

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou - Bekr Belkaïd - Tlemcen

Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE

Présentée en vue de l'obtention du

DIPLOME de MASTER en SCIENCES

Spécialité : Physique

Option : Physique des Plasmas et des gaz ionisés

Par

M^r BENABDELMALEK Sofiane

et

M^{elle} MESSAOUDI Rafika

SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE D'UNE MIXTURE N₂/O₂/NO PAR DECHARGE COURONNE

Soutenue le 22 Juin 2011 devant le jury composé de :

B. Liani	Président	Professeur (UABB- Tlemcen)
M. Lemerini	Examineur	Professeur (UABB- Tlemcen)
B. Bouhafs	Examineur	Maître de Conférences. A (UABB- Tlemcen)
I.S. Medjahdi	Directrice du mémoire	Maître de Conférences.B (UABB- Tlemcen)

Remerciements

Nous remercions ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la force et le courage afin que nous puissions accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été effectué à l'Université Abou bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de docteur I.S MEDJAHDI, Qu'elle veuille bien trouver ici mes vifs et sincères remerciements ainsi que ma respectueuse gratitude pour les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de la préparation de mon mémoire.

Monsieur B. LIANI, 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 mon mémoire. Je le prie de bien vouloir accepter mes très sincères remerciements.

Monsieur M.LEMERINI, Professeur à l'Université de Tlemcen a accepté d'examiner mon travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur B.BOUHAFS, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen à bien voulu faire partie du jury. Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Enfin notre profond remerciement est adressé à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A mes parents

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

Et

A mes amis

*Et un spécial dédicace à mon entraîneur de full contact & Kick
Boxing monsieur : BELHADJ Mohammed.*

BENABDELMALEK Sofiane.

Dédicace

Avec l'aide de dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

-A mes chers parents pour leur soutien durant toutes mes études en souhaitant que dieu leur accorde santé et longue vie.

-A mes frères, et sœurs.

-A ma grande famille.

-Je dédie aussi à ma chère amie LATIFA, ainsi à tous mes amis.

-A toute la promotion de Master L.M.D physique des plasmas.

MESSAOUDI RAFIKA.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	2
CHAPITRE I : Généralités sur les plasmas et la dépollution	
I.1. Introduction.....	7
I.2 Notions sur le plasma et les décharges électriques.....	8
1.2.1 Définition d'un plasma	8
1.2.2 Décharge électrique	10
I.3. Décharge couronne.....	12
I.3.1. Différents systèmes d'électrodes.....	12
I.3.2. Décharge couronne positive.....	13
I.3.3. Décharge couronne négative.....	14
I.4. Dépollution des gaz	15
I.4.1. Techniques classiques de dépollution	17
I.4.2. Techniques par plasmas.....	19
I.5. Conclusion	21
Références	22
CHAPITRE II Modélisation mathématique et procédure numérique	
II.1. Modélisation mathématique.....	26
II.1.1. Hypothèses fondamentales.....	26
II.1.2. Formalisme mathématique.....	26
II.1.2.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$	27

II.1.2.2	Equation de transport de la densité	28
II.1.2.3.	Equation de transport de la quantité de mouvement.....	28
II.1.2.4.	Equation de transport de l'énergie	28
II.1.2.5.	Les équations de conservation de la densité de chaque espèce	29
II.1.3.	L'équation d'évolution de la température du gaz.....	30
II.1.4.	Equation de Poisson	30
II.1.5.	Coefficients de diffusions.....	31
<i>i.</i>	Le transport de masse diffusif.....	31
<i>ii.</i>	Détermination des coefficients de diffusion de l'espèce j dans le mélange.....	32
<i>iii.</i>	Détermination des coefficients de diffusion binaire	33
II.1.6.	Modélisation de la cinétique chimique	34
II.1.7.	Conditions aux limites.....	35
II.2.	Procédure Numérique.....	36
II.2.1.	Introduction	36
II.2.2.	Méthode numérique de résolution des équations de transport.....	36
II.2.3.	Principe de la technique FCT.....	37
II.2.3.1.	Etape I: étape de transport.....	38
II.2.3.2.	Etape II: étape d'antidiffusion.....	38
II.2.3.3.	SHAS2D: Equation physique et traitement numérique.....	39
II.2.4.	Conclusion.....	40
	Références.....	41

CHAPITRE III Simulation numérique et exploitation des résultats

III.1 Introduction.....43

III.2. Conditions de simulation45

III.3. Résultats47

 III.3.1. justification du choix de la méthode de Boltzmann.....47

 III.3.2 simulation de la dynamique du Nitrogène N_249

 III.3.3 simulation de la dynamique d'une mixture $N_2/O_2/NO$ 52

III.4. Conclusion.....58

 Références59

CONCLUSION..... 62

ANNEXE

Jeu des réactions utilisées dans le modèle de cinétique chimique.....65

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Ce travail de recherche a été effectué dans le domaine Physique des plasmas et gaz ionisés. Il rentre dans le cadre général de la simulation numérique d'un mélange gazeux mise en évidence de ses effets sur la cinétique chimique en s'intéressant tout particulièrement à l'étude du comportement des oxydes d'azote NO dans une mixture $N_2/O_2/NO$. Cette analyse est effectuée dans les conditions suivantes : application d'une décharge couronne dans un réacteur fil-cylindre, à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

Durant ces dernières années le développement industriel mondial entraîne une consommation énergétique de plus en plus importante, ce qui engendre une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère, une attention particulière a été portée sur le traitement des oxydes toxiques minoritaires (tels que les NO_x et les SO_x) contenus dans les gaz d'échappement rejetés par les véhicules automobiles, les centrales à combustibles fossiles ou les industries de traitement des déchets domestiques[1,2,3,4]. Ces oxydes ou leurs produits dérivés ont des effets néfastes sur la santé et l'environnement, ils sont responsables de certaines maladies respiratoires, de dégradation de la nature et du changement climatique [5,6].

L'une des techniques prometteuses pour la destruction des oxydes d'azote est l'emploi des réacteurs à plasma générés par des décharges couronnes. En effet, le traitement des gaz pollués par les décharges couronnes est notamment rendu possible par la multiplication des décharges électriques

Dans l'étude de ce procédé plasma, la simulation est un outil indispensable pour l'étude de l'évolution des diverses espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, radicaux, oxydes, etc....) en fonction des conditions de la décharge (pression, température, distance inter électrodes, champ électrique appliqué, etc....) et de la composition chimique des mélanges gazeux (densité initiale des espèces présentes dans le mélange) [7, 8, 9]. Rappelons qu'après passage d'une décharge électrique dans une mixture de $95\%N_2+5\%O_2+200ppm$ de NO similaire un gaz pollué, on peut dénombrer dans le canal ionisé pas moins de 80 espèces, considérées comme importantes réagissent selon au moins 900 réactions [10]. Cependant, certaines espèces ainsi que certains processus ont peu d'influence sur la cinétique globale. En effet, il est possible à partir d'un nombre restreint de réactions judicieusement choisies, d'obtenir avec une assez bonne représentation des tendances qui donneraient un modèle complet. Dans notre modèle simplifié, nous avons considéré 40 réactions chimiques dont :

- les réactions électroniques pendant la phase décharge
- les réactions entre les espèces excitées et les espèces neutres
- les réactions de dissociation et réarrangement thermique.

Les réactions prises en compte sont données en annexe.

Les paragraphes suivants précisent le contenu des différents chapitres du mémoire.

Après une introduction générale où l'objectif a été défini, nous avons dans le premier chapitre présenté des généralités sur les décharges électriques et en particulier les décharges couronnes et leurs utilisations dans l'étude du comportement d'agents polluants telque les NO_x .

Nous avons cité les techniques de dépollution, parmi lesquelles il y a les techniques classiques, les techniques par plasmas et les techniques utilisant les décharges couronnes.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du modèle mathématique. Il présente les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide que nous avons retenu pour notre modèle. Dans l'hypothèse où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants, ces équations regroupent les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique. Les équations fluides sont discrétisées par la méthode des volumes finis et les flux de diffusion sont corrigés par la méthode F.C.T. (Flux Corrected Transport) [11-12] pour limiter la diffusion numérique.

Le chapitre III est consacré aux conditions de simulation, aux données de base et à la détermination des données initiales nécessaires à notre simulation. On présente aussi l'analyse les résultats obtenus par notre modèle de la dynamique du gaz neutre réactif post-décharge. Le poids des différents phénomènes physiques (processus réactionnels et de transport) est analysé en comparant les résultats issus d'un modèle ne prenant en compte que la cinétique chimique et d'un modèle intégrant la cinétique chimique, la diffusion des espèces dans le mélange gazeux et les variations de température du gaz.

Références

- [1]: B.M.PENETRANTE, J.N.BRADSLEY, M.C. HSIAO
 "Kinetic analysis of non thermal plasmas used for pollution control Nitrogen oxides decomposition using a dielectric barrier discharge reactor", Jpn. J. Appl. Phys, Vol.36, n°2, 5007-5017, 1997
- [2]: LA. ROSACHA AND S.SAMSON
 "Non thermal plasma techniques for pollution control", Series G: Ecological Sciences, Vol.34, part B, 1993.
- [3]: S. MASUDA
 "Summary about study report on novel dry DeNO_x / DeSO_x technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced

- plasma chemical process (PPCP)", Association industries Japan and research institute of energy engineering, Japan, 1991
- [4]: CONVENTION DE KYOTO
 "Protocole de Kyoto sur les changements climatiques", Nations Unis, 1998.
- [5]: S.FUTAMURA, A.ZHANG AND T.YAMAMOTO.
 "Behavior of N₂ and nitrogen oxides in plasma chemical processing of hazardous air pollutants", IEEE, vol. 1, 1794-1800, 2008
- [6]: Y.YANKELVETCH, M.WOLF, R. BAKSHT A.POKRYVAILO.
 "NO_x diesel exhaust treatment using a pulsed corona discharge: the pulse repetition rate effect", Plasma Source Sci. Technol, vol.16,386-391, 2007.
- [7]: Q. ZHOU, S.C. YAO, A. RUSSELL, J. BOYLE
 "Flux gas nitrogen oxide (NO_x) reduction using ammonia radical injection ", J. Air Waste Manage Assoc. Vol.42, 1193-1197, 1997.
- [8]:A.MIZUNO, K.SHIMIZU, A. CHAKRABARTI, L. DESCLESCU, S.FURUTA
 «NO_x removal process using pulsed discharge plasma", IEEE Trans. Ind. Applicat., Vol. 31, 957-961,2001.
- [9]: DONG-JOO KIM, YURI CHOI, KYO-SEON KIM
 "Effects of Process Variables on NO_x Conversion by Pulsed Corona Discharge" *Process Plasma Chemistry and Plasma*, vol.21, n°4, 2001.
- [10]: I.A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATAVEYEV, V. P.SILAKOV.
 "Kinetic scheme of the no equilibrium discharge in nitrogen- oxygen mixture", Plasma Source Sci. Technol, vol. 1, n°3, 207-220, 1992
- [11] J. P. BORIS, D. L. BOOK
 "Flux corrected transport I, SHASTA, A Fluid Trans. Algor. That Works"J. of Computational physics, 11, 38-69, 1973
- [12] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K .HAIN
 "Flux corrected transport II: Generalisations of the method" J. of computational physics, 18, 248, 1975.

CHAPITRE I

I.1. Introduction

Les produits de la combustion du charbon et du pétrole (comme par exemple les oxydes d'azote NO_x et les oxydes de soufre SO_x) rejetés dans l'atmosphère par l'industrie (comme les centrales électriques, les industries textiles et chimiques ; etc...) et les moteurs à combustion interne des automobiles représentent une part importante de la pollution atmosphérique actuelle.

Sous certaines conditions d'humidité, ces oxydes (d'azote et de soufre) se transforment en acides (nitriques, sulfuriques ou autres) hautement nocifs (les conséquences des pluies acides sur les forêts en constituent une illustration catastrophique) ou participent à la formation des brouillards photochimiques, dont les effets néfastes sur la santé sont bien connus (augmentation du taux de mortalité, irritation des bronches et des yeux, effets mutagènes, etc...).

Si le choix et l'utilisation de combustibles à faible teneur en sulfure a permis de réduire considérablement l'émission de l'oxyde de soufre (SO_2) dans l'air, d'autres méthodes doivent toujours être utilisées pour limiter l'émission de NO.

Le taux de NO dans les gaz pollués peut être réduit de deux manières :

- en modifiant les conditions de combustion afin d'inhiber les mécanismes de formation de NO
- en traitant les NO après leur formation.

I.2 Notions sur le plasma et les décharges électriques

1.2.1 Définition d'un plasma

C'est vers 1923, que Langmuir a introduit le terme plasma, à un milieu gazeux globalement neutre composé d'ions et d'électrons (à cause de la similarité avec le sang). Plus généralement, il est employé pour décrire un milieu gazeux ionisé pouvant contenir une forte proportion de particules électriquement neutre (atomes, molécules). Le plasma est l'état de la matière le plus répandu dans l'univers. Il entre dans la composition des étoiles, des ionosphères et des magnétosphères, ainsi que dans la composition des décharges électriques naturelles (foudre) ou créés par l'homme (lasers, lampes, arcs, etc...).

On peut dire que le plasma est une collection de particules chargées, localisées dans l'espace, avec la densité des charges positives à peu près égale à la densité des charges négatives. Les charges positives sont généralement des ions, des atomes ou des molécules d'où on a enlevé un ou plusieurs électrons. Les charges négatives sont généralement des électrons, mais dans certains milieux, on peut rencontrer des espèces électronégatives [1-2-3].

On distingue deux types de plasmas :

- Les plasmas chauds (dit aussi plasma de fusion) où la température dépasse 10^6 K, il peut être complètement ionisé. Les plasmas de fusion sont l'objet du pari ambitieux des hommes de réaliser un réacteur nucléaire utilisant l'énergie de fusion entre des noyaux légers de deutérium et de tritium. La température de ces plasmas se chiffre en millions de degrés [4].
- Les plasmas froids sont des milieux faiblement ionisés dont lesquelles la température des particules ne dépasse pas quelque dizaines de milliers de degrés kelvin. Dans les plasmas froids, on distingue les plasmas thermiques où toutes les espèces de particules (électrons, ions, atomes et molécules) ont des températures voisines, et les plasmas hors d'équilibre où les électrons ont des températures beaucoup plus élevées que celles des particules lourdes, A cause de leur grande mobilité, les électrons sont accélérés dans le champs électrique et acquièrent une énergie cinétique importante, alors que les particules lourdes gardent une température ambiante. Les électrons peuvent céder une partie de leur énergie cinétique aux particules lourdes par l'intermédiaire des collisions élastiques [5].

Le milieu atteint un état d'équilibre thermodynamique lorsque la température de l'ensemble est la même. Il existe alors deux grands types de collisions entre ces éléments:

- Les collisions élastiques, qui ne participent pas directement à l'activation du gaz, mais sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur.
- Les collisions inélastiques qui sont responsables de changements au niveau d'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, ...etc.), en fonction de l'énergie cinétique des électrons.

Il est possible alors de définir le degré d'ionisation α d'un gaz en connaissant la densité des électrons n_e et la densité des particules neutres N :

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

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

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

Il existe de nombreux critères pour la classification des plasmas. Parmi ces critères nous citons la densité électronique et la température électronique T_e qui permettent de définir la longueur de Debye λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{2\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{0.5} \quad (\text{I-2})$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, n_e la densité électronique et T_e la température électronique. Cette longueur définit la distance sur laquelle les effets du champ électrique dus à une charge électrique e ne sont pas neutralisés par l'ensemble de charges de signe opposé. Elle représente aussi la limite de neutralité électrique du plasma si elle est inférieure aux dimensions du plasma, celui-ci sera globalement neutre.

1.2.2 Décharge électrique

La décharge électrique est un phénomène physique se produisant dans les gaz lorsqu'on leur applique un champ électrique suffisamment intense [6]. Ce gaz devient alors plus ou moins conducteur. Les décharges dans les gaz sont dues à l'apparition d'électrons et d'ions libres. La production d'un état plasma dans un gaz se fait à travers l'ionisation des molécules du gaz par les électrons libres accélérés grâce au champ électrique. En l'absence d'un tel champ électrique, l'état de plasma disparaît car les particules chargées s'éliminent par recombinaison, diffusion sur les parois et par capture des électrons libres par les atomes ou molécules électronégatifs [7]. Les décharges électriques peuvent être classifiées suivant différents critères: la pression, la caractéristique courant- tension, la nature du gaz, la configuration des électrodes, etc. [8].

