

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

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAÏD - TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTÉ DES SCIENCES - DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Physique des plasmas et gaz ionisés

Par :

M^r BOUZAR Miloud

Sur le Thème :

**Simulation numérique de l'évolution spatio temporelle des mélanges gazeux
correspondant aux effluents industriels pour différents champs électriques réduits**

Soutenue publiquement le 27 / 09 / 2018 à Tlemccen devant le jury composé de:

Mr BENYOUCEF Boumediène	Professeur	Université de Tlemccen	Président
Mr LEMERINI Mostefa	Professeur	Université de Tlemccen	Directeur de Thèse
Mr LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr BASSOU Ghaouti	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur
Mr CHABANE SARI Nasreddine	Professeur	Université de Tlemccen	Examineur

Laboratoire de Physique Théorique (LPT)

BP 119, 13000 Tlemccen - Algérie

Dédicaces

Remerciements

Résumé

Le développement industriel et technologique qu'a connu le siècle dernier a engendré une consommation d'énergie de plus en plus importante, ce qui a provoqué une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère. Dans ces rejets les oxydes d'azote représentent une grande partie des polluants de l'environnement et sont donc directement ou indirectement responsables de certaines maladies lorsque leur concentration dans l'air est importante.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution de la densité des oxydes d'azote NO_x présents dans le mélange gazeux $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ qui est soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit : 110 à 210 Td ($1\text{Td}=10^{-17} \text{ V.cm}^2$). Nous nous intéressons tout particulièrement aux espèces NO, NO_2 et NO_3 qui sont les principaux composants des oxydes d'azote. La simulation s'étend de 10^{-9} s jusqu'à 10^{-3} s. Le modèle prend en compte vingt espèces réagissant entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité du champ électrique réduit dans la destruction des oxydes d'azote.

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

Abstract

The industrial and technological development of the last century has led to increasing energy consumption, which has led to an increasing increase in the discharge of gaseous pollutants into the atmosphere. In these discharges, nitrogen oxides account for a large part of the environmental pollutants and are therefore directly or indirectly responsible for certain diseases when their concentration in the air is high.

As part of this thesis, we propose to numerically simulate the evolution of the density of NOx nitrogen oxides present in the gas mixture $N_2 / O_2 / H_2O / CO_2$ which is subjected to different values of the reduced electric field: 110 to 210 Td ($1Td = 10^{-17} V.cm^2$). We are particularly interested in the NO, NO₂ and NO₃ species that are the main components of nitrogen oxides. The simulation runs from $10^{-9}s$ up to $10^{-3}s$. The model takes into account twenty species reacting with each other following two hundred chemical reactions. The results obtained clearly show the effectiveness of the reduced electric field in the destruction of nitrogen oxides

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

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Recherches bibliographiques	8
I.1. Introduction	9
I.2 Généralités sur les plasmas et les décharges électriques	10
1.2.1 Définition d'un plasma	10
1.2.2. Décharge électrique	13
I.3. Rappels des différents régimes de décharge pointe-plan	15
I.3.1. pointe positive	15
I.3.2. pointe négative	16
I.3.3. Différents systèmes d'électrodes	16
I.4. Généralités sur les plasmas de dépollution	17
I.4.1. Introduction	17
I.4.2. Décharge couronne	18
I.4.2.1. Décharge couronne positive	19
I.4.2.2. Décharge couronne négative	21
I.5. Dépollution des gaz	22
I.5.1. Les principaux responsables de la pollution	23
I.5.2. Conséquences de la pollution	23
I.5.3. Techniques classiques	27
I.5.4. Techniques par plasmas	29
I.6. Conclusion	33
Chapitre 2 : Modèle mathématique	42
II.1. Généralités	42
II.2. Formalisme mathématique	43
II.2.2. Equation de conservation de la densité	45

II.2.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement	46
II.2.4. Equation de conservation de l'énergie	47
II.2.5. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce	48
II.3. Procédure Numérique	49
II.3.1.Principe de la technique FCT	50
II.3.2. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique	52
II.4.Conclusion	53
Chapitre III : Résultats et discussions	54
III. 1. Conditions de simulation	54
III.2. Résultats obtenus	55
III.2.1. Evolution temporelle de la densité	55
III.2.2. Evolution spatiale de la densité du monoxyde d'azote NO	57
III.2.3. Analyse des vitesses des réactions	64
III.2.4. Cas de la densité du dioxyde d'azote NO₂	66
III.2.5. Analyse des vitesses des réactions	73
III.2.6. Cas : densité du trioxyde d'azote NO₃	76
III.2.7. Analyse des vitesses des réactions	84
III.3. Conclusion	87
Conclusion générale & perspectives	88
Annexe	90

Introduction générale

Le thème abordé dans cette thèse de doctorat fait suite à d'autres travaux déjà réalisés au sein du Laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université de Tlemcen [1,2]. Il constitue une contribution en vue de comprendre la réactivité physico-chimique des oxydes d'azote NO_x présents dans les mélanges gazeux N_2 :75% , O_2 :15% , H_2O : 5% , CO_2 :5% qui sont soumis à différentes pressions ou encore à différents champs électriques réduits. Dans notre simulation, nous avons retenu six valeurs 110, 130, 150, 170, 190 et 210 Td ($1\text{Td}=10^{-17} \text{ V.cm}^2$). Dans cette gamme de champs réduits, nous nous limitons au transfert d'énergie sous forme d'excitation électronique, c'est-à-dire que nous avons négligé les autres formes de transferts d'énergie qui peuvent exister avec les particules neutres, à savoir les processus vibrationnel, rotationnel et l'ionisation.

Parmi les nombreuses espèces présentes dans ce type de mélange gazeux, nous avons retenu les espèces suivantes : les molécules à l'état fondamental (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2), les radicaux (N , O , H , OH), les oxydes d'azotes (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5), les ions négatifs (O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , NO_3^-), les espèces métastables $\text{N}(^2\text{D})$, $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{N}_2(\text{A3})$ et les électrons. Ces espèces réagissent entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Nous nous sommes focalisés, tout particulièrement sur les principales espèces présentes dans cette mixture, à savoir le monoxyde d'azote NO , le dioxyde d'azote NO_2 et le trioxyde d'azote NO_3 à cause de leur abondance. La simulation s'étend de 10^{-9}s jusqu'à 10^{-3}s , et concerne :

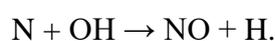
- L'étude de l'évolution spatio temporelle de la densité pour les six valeurs du champ électrique réduit.
- Le calcul des taux de dépeuplement en fonction du temps et du champ.
- La contribution des réactions chimiques sur la réduction ou la création des espèces analysées à travers les vitesses de réaction pour les différentes valeurs du champ électrique réduit.

Nous savons tous que le développement industriel et technologique qu'a connu le siècle dernier a engendré une consommation d'énergie de plus en plus importante, ce qui a provoqué une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère. Dans ces rejets les oxydes d'azote représentent une grande partie des polluants de l'environnement et sont donc directement ou indirectement responsables de certaines maladies lorsque leur concentration dans l'air est importante. De ce fait, la communauté internationale a mis en place des conventions pour limiter les émanations de ces polluants (NO_x , SO_x , ozone, etc...), ce qui a motivé les chercheurs à trouver de nouveaux moyens de dépollutions. Dans ce contexte, plusieurs études ont été effectuées dans le domaine de la dépollution de l'environnement et la réduction des oxydes d'azote [3-11]. D'autres études ont montré de leur part l'influence de la présence d'humidité dans la réduction du monoxyde d'azote et ont également simulé la conversion des oxydes d'azote par l'application des décharges couronnes en mode pulsé et ont obtenu une conversion presque totale de NO en NO_2 [12, 13]. *G.B. Zhao et al.* [14] ont étudié le rôle de l'oxygène dans la réduction des oxydes d'azote dans le mélange gazeux N_2/O_2 en utilisant une décharge couronne pulsée. D'autres auteurs comme *Medjahdi et al.* [15] ont étudié expérimentalement la réduction de NO par application de la décharge couronne en polarité positive et négative et ont montré l'existence d'une dépendance entre la tension appliquée et la diminution de la concentration des NO_x . Ils ont obtenu une réduction totale de NO en vingt minutes pour la tension 7kV contre cinquante-neuf minutes pour 5kV.

D'autres auteurs, se sont intéressés au comportement de l'azote N_2 et des oxydes pour des gaz de polluant dangereux pour donner une chronologie de la cinétique chimique dans la création des espèces N_2O_5 , N_2O et NO_2 [16 - 20]. Récemment, *M. Abedi-Varaki et al.* [21] ont appliqué le modèle zéro dimension pour étudier les variations temporelles de la densité numérique et de la vitesse de réaction des molécules de monoxyde d'azote. Leurs résultats montrent que les réacteurs à plasma utilisés présentent un effet de réduction significatif sur la concentration de monoxyde d'azote en tant que polluant environnemental. De leur côté, *Haddouche et al* [22] ont simulé l'évolution des espèces réactives présentes dans la mixture N_2/O_2 (80% N_2 , 20% O_2). Les expériences de spectroscopie d'absorption réalisées montrent que la destruction de NO est fortement influencée par la nature de la décharge. En effet, ils ont remarqué que pour la décharge couronne en polarisation négative la réduction est

beaucoup plus importante que pour le cas de la polarisation positive. Ceci est dû au fait que le volume de la décharge négative est plus important que celui de la décharge positive, surtout lorsque la tension appliquée est 7kV. Aussi, la présence des radicaux primaires (l'oxygène atomique et l'azote atomique) aux premiers instants participent activement à la réduction du NO et sa concentration diminue presque deux fois plus au profit de la création du NO₂ et de l'ozone O₃. Tandis que pour les autres espèces, telles que le N₂O₅, le N₂O ou le NO₃, leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces. On peut citer aussi *D. Brunette et al.* [23] qui ont étudié la formation de l'oxyde d'azote NO dans différents mélanges gazeux. Ils ont montré que la réduction de NO est obtenue à travers le radical N via la formule :

$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, et la production est obtenue par le radical OH à travers la réaction :



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

En résumé, cette thèse a été répartie en trois chapitres et a pour objectif de simuler numériquement l'évolution de 20 espèces contenues dans le mélange gazeux N₂ :75%, O₂ :15%, H₂O : 5%, CO₂ :5% qui est soumis à un champ électrique réduit variant de 110 à 210Td, et surtout montrer l'influence des réactions sur cette évolution.

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

Dans le deuxième chapitre nous avons exposé le modèle mathématique qui repose sur l'équation de Boltzmann linéarisée. Nous avons utilisé le modèle hydrodynamique qui permet d'obtenir les équations de conservation de la densité couplées à l'équation de Poisson. Pour le moment ce modèle s'adapte parfaitement à la simulation numérique de l'évolution des particules dans un mélange gazeux.

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

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

Références

- [1] S.I. Medjahdi, 'Modélisation de la cinétique chimique dans la réduction des oxydes d'azote par décharge couronne,' Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2009).

- [2] A. Haddouche, Etude électrique et physico chimique de la décharge couronne en vue de son application dans la réactivité des mélanges gazeux correspondants aux effluents industriels Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2015.

