1985.

[I-7] SouzaA. L and LopesI. J. S, “Corona Onset Models : A Computational and Experimental Evaluation,” in Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP 2008. Annual Report Conference on, pp. 698–701, 2008.

[I-8] PenetranteB, HsiaoM. C, BardsleyJ. N, et al, “Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors,” in NEDO Symposium on Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air Contaminant Control, pp. 69–87, 1996.

[I-9] Liu S and Neiger M, “Electrical modelling of homogeneous DBD” Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 36, pp. 3144–3150, 2003.

[I-10] Massines F, Gherardi N, Naudé N “Glow and Townsend dielectric barrier discharge,” Plasma Physics and Controlled Fusion, vol. 47, pp. B577–B588, 2005.

[I-11] van HeeschE, WinandsG. J. J, and PemenA. J. M, “Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O^{*} radical yield,” Journal of Physics D : Applied

Physics, vol. 41, no. 23, p. 234015, 2008.

[I-12] OdaT, KatoT, TakahashiT, et al, “Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst,” Journal of electrostatics, vol. 42, pp. 151–157, 1997.

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

[I-14] Cha M, SongY, Lee J, et al, “NO_x and Soot Reduction Using Dielectric Barrier Discharge and NH₃ Selective Catalytic Reduction in Diesel Exhaust,” Plasma Env. Sci. Tech, vol. 1, pp. 28–33, 2007.

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

[I-16] Drecq D, “Essais des moteurs automobiles Moyens de mesure,” Techniques de l’ingénieur. Génie mécanique, no. BM2963, pp. 1–32, 2007.

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

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

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

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

[I-21] Barbusse S and Plassat G, “Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d’élimination,” ADEME, Paris, p. 36, 2003.

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

[I-23] AdamsK, CavataioJ, and HammerleR, “Lean NO_x catalysis for diesel passenger cars: Investigating effects of sulfur dioxide and space velocity,” Applied Catalysis B : Environmental, vol. 10, no. 1-3, pp. 157–181, 1996.

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

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

- [I-26] Pascal P, « Nouveau traité de chimie minérale », tome X, Masson et Cie, 1956.
- [I-27] LACHAUD.S, "Décharge pointe – plan dans les mélanges gazeux correspondant aux effluents industriels: étude électrique et physico-chimique, application à la destruction du dioxyde d'azote", Thèse UPPA, 2002
- [I-28] FRESNET F, "Traitement par plasma non thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air" Thèse Orsay, 2001
- [I-29] HART J, "Génie des Procédés Plasmas" UPS, " modélisation de la cinétique chimique pour la transformation des oxydes d'azote des gaz d'échappement par décharges couronne" Stage DEA, 1994
- [I-30] JEN-SHIH CHANG, PHIL A. LAWLESS and TOSHIKI YAMAMOTO, "Corona Discharge Processes" IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 19, No. 6, Decembre, 1991
- [I-31] Dubois D, «Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement», thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2006.
- [I-32] Flegler E and Raether H, Tech. Phys 16, 435 ; Z. Phys. 99, 635; 103, 315, 1936.
- [I-33] Loeb L.B and Leigh W, «Fundamental processes of electrical discharges in gases», Phys. Rev, vol. 51, pp. 149, Wiley, New York, p. 426, 1939.
- [I-34] Meek J.M, «A Theory of Spark Discharge», Phys. Rev, vol. 57, pp. 722, 1940.
- [I-35] Townsend J.S, «The theory of ionization of gases by collision», Constable, London, 1910.
- [I-36] Pancheshnyi S, « Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena », Plasma Sources Sci. Technol. 14, 645–653, 2005.
- [I-37] Raether H, "The development of canal discharges", Archiv. Für Elektrotechnik, Vol. 34, p 49, translation in Electrical Breakdown in Gases (Rees 1973), 1940.
- [I-38] Marode E, «La formation de l'arc entre une pointe positive et un plan», thèse de l'Université d'Orsay, Paris, France, 1972.
- [I-39] Abahazem A, « Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz », Université Paul Sabatier, thèse, 2009.

Chapitre 2

- [II.1] Abahazem A, "études expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des

gaz » Université de Toulouse III – Paul Sabatierthèse, 2009.

[II.2] Pontiga F and Castellanos A “Nitrogen oxides generation induced by negative corona discharge in N_2+O_2 mixture” annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena, 264-267, 2006.