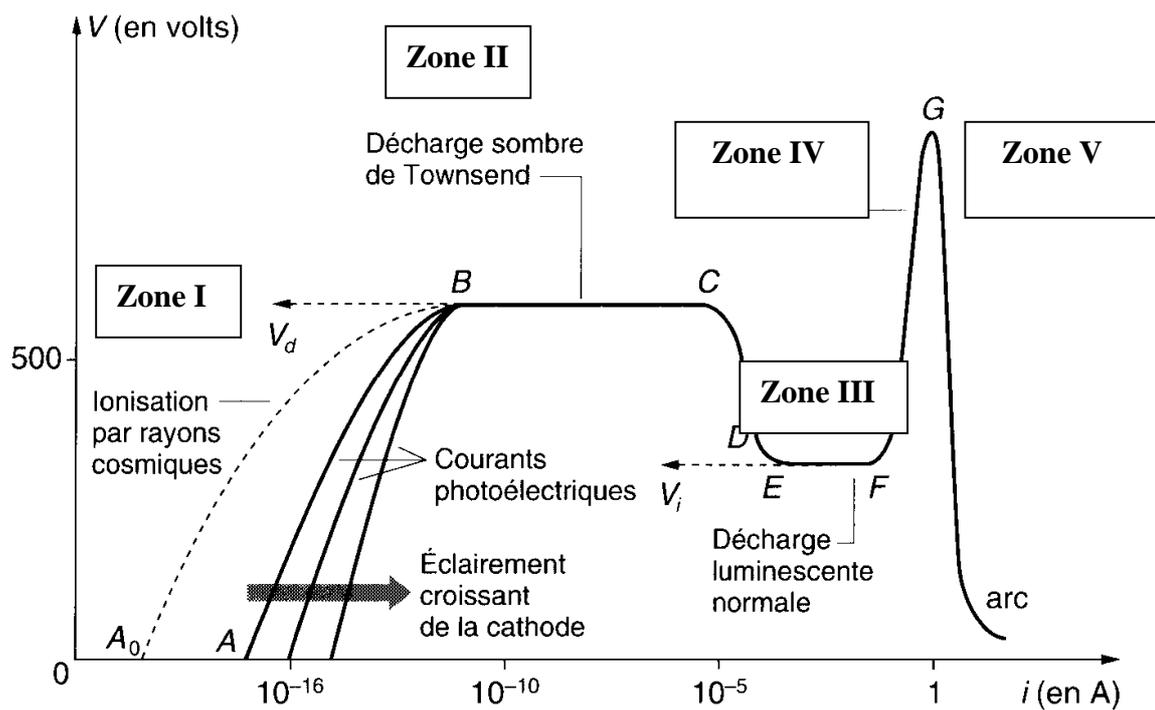


Figure I.1 : Caractéristique courant- tension alimentée par une tension continue (pointe positive à la pression atmosphérique)

Les caractéristiques courant- tension de la figure (I.1), présentent les différents régimes de décharge que l'on peut observer dans l'air, à pression atmosphérique, entre une pointe et un plan.

- ❖ Le passage de la zone I à la zone II est délimité par la tension seuil V_0 . Au-delà de celle-ci, le courant augmente fortement alors que la tension n'augmente que très faiblement. Les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules du gaz par collision et créent des avalanches électroniques dites avalanches de Townsend. Finalement, les électrons n'auront pas suffisamment d'énergie pour générer d'autres électrons secondaires et la décharge finit par s'éteindre une fois que toutes les charges sont collectées.

- ❖ La zone III, qui nous intéresse particulièrement, se caractérise par une boule de plasma localisée à la pointe et correspondant à ce que l'on nomme le régime *glow* (régime de décharge couronne). A ce stade, la composante du courant est essentiellement continue et le courant s'accroît faiblement avec la tension.

- ❖ La zone IV, correspond au régime du *streamer* ou dard. A la composante continue du courant, se superpose une composante pulsionnelle.

- ❖ Si la tension poursuit son augmentation et dépasse la tension critique V_r , la décharge passe en phase d'arc et nous avons alors à faire à un plasma chaud. Cette transition est due à une augmentation de la température dans le canal de décharge induisant une expansion hydrodynamique et donc une légère chute de la densité N du gaz. Le champ réduit E/N augmente et pouvant atteindre une valeur pour laquelle l'ionisation est supérieure à l'attachement électronique, on observe alors la formation d'étincelles ou d'arcs.

I.3. Décharge couronne

La décharge couronne fait partie de la famille des plasmas froids non thermiques [3-6-9-10-11]. Elle se produit d'habitude aux alentours de la pression atmosphérique. Elle est toujours associée à deux électrodes, l'une à un petit rayon de courbure (pointe ou fil), est soumise à une haute tension. L'autre électrode a un rayon de courbure beaucoup plus grand (plaque plate ou cylindre) [12-13]. La polarité de la couronne dépend de la nature de la tension appliquée à l'électrode de faible rayon de courbure (voir figures I.2 et I.3)

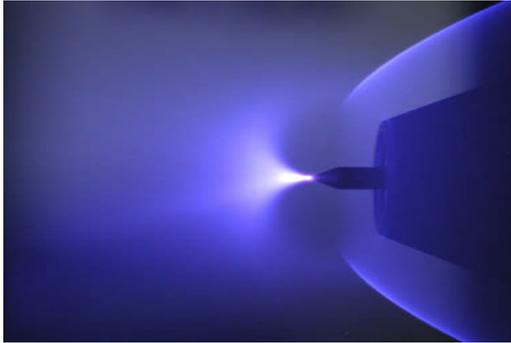


Figure I.2. Décharge couronne, polarité positive

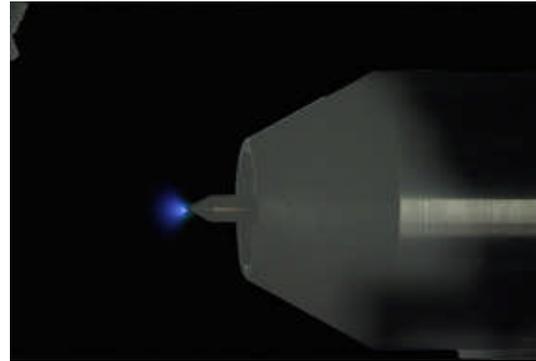


Figure I. 3. Décharge couronne, polarité négative

I.3.1. Différents systèmes d'électrodes

Les jeux d'électrodes que l'on retrouve couramment dans les décharges couronnes sont de type :

- Fil – cylindre
- Pointe – plan
- Fil – plan

Le système d'électrodes « fil – cylindre » est très utilisé pour la dépollution en volume.

Le système mono pointe – plan à l'avantage de pouvoir isoler une décharge d'une part.

Le système « multi pointes – plan » à l'avantage de pouvoir contrôler la répartition des décharges le long de l'écoulement.

Plusieurs géométries de répartition d'électrodes sont possibles ; en forme de hérisson, en alignement de dents de scie, en brosse sur une surface, etc. De plus, des paramètres de réglage supplémentaires apparaissent, par exemple la densité des pointes, leur positionnement le long de l'écoulement ou leur rayon de courbure.

I.3.2. Décharge couronne positive

La figure (I.4) illustre le processus de génération d'électrons dans le cas d'une décharge couronne positive, à courant continu, pour une géométrie fil- cylindre (tension positive est appliquée au fil et le cylindre est relié à la masse). Les électrons libres formés naturellement dans l'espace inter électrodes sont accélérés vers le fil. Dans la région d'ionisation, très près du fil, où le champ électrique réduit est plus grand que 120 Td ($1 \text{ Td} = 10^{21} \text{ V.m}^2$), les collisions non- élastiques entre les électrons et les molécules neutres du gaz produisent des paires électron-ion positif [14]. (Par exemple dans l'air sec, O_2^+ et N_2^+ sont les plus dominants). Les nouveaux électrons libérés sont à leur tour accélérés par le champ électrique et produisent plus d'ionisations (avalanche électronique). La décharge électrique couronne positive est entretenue par les électrons secondaires qui sont produits par la photoionisation du gaz dans la région du plasma. La région d'ionisation est uniforme le long du fil. Les streamers ne se forment pas dans le cas de la décharge couronne considérée à cause du coefficient d'ionisation qui est faible. La région couronne du plasma est définie comme étant la région où les réactions d'impact électronique sont significatives. Dans la décharge couronne positive, la région couronne du plasma coïncide avec la région d'ionisation ce qui n'est pas le cas d'une décharge couronne négative. Evans et Inclulet [15] ont mesuré la largeur de la région visible et ils ont constaté qu'elle est, dans le cas d'une décharge couronne négative, plus épaisse que celle d'une décharge couronne positive.

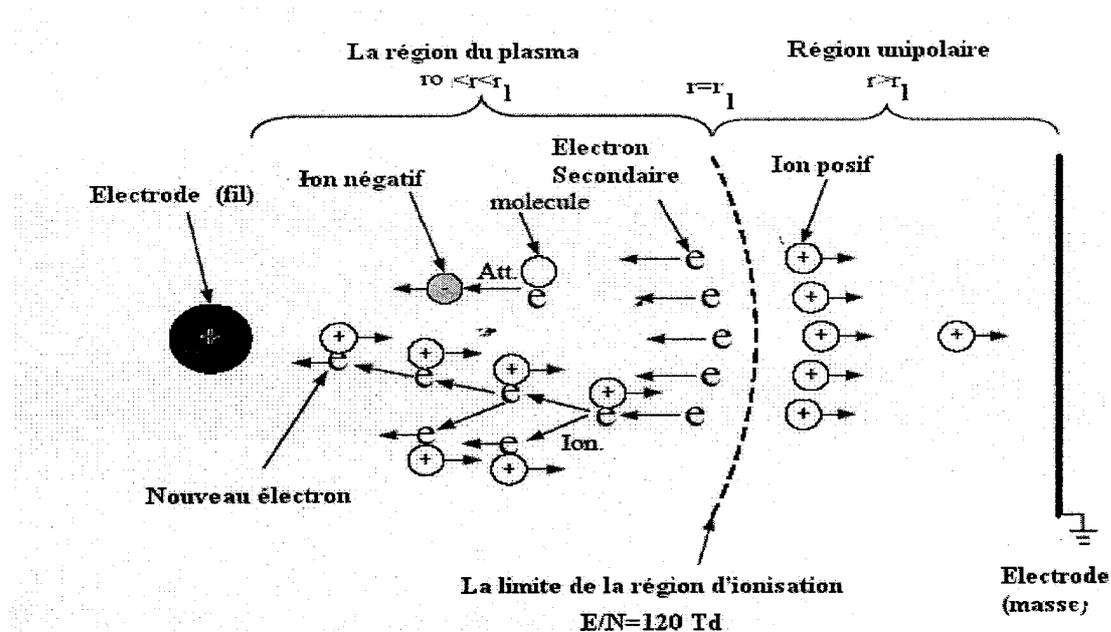


Figure I.4. : Entretien d'une décharge électrique couronne positive

Les électrons libres peuvent aussi s'attacher aux molécules électronégatives du gaz (par exemple O_2) pour former des ions négatifs ou se recombiner avec les ions positifs. La recombinaison est d'habitude négligeable, parce que les coefficients de recombinaison sont petits [16] et la densité de charge est relativement basse. Près du fil de haute tension, l'ionisation prédomine l'attachement et de nouveaux électrons sont produits. A la frontière de la région du plasma, le taux d'ionisation est égal au taux d'attachement. Les nouveaux électrons produits s'attachent aux molécules pour former des ions négatifs. Au-delà de la région du plasma, le champ électrique est insuffisant pour produire des électrons. Les ions unipolaires de même signe de charge que le fil, dérivent vers la cathode et les ions négatifs se déplacent vers l'anode. Les ions n'ont pas assez d'énergie pour provoquer l'ionisation

I.3.3. Décharge couronne négative

Les mécanismes de génération d'électrons et d'ions dans la décharge couronne négative diffèrent de ceux de la décharge couronne positive [12, 13, 17, 18, 19]. Dans les décharges couronnes négatives, les électrons sont présents à l'extérieur de la région d'ionisation et les électrons secondaires sont produits par la photoémission sur la surface de la cathode. La figure (I.5) montre les processus qui se produisent dans une décharge couronne négative à courant continu pour une géométrie fil- cylindre (tension négative appliquée au fil - cylindre relié à la masse). Contrairement à la décharge couronne positive qui est uniforme, la décharge couronne négative fait apparaître des points séparés (*trichels*) le long du fil. Lorsque la tension appliquée est au voisinage de la tension d'amorçage, seuls quelques *trichels* apparaissent. Ils sont irrégulièrement distribués le long du fil. Si on augmente la tension appliquée, le nombre des *trichels* augmente et la distribution de ces *trichels* devient plus uniforme [20-21].

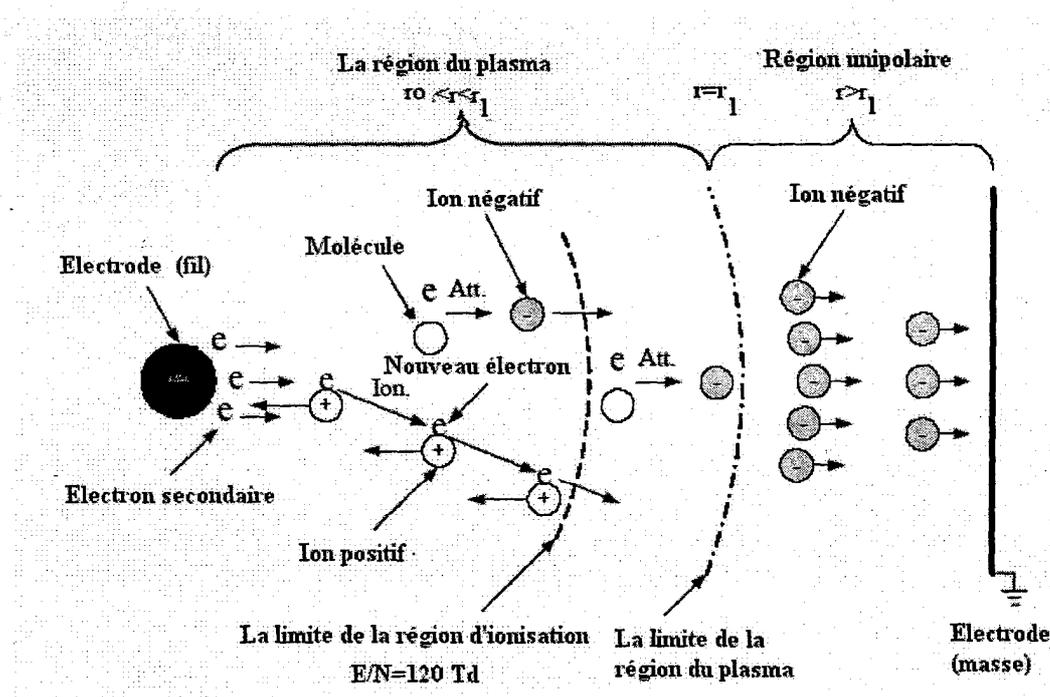


Figure I.5. Entretien d'une décharge électrique couronne négative

I.4. Dépollution des gaz [22]

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

- Les principaux polluants liés aux activités de combustion du charbon et du pétrole sont
 - les oxydes de soufre (SO_x),
 - les oxydes d'azote (NO_x),
 - l'ozone (O_3),
 - les Composés Organiques Volatils (COV),
 - le monoxyde de carbone (CO),
 - les poussières et les suies,
 - les métaux toxiques.

- Les principaux responsables de la pollution

Les rejets des polluants dans l'atmosphère proviennent des activités humaines :

- l'industrie (usines)
- les transports (camions; voitures; avions; bateaux.....)
- les feux de forêts.
- les centrales thermiques.

- Conséquences de la pollution [23]

- **Des modifications climatiques**
- ❖ sécheresse et manque d'eau dans certains pays. (Le delta du Nil en Égypte commence à reculer et désertification de certains pays tel que le Mali, le Niger...). Ce qui poussera les personnes à partir habiter vers les pays de la côte où il y a beaucoup de monde et de pauvres.
- ❖ Inondations et tempêtes, plusieurs Iles basses peuvent disparaître entièrement si l'eau de mer monte un peu. (dans l'océan pacifique et indien).
- ❖ Des cyclones, et des grandes tempêtes qui naissent sur des mers chaudes seront très nombreux et très violents. (En Amérique et en Asie)
- ❖ L'effet de serre est un phénomène naturel qui réchauffe notre planète. Il permet à la terre de garder une partie de la chaleur du soleil grâce à son atmosphère. Le sol réémet vers l'espace des rayons infrarouges que certains gaz à effet de serre interceptent et rabattent vers le sol, augmentant ainsi la température moyenne de la terre.
- ❖ Les pluies acides, formées de pollution atmosphérique faisant actuellement l'objet d'une grande controverse en raison des importants dommages dont elle serait responsable. Les pluies acides se forment lorsque les oxydes de soufre et d'azote s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique qui sont ensuite transportés très loin de leur source avant d'être précipités par la pluie. Outre les effets néfastes sur notre santé, les différents composants de notre environnement peuvent être affectés par les pluies acides : eaux, sol et végétaux.