- [3] Balogh, R.M., Ionel, I., Stepan, D., Rabl, H.P., and Pfaffinger, A., NO_x reduction using selective catalytic reduction (SCR) system- α variation test, Termotehnica, vol. 2, pp. 32–42, 2011.

- [4] Batina, J., Nol, F., Lachaud, S., Peyrous, R., and Loiseau, J.F., Hydrodynamical simulation of the electric wind in a cylindrical vessel with positive point-to-plane device, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 34, no. 10, pp. 1510–1524, 2001.

- [5] Ferouani, A.K., Lemerini, M., and Belhour, S., Numerical modeling of nitrogen thermal effects produced by the negative DC corona discharge, *Plasma Sci. Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 208–211, 2010.
- [6] Ferouani, A.K., Lemerini, M., Merad, L., and Houalef, M., Numerical modeling point-to-plane of negative corona discharge in N₂ under non-uniform electric field, *Plasma Sci. Technol.*, vol. 17, no. 6, pp. 469–474, 2015.
- [7] Fujii, K., Higashi, M., and Suzuki, N., Simultaneous removal of NO_x, CO_x, SO_x and soot in diesel engine exhaust, NATO ASI Series, Part B, Non, in *Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, B.M. Penetrante and S.E. Schultheis, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 257–279, 1993.
- [8] Hatakeyama, K., Tanabe, S., Hayashi, Y., and Matsumoto, H., NO_x decomposition by discharge plasma reactor, *J. Adv. Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 459–462, 2001.
- [9] Laroussi, M., Fridman, A., Favia, P., and Wertheimer, M.R., Second special issue on plasma medicine, *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, nos. 3-4, p. 193, 2010.
- [10] Loiseau, J.F., Batina, J., Nol, F., and Peyrous, R., Hydrodynamical simulation of the electric wind generated by successive streamers in a point-to-plane reactor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 35, no. 10, pp. 1020–1031, 2002.
- [11] Mei-Xiang, P., Lin, H., Shangguan, W.F., and Huang, Z., Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel PM catalyst assisted by plasma, *J. Environ. Sci.*, vol. 17, no. 2, pp. 220–223, 2005.
- [12] A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti “NO_x removal process using pulsed discharge plasma”, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol. 31, 957-961, 2001.
- [13] D.J. kim, ChakarabartiA, DesclesL. “Effects of process variables on NO_x conversion by pulsed corona discharge” *process plasma chemistry and plasma*, vol 21, n°4, 2001.

[14] G.B. Zhao, S. V. B. Janardhan Garikipati, X. Hu, M. D. Argyle, M. Radosz, "Effect of oxygen on nonthermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen, "Energy and Environmental Engineering, 2005 51(6)

[15] I.S. Medjahdi, M.Lemerini, F.Pontiga, H. Moreno, "Experimental Study of Evolution of NO and NO₂ in a Positive Corona Discharge", Advanced Materials Research, Vol. 227, pp. 189-194, 2011.

[16] Mok, Y.S., Ham, S.W., and Nam, I.S., Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides, IEEE Trans., Plasma Sci., vol. 26, no. 5, pp. 1566–1574,1998.

[17] Nagaraja, S., Yangand, V., and Adamovich, I., Multi-scale modeling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 46, no. 15, pp. 155–205, 2013.

[18] Pointu, A.M., Ricard, A., Odic, E., and Ganciu, M., Nitrogen atmospheric pressure post discharges for surface biological decontamination inside small diameter tubes, Plasma Process. Polym., vol. 5, no. 6, pp. 559–568, 2008.

[19] Sieck, L.W., Heron, J.T., and Green, D.S., Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. Part I: Positive ion–molecule reactions, Plasma Chem. Plasma Process., vol. 20, no. 2, pp. 235–258, 2000.

[20] S. Futamura, S. Einaga, H. Zhang, "Comparison of reactor performance in the nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants", *IEEE IND AP*, 37(4), pp. 978985, 2001.

[21] Abedi-Varaki, M., Ganjovi, A., Shojaei, F., and Hassani, Z., A model based on equations of kinetics to study nitrogen dioxide behavior within a plasma discharge reactor, J. Environ. Health Sci. Eng., vol. 13, no. 1, pp. 69–78, 2015.

[22] A. Haddouche, M. Lemerini, " Chemical Analysis of NO_x Removal Under Different Reduced Electric Fields, "Plasma Science and Technology, 17(7), 589 (2015).

[23] D. Burnette, I. Shkurenkov, I.V. Adamovich and W.R. Lempert "Kinetics of NO formation and decay in nanosecond pulse discharges in Air, H₂-Air, and C₂H₄-Air mixtures, " Plasma Sources Sci. Technol. 25 (2016) 025012 (11pp).

Chapitre I

Recherches bibliographiques

Chapitre I

Recherches bibliographiques

I.1. Introduction :

Les gaz sont en général de très bons isolants. Toutefois, dans certaines conditions, on peut y faire passer un courant électrique de conduction. On dit alors que le gaz est le siège d'une décharge. Le passage de ce courant électrique, est accompagnée d'une émission de lumière, à la fois brillante, colorée et froide. La classification générale des décharges gazeuses se fait à partir de la courbe de Paschen (figure 1.). Cette courbe donne la différence de potentiel de claquage statique entre deux électrodes planes parallèles en fonction du produit pression-distance efficace (P.d.), et présente un minimum caractéristique qui permet de distinguer les différents types de décharges dans un gaz.

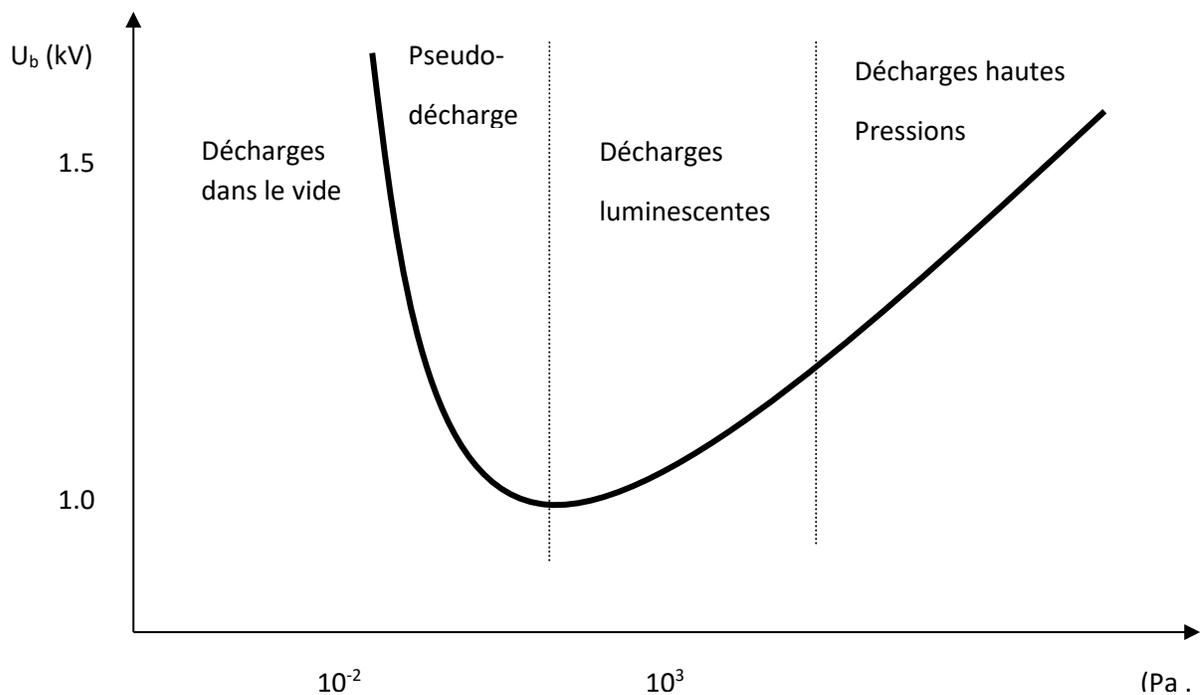


Figure 1. Courbe typique de Paschen

Nous distinguons, sur cette courbe, deux grands domaines distincts en fonction de l'augmentation du produit P.d.:

1) A gauche du minimum, se trouve le domaine de faibles pressions où les particules chargées ont un grand libre parcours moyen (l.p.m.) de l'ordre des grandeurs du système. Les collisions sont peu nombreuses et les transferts d'énergie entre les particules sont faibles. Le gaz et la surface des électrodes restent pratiquement froids (avec cependant des effets de dégradations importants dus aux phénomènes du faisceau de particules). Ce domaine comprend deux types de décharges :

- Les décharges dans le vide, qui sont surtout un phénomène de surface où les porteurs de charges sont libérés par désorption ionique et émission du champ. Ces décharges se font, naturellement, à des pressions bien inférieures à 10^3 Pa (ultra-vide).
- Les pseudo-décharges, qui sont produites dans un domaine de pression compris entre 1 et 100 Pa, selon les dimensions du système.

2) A droite du minimum, se trouve un domaine où les pressions sont assez élevées, la densité de particules neutres est assez forte et par conséquent les phénomènes collisionnels sont importants (les particules chargées vont avoir un libre parcours moyen (l.p.m.) assez faible), ce qui permet un important transfert d'énergie entre particules chargées et neutres. Nous distinguons deux types de décharges dans ce domaine:

- Les décharges, dont le produit P.d. est de l'ordre de 10^3 Pa mm, ont une structure générale qui relève des décharges luminescentes. Le principe de ces décharges repose sur une création d'électrons, à partir de la surface des électrodes à travers des impacts ioniques et photoniques, et sur une ionisation électronique.

- Les décharges, dont le produit P.d. est très élevé, sont les décharges d'arc classiques. Dans ces décharges à haute pression, des avalanches d'électrons se forment et se transforment très rapidement en décharges "streamers" entre les électrodes. C'est ce type de décharge que nous nous proposons d'étudier dans le cadre d'une décharge pointe-plan à la pression atmosphérique.

Aujourd'hui la décharge couronne est le type de décharge le plus connu et l'un des plus importants du point de vue industriel. Elle a fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux. Quelques ouvrages font une synthèse de ces travaux parmi lesquels, on peut citer par exemple, le livre de *L.B.Loeb* (1965) qui résume une grande partie de ces travaux, ainsi que ceux de *N.Hirsh*, et *H.J.Oskam*, (1978) et *E.E.Kunhardt*, et *L.H.Luessen*, (1983), qui exposent le fonctionnement des décharges électriques dans les gaz et plus particulièrement de la décharge couronne.

I.2 Généralités sur les plasmas 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 quelques 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 beaucoup 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].