[II.3] Pontiga F and Castellanos A “Ozone and nitrogen oxides production by DC and pulsed corona discharge” annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena, 671-674, 2007.

[II.4] Medjehdi I, “Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d’azote par décharge couronne” Université de Tlemcen, 2009.

[II.5] Yanallah K, “Etude expérimentale et par modélisation 1D et 2D de la production de l’ozone dans une décharge électrique couronne négative et absorption par les parois” Université d’Oran, Algérie.

[II.6] YANK, KANAZAWAS, OHKUBOT, et al « Numerical modelling of ozone production in direct current corona discharge », Journal of Molecular Structure, THEOCHEM, 777, 125-129.2006.

[II.7] Yanallah K, Pontiga F, Fernández-Rueda A and al « Experimental investigation and numerical modelling of positive corona discharge: ozone generation » *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 065202, 2009.

Chapitre 3

[III-1] Spyrou N, Held B, Peyrous R, and al “Gas temperature in a secondary streamer discharge: an approach to the electric wind » *J. Phys. D*, 25: 211, 1992.

[III-2] Creighton Y. 1994, Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment, Thesis, Technische Univ of Eindhoven

[III-3] Batina J, Noël F, Lachaud S et al « Hydrodynamical simulation of the electric wind in a cylindrical vessel with positive point-to-plane device » *Phys. D: Appl. Phys.*, 34: 1510, 2001.

[III-4] Ono R and Oda T “special distribution of ozone density in pulsed corona discharges observed by two-dimensional laser absorption method” *Japanese Journal of Applied Physics*, 43: 321, 2004.

[III-5] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A et al “[Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases](#) » *J. Appl. Phys.*, 82: 4781, 1997.

[III-6] O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, *proc. XIII int. conf. on gas discharge*, Glasgow, UK, vol.2, p.732-735 (2000)

- [III-7] Flitti A and Pancheshnyi S. “Gas heating in fast pulsed discharges in N₂-O₂ mixtures » Eur. Phys. J. Appl. Phys, 45 21001,2009.
- [III-8] Yousfi M, Hennad A, and Benabdessadok M. D, “Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia » J. Appl. Phys, 80: 6619;1996.
- [III-9] Katsuki S, Tanaka K, Fudamoto T, et al “Shock waves due to pulsed streamer discharges in water” Japanese journal of Applied Physics, 45: 239, 2006.
- [III-10] Creighton Y.L.M, “Pulsed Positive Corona Discharges: Fundamental Study and Application to Flue Gas Treatment »Thesis Eindhoven, Nugi 812 ,1994.
- [III-11] Eichwald O, Guntoro N A, Yousfi M et al M. “Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge »J. Phys. D: Appl. Phys, 35: 439, 2002.
- [III-12] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A et al. “Kinetic scheme of the non equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures »Plasma Sources Sci. Technol. 1: 207,1992.
- [III-13]Nagaraja S, Yangand V and Adamovich I. “Multi-scale modelling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry » J. Phys. D: Appl. Phys. 46:155205,2013.
- [III-14] BookD.L, BorisJ.P and HainK, ‘flux-corrected Transport:Generalization of the method,’ J.Computational phys., v.11,pp.248-283,1975.
- [III-15] Boris J.P and BookD.L, “flux-corrected Transport:SHASTA, a fluid transport algorithm that works” J. Computational phys., v.11,pp.38-69,1973.
- [III-16] BorisJ.P and BookD.L, “solution of continuity equation by the method of flux corrected transport” J.Computational phys., v.20,pp.397-431,1976.
- [III-17] BorisJ.Pand D.L. Book, « Solution of the continuity equations by the method of Flux-Corrected Transport, » Methods in computational physics, vol.16 (J. Killeen, Ed), Academic Press, News York, pp.85-129, 1976.
- [III-18] Book D.L, ‘Finite difference techniques for vectorized fluid dynamics calculations’ Springer Verlag, New York, 1981.

Chapitre 4

- [IV.1] Abahazem A, “études expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz » Université de Toulouse III – Paul Sabatier thèse, 2009.

[IV.2] Tahmouch G, « modélisation et simulation multidimensionnelles de la dynamique de l'interaction particules chargées-particule neutres lors de la transition à l'arc d'une décharge transitoire pointe-plan dans un gaz » 1995 Université Louis Pasteur Strasbourg (France).