- **Les conséquences sur l'homme**

Les enfants, les personnes âgées et celles qui ont des problèmes respiratoires et cardiaques voient leur état de santé se détériorer lorsqu'ils vivent dans des régions où il y a le SMOG, ou qui vive a coté de d'usines et de routes et la ou le sol et la végétation sont contaminés par les pluies acides.

- **les conséquences sur les matériaux**

Lorsque les précipitations lavent l'atmosphère de ses polluants, pratiquement tout l'ensemble des différents matériaux ou monuments est susceptible d'être dégradé.

L'acidification des précipitations entraîne une corrosion des surfaces métalliques: L'érosion des voies de chemin de fer limite les trains à une certaine vitesse.

La pierre est également atteinte, on observe la formation d'une croûte en surface qui se décolle laissant apparaître la pierre qui se décolle en poussière. Malheureusement la pollution n'épargne pas les monuments.

➤ **Solution :**

-La prévention : par des conventions strictes pour limiter cette dépollution et l'utilisation de moyen écologique et moins nocifs.

-La dépollution : et dans ce domaine, il existe différentes techniques de dépollution des gaz .Leurs avantages et leurs inconvénients varient selon les proportions des molécules, du volume et des caractéristiques physiques du gaz à traiter.

I.4.1. Techniques classiques de dépollution

Les principales techniques classiques [9] de dépollution des rejets gazeux sont :

- *La filtration*

Ce procédé est intéressant à mentionner car il est à la base de toute séparation et prétraitement d'effluents pollués. Le principe consiste en une séparation entre une phase discontinue solide ou liquide et une phase continue liquide ou gazeuse. La filtration est obtenue en interposant sur le parcours du fluide sous pression une membrane semi perméable qui retient les particules à la

surface. On peut aussi obtenir le même effet en piégeant les particules indésirables dans une masse poreuse.

•L'adsorption

Cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer de se transférer à la surface d'un adsorbant. Ce phénomène met en jeu des forces de faibles intensités appelées forces de Van der Waals. L'adsorption peut être réversible ou pas, cette particularité permet dans certains cas de désorber les substrats piégeurs et donc de régénérer de l'adsorbant sans avoir à le remplacer.

•L'absorption

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

•Le piégeage cryogénique

Cette méthode utilise d'autres propriétés physiques de la matière, les températures de travail sont inférieures à 200K et permettent l'apparition dans le gaz à épurer des phénomènes tels que la condensation et la distillation fractionnée des mélanges de gaz, le refroidissement et liquéfaction des gaz, absorption et adsorption cryogéniques.

•La combustion

Cette technique est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Ces derniers sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud obtenue à des températures comprises entre 900 et 1200 K. Il est nécessaire de connaître la teneur et la nature des polluants à détruire afin d'éviter d'enflammer les fumées en cours de traitement, et d'obtenir une température de travail suffisamment homogène de l'ensemble de la masse gazeuse.

I.4.2. Techniques par plasmas

Les techniques de dépollution par plasmas [24-25] 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 ensemencher 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 RAPRENO_x

Qui fonctionne de la même manière que le procédé « Thermal DeNO_x » mais qui implique l'injection de l'acide isocyanique comme additif.

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

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

• Le bombardement (ou irradiation) du gaz par faisceau électronique

Cette technique a été initiée dans les années 1970 par la société japonaise EBARA puis elle s'est développée dans les années 1980 en Allemagne et aux Etats-Unis. Le procédé permet d'oxyder les NO_x et SO_2 en HNO_3 et HSO_4 ces derniers étant ensuite neutralisés par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides récupérés par des filtres mécaniques ou des précipitateurs électrostatiques et sont ensuite valorisés en tant que sels fertilisants.

• Les décharges électriques hors équilibre

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

• Les décharges à barrières diélectriques

Elles sont réalisées dans un espace inter – électrodes de faible distance, isolé par la présence d'au moins un diélectrique sur l'une des électrodes métalliques (limitant ainsi le risque de passage à l'arc). Elles sont utilisées depuis 1857 par Siemens pour la formation d'ozone. Elles restent le principe de base pour la production industrielle de cette molécule utilisée pour le traitement des eaux de consommation. Les recherches en laboratoire montrent que ce type de réacteur est adapté à l'élimination de polluants oxydables [25-26-27-28-29].

• Les décharges de surface

Elles sont de configuration plane ou cylindrique. Un diélectrique (céramique) sur lequel une décharge rampante se propage est incorporé entre les électrodes. L'électrode active est une grille placée en surface de la céramique et l'électrode de masse est un film métallique incorporée dans cette dernière. Ce type de réacteur a des propriétés similaires à celles rencontrées dans les décharges couronne [30-31].

• Les décharges glidarc

Elles apparaissent dans des réacteurs constitués de deux électrodes divergentes. La décharge s'amorce au niveau du col des électrodes puis se propage le long de celle-ci du fait du flux de gaz à traiter. Les décharges obtenues sont intermédiaires entre les plasmas hors équilibres et les arcs électriques, la température du gaz étant de l'ordre de 4000°C [32-33].

•*Les décharges couronnes*

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

Elle permet de traiter les gaz à pression atmosphérique, au sein même de leur conduit d'évacuation. Le traitement s'effectue soit en détruisant les espèces toxiques soit en les transformant en espèces moins nocives et/ou plus facilement traitables par d'autres techniques de dépollution. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type NO_x et SO_x ou des Composés Organiques Volatiles (COV). Dans son principe, et comme nous l'avons déjà indiqué, la décharge couronne permet de créer des radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont réagir avec les espèces toxiques. A titre d'exemple, les COV sont fractionnés en espèces plus petites et moins nocives. Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sels solides.

I.5. Conclusion

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

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

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

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

Références

- [1] U. KOGELSCHATZ,
"Handbook of atmospheric plasma, "Vol. 1,2, section 9.3, 2003.
- [2]: J.L. DELACROIX,
"Physique des plasmas", Tome 1, savoir actuels- inter Edition /CNRS Edition,
Paris 1994.
- [3] M. GOLDMAN, A. GOLDMAN
" Les plasmas froids à pression atmosphérique, "DOPEE .Ed. Electra, Paris, 1991.
- [4]: P.FAUCHAIS
"Plasmas thermiques : aspects fondamentaux", les techniques de l'ingénieur
Dossier D2 810, 2007.
- [5]: A.M.POINTU, J.PERRIN, J.JOLLY
"Plasmas froids de décharge: Propriétés électriques", les techniques de l'ingénieur
Dossier D2 830, 2007.
- [6] O. EICHWALD
" Introduction à la physique des plasmas froids créés par décharge électrique",
Cours 2003
- [7]: J.L. DELACROIX, A. BERS
Physique des plasmas, vol.1, 65-71, 1994
- [8]: J. MEEKS, J.D.CRAGGS
"Electrical breakdowns of gases", JhonWiley and Sons, 1978.
- [9]: S. LACHAUD
Thèse de doctorat, "Décharge pointe – plan dans les mélanges gazeux
correspondant aux effluents industriels: étude électrique et physico-chimique,
application à la destruction du dioxyde d'azote", Université de Toulouse France.
2002.
- [10]: S. SAMSON
Thèse Paris XI "Etude de la réactivité physico-chimique d'une décharge filamenteuse
à pression atmosphérique dans l'air. Application au contrôle de la pollution",1997
- [11]: B. HELD
"Physique des plasmas froids", Masson, 1994
- [12]: L.B. LOEB
"Fundamental processes of electrical discharge in gases", John Wiley and Sons, Inc,
NewYork, 1947.
- [13]: J .D. COBINE
"Gaseous conductors: Theory and engineering applications " Dover publication ,

Inc, New York, 1958.

[14]: J. L. LOWKE, R. MORROW.

"Theory of electric corona including the role of plasma chemistry", Pure and Appl. Chem, vol. 66, n°6, 1287-1294, 1994

- [15]: D. W. EVANS, I. I. INCULET.
"The radius of the visible ionization layer for positive and negative coronas" IEEE Trans. Ind. Appl. IA, vol. 6, 523-525, 1978.
- [16]: I. A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATAVEYEV, V. P. SILAKOV.
"Kinetic scheme of the non equilibrium discharge in nitrogen- oxygen mixture", Plasma Source Sci. Technol, vol. 1, n°3, 207-220, 1992
- [17]: L.B. LOEB
"Electrical coronas: Their Basic physical mechanisms", Berkeley, University of California Press, 1958.
- [18]: H. J. WHITE
"Industrial electrostatic precipitation ", Addison Wesley Publishing Comp. 1963.
- [19]: R. MORROW
"Theory of negative corona in Oxygen", Physical Review An Vol.32, n°3, 1799-1809, 1985.
- [20]: G.W. TRICHEL
"The mechanism of the negative point to plane corona near onset "; Physical Review Vol.54, 1078-1081, 1938.
- [21]: Y. AKICHEV, O. GOOSSENS, T. CALLEBANT
"The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold current in air "; J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.34, 2875-2882, 2001.
- [22]: D. DUBOIS
Thèse de doctorat "Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement", Université Paul Sabatier, 2006.
- [23] : **B.Lammens, R.Robillard, N.Taisnes Taisnes, J.L.Pontlevoy**
"Pollution: Attention planète en danger", les techniques de l'ingénieur Dossier D2 850, 2007.
- [24]: F. FRESNET
Thèse doctorat, "Traitement par plasma non thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air", université d'Orsay, 2001
- [25]: R. DORAI AND M. J KUSHNER
"Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO_x using dielectric barrier discharges", J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 574–583, 2001
- [26] : O. MOTRET, C. HIBERT, S. PELLERIN, J.-M. POUVESLE
"Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed D.B.D. - Gas temperature and molecular fraction effects", J. Phys. D, 33, 1493-1498, 2000

- [27]: L.A. ROSACHA AND S.SASON.
"Non thermal plasma techniques for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 281, 1993
- [28]: D. J. HELFRITCH AND AL.
"No thermal plasma technique for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 33, 1993
- [29]: S. K. DHALI AND ALL
"Dielectric-barrier discharge for processing of NO_x/SO_2 ", J. Appl. Phys.69, 6319-6324, 1991
- [30]: S. MASUDA
"Summary about study report on novel dry $\text{DeNO}_x/\text{DeSO}_x$ technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced plasma chemical process (PPCP)", Association industries Japan and research institute of energy engineering, Japan, 1991
- [31]: T. NOMURA AND AL
"Reduction rate of NO_x by superimposing surface and silent discharges", The 11th Int. Conf. on gas discharge and their applications, Chuo University, Tokyo, II.422-II.426, 1991
- [32]: S. BRETHES-DUPOUEY
Thèse UPPA, "Dépollution plasma chimique en phase gazeuse : application à la destruction de l'hydrogène sulfuré", 1998
- [33]: A. CZERNICHOWSKI AND AL.
"Gliding discharge reactor for H_2S valorization or destruction", NATO ARW on non thermal plasma techniques of pollution control, Cambridge England, 1992

CHAPITRE II

II.1. Modélisation mathématique

La première partie de ce chapitre décrit les principes d'un modèle mathématique d'une décharge électrique. Il met l'accent sur la description de l'équation de Boltzmann et de ses moments. L'état stationnaire de la décharge couronne est décrit par les équations de continuité couplées à l'équation de Poisson. [1-2-3].

II.1.1. Hypothèses fondamentales

La modélisation mathématique d'une décharge électrique hors-équilibre est relativement complexe à cause des nombreux phénomènes mis en jeu et de leur fort couplage, par exemple celui entre la variation des densités de particules chargées et celle du champ électrique.

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

II.1.2. Formalisme mathématique

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

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

où :

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

\vec{w} représente la vitesse particulière.

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

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

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

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

II.1.2.1. Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$:

Multiplions l'équation (II.1) par $\varphi(\vec{w})$ et intégrons dans tout l'espace des vitesses:

$$\iiint_{(w)} \left[\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t)) + \left(\frac{\vec{F}}{M} \cdot \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right) \right] \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} =$$

$$\iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \quad (II.2)$$

Finalement, l'équation de transport de la propriété φ s'écrit alors:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ N(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle \right\} + \vec{\nabla}_r \cdot \left\{ N(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \vec{w} \rangle \right\} - \frac{\vec{F}}{M} \cdot \left\{ N(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle \right\}$$

$$= \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 w \quad (II.3)$$

Cette équation est relative à l'unité de volume du gaz, autour du point repéré par son rayon vecteur \vec{r} , et au temps t.

L'évolution de la propriété macroscopique φ , est due:

- aux flux de particules vers l'intérieur et l'extérieur de l'élément de volume considéré,
- aux variations de φ avec les paramètres d'état de chaque particule,
- aux collisions qui se produisent dans l'élément de volume local. Toute particule venant de l'extérieur de ce volume y dépose l'excédent de la propriété φ qu'elle transporte par rapport à la valeur moyenne de cette propriété dans l'élément de volume considéré.

II.1.2.2 Equation de transport de la densité :

Si on pose dans l'équation (II.3) $\varphi(\vec{w})=1$ et $\langle \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle = V(\vec{r}, t)$, on obtient alors la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot (N(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t)) = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3w \quad (II.4)$$

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

II.1.2.3. Equation de transport de la quantité de mouvement :

Si on pose dans l'équation (II.3), $\varphi(\vec{w}) = M \vec{w}$ on obtient alors:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (MN(\vec{r}, t)V(\vec{r}, t)) + \vec{\nabla}_r \cdot (N(\vec{r}, t)M\vec{V}(\vec{r}, t).\vec{V}(\vec{r}, t) + \Psi) - \left(\frac{\vec{F}}{M} MN(\vec{r}, t)\right) \\ = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} M w d^3w \end{aligned} \quad (II.5)$$

II.1.2.4. Equation de transport de l'énergie :

Posons $\varphi(\vec{w}) = \frac{1}{2} M w^2$ dans l'équation (II.3) on obtient immédiatement:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (W_{th} + W_c) + \vec{\nabla}_r \cdot \{ (W_{th} + W_c)\vec{V}(\vec{r}, t) \} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} + \vec{\nabla}_r \cdot (\Psi V(\vec{r}, t)) \\ - N(\vec{r}, t)\vec{F}.\vec{V}(\vec{r}, t) = \iiint_{(w)} \frac{1}{2} MN(\vec{r}, t)w^2(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3w \end{aligned} \quad (II.6)$$

Pour la fermeture du système d'équations (II-4), (II-5) et (II-6), on introduit l'équation d'état des gaz parfaits.

II.1.2.5. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce

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

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T)) = S_j(T) \quad (\text{II-7})$$

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,
- $\text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T))$ le transport diffusif à la vitesse de diffusion $\mathbf{V}_j(T)$ 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 (I-1) où n_p est le nombre d'espèces chimiques qui composent le gaz. La densité totale n du gaz est donnée par l'équation classique d'un gaz parfait:

$$P = nk_B T \quad (\text{II-8})$$

avec

$$n = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{II-9})$$

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

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

II.1.3. L'équation d'évolution de la température du gaz

Les variations de température du gaz sont le résultat des transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres. Ces transferts s'effectuent de deux manières différentes. Les collisions élastiques entre particules chargées et particules neutres chauffent directement le gaz tandis que les collisions inélastiques modifient l'énergie interne des atomes et des molécules neutres. L'énergie d'excitation électronique et l'énergie d'excitation vibrationnelle relaxent sous la forme d'énergie thermique avec un certain délai. Nous faisons ici l'hypothèse tout à fait acceptable que la relaxation des espèces excitées électroniques sur des états radiatifs est instantanée. Par contre, la prise en compte du chauffage retardé dû à la relaxation des états excités vibrationnels en énergie thermique nous oblige à coupler l'équation d'évolution de la température du gaz avec l'équation d'évolution de la densité d'énergie moyenne ε_v des atomes et molécules sur des états excités vibrationnels. Ainsi, nous obtenons le système d'équation suivant [4]:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = (f_{ex} + f_t) \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \text{div}(\lambda(T) \mathbf{grad}(T)) + \frac{\varepsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{II-10})$$

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = f_v \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - \frac{\varepsilon_v}{\tau_v} \quad (\text{II-11})$$

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

II.1.4. Equation de Poisson

Le calcul du champ de la charge d'espace possède un caractère déterminant durant l'évolution des particules chargées. En effet, tous les paramètres de transport et les données de base relatives à l'ionisation, la vitesse de dérive, etc. sont étroitement dépendantes du champ réduit E/N et une toute petite variation de celui-ci peut entraîner des effets en cascade concernant la multiplication des charges.