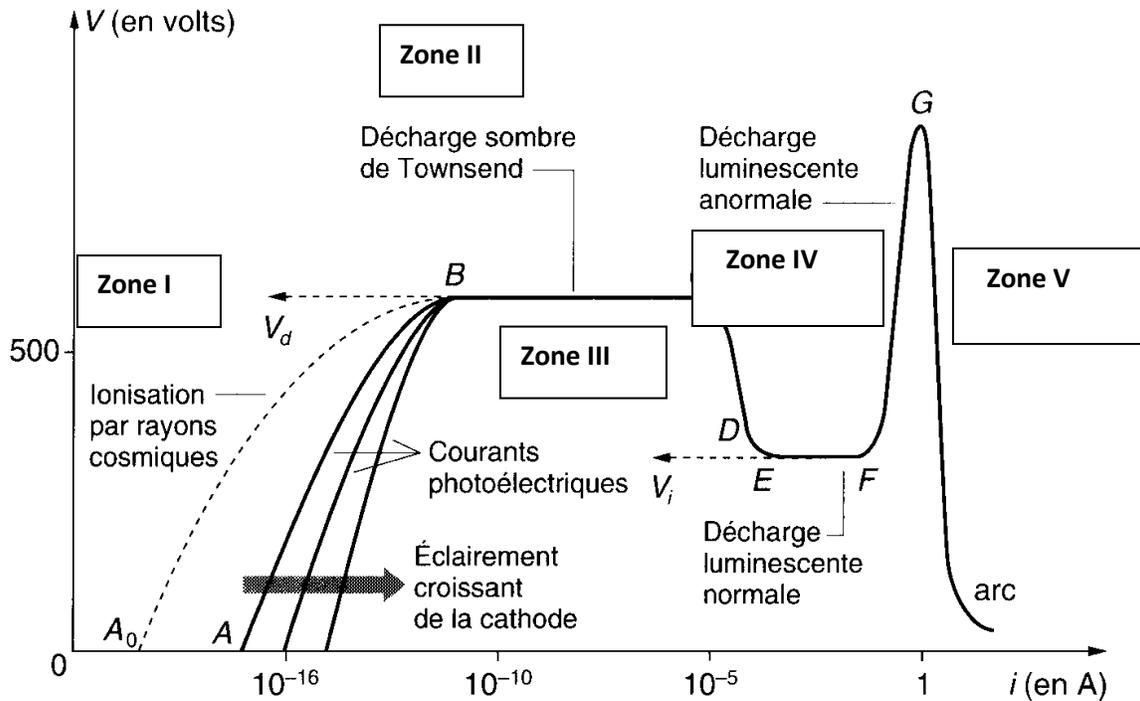


Figure 2 : Caractéristique courant- tension alimentée par une tension continue (pointe positive à la pression atmosphérique)

Les caractéristiques courant- tension de la figure (2), 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. Rappels des différents régimes de décharge en pointe-plan :

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

I.3.1. pointe positive : lorsqu'on fait croître la tension, on observe successivement les zones suivantes :

- une zone de faible courant continu (quelques pA) qui correspond à la collection des charges se trouvant dans l'intervalle,
- une première zone d'impulsions de courant superposées au courant continu plus intense que précédemment Ces impulsions ont une fréquence instable et comportent à la fois des impulsions d'auto stabilisation ("burst pulses") et des dards dits "du premier ordre" ("preonset streamers") qui sont dus au développement d'avalanches électroniques à partir de la pointe, et de proche en proche par photoionisation,
- une zone à courant continu seul, dite zone *d'Hermstein*. *Fieux et Bouteau* (1970) ont montré que le courant d'apparence continue de cette zone comporte en réalité des impulsions de relaxation de fréquence élevée (plusieurs Mhz) et de faible amplitude (une dizaine de μA),
- une deuxième zone de dards dits "du second domaine" ("primary streamers") à fréquence stable (quelques khz) Le domaine de la décharge couronne proprement dite s'arrête à cette zone,
- si on fait croître encore la tension, les dards atteignent le plan et donnent naissance à une tache cathodique et à un canal ("secondary streamers") partant de la pointe et assurant l'écoulement des charges Ce canal s'allonge dans l'intervalle sans atteindre le plan,
- on passe ensuite à "l'arc avorté" qui est un canal très activé et très développé,
- Enfin, "l'arc silencieux" qui est un régime à courant continu seul Entre les régimes d'arc avorté et d'arc silencieux, s'insèrent le régime d'arc transitoire, qui correspond à une impulsion de très grande amplitude (pouvant dépasser 10 A), de brève durée

(30 ns à mi-hauteur) et retardée de quelques centaines de nanosecondes sur l'impulsion d'arc avorté.

Il faut remarquer que tous ces régimes comportent une composante de courant continu.

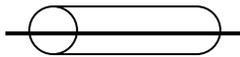
I.3.2. pointe négative : Dans ce cas, quand on augmente la tension, on observe les zones suivantes:

- une zone de faible courant continu (quelques pA) qui correspond à la collection des charges se trouvant dans l'intervalle, comme en pointe positive,
- une zone de pré impulsions instables,
- une superposition d'un courant continu croissant et d'impulsions à haute fréquence (plusieurs centaines de khz) et faible amplitude ($< 300 \mu\text{A}$) dites "impulsions de Trichel",
- un régime à courant continu,
- le passage à l'arc (silencieux ou transitoire selon la capacité inter-électrodes).

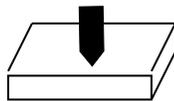
I.3.3. Différents systèmes d'électrodes

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

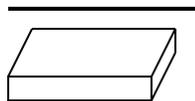
- Fil – cylindre



- 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.

I.4. Généralités sur les plasmas de dépollution

I.4.1. 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 soufre 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_x .

Le taux de NO_x 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_x
- en traitant les NO_x après leur formation.

Dans ce premier chapitre, et après une présentation succincte des différentes techniques de dépollution des gaz utilisées, on s'intéresse plus particulièrement à une méthode propre de traitement des polluants : la dépollution par décharge couronne.

I.4.2. 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 3 et 4).

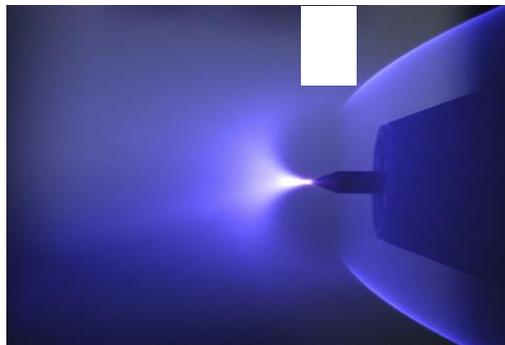


Figure 3. Décharge couronne, polarité positive

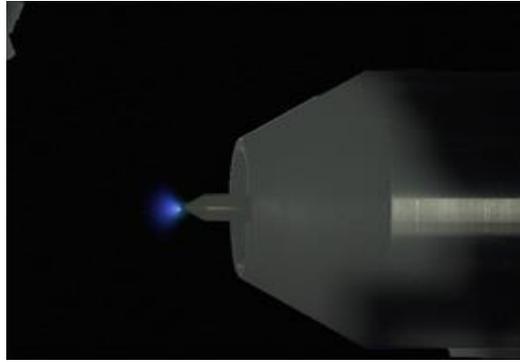


Figure 4. Décharge couronne, polarité négative

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.4.3. Décharge couronne positive

La figure 5, 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.

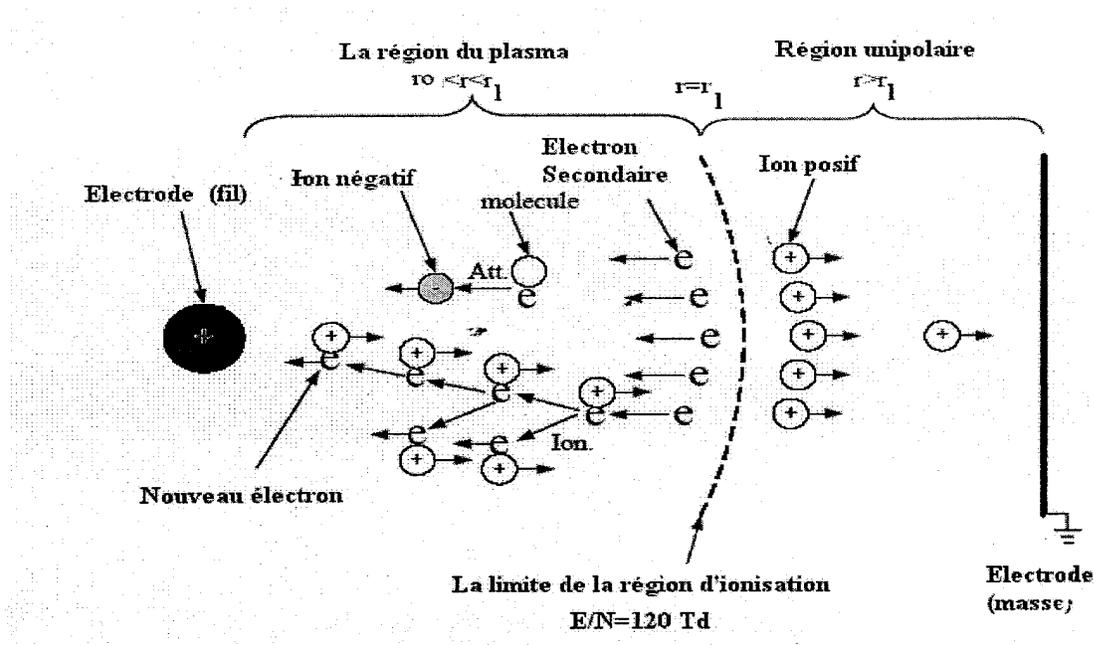


Figure 5. : Entretien d'une décharge électrique couronne positive

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.4.4. 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 6 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].

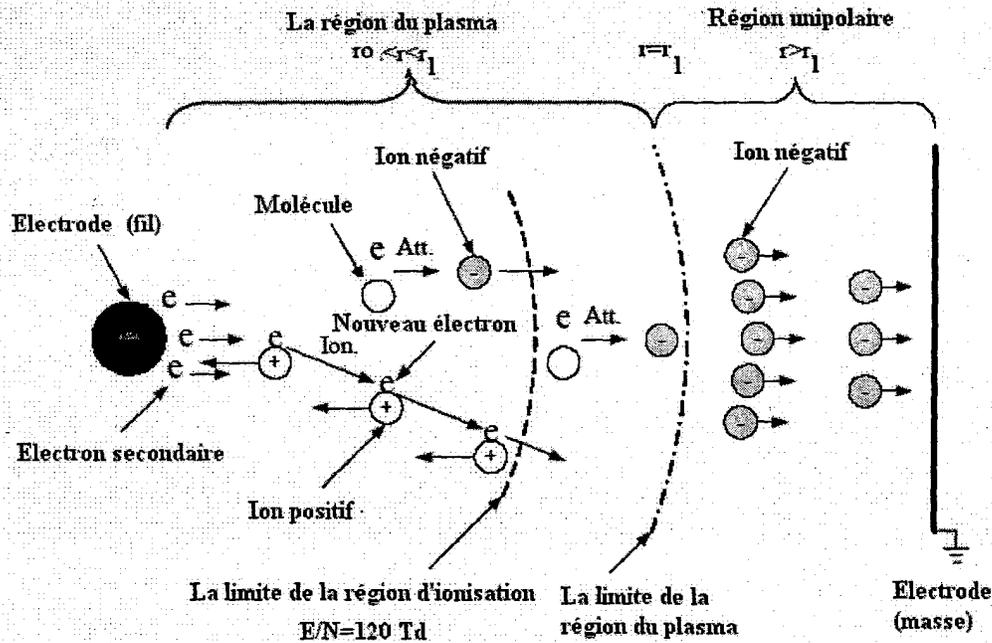


Figure 6. Entretien d'une décharge électrique couronne négative

I.5. Dépollution des gaz

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.