[IV.3] Yanallah K, "Étude expérimentale et par modélisation 1D et 2D de la production de l'ozone dans une décharge électrique couronne négative et absorption par les parois" Université d'Oran, Algérie.

[IV.4] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A . "Kinetic scheme of the non equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures » *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**: 207,1992.

[IV.5] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad « Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases » *J. Appl. Phys.* 82 (10), 1997.

[IV.6] F J Gordillo-Vazquez « Air plasma kinetics under the influence of sprites » *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 234016 (33pp),2008.

[IV.7] Akishev S Yu, Deryugin A A, Kochetov I V, "**DC glow discharge in air flow at atmospheric pressure in connection with waste gases treatment** » *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26: 1630, 1993.

[IV.8] Loiseau J F, Batina J, Noël F « Hydrodynamical simulation of the electric wind generated by successive streamers in a point-to-plane reactor » *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35: 1020, 2002.

[IV.9] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A "[Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases](#) » *J. Appl. Phys.*, 82: 4781,1997.

Résumé

Ce travail présente une analyse cinétique chimique des différentes espèces contenant dans une mixture (80% de N₂ et 20% de O₂) créée par une décharge couronne stationnaire à la température ambiante et pression atmosphérique. Cette étude prend en compte 20 espèces chimiques qui réagissent entre elles suivant 170 réactions chimiques sélectionnées. Les coefficients de réaction sont extraits de la littérature, et les densités de différentes espèces sont analysées par l'équation de continuité.

Un grand nombre de travaux ont étudié l'influence des radicaux N, O et O₃ sur la réduction des oxydes d'azote NO_x, le but de cette simulation est de compléter ces études en analysant différentes espèces dans le plasma sous différentes valeurs du champ électrique réduit : 100–200Td (1Td=10⁻²³ V.m²). Nous analysons cette évolution dans le temps (10⁻⁹ – 10⁻³ s).

Les résultats obtenus montrent que le taux de dépeuplement de NO et NO₂ substantiellement affecté par la montée du champ électrique réduit de 100Td à 200Td. Cela nous permet de montrer de façon claire et nette le rôle important joué par le champ électrique réduit.

Mots-clefs

Cinétique chimique, décharge couronne, oxyde d'azote, champ électrique réduit.

Abstract

This work presents a chemical kinetic analysis of different species involved in nitrogen-oxygen mixed gas by stationary corona discharge at room temperature and atmospheric pressure. This study takes into account twenty different chemical species reacting according to one hundred and seventy selected chemical reactions. The reaction rate coefficients are taken from the literature, and the density is analyzed by the continuity equation.

A large number of investigations considered the removal of NO_x showing the effects of N, O and O₃ radicals. The aim of the present simulation is to complete these studies by analysing various plasma species under different reduced electric fields in the range 100–200Td (1Td=10⁻²³ V.m²). We analyze especially, the time evolution of depopulation (10⁻⁹ – 10⁻³ s) of NO_x. We have found that the depopulation rate of NO and NO₂ is substantially affected by the rise of reduced electric field from 100Td to 200Td. This allows us to ascertain the important role played by the reduced electric field.

Keywords:

Chemical kinetic, corona discharge, nitrogen oxide, reduced electric field.

ملخص

هذا العمل يمثل دراسة الحركية الكيميائية لدقائق مختلفة متواجدة في خليط (غاز الأوزون وغاز الأكسجين) معرض لتفريغ تاجي في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي

هذه الدراسة تشمل دقيقة التي تتفاعل خلال تفاعل كيميائي قيمة ثوابت التفاعل مأخوذة من دراسات سابقة وكثافة مختلف الدقائق مستنتجة من خلال معادلة انحفاظ الكتلة

عدد كبير من الدراسات اهتمت بتأثير بعض الذرات مثل في القضاء على اكاسيد الازوت الهدف من هذه الدراسة هو إتمام هذه الدراسات وتقديم شرح أكثر لهذه الظاهرة من خلال دراسة دور الحقل الكهربائي الذي ينتمي الى المجال وندرس بالخصوص التغيرات خلال الزمن لأكاسيد الازوت وجدنا ان ثابت تغير كثافة يتأثر بشكل واضح بارتفاع شدة الحقل الكهربائي من الى هذا سمح لنا بمعرفة الدور الهام الذي يلعبه تغير الحقل الكهربائي

كلمات مفتاح

الحركية الكيميائية , التفريغ التاجي , أكاسيد الازوت , الحقل الكهربائي