Dans une décharge à pression atmosphérique, quand les densités de particules chargées atteignent de fortes valeurs impliquant donc un bilan de charge de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} , le champ perd alors sa nature strictement géométrique et intègre celle de la charge d'espace. Le champ \vec{E} revêt alors une importance découplée, de même nature que de petites variations de densité de particules neutres N , car tous les coefficients de transport fondamentaux s'expriment en fonction du champ réduit E/N . En raison du rôle fondamental du champ électrique, une méthode numérique alliant précision et rapidité doit être sélectionnée :

(i) précision, car en effet chaque écart de la valeur réelle du champ, se répercute d'une façon doublement exponentielle sur l'évolution des espèces.

(ii) rapidité, car le champ électrique doit être calculé quatre fois durant un unique pas de temps du cycle FCT à deux dimensions décrit précédemment, afin d'interpréter toute les variations de densité de particules chargées.

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}(r, z) \quad (\text{II-12})$$

avec le terme de droite représentant la charge d'espace.

II.1.5. Coefficients de diffusions

iv. Le transport de masse diffusif

Le transport de masse diffusif des espèces peut avoir des effets importants sur la réactivité chimique locale du milieu. A l'inverse, la cinétique chimique, qui modifie la concentration des espèces dans le mélange, induit des mouvements diffusifs des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Cette interconnexion des phénomènes à laquelle se rajoute le fort couplage entre les équations de conservation de la densité de chaque espèce montre toute l'importance de la modélisation des flux de masse diffusifs $n_j \mathbf{V}_j(T)$.

La théorie cinétique des gaz montre que le flux de masse diffusif d'une espèce dans le mélange est le résultat de trois mécanismes :

- Le premier est associé à la présence de gradients de concentration.
- Le second indique qu'un mouvement diffusif peut naître dans le mélange à cause d'un gradient de pression (les forces de pression n'agissant pas de

manière identique en fonction de la masse et de la concentration des molécules).

- Le troisième mécanisme est lié à la présence d'un gradient de température.

Dans notre cas, seule la diffusion de masse provenant des gradients de concentration sera prise en compte sachant que les deux autres mécanismes ont des effets négligeables car ils n'interviennent que dans des cas très particuliers comme l'étude des ondes de choc par exemple. Le paragraphe qui suit montre que la linéarisation des phénomènes de transport conduit à une vitesse de diffusion d'une espèce qui est proportionnelle au gradient de concentration de cette même espèce. Le coefficient de proportionnalité s'appelle le coefficient de diffusion de l'espèce dans le mélange. Il dépend notamment de la température, de la pression et de la densité du gaz.

v. Détermination des coefficients de diffusion de l'espèce j dans le mélange

Le flux de diffusion de masse de l'espèce j dans le mélange est donné d'après [5] par la relation:

$$n_j \mathbf{V}_j(T) = - \frac{\partial n_j / \partial \mathbf{r}}{\sum_{k \neq j} n_k / (n D_{jk}(T))} + n_j \frac{\sum_{k \neq j} n_k \mathbf{V}_k(T) / D_{jk}(T)}{\sum_{k \neq j} n_k / D_{jk}(T)} \quad (\text{II-13})$$

n_j et n_k sont respectivement les densités de l'espèce j et k, \mathbf{r} la direction de l'espace qui porte le gradient de concentration de l'espèce j et $D_{jk}(T)$ le coefficient de diffusion de l'espèce j dans le mélange binaire j, k. Le poids du second terme de l'équation (I-6) est négligeable si la concentration de l'espèce j dans le mélange est faible. Dans ce cas, le flux de diffusion est proportionnel au gradient de la densité et s'exprime par la relation:

$$n_j \mathbf{V}_j(T) = - \frac{\partial n_j / \partial \mathbf{r}}{\sum_{k \neq j} n_k / (n D_{jk}(T))} \quad (\text{II-14})$$

Le coefficient de proportionnalité s'appelle le coefficient de diffusion $D_j(T)$ de l'espèce j dans le mélange. Son expression est donnée par la loi de Blanc [6]:

$$D_j(T) = \left[\sum_{k \neq j} \left(\frac{n_k/n}{D_{jk}(T)} \right) \right]^{-1} \quad (\text{II-15})$$

L'équation (I-6) nécessite à chaque instant des calculs matriciels avec des matrices carrées de dimension n_p (n_p étant le nombre d'espèces du mélange). Nous lui avons préférée l'équation (I-7) pour toutes les espèces dont les concentrations sont faibles dans le mélange et nous avons utilisé la loi des gaz parfaits pour calculer la concentration des espèces majoritaires.

De l'équation (I-7), on extrait la vitesse de diffusion de l'espèce j dans le mélange:

$$\mathbf{V}_j(T) = -\frac{1}{n_j} D_j(T) \frac{\partial n_j}{\partial x} \quad (\text{II-16})$$

Il est important de remarquer que pour des coefficients de diffusion $D_j(T)$ et des gradients de concentration $\partial n_j / \partial x$ quasi identiques, la vitesse de diffusion d'une espèce dans le mélange est d'autant plus faible que sa densité n_j est élevée.

vi. Détermination des coefficients de diffusion binaire

La loi de Blanc fait appel aux coefficients de diffusion binaire $D_{jk}(T)$. Ces coefficients sont donnés par la théorie cinétique des gaz en supposant que le potentiel d'interaction entre les deux particules j et k dans le mélange binaire est de type Lennard-Jones. Dans ce cas, $D_{jk}(T)$ est donné par la relation suivante [7]:

$$D_{jk}(T) = 0.0026280 \frac{\sqrt{T^3 (M_j + M_k) / 2M_j M_k}}{P_a \sigma_{jk}^2 \Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)} \quad (\text{II-17})$$

P_a est la pression totale du gaz en atmosphère, M_j et M_k les masses molaires des espèces j et k , $\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)$ l'intégrale réduite de collision fonction de la température réduite $T_{jk}^* = k_B T / \epsilon_{jk}$. ϵ_{jk} et σ_{jk} sont les paramètres (énergie du puit et diamètre de collision) du potentiel d'interaction des espèces j et k dans le mélange binaire j, k .

Les valeurs de ϵ_{jk} et de σ_{jk} sont calculées par des lois empiriques en fonction des paramètres ϵ_j, ϵ_k et σ_j, σ_k du potentiel d'interaction des particules dans leur gaz pur respectif. Ces lois empiriques donnent [7]:

$$\varepsilon_{jk} = \sqrt{\varepsilon_j \varepsilon_k} \quad (\text{II-18})$$

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{2} (\sigma_j + \sigma_k) \quad (\text{II-19})$$

Les formules donnant ε_{jk} et σ_{jk} sont valables pour des interactions entre deux molécules ne présentant pas de moment dipolaire permanent (interaction non polaire - non polaire). Elles doivent être multipliées par un facteur correctif dans le cas d'une interaction polaire - non polaire ou polaire - polaire. L'estimation des facteurs correctifs pour les espèces que nous prenons en compte donne des valeurs très proches de l'unité.

Le potentiel de Lennard-Jones n'est qu'une approximation du potentiel réel d'interaction entre deux particules. De ce fait, un couple de valeurs ε et σ ne suffit pas à rendre compte des variations des coefficients de transport macroscopiques d'un gaz pur sur un grand intervalle de température. Le choix d'un couple de valeur ε et σ doit donc se faire autour d'une température moyenne proche de nos conditions d'étude.

II.1.6. 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 (I-1)}. Notre modèle de cinétique chimique se limitera au schéma réactionnel qui gouverne la seconde phase du traitement, c'est à dire après le passage de la décharge et avant l'adjonction d'une base.

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:

$$S_j(T) = \sum_{\alpha} \pm k_{\alpha}(T) (n_q n_p)_{\alpha} \quad (\text{II-20})$$

$k_{\alpha}(T)$ est le coefficient de réaction de la 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 .

Le modèle cinétique prend en compte 9 espèces réagissent entre elles suivant 40 réactions sélectionnées. Dans ce modèle, les 40 coefficients de réaction associés à chaque processus chimique sont une donnée de base indispensable pour résoudre le problème posé. Une majorité de ces coefficient, notés k_α sont fonction d'une température T et de trois paramètres K, η, θ . Ils s'écrivent :

$$k_\alpha = KT^\eta \exp(-\theta/T) \tag{II.21}$$

Dans cette formulation, T est la température de l'espèce la plus chaude intervenant à gauche de la réaction. Dans ce cas d'une réaction entre électron et une espèce lourde (ion ou neutre) c'est la température électronique qui gouverne le processus. Dans le cas de réactions entre espèce lourdes (neutre, ion négatifs ou positifs), T est la température du gaz dans l'hypothèse où

$$T_{ion} = T_{neutre} = T$$

Certains coefficients de réaction, mettant en jeu des électrons et des espèces lourdes neutres, ont été estimés par résolution de l'équation de Boltzmann des électrons. D'autres, spécifiques à certaines réactions ions neutres, sont issus d'un modèle particulière.

II.1.7. Conditions aux limites

Nous admettons que la température du métal constituant l'anode et la cathode n'a pas le temps de varier et qu'elle garde la valeur T_0 , température initiale du gaz 300° K (température ambiante). Donc si $(r, \theta) = (r_0, \theta_0)$ à tout instant de la décharge et pour tout vecteur \vec{r} , dont l'extrémité est située sur la pointe ou sur le plan.

Les conditions aux limites de particules neutres s'énoncent ainsi :

La composante radiale de la vitesse doit toujours être nulle, ainsi que les gradients de toutes les grandeurs (densité, température et pression) calculés dans la direction radiale. Ceci se traduit par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} (v_r = 0, \nabla_r n) = 0 ; \quad - (v_r, \nabla_r T) = 0 \\ \quad \quad \quad - (v_r, \nabla_r p) = 0 \\ - (v_r, \nabla_r n) = 0 ; \quad - (v_r, \nabla_r T) = 0 \end{array} \right.$$

II.2. Procédure Numérique

II.2.1.Introduction

C'était en 1971 que Boris et Book ont proposé une nouvelle approche pour résoudre numériquement l'équation de continuité ce qui rapporte des résultats physiquement raisonnables même dans les circonstances où les algorithmes standards échouent. Cette approche, appelée la correction de flux de transport (F.C.T), est d'ordre indéterminé mais génère des résultats réalistes et précis, En plus de la conservation de densité, dénominateur commun aux autres algorithmes classiques, le schéma de correction de flux de transport (F.C.T.), utilisé dans ce travail, est strictement positif et convient particulièrement aux cas de propagation de forts gradients spécifique à notre décharge. La technique de F.C.T. maintes fois utilisée avec succès dans les décharges dans des gaz faiblement ionisés [8-9-10], et comparée à d'autres méthodes performantes [11].

II.2.2.Méthode numérique de résolution des équations de transport

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

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi v) = S_{\phi} \quad (\text{II-1}')$$

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

Les équations de transport qui sont étroitement couplée sont discrétisées par la méthode des volumes fini (par exemple [10] et corrigées par la méthode développée par Boris et Book[12-13-14] est d'ordre indéterminé mais génère des résultats réalistes et précis, En plus de la conservation de densité, dénominateur commun aux autres algorithmes classiques, le schéma 'Flux Corrected Transport FCT', utilisé dans ce travail, est strictement positif et convient particulièrement aux cas de propagation de forts gradients spécifique à notre décharge. La technique de 'Flux Corrected Transport' (FCT) maintes fois utilisée avec succès dans les décharges dans des gaz faiblement ionisés et comparée à d'autres méthodes performantes [15 -16 -17].

Le traitement numérique d'une équation du type (II-1') passe par la discrétisation de l'espace continu ce qui revient à définir une taille du volume de contrôle ou maille. Cette dernière varie selon l'étendu du fluide à simuler (quelques microns dans le cas des micros

systèmes, à plusieurs milliers de mètres pour les phénomènes atmosphériques) et selon la précision souhaitée. En effet, le calcul d'une densité exacte à l'échelle d'un volume de contrôle, suppose qu'il n'y a pas de concentration significative de particules en un point de ce volume. La discrétisation du temps revient à passer d'un temps t à un temps $t+\Delta t$ ultérieur en supposant une évolution linéaire des phénomènes de transport entre ces deux instants. La discrétisation spatiale se fait en découpant l'espace en éléments de volume fini et en intégrant l'équation (II-1') dans ces éléments de volume.

Cette discrétisation des équations s'accompagne inévitablement d'un certain nombre d'hypothèses de discrétisations conduisant à des pertes d'informations. Ce sont ces pertes d'informations qui sont à l'origine des fluctuations numériques (dissipation, oscillation et diffusion numérique). Il existe un grand nombre de méthodes numériques qui limitent ces fluctuations. Deux familles se distinguent, les méthodes implicites et les méthodes explicites. Les méthodes implicites sont moins contraignantes en pas de temps d'évolution mais sont plus enclins à la diffusion numérique. Les méthodes explicites gèrent mieux les fluctuations spatiales mais leur critère de stabilité conduit à réduire les pas de temps d'évolution. Nous utiliserons dans ce travail une méthode explicite plutôt qu'une méthode implicite par soucis de précision. Notre choix s'est porté sur la méthode F.C.T. (abréviation de Flux Corrected Transport).

II.2.3.Principe de la technique FCT

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

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

Une étape de transport (étape I) suivie de l'étape d'antidiffusion ou de correction (étape II).

Les deux étapes sont conservatives (i.e. pas de création ou de disparition de particules de

manière non physique) et strictement positives. Leur interaction permet le traitement de forts gradients sans générer les oscillations dispersives habituelles.

II.2.3.1. Etape I: étape de transport

L'étape de transport de l'algorithme à 1-Dimension de type SHASTA FCT (Sharp and Smooth Transport Algorithm) a une explication géométrique simple avec la possibilité d'une extension multidimensionnelle. L'équation de transport complète reliant $\{\rho_j^{n+1}\}$ à $\{\rho_j^n\}$ s'écrit donc :

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

Le traitement aux frontières dépend uniquement du problème physique.

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

$$\rho_j^1 = \rho_j^0 + \eta(\rho_{j+1}^0 - 2\rho_j^0 + \rho_{j-1}^0) \quad (\text{II-3'})$$

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

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

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

II.2.3.2. Etape II: étape d'antidiffusion

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

$$\rho_j^1 = \bar{\rho}_j^{-1} + \frac{1}{8}[\bar{\rho}_{j+1}^{-1} - 2\bar{\rho}_j^{-1} + \bar{\rho}_{j-1}^{-1}] \quad (\text{II-4'})$$

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

$$\rho_j^1 = \bar{\rho}_j^{-1} - \frac{1}{8}[\bar{\rho}_{j+1}^{-1} - 2\bar{\rho}_j^{-1} + \bar{\rho}_{j-1}^{-1}] \quad (\text{II-5'})$$

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

$$\bar{\rho}_j^{-1} = \rho_j^1 - f_{j+1/2} + f_{j-1/2} \quad (\text{II-6'})$$

où l'on définit les flux (de masse) d'antidiffusion par les flux corrigés $\{f_{j+1/2}^c\}$ tels qu'ils sont suggérés par Boris et Book [Bor-1 à 5] [Boo-1 et 2] sont donnés par la formule :

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

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

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

Nous nous attacherons dans le prochain paragraphe à mettre en œuvre un cas particulier de la technique FCT (Phoenical SHASTA FCT) dans le cadre de la résolution des équations de transport à deux dimensions cartésiennes.

II.2.3.3. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique

La résolution des équations hydrodynamiques de forme générique :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial r} (Fv) + S \quad (\text{II-7'})$$

où S est le terme source scalaire conservatif et le champ de vitesse v est considéré connu et fixé durant le cycle.

L'équation précédente résume en fait les équations de continuité de masse, de quantité de mouvement et d'énergie et dans le cas du gaz neutre :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{II-8'})$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v} \vec{v}) = \vec{S}_v \quad (\text{II-9'})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{v}) = S_\varepsilon \quad (\text{II-10'})$$

Avec ρ la densité, \vec{v} la vitesse, ε l'énergie totale, \vec{S}_v et S_ε les termes source de quantité de mouvement et d'énergie (les détails de la procédure FCT sont donnés en annexe2).