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

Combustible	N_2	O_2	H_2O	CO_2	CO	SO_2	NO
Pétrole	72 %	1 %	12 %	15 %	100 ppm	200 ppm	300 ppm
Charbon	74 %	5 %	6 %	15 %	40 ppm	700 ppm	600 ppm

Tableau I.1. Composition moyenne des gaz d'échappement d'une centrale électrique selon les types de combustibles utilisés [23].

I.5.1. 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.

I.5.2. Conséquences de la pollution

i. Les conséquences sur la planète

○ **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**

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 ré émet vers l'espace des rayons infrarouges que certains gaz à effet de serre interceptent et rabattent vers le sol, augmentant ainsi la température moyenne de la terre. A l'inverse, si le rayonnement absorbé par les gaz devenait trop important, la planète se réchaufferait trop et les conséquences seraient désastreuses : sécheresse et désertification ou, au contraire, inondations provoquées par la fonte des glaces et élévation du niveau des mers. Or depuis l'ère industrielle la composition chimique de l'atmosphère se modifie avec l'augmentation de la teneur de certains gaz et l'arrivée de nouveaux gaz qui sont responsables de l'augmentation de l'effet de serre. Les perspectives d'un réchauffement climatique dû à l'effet de serre avec son cortège de catastrophes rendent l'homme le seul responsable de ce phénomène d'ampleur planétaire.

- **Pluies acides**

Les pluies acides, formées de pollution atmosphérique faisant actuellement l'objet d'une grande controverse en raison des importants dommages dont elle serait responsable sur l'environnement.

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 sous forme de pluies acides. Outre les effets néfastes sur notre santé, les différents composants de notre environnement peuvent être affectés par les pluies acides : eaux, sol et végétaux.

- ii. Les conséquences sur l'homme*

Les enfants, les personnes âgées et tous ceux 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 vivent à côté d'usines et des routes et là où le sol et la végétation sont contaminés par les pluies acides.

- iii. Les conséquences sur l'eau et la vie des lacs*

Par la sécheresse des lacs et des rivières ou par l'augmentation du niveau de l'eau et sa contamination par les pluies acides, l'eau paraît plus transparente car le plancton a disparu et les poissons ne trouvent plus de nourriture et respirent mal ceci participe à la disparition de différentes espèces et désordonne la chaîne alimentaire maritimes.

- iv. Conséquences sur les plantes et les forêts*

La pollution atmosphérique participe au dépérissement des forêts. Sous l'action de cette pollution la perméabilité de la cuticule des feuilles et des aiguilles est modifiée. Pendant de nombreuses années les dégâts constatés ont essentiellement concerné les résineux (pins,

sapins). Aujourd'hui les symptômes sont les plus visibles sur les arbres âgés (chênes, etc...)

v. *Conséquences sur les sols*

Les précipitations acides modifient la composition chimique de certains sols en les acidifiant. Ces effets se traduisent par une perte d'éléments minéraux nutritifs pour les arbres et la végétation.

Les sols sableux sont les plus sensibles. Ils sont facilement lessivables. On remarque que la nouvelle végétation est plus sensible et moins dense.

vi. *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.

Le constat

- Depuis le début de l'ère industrielle la température moyenne a augmenté de 0,5°C. La température a augmenté à un rythme de 10 à 50 fois plus rapide qu'au cours des 10 000 dernières années.
- Le niveau des océans s'est élevé de 10 à 25cm.
- La hausse de la température pourrait être de 1 à 3,5°C dans un siècle.

- Chaque année 11 milliards de tonnes de dioxyde de carbone ne sont pas absorbés par les océans les mers et les forêts. Ils viennent donc rejoindre le couvercle de vapeur d'eau et d'autres gaz à l'origine de l'effet de serre.
- 64% des émissions des gaz d'effet de serre proviennent des pays les plus industriels lors que leur population ne représente que 20% de la population totale de la planète. Mais leurs usines sont implantées dans des pays en cours de développement et les déchets sont enterrés dans leurs sols.

La 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.5.3. Techniques classiques

Les principales techniques classiques de dépollution des rejets gazeux sont :

•*La filtration*

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

perméable qui retient les particules à la surface. On peut aussi obtenir le même effet en piégeant les particules indésirables dans une masse poreuse.

•L'adsorption

Cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer de se transférer à la surface d'un adsorbant. Ce phénomène met en jeu des forces de faibles intensités appelées forces de Van der Waals. L'adsorption peut être réversible ou pas, cette particularité permet dans certains cas de désorber les substrats piègeurs et donc de régénérer de l'adsorbant sans avoir à le remplacer. L'une des qualités principales demandées à un adsorbant est de posséder une grande surface spécifique qui lui permet d'entrer en contact avec le plus d'effluents à traiter. Les substances gazeuses présentes dans l'effluent considéré ne sont pas toutes absorbées de la même façon. Les paramètres influents sur le phénomène d'adsorption sont :

- l'énergie de liaison
- la polarité des molécules
- la solubilité
- la concentration
- le pH

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

•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.

Les paramètres importants pour obtenir une bonne absorption sont :

- La vitesse relative gaz-liquide (de 0.5 m/s à 5 m/s).
- La pulvérisation du liquide absorbant (diamètre des gouttes compris entre 0.1 et 1 mm).
- Le débit d'arrosage (de l'ordre de 10 kg de solvant par m³ de gaz traité).
- La condensation de vapeur
- La solubilité des polluants dans la phase 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.

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

•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. Cette méthode permet le traitement de grands volumes gazeux, elle est suivie par un système de récupération de chaleur qui permet de préchauffer les fumées à traiter ou de fournir une source calorifique pour d'autres utilisations.

I.5.4. Techniques par plasmas

Les techniques de dépollution par plasmas [26-27] sont divisées en deux groupes. Le premier groupe utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) pour faire monter la température du gaz (500 à 1200 K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Le second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour ensemençer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants.

Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont :

- La Réduction Catalytique Sélective (SCR)

qui se base sur l'injection d'ammoniac (NH_3) et sur la réduction de NO en azote (N_2) en présence d'un catalyseur.

- La Réduction Non Catalytique Sélective (SNCR ou « Thermal DeNO_x »)

Qui n'utilise pas de catalyseur mais requiert une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des agents à base d'urée.

- La Réduction Catalytique Non Sélective (NSCR)

Disponible depuis 1945 et qui demande l'utilisation d'additifs d'hydrocarbures afin d'accomplir la réduction de NO, ceci en présence d'un catalyseur.

- Le procédé 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 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 couplé ou non avec un catalyseur.

• 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 [27-31].

• 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 [32-33].

•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 [34-35].

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

La dépollution des effluents gazeux par plasmas froids ou non thermiques s'effectue par l'intermédiaire des décharges électriques. L'une des décharges la plus adaptée est la décharge couronne. Elle permet de traiter les gaz à pression atmosphérique, au sein même de leur conduit d'évacuation. Le traitement s'effectue soit en détruisant les espèces toxiques soit en les transformant en espèces moins nocives et/ou plus facilement traitables par d'autres techniques de dépollution. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type NO_x et SO_x ou des Composés Organiques Volatiles (COV). Des recherches sont également en cours pour estimer le potentiel de traitement des suies

par des dispositifs hybrides couplant les décharges couronne avec des catalyseurs. Dans certains cas, le réacteur corona peut également servir de précipitateur électrostatique et piéger les poussières ou les particules lourdes.

Dans son principe, et comme nous l'avons déjà indiqué, la décharge couronne permet de créer des radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont réagir avec les espèces toxiques. A titre d'exemple, les COV sont fractionnés en espèces plus petites et moins nocives. Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sels solides.

- Pour les COV : $C_xH_yO_z + \text{radicaux} \rightarrow n \text{CO}_2 + m \text{H}_2\text{O}$
- Pour oxydes : oxyde + radicaux \rightarrow acide
acide + base \rightarrow sel

Au bilan, le traitement d'un gaz pollué par réacteur corona s'effectue en trois principales étapes correspondant à des échelles de temps bien distinctes [9-36] :

- création des radicaux (étape 1),
- destruction des oxydes ou des autres espèces toxiques (étape 2),
- réactions ultérieures (étape 3).

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude bibliographique sur les plasmas, les gaz polluant et les différentes décharges électriques et plus particulièrement 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. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les différentes techniques de dépollution (les techniques de dépollution classique, et les techniques par plasma).

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

Références

[1] 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, 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", 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 2002

[10] S. SAMSON

Thèse Paris XI "Etude de la réactivité physico-chimique d'une décharge

filamentaire 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, New York, 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] J.HART

Stage DEA "Génie des Procédés Plasmas" UPS, " modélisation de la cinétique chimique pour la transformation des oxydes d'azote des gaz d'échappement par décharges couronne", 1994

[24] www.atmospher.org

[25] B.Lammens, R.Robillard, N.Taisnes Taisnes, J.L.Pontlevoy

"Pollution: Attention planète en danger", les techniques de l'ingénieur Dossier D2 850, 2007.

[26] 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

[27] 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

[28] 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

[29] L.A. ROSACHA AND S.SASON.

"Non thermal plasma techniques for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 281, 1993

[30] D. J. HELFRITCH AND AL.

"No thermal plasma technique for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 33, 1993

[31] S. K. DHALI AND ALL

"Dielectric-barrier discharge for processing of NO_x/SO₂", J. Appl. Phys.69, 6319-6324, 1991

[32] 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

[33] 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

[34] S. BRETHERS-DUPOUEY

Thèse UPPA, "Dépollution plasma chimique en phase gazeuse : application à la destruction de l'hydrogène sulfuré", 1998

[35] A. CZERNICHOWSKI AND AL.

"Gliding discharge reactor for H₂S valorization or destruction", NATO ARW on non thermal plasma techniques of pollution control, Cambridge England, 1992

[36] N.A. GUNTORO

Thèse de doctorat, "Modélisation de la dynamique des neutres et de la cinétique chimique dans les réacteurs plasmas de dépollution des gaz d'échappement", Université Paul Sabatier, 2001

Chapitre II

Modèle mathématique

Chapitre II : Modèle mathématique

II.1.Généralités

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

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

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

En générale, 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. En plus, l'équation de Boltzmann est une fonction non linéaire et doit être appliquée pour chaque particule, et dépend en même temps de la position de la particule, de sa vitesse, de de son accélération et des forces qui agissent sur elle. Mais généralement, en tenant compte de certaines hypothèses on arrive à linéariser cette équation.

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

II.2. Formalisme mathématique

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

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

\vec{w} = vitesse particulaire, $\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$ représente le taux de variation de fonction de distribution due aux collisions, $\frac{\Sigma \vec{F}_{app}}{\partial t}$ désigne l'accélération imposée aux particules de masse m par les forces extérieures y compris les forces d'inertie, $\vec{\nabla}_r$ est le gradient dans l'espace des positions \vec{r} . $\vec{\nabla}_w$ exprime le gradient dans l'espace des vitesses \vec{w} .