II.2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie le modèle mathématique sur lequel se base notre analyse et nos simulations. Ce formalisme repose sur les équations macroscopiques de transport de densité, de quantité de mouvement, et de l'énergie totale de chaque espèce dans le gaz. Ces équations prennent en considération le transport diffusif des particules dans les mélanges gazeux ainsi que la cinétique chimique du milieu. Les variations de température du gaz sont prises en compte par l'équation de la chaleur. L'ensemble du modèle est fermé par l'équation d'état d'un gaz parfait.

Ces équations aux dérivées partielles, seront mises en œuvre dans le cadre de l'étude de la décharge cylindre-plan. Le problème qui s'est posé ensuite, est de trouver une méthode de résolution numérique pour le traitement de ce système d'équation non-linéaire. Là, encore, plusieurs choix sont possibles pour définir une procédure numérique unique, par laquelle nous pourrions traiter un tel système d'équations. Donc, il nous faut maintenant adapter et développer une procédure numérique rapide et simple à mettre en œuvre pour la résolution de notre système d'équation

Donc, dans une seconde partie, nous avons exposé la méthode numérique de résolution des équations de transport. Cette méthode doit limiter l'apparition des fluctuations artificielles comme la dissipation, les oscillations et la diffusion numérique. La méthode retenue est la méthode F.C.T (Flux Corrected Transport).

Références

- [1]: C. SORIA, ET AL
 "Plasma chemical and electrical modelling of a negative DC corona in pure oxygen
Plasma Sources Sci, Technol,13, 95-107.2004.
- [2]: J. ZHANG, ET AL,
 "Numerical modeling of negative-corona discharge in oxygen under different pressures" *G.S.P. Castle, Journal of Electrostatics*, , 65, 174-181.2006.
- [3]: K. YANALLAH , ET AL
 "Numerical modeling of ozone production in direct current corona discharge",
Journal of Molecular Structure, THEOCHEM, 777, 125–129.2006.
- [4] :Y.L.M. CREYGHTON
 thesis Eindhoven, Nugi 812.1994.
- [5]: O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni,
Proc. XIII Int. Conf. on Gas Discharge and their Application, Glasgow, UK,
Vol.2, p.732-735 (2000)
- [6]: A. Blanc, *J. Phys.*, 7, 825 (1908)
- [7]: J. O. Hirschfelder, F. E. Curtiss and R. B. Bird,
 "*Molecular theory of gases and liquids*", John Wiley, New York, Chapman et Hall,
 London (1954)
- [8]: M. LEMERINI
 Thèse de doctorat. Université Abou bekr Belkaïd Tlemcen 2001.
- [9]: G. TAHMOUCH
 Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur - Strasbourg . N°2088 1995
- [10]: M.CAZALENS
 Thèse de Doctorat d'état N°425, Université Paul Sabatier, Toulouse 1989
- [11]: M.YOUSFI
 Thèse de Doctorat d'état N°1244, Université Paul Sabatier, Toulouse 1986.
- [12] J. P. BORIS, D. L. BOOK
 "Flux corrected transport I, SHASTA, A Fluid Trans. Algor. That Works"J. of
 Computational physics, 11, 38-69, 1973
- [13] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K .HAIN
 "Flux corrected transport II : Generalisations of the method" J. of computational
 physics, 18, 248, 1975
- [14] J. P. BORIS, D. L. BOOK
 "Flux corrected transport III: Minimal- error FCT algorithms" J. of computational
 physics, 20, 397-431, 1975
- [15]: A.POISIGNON
 Thèse de Doctorat d'état N°1683, Université Paul Sabatier, Toulouse 1994
- [16]: M.YOUSFI, A.POISIGNON, A.HAMANI
J.Comput.Phys., 113, 2, 286, 1994
- [17]: S.T.ZALESKAK,
J.Comput.Phys., 31, 335, 1979

CHAPITRE III

III.1 Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre à la simulation d'une mixture $N_2/O_2/NO$. La figure (III.1) rappelle les trois étapes principales qui conduisent à la suppression des oxydes toxiques contenus dans un gaz rejetés dans l'atmosphère par les industries et les véhicules automobiles, les oxydes d'azote bien que minoritaires devant les molécules dominantes du gaz réagissent avec elles et se transforment en acides (nitrique, sulfurique ou autre) hautement nocifs.

En plus de l'ensemble des processus chimiques initiés par la décharge, l'interaction entre les espèces accroissent d'une part, la température du gaz et génèrent une dynamique des neutres. D'autre part, cette augmentation de température modifie totalement les taux de production et de création de certaines espèces chimiques, et les coefficients de réactions chimiques, peuvent varier exponentiellement avec la température du gaz. Dans ces conditions, toute variation de température se répercute sur l'ensemble de la cinétique chimique de réduction des oxydes à cause de la forte interconnexion des équations cinétiques [1-2-3-4-5].

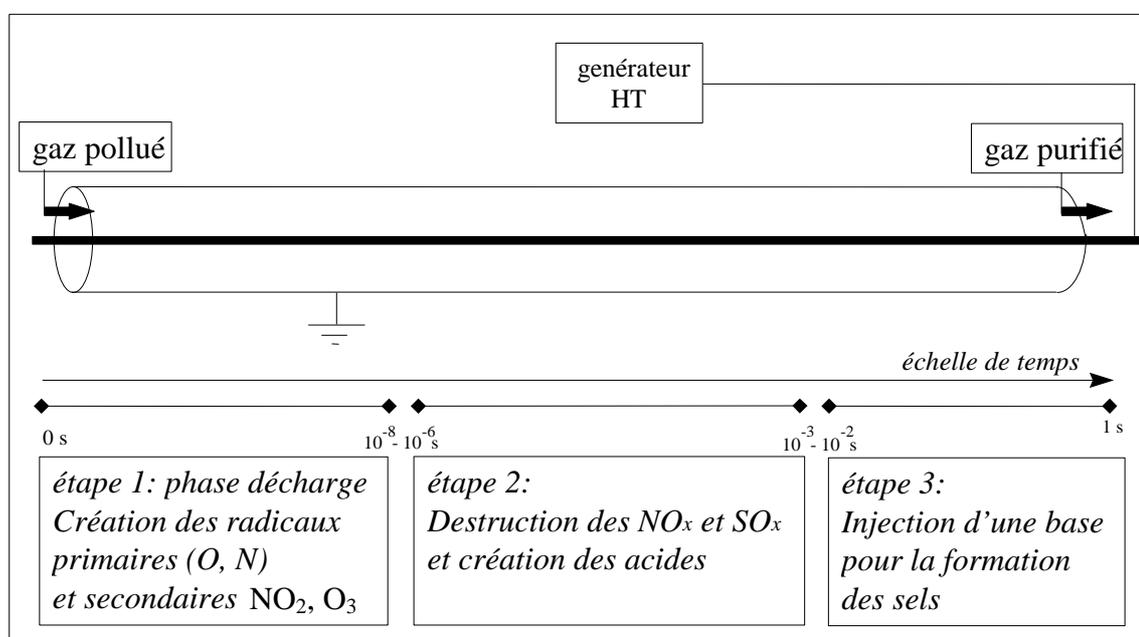


Figure III.1. Principales étapes de la destruction des oxydes d'azote [6].

Première étape :

Cette étape correspond au passage des décharges couronnes dans le gaz, elle a pour but la création des radicaux primaires (tels que O, N) et secondaires (tels que NO₂, O₃) par impacts électroniques puis par impacts ioniques sur les molécules majoritaires du gaz :

Deuxième étape :

Durant la seconde étape, les radicaux actifs réagissent avec les oxydes toxiques pour former des acides.

Troisième étape :

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 simulation des deux premières étapes du procédé plasma de dépollution. Cette simulation doit prendre en compte les différents effets induits par le passage d'une décharge couronne dans un gaz [7]. Comme nous venons de le rappeler, l'interaction des électrons avec les molécules majoritaires du gaz modifie la composition du gaz (en créant notamment des radicaux) et induit donc une forte activité chimique dans le mélange [8].

La modélisation 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. Ces hypothèses sont valables dans le volume de la décharge loin de l'anode [2,9]. Dans ce cas, la dynamique du gaz neutre réactif se modélise à l'aide des équations de transport de la densité de chaque espèce qui compose le mélange et de l'équation d'évolution de la température du gaz.

III.2. Conditions de simulation

Nous considérons une décharge couronne négative traversant le gaz dont la pression initiale est de 10^5 Pa et la température égale à 300 K. La géométrie de la décharge utilisée est de type fil-cylindre (fil = anode ; cylindre = cathode) de rayon égal à 11mm. Un potentiel négatif de 7 kV est appliqué à l'anode avec une intensité maximum aux environs de 1mA. Les différentes données sont résumées dans le tableau (III-1) et la figure (III-2) nous rappelle la géométrie du dispositif.

Caractéristiques de la décharge		
Rayon du cylindre	Intensité maximum	Tension appliquée
11 mm	1 mA	7 kV
Caractéristiques du gaz		
Composition	Pression initiale	Température du gaz
95% de N ₂ , 5% de O ₂ et 200 ppm de NO	10^5 Pa	300°K
Configuration		
Décharge couronne fil-cylindre (fil=anode, cylindre = cathode)		

Tableau III.1.tableau récapitulatif des conditions de simulation

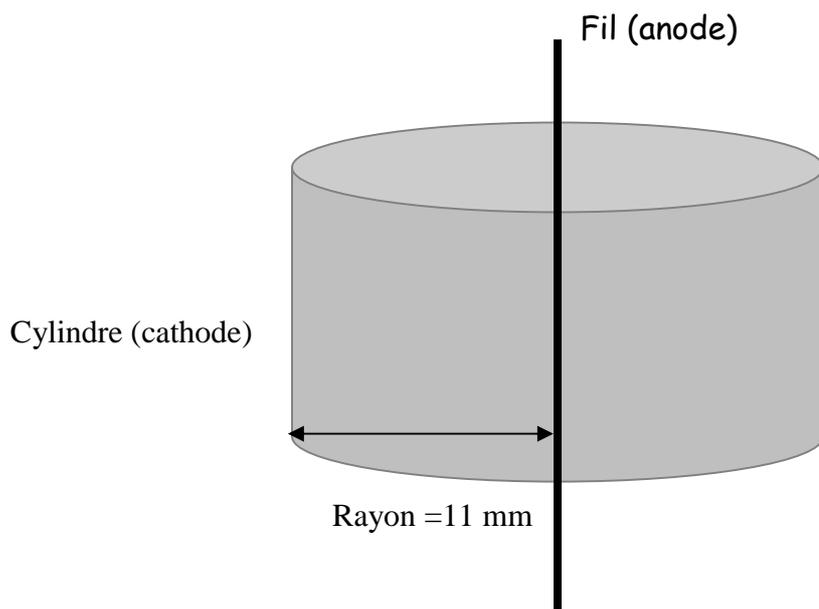


Figure III.2.Configuration fil-cylindre

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 leurs densités. Ces variations sont ensuite prises en compte dans le code de cinétique chimique pour déterminer leur influence sur réduction du NO. 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 , sont issus de la littérature [10], où ils sont donnés sous la forme d'Arrhenius, c'est-à-dire en fonction d'une température T et de trois paramètres K , η , θ , ils s'écrivent :

$$K_\alpha(T) = KT^\eta \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \quad (\text{III-1})$$

Dans cette formulation, T est la température de l'espèce la plus «chaude» intervenant à gauche de la réaction. Dans le cas d'une réaction entre électrons et une espèce lourde (ion ou neutre), c'est la température électronique qui gouverne le processus. Dans le cas de réactions entre espèces lourdes (neutres, ions négatifs et métastables) T est la température du gaz dans l'hypothèse où : $T_{ions} \cong T_{neutres} \cong T$

Le système s'écrit d'une manière condensée sous la forme :

$$\frac{dN(t)}{dt} = F(t, N) \quad (\text{III-2})$$

Où

N (t) représente la densité des espèces considérées dans le plasma à l'instant t

F (t, N) le terme source fonction des coefficients de réactions et des densités.

La résolution du système nécessite les concentrations initiales de chaque espèce N (t=0). L'instant initial pour nous, correspond à l'instant qui suit le passage de la décharge.

III.3. Résultats

L'objectif du modèle de cinétique chimique est de nous fournir des informations sur l'évolution des diverses espèces présentes dans le gaz pollué et en particulier sur l'oxyde d'azote, pour des conditions de décharge électrique bien déterminées.

Il est important de noter que la cinétique chimique est généralement traitée en supposant que la température du gaz est constante durant les deux phases d'évolution, correspondant d'une part, au passage de la décharge et à la formation des radicaux primaires, et d'autre part, à la création des radicaux secondaires et des acides permettant la réduction de l'oxyde d'azote. Pour cela, nous avons simulé, grâce à un code numérique de la cinétique chimique développé dans notre groupe, l'évolution de quelques espèces présentes dans un gaz pollué.

III.3.1. justification du choix de la méthode de Boltzmann

Les paramètres de transport sont déduits de la connaissance des données de bases dans les gaz parents en utilisant une approximation linéaire qui tient compte des pressions partielles de chaque constituant du mélange [10] :

$$Cr = \sum_{i=1}^n p_i Cr_i$$

avec Cr le paramètre de transport recherché dans le mélange, p_i la pression partielle de chaque constituant du mélange et Cr_i le paramètre de transport dans le gaz parent pur.

Cette solution conduit à d'importantes déviations avec les résultats issues de la résolution de l'équation de Boltzmann dans les mélanges. Ces erreurs sont d'autant plus grandes que les constituants du gaz ont des propriétés de collisions électroniques différentes [10].

Pour montrer les différences que peuvent entraîner ce genre d'approximations, nous avons en premier lieu effectué des calculs par résolution de l'équation de Boltzmann dans le mélange correspondant à un gaz d'échappement typique. De plus, comme on a accès au calcul des coefficients de réactions dans les gaz purs, nous avons calculé dans le cadre de l'approximation linéaire les coefficients de réaction dans le même gaz d'échappement.

L'approximation linéaire, par principe, suppose implicitement qu'un électron dérivant dans le mélange n'effectue des collisions qu'avec une seule et même espèce. Cela est loin d'être le cas dans un mélange où les électrons interagissent avec toutes les espèces présentes

dans le gaz. Les figures (III.3), (III.4), illustrent bien les déviations que peuvent engendrer ce type d'approximation. Pour un champ réduit de 1000 Td, l'erreur relative entre les deux procédures (résolution de l'équation de Boltzmann dans le mélange et l'approximation linéaire) est estimée à plus de 74% dans le calcul du O_2 et 15% dans le cas de N_2 . Cet écart s'explique par le fait que la fonction de distribution des électrons dans le mélange est plus proche de celle des électrons dans N_2 pur qui est la molécule majoritaire du mélange.

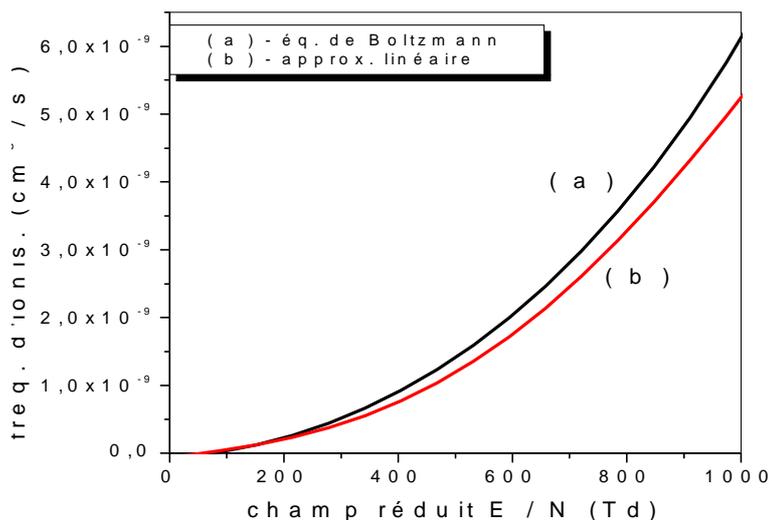


Figure III.3. Fréquence d'ionisation partielle de N_2 dans un mélange gazeux typique à un gaz d'échappement

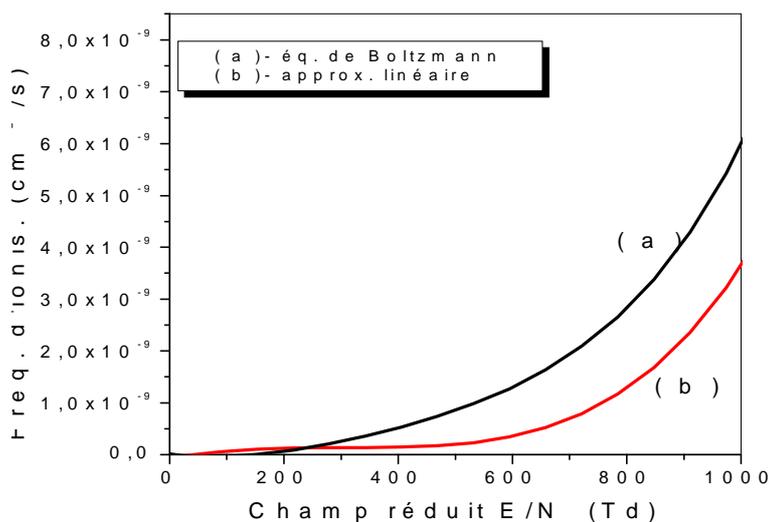


Figure III.4. Fréquence d'ionisation partielle de O_2 dans un mélange gazeux typique à un gaz d'échappement

III.3.2 simulation de la dynamique du Nitrogène N₂

Nous simulons numériquement la dynamique du gaz N₂ quand il est soumis à une décharge couronne DC négative inhomogène à la pression atmosphérique. Nous nous intéressons tout particulièrement à son comportement thermodynamique (variation de la température et de la pression) [11-12]. Cette analyse nous permettra de connaître l’empreinte thermique de ce gaz dans l’espace inter électrodes.

Le modèle mathématique 2D utilisé est déduit des trois moments de l’équation de Boltzmann : l’équation de continuité, l’équation de quantité de mouvement et l’équation de l’énergie.

Le profile de l’énergie injectée est donné par la formule suivante :

$$\phi(r, z) = CJ_0\left(2.405 \frac{r}{r_c}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{(d-z)}{d}\right) \quad (\text{III-3})$$

Où 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.

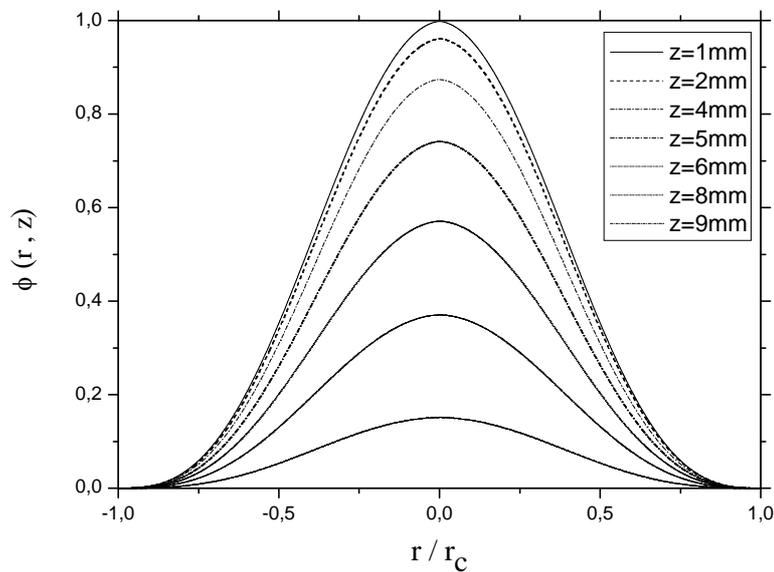


Figure III.5. Profile normalisé de l’injection d’énergie

L'examen de cette courbe montre l'évolution de la température le long de l'axe de la décharge. Nous observons un bon accord entre notre modèle et les résultats obtenus par *C.Venin et al* [13]. Nous remarquons plus précisément que le chauffage des neutres est plus important au voisinage du fil que du cylindre. Ceci est dû au profil de l'injection d'énergie qui est plus important près du fil que du cylindre (voir figure III.5).

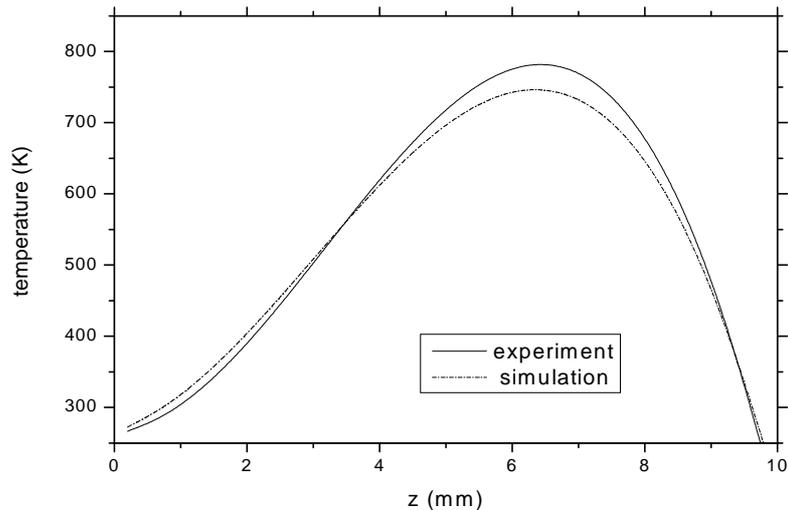


Figure III.6. Distribution de la température de N_2
Le long de l'axe de la décharge

Sur la figure (III.7), nous avons représenté l'évolution temporelle du taux de dépeuplement $\frac{(N_0 - N)}{N_0}$ à différentes positions. Nous observons clairement sur cet ensemble de courbes que le dépeuplement est influencé par la variation locale de la température. En effet, la variation de la densité est plus importante à $z = 4\text{mm}$ (le fil est à $z = 0\text{mm}$, le cylindre est $z = 11\text{mm}$) qu'ailleurs. Elle atteint 77% alors qu'elle est de 50% près du fil.

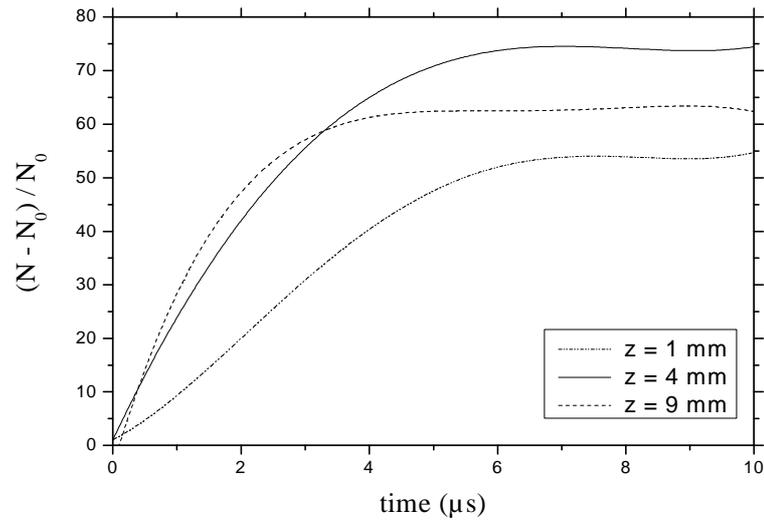


Figure III.7. Évolution temporelle du dépeuplement de N_2 en différents endroits

Nous notons sur ces deux figures (III.6 et 7) que le maximum de température et le minimum de densité sont localisés à une distance égale à un tiers du plan. Ce résultat a été déjà obtenu dans d'autres études [13-14-15].

La figure (III.8) représente l'évolution radiale de la pression à différents instants. Nous observons clairement l'expansion de l'onde de choc à une vitesse égale à peu près à 340 m/s, qui est la vitesse du son dans l'air. Cette propagation est la conséquence du transfert important de l'énergie dans cette région.

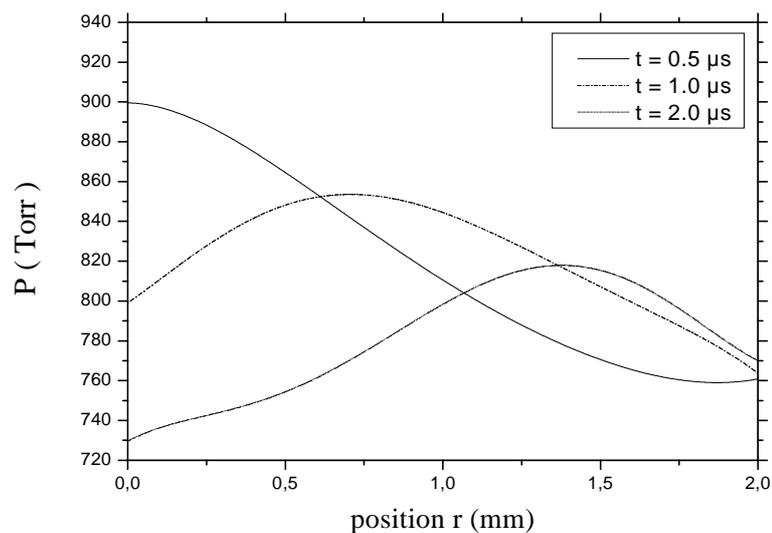


Figure III.8. Distribution spatio-temporelle de la pression de N_2

En conclusion, cette simulation de la dynamique du gaz neutre N_2 nous a permis de mieux comprendre le comportement de ce gaz quand il est soumis à une décharge couronne. Ces résultats vont nous servir pour l'étude des mélanges gazeux que nous analyserons dans les paragraphes suivants où la présence de N_2 est importante.

III.3.3 simulation de la dynamique d'une mixture $N_2/O_2/NO$

Dans ce qui suit, nous analysons, par résolution de l'équation de Boltzmann, l'évolution spatio-temporelle, sur l'axe de la décharge, de la densité des différentes espèces présentes dans le mélange constitué de 95% N_2 , 5% O_2 et 200ppm de NO . Les résultats obtenus pour les espèces N , $N(^2D)$, O , $O(^1D)$, NO , NO_2 , O_3 , N_2O sont représentés sur les figures allant de (III.9) jusqu'à (III.16). Nous observons sur cet ensemble de courbes une déviation. Cette déviation, pour les deux positions considérées ($z=9$ mm et $z=3$ mm).

Nous observons sur cet ensemble de courbes une évolution due à la réactivité chimique. Toutefois, on peut constater que l'instant à partir duquel les déviations commencent à se manifester, est pondéré pour chaque espèce par l'échelle de temps des différents processus chimiques contribuant à leur variation.

Les figures (III-9), et (III-10) montrent l'évolution de la densité des radicaux primaires (N , O) sur l'axe en $z=9$ mm et en $z=3$ mm.

On observe que la densité du radical N créée entre 10^{-8} s et 10^{-3} s reste d'abord constante jusqu'à 10^{-6} s puis présente un écart aux alentours de 10^{-3} s.

La même chose est observée pour le comportement de O au début une création de ce radical de 10^{-8} s à 10^{-6} s puis une certaine dégénérescence dans sa production jusqu'à 10^{-1} s. Entre 10^{-7} s et 10^{-3} s le comportement observé s'explique par la diminution de l'efficacité, en fonction de l'augmentation de la température, des principales réactions participant à la consommation des radicaux primaires N et O .

Les variations de ces deux radicaux après 10^{-3} s sont plus complexes à analyser car elles dépendent de l'histoire de chaque espèce.

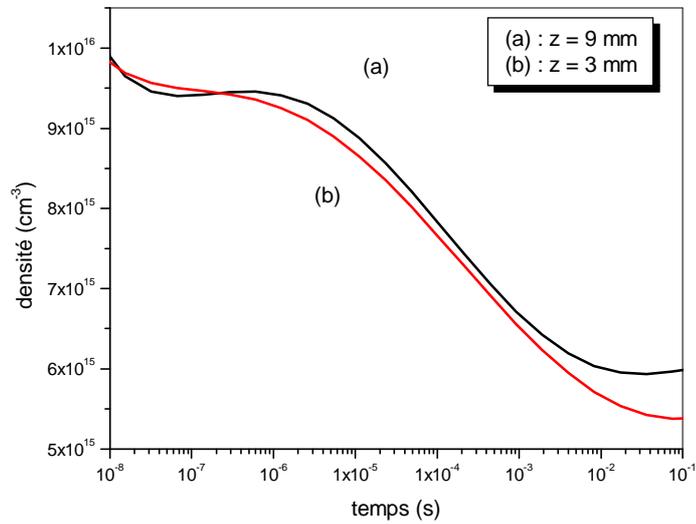


Figure III.9. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de N dans le mélange 95% N₂, 5% O₂ et 200 ppm de NO

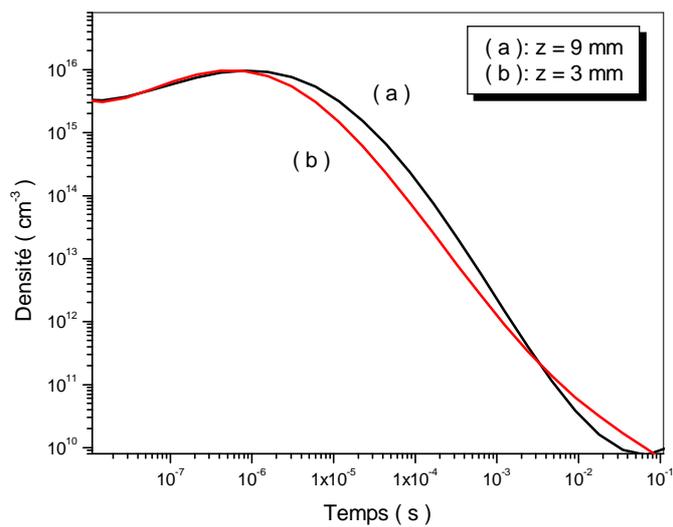


Figure III.10. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de O dans le mélange 95% N₂, 5% O₂ et 200 ppm de NO

Ainsi, les différences d'évolutions observées sont le résultat direct du changement de densité des espèces qui interagissent avec N et ou qui participent à la création de autres radicaux primaire entre 10^{-6} s et 10^{-3}

L'évolution de la densité des radicaux primaires N, O et à travers les réactions R1, R2 et R3 donne naissance à d'autre radicaux primaire important N (2D), et O (1D) selon:

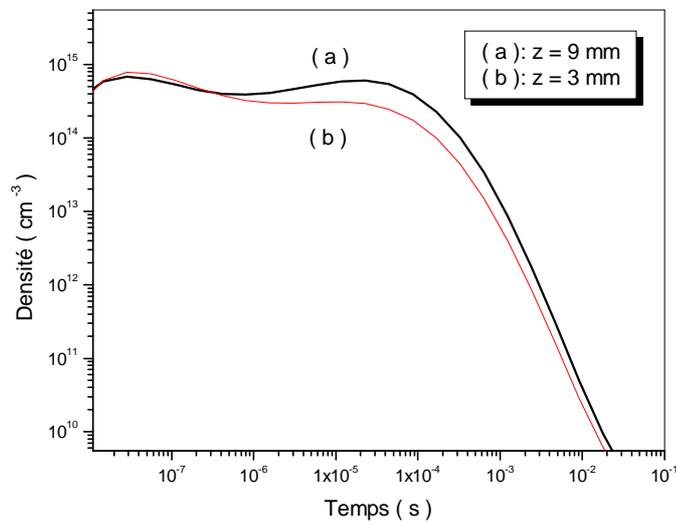
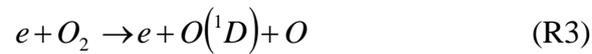
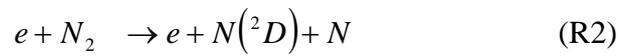


Figure III.11. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de O (1D) dans le mélange 95% N_2 , 5% O_2 et 200 ppm de NO

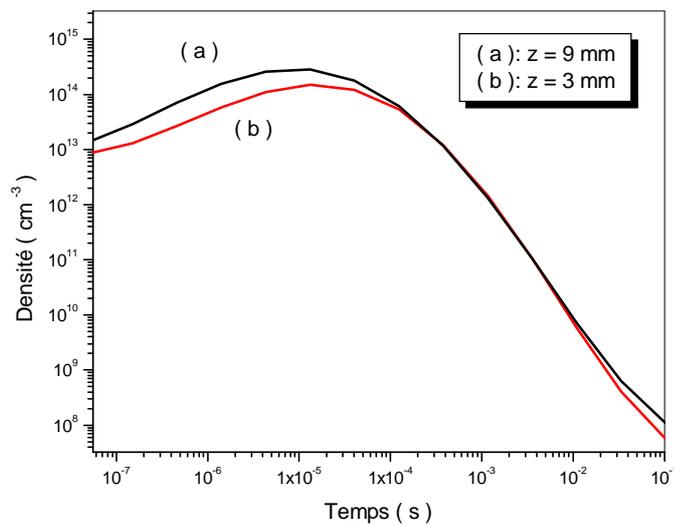
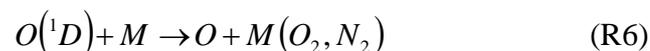


Figure III.12. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de $N(^2D)$ dans le mélange 95% N_2 , 5% O_2 et 200 ppm de NO

Ces radicaux primaires nouveaux créés dans le plasma vont jouer un rôle essentiel dans la cinétique chimique du mélange puisqu'on remarque qu'il se crée rapidement et vont interagir avec un catalyseur que peut être le N_2 ou le O_2 vont dans un premier temps favoriser la création de N_2 et donc le N mais surtout la création de O pour donner naissance à de nouvelles espèces

Donc, on observe que la densité de ces radicaux augmente puis se stabilise puis diminue jusqu'à la fin de la décharge à travers les réactions R4, R5 et R6 :



La consommation de ces radicaux et particulièrement le radical O, aboutit à la création, dans un premier temps, du dioxyde d'azote NO₂ et de l'ozone O₃ via les réactions R7, R8 et R9.