II.2.1. Equation de transport

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

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

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

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

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

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

Nous montrons facilement que :

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

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

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

$$= \frac{\partial}{\partial r_i} (n \overline{A w_i}) - n \frac{\partial \overline{A w_i}}{\partial r_i} = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'équation (II.12) est relative à l'unité de volume du gaz à l'instant t autour du point repéré par le rayon vecteur \vec{r} .

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

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

II.2.2. Equation de conservation de la densité

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

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

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

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

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

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

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

Elle s'écrit, en notation condensée :

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

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{r n(\vec{r}, t) \vec{V}_r(\vec{r}, t)\} &= s_r \\ \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial z} \{n(\vec{r}, t) \vec{V}_z(\vec{r}, t)\} &= s_z \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

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

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

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

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

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

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

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

avec :

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

II.2.4. Equation de conservation de l'énergie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\varepsilon_t = \varepsilon_c + \varepsilon_{th}$ est égale à la somme de l'énergie cinétique du gaz $\varepsilon_c = \frac{1}{2} mnV^2$, due à la vitesse d'ensemble, plus l'énergie d'agitation thermique (énergie interne du gaz)

$\varepsilon_{th} = \frac{3}{2} nKT$. L'énergie thermique est plus importante que l'énergie cinétique, car les transferts d'énergie des particules chargées (électron, ions) vers les particules neutres contribuent à accroissement immédiat de l'énergie translationnelle et rotationnelle. L'énergie transférée depuis les particules chargées vers les neutres, est stockée dans différents « réservoirs », qui se relaxent vers le réservoir thermique en augmentant ainsi

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

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

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

En introduisant la dérivée particulaire $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla_r$ calculée dans un référentiel qui se déplace à la vitesse des particules et on a $P = n k T$, donc, l'équation de conservation de l'énergie peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{3}{2} n k \frac{DT}{Dt} - k T \frac{Dn}{Dt} + \nabla_r \cdot \vec{Q} = \left\langle \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{1}{2} m n w^2 \right) \right\rangle_{\text{coll}} \quad (\text{II.24})$$

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

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

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T)) = S_j(T) \quad (\text{II-25})$$

Avec

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

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

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

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

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

II.3. Procédure Numérique

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

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

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

Le traitement numérique d'une équation du type (II-28) passe par la discrétisation de l'espace continu ce qui revient à définir une taille du volume de contrôle ou maille. Cette dernière varie selon l'étendu du fluide à simuler (quelques microns dans le cas des micros systèmes, à plusieurs milliers de mètres pour les phénomènes atmosphériques) et selon la précision souhaitée. En effet, le calcul d'une densité exacte à l'échelle d'un volume de contrôle, suppose qu'il n'y a pas de concentration significative de particules en un point de ce volume. La discrétisation du temps revient à passer d'un temps t à un temps $t+\Delta t$ ultérieur en supposant une évolution linéaire des phénomènes de transport entre ces deux instants. La discrétisation spatiale se fait en découpant l'espace en éléments de volume fini et en intégrant l'équation (II-28) dans ces éléments de volume.

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

II.3.1.Principe de la technique FCT

L'idée centrale de la méthode FCT est d'appliquer une diffusion corrective à un schéma de transport dispersif, en localisant la diffusion uniquement aux régions où des oscillations dénuées de sens physique ont tendance à se former suite à la dispersion. Cette diffusion corrective est non linéaire car sa valeur dépend des valeurs de la densité de charge ou de masse 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.

- Etape I: étape de transport

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

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

Le traitement aux frontières dépend uniquement du problème physique.

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

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

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

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

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

- **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 $\{\bar{\rho}_j^{-1}\}$

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

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

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

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

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

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 [1 -5] 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.3.2. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique

La résolution des équations hydrodynamiques de forme générique :

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

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

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

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

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

Avec 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.

II.4. Conclusion

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

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

Références

- [1] J. P. BORIS, D. L. BOOK,
"Flux corrected transport I, SHASTA, A Fluid Trans. Algor. That Works" J. of
Computational physics, 11, 38-69, 1973
- [2] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K .HAIN
"Flux corrected transport II : Generalisations of the method" J. of computational
physics, 18, pp 248-283, 1975
- [3] J.P BORIS & D.L. BOOK,
'flux-corrected Transport, :Generalization of the method,' J.Computational phys.,
v.20,1976,pp.397-431
- [4] J.P BORIS & D.L. BOOK, « Solution of the continuity equations by the method of Flux-
Corrected Transport, » Methods in computational physics, vol.16 (J. Killeen, Ed),
Academic Press, News York, 1976, pp.85-129.
- [5] D.L.BOOK, 'Finite difference techniques for vectorized fluid dynamics calculations',
Springer Verlag, New York, (1981).

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. Conditions de simulation

La simulation numérique que nous allons aborder dans ce chapitre concerne l'évolution spatio-temporelle de la densité des espèces présentes dans le mélange gazeux composé de 75% N₂, 15% O₂, 5% CO₂ et 5% H₂O. Cette mixture est soumise à une décharge couronne pointe-plan, de distance inter-électrodes égale à 10 mm et la durée d'application de cette décharge s'étend de 10⁻⁹s jusqu'à 10⁻³s. Nous considérons l'ensemble à la température ambiante et la pression atmosphérique. Le transfert d'énergie entre le système électrique et le mélange gazeux est modélisé par le champ électrique réduit E/N (E étant le champ électrique appliqué, et N la densité des particules neutres). Comme le gaz est faiblement ionisé ($< 10^{-4}$), nous avons opté pour les valeurs suivantes : 110, 130, 150, 170, 190 et 210 Td (on rappelle que $1\text{Td}=10^{-21}\text{ V.m}^2$).

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

- molécules neutres : N₂, O₂, CO₂, H₂O.
- atomes neutres : N, O, H, OH.
- oxydes d'azote : NO, NO₂, NO₃, N₂O₅.
- ions négatifs : O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻.
- espèces métastables : N(²D), O(¹D), N₂(A₃).

Nous allons nous intéresser surtout à analyser l'influence des réactions chimiques sur la cinétique du mélange et plus exactement sur la réduction et la création de certaines espèces dont la présence joue un rôle important dans ce processus réactionnel. En plus, toutes les espèces considérées dans cette simulation réagissent entre elles suivant deux cents réactions chimiques qui ont été choisies dans la littérature et plus exactement dans les travaux portant sur la cinétique chimique des effluents industriels [1 – 4]. Les réactions prises en compte ainsi que leurs coefficients de réactions sont reportés dans l'annexe à la fin du manuscrit.

III.2. Résultats obtenus

Bien qu'il n'y ait pas d'oxydes d'azote présents initialement dans le mélange gazeux, la production d'atomes d'azote et d'oxygène lors de la phase décharge entraîne automatiquement la formation de ces polluants, dont le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et le trioxyde d'azote NO₃ représentent les deux tiers des constituants NO_x.

Les résultats que nous allons présenter concernent :

- l'évolution temporelle de la densité de certaines particules pour la valeur la plus faible du champ électrique réduit : 110 Td et la valeur la plus élevée 210 Td.
- La distribution spatiale de la densité de trois espèces que nous avons retenues (NO, NO₂, NO₃) pour leurs contributions dans cette mixture. Nous présentons cette distribution sous forme d'images 2D à des instants différents : 50, 100, 150 et 200 ns.
- L'évolution temporelle des vitesses de réaction pour voir l'influence des réactions chimiques sur la conversion (réduction et création) de ces trois espèces choisies.

III.2.1. Evolution temporelle de la densité

Pour analyser l'évolution temporelle (10^{-9} - 10^{-3} s) de la densité, nous avons choisi les espèces suivantes : N, O₃, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, OH, H, HO₂ et HNO₃, pour voir leur comportement pour deux valeurs du champ électrique réduit : 110 et 210 Td. Les courbes obtenues sont présentées sur les figures (III.1.) et (III.2.).

Interprétation : Nous observons globalement sur la figure III.1 une évolution stable pour l'ozone O₃ et les deux ions négatifs O₂⁻ et O₄⁻, tandis que pour les autres espèces on a soit une augmentation de la densité soit une diminution. On remarque que pour l'ion négatif O₃⁻ et la molécule HNO₃ la densité augmente de façon significative. En effet, la densité de O₃⁻ passe de 10^{15} cm⁻³ ($t=10^{-9}$ s) à 10^{20} cm⁻³ ($t=10^{-3}$ s), et celle de HNO₃, passe de 10^{11} cm⁻³ ($t=10^{-9}$ s) à 10^{15} cm⁻³ ($t=10^{-3}$ s). Pour les autres espèces la variation n'est pas très significative.

Si on augmente la valeur du champ électrique à 210 Td, le comportement change radicalement pour l'ensemble des espèces (voir figure III.2). Nous observons deux types d'évolution :

- entre $t=10^{-9}$ s et $t=10^{-6}$ s, la densité augmente puis se stabilise jusqu'à $t=10^{-3}$ s pour les espèces : O₃, O₃⁻, N₂O₅, OH, HO₂ et HNO₃.
- entre $t=10^{-9}$ s et $t=10^{-6}$ s, la densité est peu près stable puis diminue de façon très remarquable jusqu'à $t=10^{-3}$ s pour les autres espèces : N, O₂⁻, O₄⁻, NO, NO₂, NO₃ et H.

Ce comportement nous indique que les espèces réagissent différemment en fonction du champ électrique réduit. Déjà à ce stade, on peut penser que certaines espèces sont tout le temps créées alors que d'autres sont plutôt consommées.

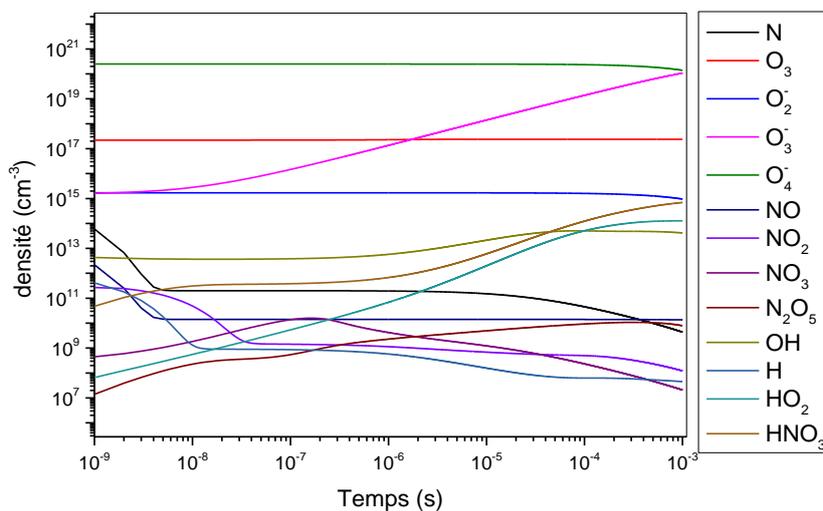


Figure III.1. Évolution temporelle de la densité des espèces N, O₃, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, OH, H, HO₂, HNO₃ contenues dans le mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 110 Td.