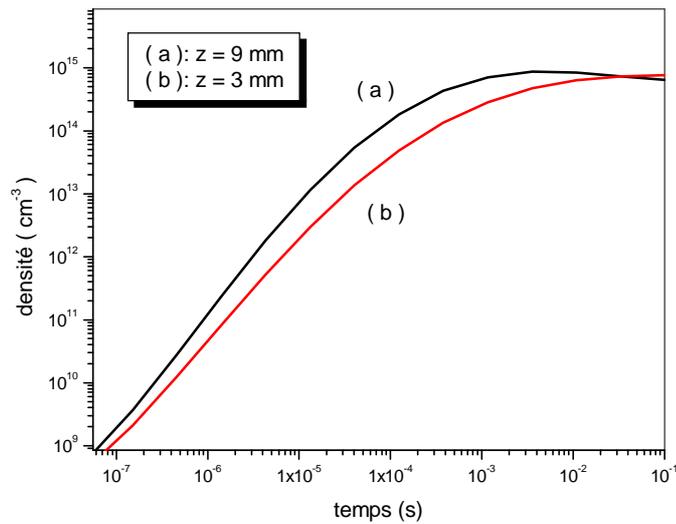
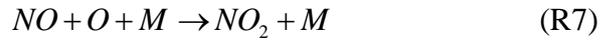


Figure III.13. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de NO₂ dans le mélange 95% N₂, 5% O₂ et 200 ppm de NO

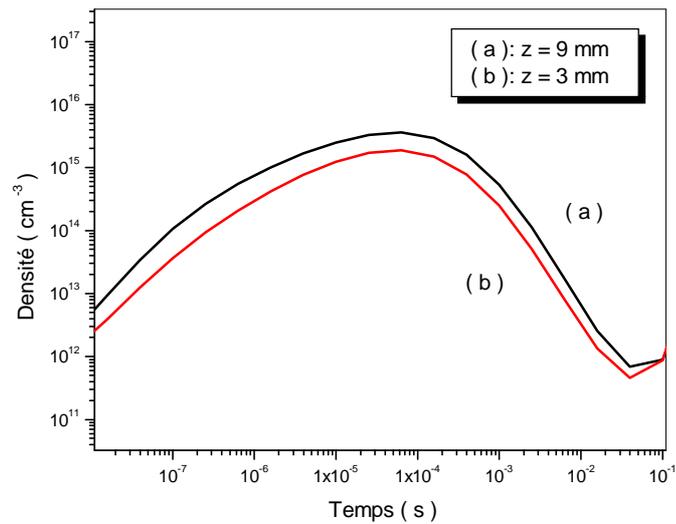


Figure III.14. Évolution temporelle de la densité de l'espèce d'O₃ dans le mélange 95% N₂, 5% O₂ et 200 ppm de NO

Cette conversion NO en NO₂ constitue la phase finale de la réduction de l'oxyde d'azote NO.

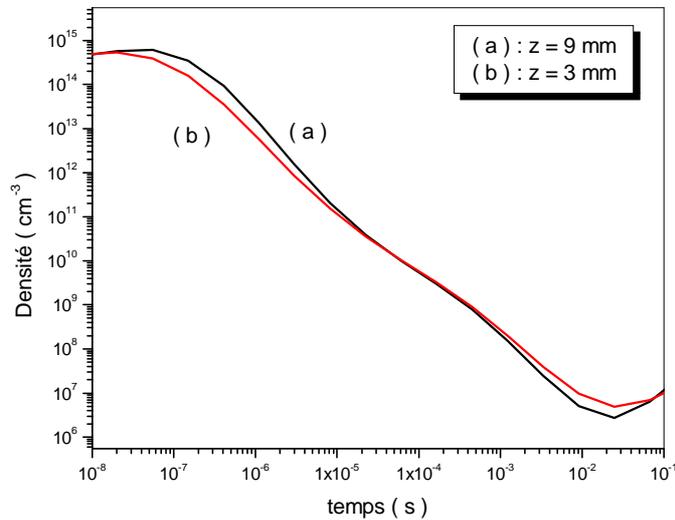
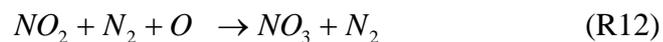
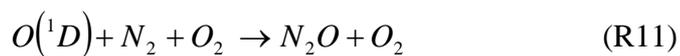


Figure III.15. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de NO dans le mélange 95% N₂, 5% O₂ et 200 ppm de NO

On voit bien que au début il ya la présence de NO mais se dernier commence à diminuer en fonction du temps et cela d'une manière rapide surtout au alentour de 10⁻⁶ après la création des radicaux primaires d'une façon abondante et surtout le radical O.

On détecte une nouvelle présence de NO a partir de 10⁻² et ceci est due à l'exploitation massive du O dons sa diminution et donc le NO se recréé de nouveau.

Dans un second temps, les nouvelles espèces créées à savoir le NO₂ et leO₃ participent à la formation d'autres espèces telles que le N₂O, le NO₃ et le N₂O₅ via les réactions chimiques R11, R12 et R13 :



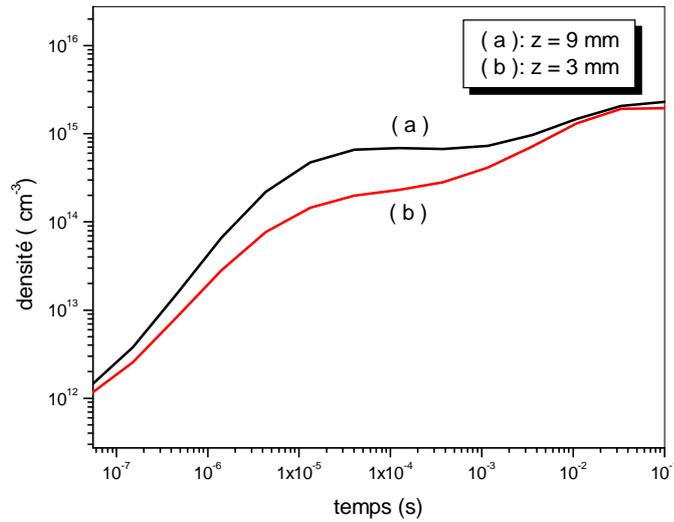


Figure III.16. Évolution temporelle de la densité de l'espèce de N_2O dans le mélange 95% N_2 , 5% O_2 et 200 ppm de NO

D'autres espèces telles que le NO_3 et le N_2O_5 ont de très faibles densités.

III.4. Conclusion

Comme conclusion à ce chapitre, nous pouvons dire dans le cas de l'azote pur, nous observons clairement l'effet du chauffage sur la dynamique de ce gaz. Ensuite, pour le mélange $N_2/O_2/NO$, nous remarquons l'importance des radicaux primaires dans la cinétique du mélange, en particulier les radicaux N et O qui participent d'une manière significative dans la réduction de l'oxyde d'azote. La réaction de décomposition du O_2 , qui apparaît facilement dans la décharge couronne est à l'origine d'une production intermédiaire des radicaux O et $O(^1D)$ susceptibles de se combiner avec le NO , souvent en présence d'un catalyseur (N_2 ou O_2), s'oxyde rapidement en NO_2 [16-17]. Ces processus sont sans doute à l'origine de la réduction du NO et de l'augmentation de la concentration de NO_2 .

A partir du présent modèle et compte tenu des conditions de décharges considérées, on constate la diminution attendue de NO qui est en fait l'effet recherché. Il est clair que la décroissance de NO peut être contrôlée en agissant judicieusement sur les paramètres de la décharge.

Références

- [1]: O. EICHWALD, N.A. GUNTORO, M. YOUSFI, AND M. BENHENNI,
"Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal
in an air corona discharge" J. Phys. D: Appl. Phys ,Vol.35,439-450, 2002.
- [2]: O. EICHWALD, N.A. GUNTORO, M. YOUSFI AND M. BENHENNI,
Proc. XIII Int. Conf. on Gas Discharge and their Application, Glasgow, UK,
Vol.2, p.732-735 2000.
- [3]: O. EICHWALD, M. YOUSFI, A. HENNAD AND M.D. BENABDESSADOK,
J. Appl. Phys. 82(10), 4781 1997.
- [4]: Z. KANZARI, M. YOUSFI AND A. HAMANI
J. Appl. Phys. 84(8), 4161 1998.
- [5]: M. YOUSFI AND M.D. BENABDESSADOK
J. Appl. Phys. 80, 6619 1996.
- [6]: N.A. GUNTORO
Thèse UPS, "Modélisation de la dynamique des neutres et de la cinétique chimique
dans les réacteurs plasmas de dépollution des gaz d'échappement", 2001.
- [7]: D. DUBOIS,
"Numerical simulation and comparison with experiment for a positive point to
plane corona discharges in dry air " J. Appl. Phys, 101 (5)-052204. 2007
- [8]: C. MONTIJN
"Adaptive grid simulations of negative streamers in nitrogen in under- and
overvolted gaps", IEEE Trans. Plasma Sci, 33, 260-261. 2005.
- [9]: A.K. FEROUANI, M. LEMERINI, ET I.S. MEDJAHDI
"Modelling on function of distribution in an electric discharge wire- cylindre "
American Institute of Physics, 1047, 232-235. 2008.
- [10]: Y. L. M. CREYGHTON,
Thesis Eindhoven, Nugi 812 (1994)
- [11]: I.S. MEDJAHDI, A.K. FEROUANI, ET M. LEMERINI
"Numerical simulation of Nitrogen dynamics in negative-corona discharge at
atmospherique pressure ", International Review of Physique, 2, 291-295. 2008.
- [12]: M. LEMERINI, A.K. FEROUANI ET I.S. MEDJAHDI
"Numerical simulation of Nitrogen dynamics in negative-corona discharge DC"
International Review on Modelling and Simulation, 2, 291-295. 2009.
- [13]: C. VENNIN, A. CHAKARI, P. BAYLE
X int. Conf. On gas discharges, Swansea (G.B), 1992.

[14]: S.V. PATANKAR

"Numerical heat transfer and fluid flow ", Mac Graw-Hill, 1980.

[15]: G.L.ROGOFF

"Gas heating effects in the constriction of a high-pressure glow discharge column"
Phys. Fluids, 15, 1931-1940. 1972

[16]: I. GALLIMBERTI,

Pure Appl. Chem, 60, 663 1998.

[17]: B. M. PENETRANTE, J. N. BARDSLEY, AND M. C. HSIAO,

Jpn. J. Appl. Phys. 26, 5007, 1997.

CONCLUSION
&
PERSPECTIVES

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Ce travail a été initié dans le cadre d'un projet ayant pour objectif l'étude du comportement des oxydes d'azote NO_x présent dans un mélange gazeux par une décharge couronne à la pression atmosphérique

La modélisation de la dynamique d'une mixture N₂ – O₂ – NO avec des proportions de N₂ fixée à 95% et O₂ fixée à 5%, l'ensemble pollué par 200ppm de NO, initialement traversé par une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante a été effectuée en géométrie fil-cylindre. Dans cette optique, un logiciel numérique performant en temps et en espace a été développé résoudre les équations du modèle à savoir les équations de transport de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie de toutes les espèces qui participent à la cinétique chimique du gaz.

La réactivité du gaz prend en compte 9 espèces neutres réagissant entre elles suivant 40 réactions chimiques préalablement sélectionnées. La dynamique du gaz a été modélisée en intégrant dans tout l'espace la diffusion de chaque espèce chimique présente dans le réacteur et en tenant compte des variations de température du gaz. Ces variations sont dues au chauffage direct du gaz par effet Joule et aussi aux transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres durant la phase de décharge.

Les résultats obtenus montrent que la présence de l'oxygène participe activement, d'une part à la réduction du NO. En effet, pour le mélange N₂/O₂/NO la concentration de l'oxyde d'azote diminue presque deux fois plus au profit de la création du NO₂. D'autre part, à la création de l'ozone O₃ d'une manière importante. Tandis que pour les autres espèces, tels que le N₂O₅, le N₂O ou le NO₃, nous observons que leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Elles concernent à la fois la comparaison modèle/expérience. La comparaison modèle expérience doit se poursuivre dans des conditions multiples de distance inter – électrodes, de rayon de courbure de la pointe et de composition du gaz. C'est l'ensemble de ces comparaisons qui permettront de valider la robustesse du code numérique. Des tests en régime de tension continue devront également être menés, en choisissant judicieusement les conditions initiales en fonction des hypothèses émises sur les effets mémoire d'une décharge sur l'autre.

Il est nécessaire de continuer à complexifier le mélange gazeux pour se rapprocher le plus possible de la composition d'un gaz pollué en rajoutant notamment le NO_2 , le CO_2 et la vapeur d'eau H_2O . De plus, une étude interférométrique de la décharge devrait être effectuée afin de donner une cartographie de toutes les espèces présentes dans la décharge.

ANNEXES

Les réactions considérées dans le modèle de cinétique chimique

N°	Les réactions	Taux de réaction K (cm ³ s ⁻¹ , cm ⁶ s ⁻¹)	η	θ
1	N + O ₂ → NO + O	K ₁ = 0.440 10 ⁻¹¹	η ₁ = 0	θ ₁ = 0.322 10 ⁴
2	2 N + O ₂ → N ₂ + O ₂	K ₂ = 0.830 10 ⁻³³	η ₂ = 0	θ ₂ = -0.500 10 ³
3	2 N + N ₂ → 2 N ₂	K ₃ = 0.830 10 ⁻³³	η ₃ = 0	θ ₃ = -0.500 10 ³
4	N + NO → N ₂ + O	K ₄ = 0.325 10 ⁻¹⁰	η ₄ = 0	θ ₄ = 0
5	N + NO ₂ → N ₂ + O + O	K ₅ = 0.910 10 ⁻¹²	η ₅ = 0	θ ₅ = 0
6	N + NO ₂ → 2NO	K ₆ = 0.230 10 ⁻¹¹	η ₆ = 0	θ ₆ = 0
7	2 O + N ₂ → O ₂ + N ₂	K ₇ = 0.276 10 ⁻³⁰	η ₇ = -1	θ ₇ = 0
8	2 O + O ₂ → 2O ₂	K ₈ = -0.276 10 ⁻³⁰	η ₈ = -1	θ ₈ = 0
9	O + O ₂ + N ₂ → O ₃ + N ₂	K ₉ = 0.300 10 ⁻²⁷	η ₉ = -2.300	θ ₉ = 0
10	O + 2 O ₂ → O ₃ + O ₂	K ₁₀ = 0.300 10 ⁻²⁷	η ₁₀ = -2.300	θ ₁₀ = 0
11	O + O ₃ → 2O ₂	K ₁₁ = 0.800 10 ⁻¹¹	η ₁₁ = 0	θ ₁₁ = 0.206 10 ⁴
12	O + N + O ₂ → NO + O ₂	K ₁₂ = 0.180 10 ⁻³⁰	η ₁₂ = -0.500	θ ₁₂ = 0
13	O + N + N ₂ → NO + N ₂	K ₁₃ = 0.180 10 ⁻³⁰	η ₁₃ = -0.500	θ ₁₃ = 0
14	O + NO + O ₂ → NO ₂ + O ₂	K ₁₄ = 0.175 10 ⁻²⁷	η ₁₄ = -1.370	θ ₁₄ = 0
15	O + NO + N ₂ → NO ₂ + N ₂	K ₁₅ = 0.175 10 ⁻²⁷	η ₁₅ = -1.370	θ ₁₅ = 0
16	O + NO ₂ → NO + O ₂	K ₁₆ = 0.521 10 ⁻¹¹	η ₁₆ = 0	θ ₁₆ = -0.202 10 ³
17	O + NO ₂ + O ₂ → NO ₃ + O ₂	K ₁₇ = 0.213 10 ⁻²⁶	η ₁₇ = -1.810	θ ₁₇ = 0
18	O + NO ₂ + N ₂ → NO ₃ + N ₂	K ₁₈ = 0.213 10 ⁻²⁶	η ₁₈ = -1.810	θ ₁₈ = 0
19	O + NO ₃ → O ₂ + NO ₂	K ₁₉ = 0.170 10 ⁻¹⁰	η ₁₉ = 0	θ ₁₉ = 0
20	O ₃ + N → NO + O ₂	K ₂₀ = 0.100 10 ⁻¹⁵	η ₂₀ = 0	θ ₂₀ = 0
21	O ₃ + NO → O ₂ + NO ₂	K ₂₁ = 0.180 10 ⁻¹¹	η ₂₁ = 0	θ ₂₁ = 0.137 10 ⁴
22	2 NO + O ₂ → 2 NO ₂	K ₂₂ = 0.140 10 ⁻³⁷	η ₂₂ = 0	θ ₂₂ = 0
23	NO + O → O ₂ + N	K ₂₃ = 0.139 10 ⁻³⁶	η ₂₃ = 0	θ ₂₃ = 0.194 10 ⁵
24	NO + NO ₃ → 2 NO ₂	K ₂₄ = 0.300 10 ⁻¹⁰	η ₂₄ = 0	θ ₂₄ = 0
25	NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	K ₂₅ = 0.120 10 ⁻¹²	η ₂₅ = 0	θ ₂₅ = 0.245 10 ⁴
26	2 NO ₃ → 2 NO ₂ + O ₂	K ₂₆ = 0.750 10 ⁻¹¹	η ₂₆ = 0	θ ₂₆ = 0.300 10 ⁴
27	O + N ₂ → NO + N	K ₂₇ = 0.106 10 ⁻⁵	η ₂₇ = -1.000	θ ₂₇ = 0.384 10 ⁵
28	NO + NO ₃ → 2 NO + O ₂	K ₂₈ = 0.271 10 ⁻¹⁰	η ₂₈ = -0.230	θ ₂₈ = 0.947 10 ³
29	N + NO ₂ → N ₂ + O ₂	K ₂₉ = 0.700 10 ⁻¹²	η ₂₉ = 0	θ ₂₉ = 0
30	N ₂ + O ₂ → 2 N + O ₂	K ₃₀ = 0.116 10 ⁻¹	η ₃₀ = -1.600	θ ₃₀ = 0.113 10 ⁶
31	N ₂ + NO → 2 N + NO	K ₃₁ = 0.116 10 ⁻¹	η ₃₁ = -1.600	θ ₃₁ = 0.113 10 ⁶
32	2 N ₂ → 2 N + N ₂	K ₃₂ = 0.116 10 ⁻¹	η ₃₂ = -1.600	θ ₃₂ = 0.113 10 ⁶
33	N ₂ + O → 2 N + O	K ₃₃ = 0.498 10 ⁻¹	η ₃₃ = -1.600	θ ₃₃ = 0.113 10 ⁶
34	N ₂ + N → 3 N	K ₃₄ = 0.498 10 ⁻¹	η ₃₄ = -1.600	θ ₃₄ = 0.113 10 ⁶
35	2 O ₂ → 2 O + O ₂	K ₃₅ = 0.332 10 ⁻²	η ₃₅ = -1.500	θ ₃₅ = 0.595 10 ⁵
36	O ₂ + N ₂ → 2 O + N ₂	K ₃₆ = 0.332 10 ⁻²	η ₃₆ = -1.500	θ ₃₆ = 0.595 10 ⁵
37	O ₂ + NO → 2 O + NO	K ₃₇ = 0.332 10 ⁻²	η ₃₇ = -1.500	θ ₃₇ = 0.595 10 ⁵
38	O ₂ + N → 2 O + N	K ₃₈ = 0.166 10 ⁻¹	η ₃₈ = -1.500	θ ₃₈ = 0.595 10 ⁵
39	O ₂ + O → 3 O	K ₃₉ = 0.166 10 ⁻¹	η ₃₉ = -1.500	θ ₃₉ = 0.595 10 ⁵
40	NO + O → N + 2 O	K ₄₀ = 0.183 10 ⁻⁶	η ₄₀ = 0	θ ₄₀ = 0.755 10 ⁵
41	NO + N → O + 2 N	K ₄₁ = 0.183 10 ⁻⁶	η ₄₁ = 0	θ ₄₁ = 0.755 10 ⁵
42	2 NO → N + O + NO	K ₄₂ = 0.183 10 ⁻⁶	η ₄₂ = 0	θ ₄₂ = 0.755 10 ⁵
43	NO + N ₂ → N + O + N	K ₄₃ = 0.830 10 ⁻⁸	η ₄₃ = 0	θ ₄₃ = 0.755 10 ⁵

44	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$K_{44} = 0.830 \cdot 10^{-8}$	$\eta_{44} = 0$	$\theta_{44} = 0.755 \cdot 10^5$
45	$2 \text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{45} = 0.641 \cdot 10^{-25}$	$\eta_{45} = -2.050$	$\theta_{45} = 0.276 \cdot 10^4$
46	$2 \text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{46} = 0.275 \cdot 10^{-24}$	$\eta_{46} = -2.050$	$\theta_{46} = 0.276 \cdot 10^4$
47	$3 \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{47} = 0.275 \cdot 10^{-24}$	$\eta_{47} = -2.050$	$\theta_{47} = 0.276 \cdot 10^4$
48	$\text{O} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$K_{48} = 0.191 \cdot 10^{-29}$	$\eta_{48} = -0.910$	$\theta_{48} = 0.303 \cdot 10^3$
49	$\text{O} + \text{O} + \text{N} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$K_{49} = 0.953 \cdot 10^{-29}$	$\eta_{49} = -0.910$	$\theta_{49} = 0.303 \cdot 10^3$
50	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{50} = 0.953 \cdot 10^{-29}$	$\eta_{50} = -0.910$	$\theta_{50} = 0.303 \cdot 10^3$
51	$\text{N} + 2 \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{51} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	$\eta_{51} = -0.230$	$\theta_{51} = 0.247 \cdot 10^4$
52	$2 \text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{52} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	$\eta_{52} = -0.230$	$\theta_{52} = 0.276 \cdot 10^4$
53	$\text{N} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$K_{53} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	$\eta_{53} = -0.230$	$\theta_{53} = 0.276 \cdot 10^4$
54	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{54} = 0.516 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{54} = -1.250$	$\theta_{54} = 0.115 \cdot 10^5$
55	$\text{O}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	$K_{55} = 0.516 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{55} = -1.250$	$\theta_{55} = 0.115 \cdot 10^5$
56	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N O}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{56} = 0.230 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{56} = 0$	$\theta_{56} = 0.160 \cdot 10^4$
57	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 2 \text{O}_2$	$K_{57} = 0.100 \cdot 10^{-17}$	$\eta_{57} = 0$	$\theta_{57} = 0$
58	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2$	$K_{58} = 0.300 \cdot 10^{-17}$	$\eta_{58} = 0$	$\theta_{58} = 0$
59	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2(\text{a})$	$K_{59} = 0.100 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{59} = 0$	$\theta_{59} = 0$
60	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}$	$K_{60} = 0.200 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{60} = 0$	$\theta_{60} = 0$
61	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{61} = 0.300 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{61} = 0$	$\theta_{61} = 0$
62	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}({}^1\text{D})$	$K_{62} = 0.300 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{62} = 0$	$\theta_{62} = 0$
63	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{63} = 0.280 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{63} = 0$	$\theta_{63} = 0$
64	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$K_{64} = 0.150 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{64} = 0$	$\theta_{64} = 0$
65	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{N}$	$K_{65} = 0.100 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{65} = 0$	$\theta_{65} = 0$
66	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{66} = 0.800 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{66} = 0$	$\theta_{66} = 0$
67	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{NO}$	$K_{67} = 0.800 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{67} = 0$	$\theta_{67} = 0$
68	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$K_{68} = 0.170 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{68} = 0$	$\theta_{68} = 0$
69	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{69} = 0.500 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{69} = 0$	$\theta_{69} = 0$
70	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{70} = 0.700 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{70} = 0$	$\theta_{70} = 0$
71	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}$	$K_{71} = 0.280 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{71} = 0$	$\theta_{71} = 0$
72	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{O}$	$K_{72} = 0.360 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{72} = 0$	$\theta_{72} = 0$
73	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_{73} = 0.500 \cdot 10^{-18}$	$\eta_{73} = 0$	$\theta_{73} = 0$
74	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2$	$K_{74} = 0.500 \cdot 10^{-18}$	$\eta_{74} = 0$	$\theta_{74} = 0$
75	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{75} = 0.520 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{75} = 0$	$\theta_{75} = 0.284 \cdot 10^4$
76	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{76} = 0.200 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{76} = 0$	$\theta_{76} = 0.600 \cdot 10^3$
77	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{77} = 0.170 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{77} = 0$	$\theta_{77} = 0.510 \cdot 10^3$
78	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{78} = 0.353 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{78} = -0.500$	$\theta_{78} = 0$
79	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{79} = 0.700 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{79} = 0$	$\theta_{79} = 0$
80	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{80} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{80} = 0$	$\theta_{80} = 0$
81	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$	$K_{81} = 0.110 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{81} = 0$	$\theta_{81} = 0$
82	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{82} = 0.220 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{82} = 0$	$\theta_{82} = 0.570 \cdot 10^3$
83	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{83} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{83} = 0$	$\theta_{83} = 0$
84	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{84} = 0.500 \cdot 10^{-16}$	$\eta_{84} = 0$	$\theta_{84} = 0.600 \cdot 10^2$
85	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{85} = 0.250 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{85} = 0$	$\theta_{85} = 0$
86	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{86} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{86} = 0$	$\theta_{86} = 0$
87	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$	$K_{87} = 0.110 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{87} = 0$	$\theta_{87} = 0$
88	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{88} = 0.120 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{88} = 0$	$\theta_{88} = 0.570 \cdot 10^3$
89	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{89} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{89} = 0$	$\theta_{89} = 0.570 \cdot 10^3$
90	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{O} \rightarrow \text{N}({}^2\text{D}) + \text{O}$	$K_{90} = 0.100 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{90} = 0$	$\theta_{90} = 0.570 \cdot 10^3$
91	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$K_{91} = 0.180 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{91} = 0$	$\theta_{91} = 0.110 \cdot 10^3$

92	$O(^1D) + 2 N_2 \rightarrow N_2O + N_2$	$K_{92} = 0.107 \cdot 10^{-34}$	$\eta_{92} = -0.600$	$\theta_{92} = 0$
93	$O(^1D) + N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O_2$	$K_{93} = 0.107 \cdot 10^{-34}$	$\eta_{93} = -0.600$	$\theta_{93} = 0$
94	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	$K_{94} = 0.270 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{94} = 0$	$\theta_{94} =$
95	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$K_{95} = 0.500 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{95} = 0$	$\theta_{95} =$
96	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O + O_2$	$K_{96} = 0.120 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{96} = 0$	$\theta_{96} =$
97	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$K_{97} = 0.120 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{97} = 0$	$\theta_{97} =$
98	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2 NO$	$K_{98} = 0.670 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{98} = 0$	$\theta_{98} =$
99	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{99} = 0.490 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{99} = 0$	$\theta_{99} =$
100	$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	$K_{100} = 0.490 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{100} = 0$	$\theta_{100} =$
101	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{101} = 0.140 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{101} = 0$	$\theta_{101} =$
102	$O(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	$K_{102} = 0.850 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{102} = 0$	$\theta_{102} = 0$
103	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$K_{103} = 0.110 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{103} = 0$	$\theta_{103} = 0$
104	$NO_2 + NO_3 + O_2 \rightarrow N_2O_5 + O_2$	$K_{104} = 0.101 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{104} = -1.660$	$\theta_{104} = 0$
105	$NO_2 + NO_3 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$	$K_{105} = 0.101 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{105} = -1.660$	$\theta_{105} = 0$
106	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$K_{106} = 0.549 \cdot 10^{15}$	$\eta_{106} = 0.100$	$\theta_{106} = 0.110 \cdot 10^5$
107	$N_2O_5 + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$	$K_{107} = 0.175 \cdot 10^1$	$\eta_{107} = -1.83$	$\theta_{107} = 0.110 \cdot 10^5$
108	$N_2O_5 + N_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + N_2$	$K_{107} = 0.175 \cdot 10^1$	$\eta_{108} = -1.83$	$\theta_{108} = 0.110 \cdot 10^5$
109	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$K_{109} = 0.240 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{109} = 0$	$\theta_{109} = 0$
110	$N + NO_2 \rightarrow 2 NO$	$K_{110} = 0.600 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{110} = 0$	$\theta_{110} = 0$

Titre

**SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE D'UNE MIXTURE N₂/O₂/NO
PAR DECHARGE COURONNE**

Par

M^r *BENABDELMALEK Sofiane* et M^{elle} *MESSAOUDI Rafika*

Résumé

Ce travail de recherche rentre dans le cadre général de modélisation de la cinétique chimique des oxydes d'azote. L'utilisation des réacteurs à plasma froid non- thermique généré par des décharges couronnes est actuellement l'une des techniques les plus prometteuses pour la création ou la destruction des oxydes d'azote. Pour cette raison, dans une première partie, nous avons effectué la simulation d'un gaz pur N₂, ensuite, dans une deuxième partie pour une mixture N₂/O₂ (95% N₂ et 5% O₂) initialement pollué par 200 ppm NO. 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 que le comportement du N₂ explique beaucoup le phénomène des échanges thermiques puisqu'il est le gaz majoritaire. Et que la destruction de l'oxyde d'azote NO est accompagnée par l'apparition et la disparition d'autres espèces, tels que le dioxyde d'azote NO₂, l'ozone O₃, le N₂O, etc...

Mots-clefs

Réacteur fil- cylindre - Décharge couronne -Oxydes d'azote - Gaz pollué- Cinétique chimique -Modèle hydrodynamique

Abstract

This research falls within the general framework for modeling o the chemical kinetic of nitrogen oxides. The use of cold plasma reactors to non-thermal discharge generated by crowns is one of the most promising techniques for the destruction of nitrogen oxides.

For this reason, in the first part, we conduct the simulation of a pure N₂ gas, and then, in a second part, we interesting for N₂/O₂ mixture (95% N₂ and 5% O₂) initially contaminated with 200 ppm NO. The mathematical model based on the equations of classical hydrodynamics of a fluid in the case where only the transport phenomena diffusifs predominate. The equations are discretized using the finite volume and flow distribution is corrected by the method FCT (Flux Corrected Transport) to limit the digital broadcasting.

The results obtained show that the behavior of N₂ explains much the phenomenon of the heat transfer, because it is the majority gas. And that the destruction of nitric oxide NO is accompanied by the appearance and disappearance of other species, such as nitrogen dioxide NO₂, ozone O₃, N₂O, etc. ...

Key words

Wire-cylinder reactor - Corona discharge - Nitrogen oxides- Gases polluted- Chemical kinetics -Hydrodynamic model –

ملخص

هذا العمل يدخل في أطار برمجة تخفيض نسبة أكسيد الازوت. إن استعمال مولد بلازما لا حراري مشغل بواسطة إشعاع كروني من احدث الطرق للقضاء علي أكسيد الازوت. في الحقيقة إن معالجة الغازات الملوثة بواسطة إشعاع كروني ممكنة ولكن ولضعف التفسير التجريبي يحتم علينا القيام بدراسة نظرية تمكنا من معرفة طبيعة و حجم العناصر الكيميائية المكونة. و لهذا في عملنا قد قمنا فيجزئه الأول بدراسة نظرية على ثلاث أمثلة من الغازات وهي غاز النيتروجين غاز النيتروجين ملوث ب أكسيد الازوت ومزيج من غاز النيتروجين و غاز الأوكسجين ملوث ب أكسيد الازوت بالنسب التالية(95 بالمائة-5 بالمائة و 200 جزء من المليون علي الترتيب). الحساب الرياضي يعتمد على المعادلات الكلاسيكية لنقل السوائل أما بالنسبة للارتياح فهو معدل بطريقة.

النتائج المحصل عليها اظهرت مدى أهمية الطاقة المطبقة في القضاء الكلي علي NO مع اثبات ظهور مكونات الكيميائية أخرى على سبيل المثال

الكلمات المفتاحية
... O₃-NO₂- N₂O - N₂O

مولد اسطوانة خيط- إشعاع كروني- أكسيد الازوت ملوث- الحركة الكيميائية- المعادلات نقل السوائل.