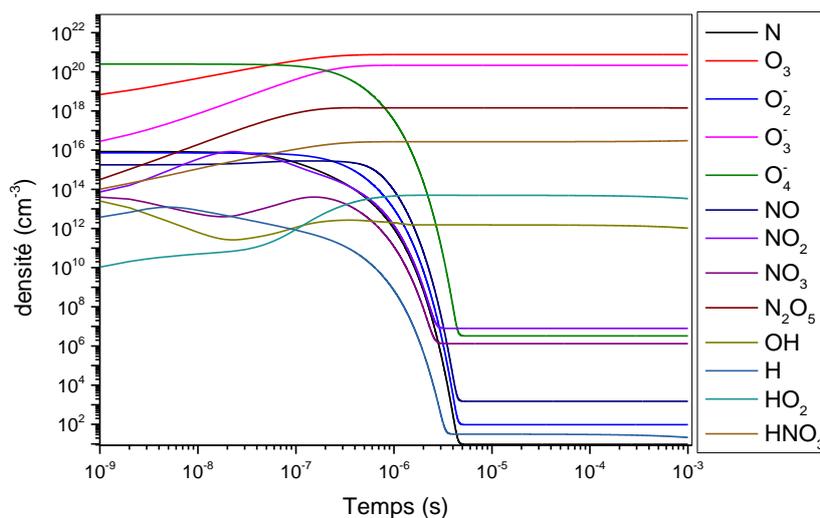


Figure III.2. Évolution temporelle de la densité des espèces N, O₃, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, OH, H, HO₂, HNO₃ contenues dans le mélange gazeux : N₂/O₂/H₂O/CO₂ pour la valeur du champ électrique réduit 210 Td.

III.2.2. Evolution spatiales de la densité du monoxyde d'azote NO

Dans ce paragraphe, nous allons voir le comportement spatiale de la densité de certaines espèces choisies qui sont NO, NO₂ et NO₃ pour plusieurs instants. Pour cela, nous avons représenté sous forme d'images 2D la distribution de la densité (voir la figure III.3, jusqu'à la figure III.6). Sur chaque figure, nous observons l'image des électrodes pointe plan ainsi que la distribution de la densité en fausse couleur (la couleur bleue représente la valeur maximale et la couleur rouge la valeur minimale et les autres couleurs les valeurs intermédiaires).

Ces images représentent l'évolution de la densité du monoxyde d'azote NO pour quatre instants différents : 50, 100, 150 et 200 ns, visualisant ainsi la progression de la densité dans l'espace inter-électrodes. En ce qui concerne la figure III.3, nous observons l'impact du transfert d'énergie du plasma sur la particule au niveau de la pointe, car c'est dans cette zone que se produit le maximum de transfert d'énergie gaz neutre/gaz ionisé. Ensuite, sur les trois autres figures III.4, III.5 et III.6, nous continuons à suivre la progression de cette évolution qui est due au mouvement de diffusion du gaz qui se dirige de la pointe vers le plan. Par exemple, on peut noter qu'à 50 ns, le maximum de densité se trouve au voisinage de la pointe, alors qu'à 200ns, ce maximum se trouve presque au milieu de l'espace inter électrodes. Ces résultats montrent nettement que le champ électrique réduit joue un rôle important sur la dynamique des neutres dans tout l'espace inter-électrode. Cette influence est plus importante quand le champ appliqué sur le gaz est élevé. Ces images 2D que nous avons intégré nous permettent donc de raffiner l'analyse et le comportement des neutres dans tout le domaine d'étude.

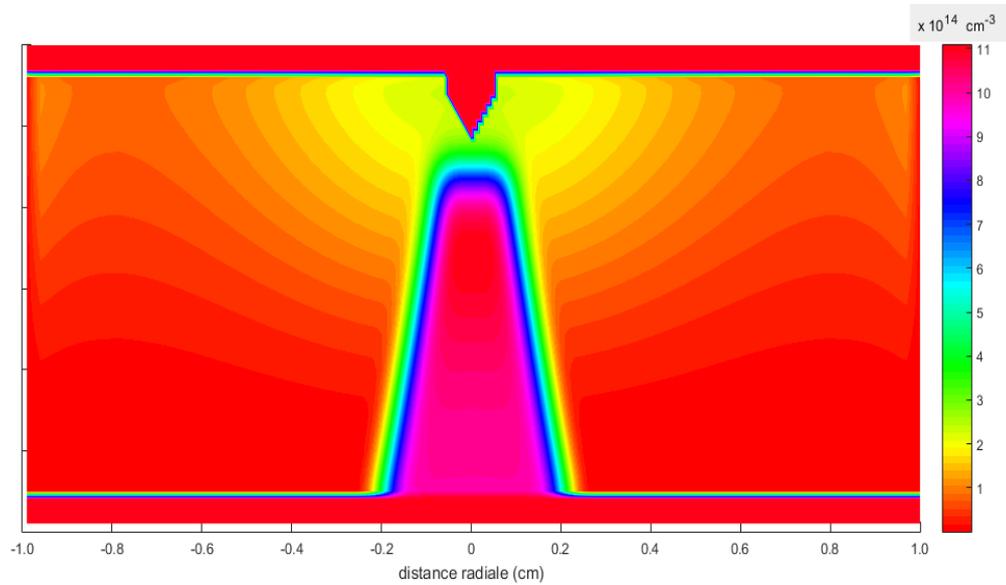


Figure III.3. Cartographie de la densité du monoxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) à l'instant 50 ns

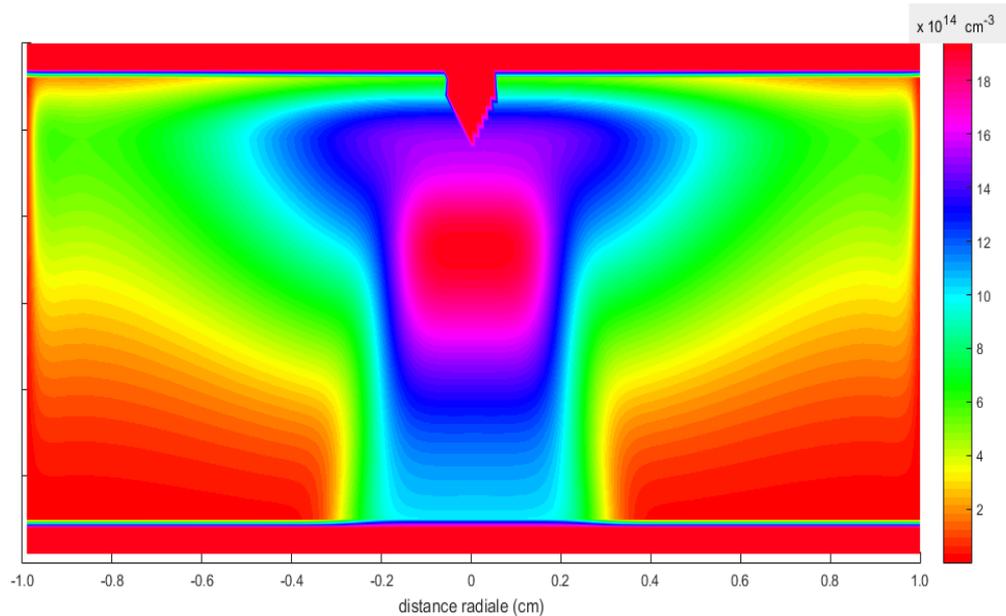


Figure III.4. Cartographie de la densité du monoxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) à l'instant 100 ns

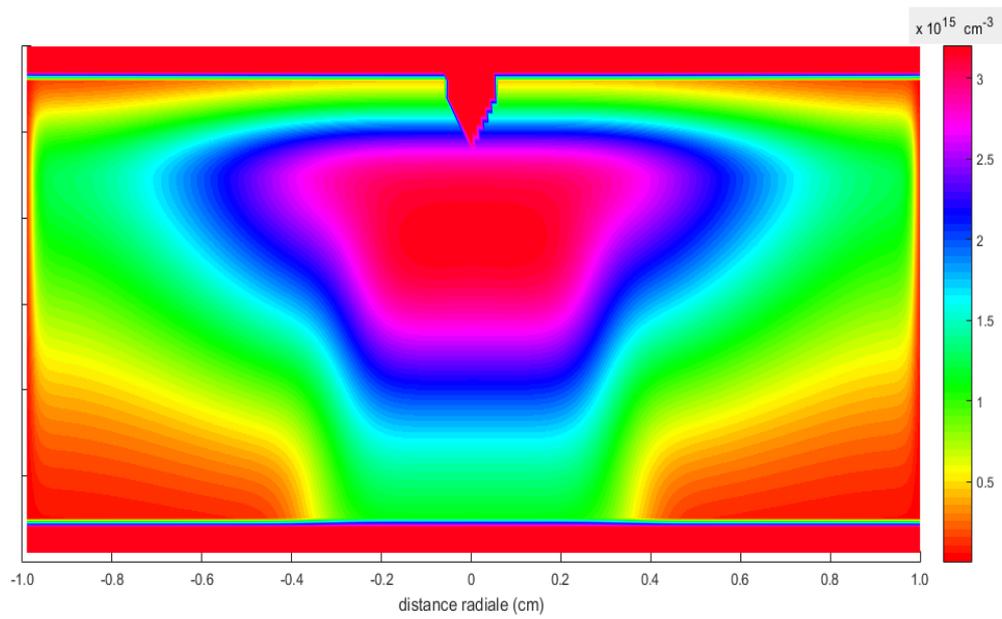


Figure III.5. Cartographie de la densité du monoxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) à l'instant 150 ns

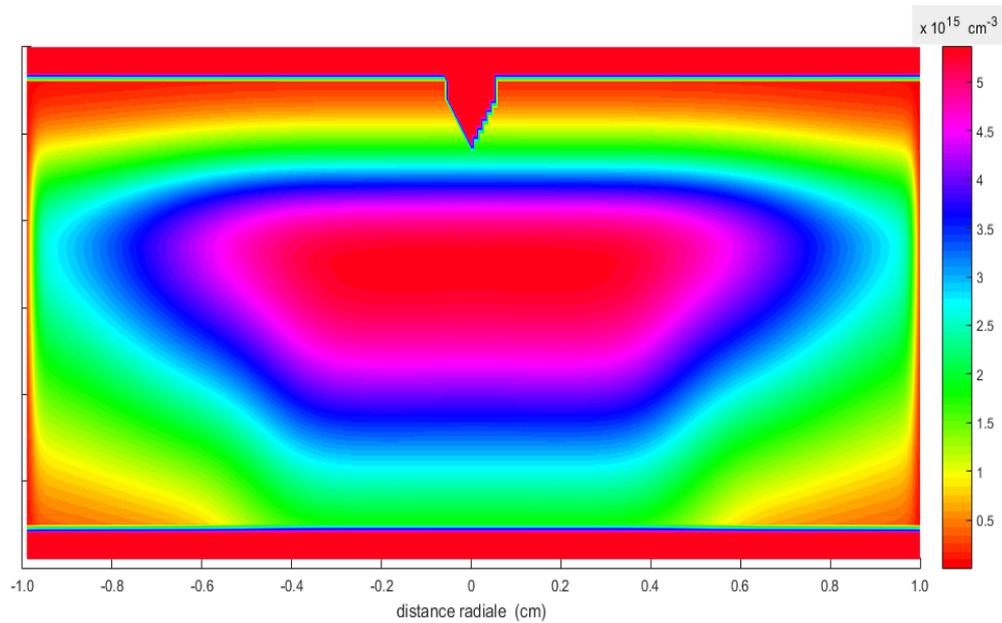


Figure III.6. Cartographie de la densité du monoxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) à l'instant 200 ns

Pour compléter cette analyse, nous avons représenté sur la figure III.7 l'évolution du taux de dépeuplement ou taux de variation de la densité du monoxyde d'azote NO au cours du temps. Ce taux est calculé à l'aide de la relation : $(n_0 - n) / n_0$ où n_0 représente la densité initiale et n les valeurs de densité entre 10^{-9} - 10^{-3} s. Cette analyse concerne toujours les six valeurs du champ électrique réduit (110, 130, 150, 170, 190 et 210Td).

Nous remarquons que l'évolution du taux de dépeuplement n'est pas la même pour tous les champs :

- pour les faibles valeurs 110 et 130 Td la réduction est presque la même et atteint 11%,
- pour la valeur moyenne 150 Td, on assiste à une réduction à peu près égale à 5% jusqu'à l'instant 10^{-5} s, ensuite elle passe à 55% à partir de l'instant 10^{-4} s.
- pour 170 et 210 Td, on n'a presque aucun effet jusqu'à 10^{-3} s où la réduction atteint presque 60%.
- Exceptionnellement pour la valeur 190 Td on obtient d'abord une création du monoxyde d'azote dont la valeur atteint presque 30% à l'instant 10^{-6} s, ensuite on assiste à une destruction de cette espèce qui atteint un peu plus que 70% dès l'instant 2×10^{-6} s.

Donc on peut dire que la réactivité de cette espèce n'est pas homogène ni au cours du temps, ni en fonction des différentes valeurs du champ électrique réduit. Ceci est lié à notre avis à plusieurs phénomènes, en particulier le couplage entre les espèces qui dépend de la nature du transfert d'énergie entre ces particules, et aussi à la nature des réactions chimiques que nous verrons plus loin qui jouent un rôle important dans la cinétique du plasma.

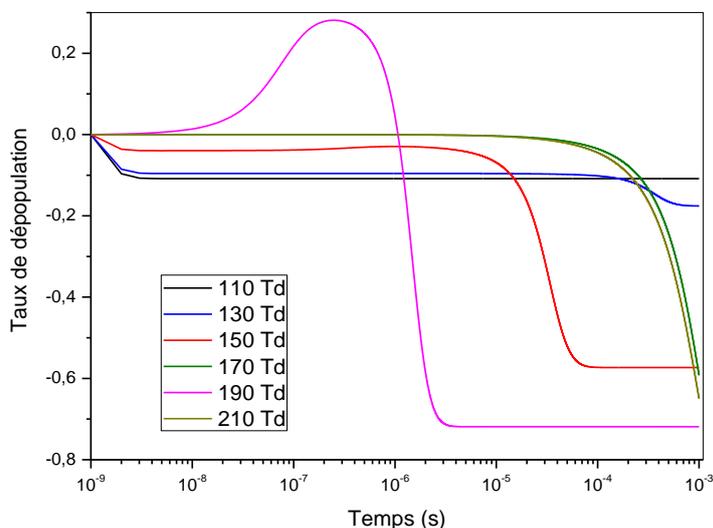


Figure III.7. Evolution temporelle du taux de dépeuplement de l'espèce NO présente dans le mélange gazeux ($N_2/O_2/H_2O/CO_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [110 - 210 Td].

Pour mieux comprendre cette activité réactionnelle, nous présentons d'autres images 2D pour visualiser la différence de progression de la densité pour les différents instants que nous avons considérés (voir les figures III.8 jusqu'à la figure III.11).

Globalement, ces cartographies nous montrent les parties de l'espace qui sont concernées par l'évolution du monoxyde d'azote, ou encore ses interactions avec les autres espèces au cours du temps. En effet, cette réactivité commence à se manifester à l'endroit où l'énergie transférée est importante, c'est-à-dire au voisinage de la pointe, ensuite, elle se propage dans l'espace inter électrodes en créant différentes zones qui vont à leur tour se propager vers le plan.

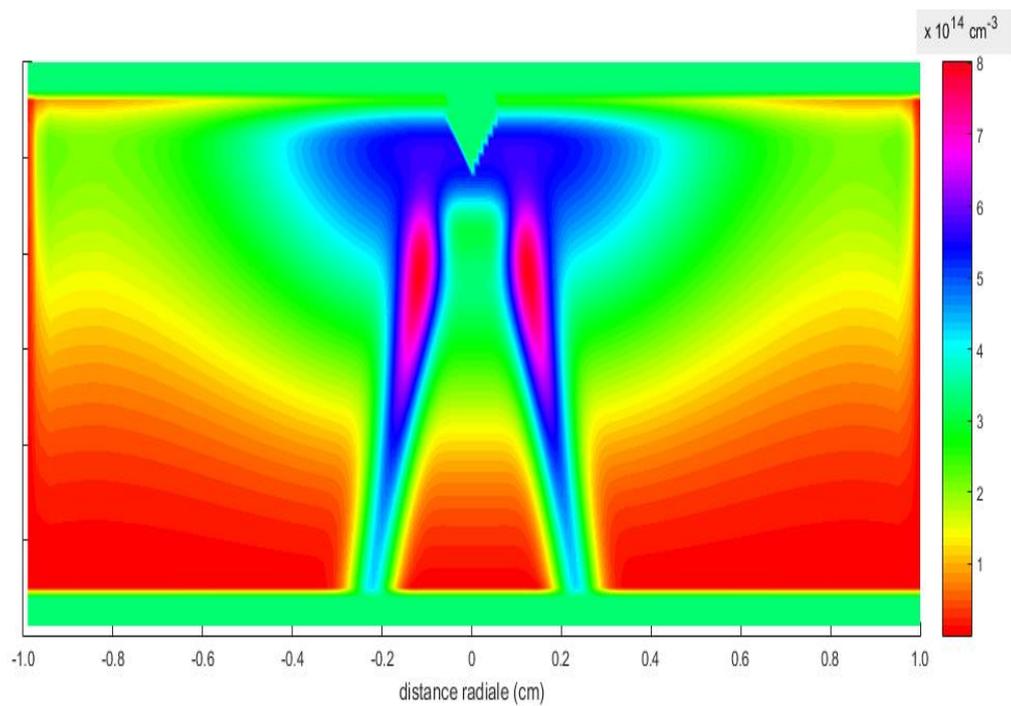


Figure III.8. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO entre deux instants différents : 0 et 50ns.

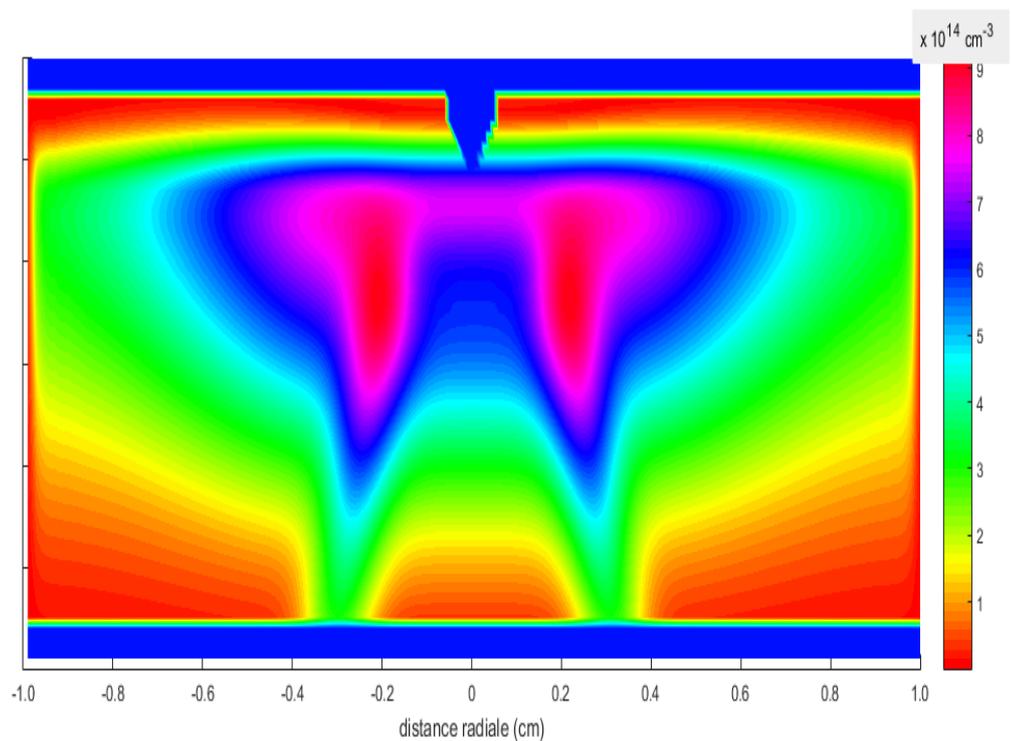


Figure III.9. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO entre deux instants différents : 50 et 100ns.

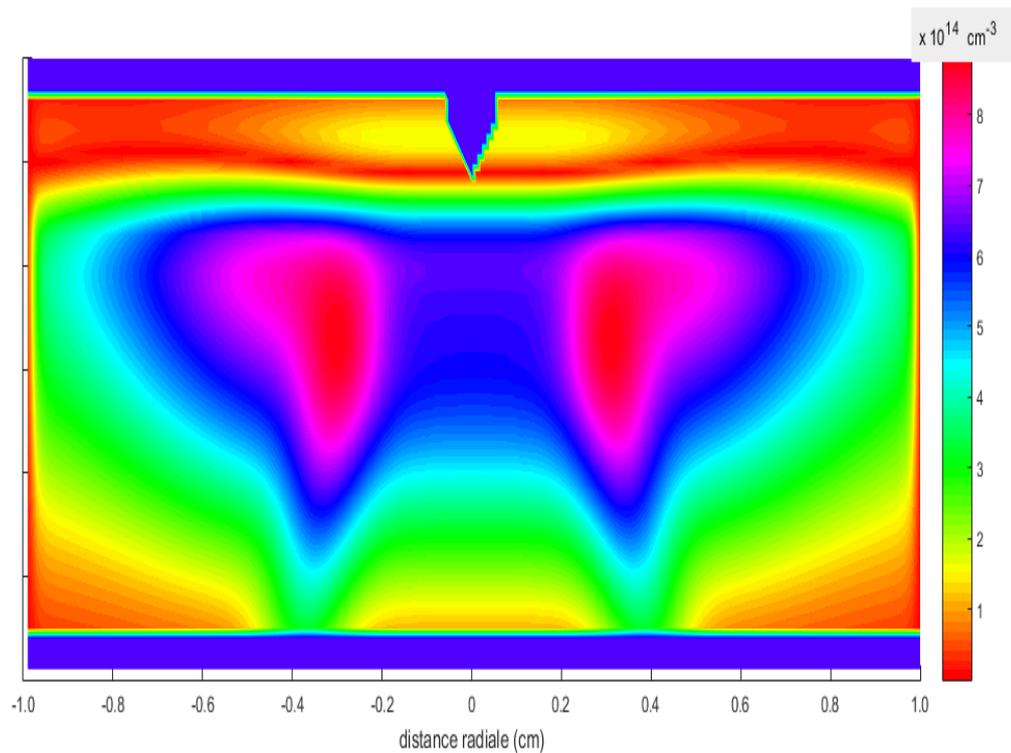


Figure III.10. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO entre deux instants différents : 100 et 150 ns.

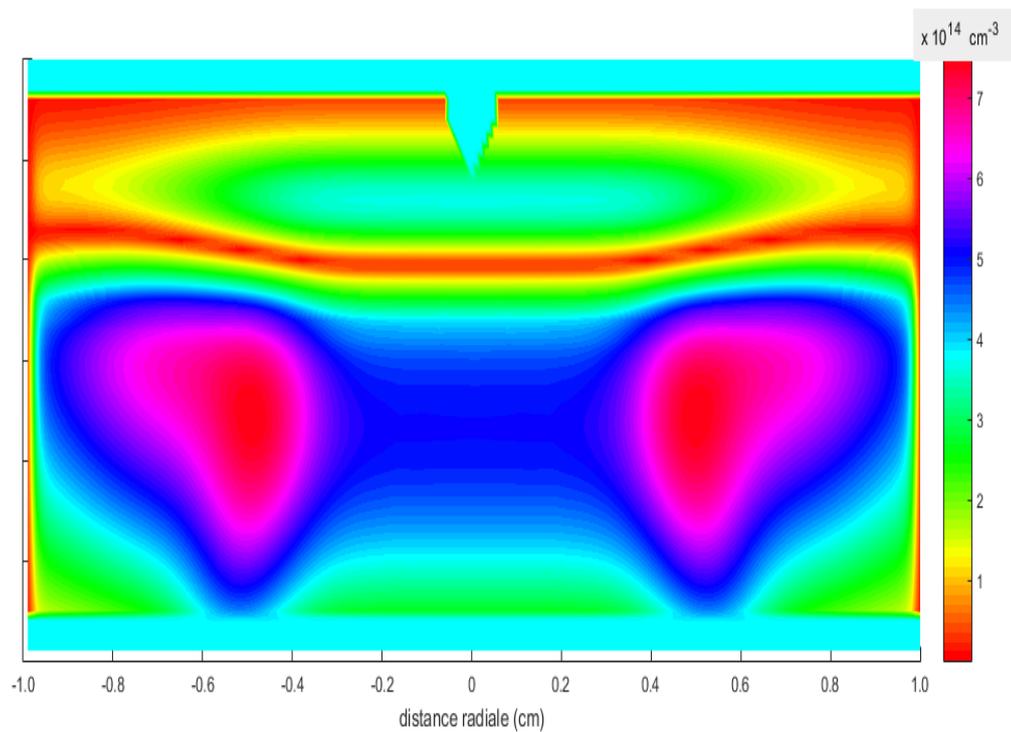


Figure III.11. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO entre deux instants différents : 150 et 200 ns.

III.2.3. Analyse des vitesses de réaction

Nous allons considérer les réactions suivantes :



pour analyser la réduction du monoxyde d'azote en fonction du temps pour différents champs électriques réduits. Nous gardons la même notation qui apparaît dans l'annexe. En réalité, on va s'intéresser à l'évolution des vitesses de ces réactions au cours du temps. Ces vitesses sont représentées sur les figures (III.12), (III.13), (III.14) et (III.15).

Si nous observons ces quatre figures, nous remarquons que pour la valeur la plus faible du champ électrique réduit, c'est-à-dire 110 Td, l'influence de toutes les réactions s'arrête à peu près vers 10^{-6} s. Par contre, si on continue à augmenter l'intensité du champ électrique réduit, l'influence des réactions agissent jusqu'à la fin de la simulation avec des intensités différentes.

En effet, nous remarquons aussi que c'est l'ion négatif O_4^- qui domine les autres particules, suivi par l'ion négatif O_3^- , ensuite c'est l'ozone O_3 et finalement la molécule HO_2 .

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

- Pour les fortes valeurs du champ électrique réduit 190 et 210 Td, l'effet est stable entre 10^{-9} et 10^{-6} s, puis devient négligeable entre 10^{-6} et 10^{-3} s.
- Pour les autres valeurs du champ électrique réduit 130, 150 et 170 Td, l'effet est presque le même, mais diffère avec les valeurs précédentes puisqu'il ne devient négligeable que vers 10^{-3} s.

Pour la réaction (R144), l'influence est différente par rapport à la précédente réaction (R154). En effet, nous observons une évolution positive pour toutes les valeurs du champ électrique réduit entre les instants 10^{-9} et 10^{-6} s, alors qu'elle était constante pour cette réaction (R154). Ensuite, entre 10^{-6} et 10^{-3} s l'influence est presque la même sauf pour 190 et 210Td où on relève la valeur $10^{13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour (R144) contre $10^1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour (R154).

Pour les deux autres réactions (R86) et (R111), on peut dire que leur contribution n'est pas très significative par rapport aux deux premières réactions (R144) et (R154).

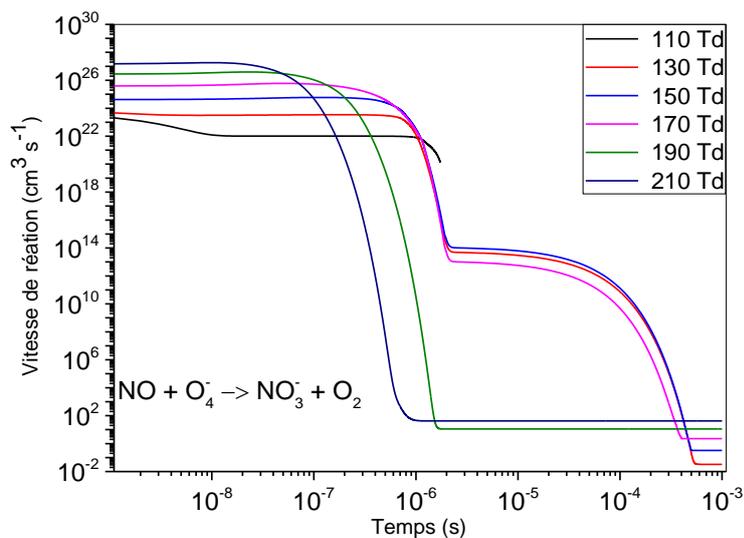


Figure III.12. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

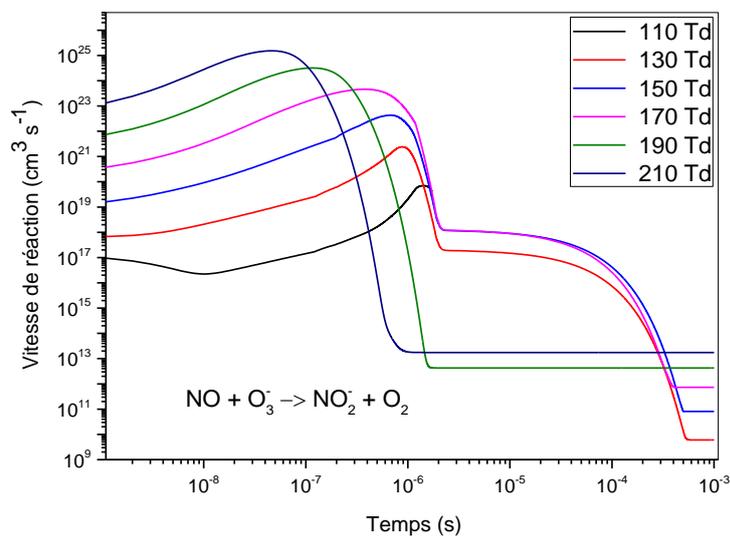


Figure III.13. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

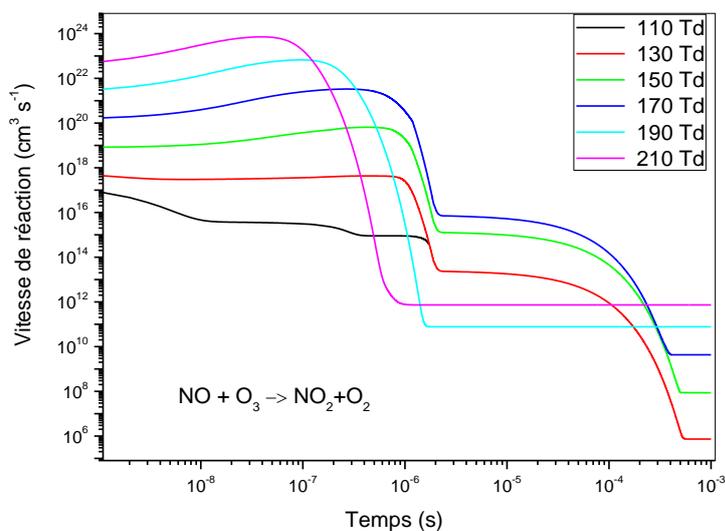


Figure III.14. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

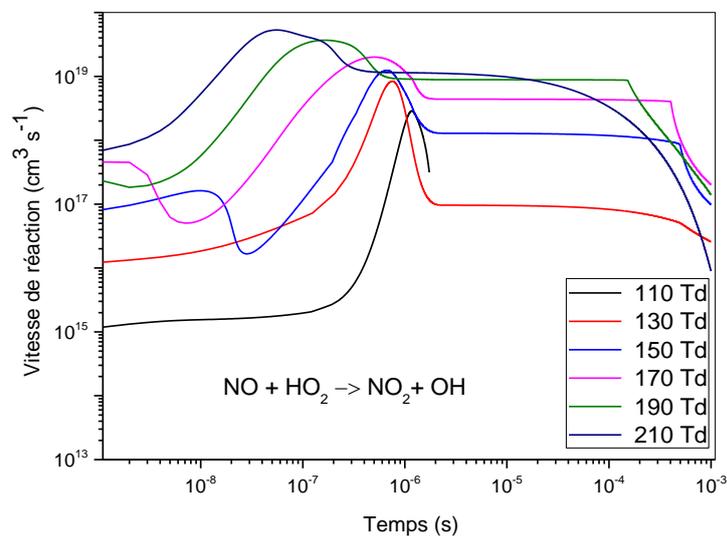


Figure III.15. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ intervenant dans la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

III.2.4. Cas de la densité du dioxyde d'azote NO₂

Nous passons maintenant à la deuxième espèce qui représente les oxydes d'azote qui est le dioxyde d'azote : NO₂. Nous avons représenté l'évolution spatio temporelle de la densité sur les figures III.16 jusqu'à la figure III.19.

Cette cartographie montre le mouvement dans tout l'espace inter électrodes de la densité du NO₂ entre l'instant 50 ns jusqu'à l'instant 200 ns. Ces images nous permettent aussi de bien suivre de façon très intéressante le mouvement et la diffusion de la densité de cette particule de la pointe vers le plan ou encore vers les parois latérales.

Nous pouvons aussi à partir de ces images 2D connaître et distinguer les différentes zones où la réduction et la création sont soit dominantes soit moins dominantes.

Par exemple, si nous observons la figure III.16, nous remarquons clairement autour de la zone proche de la pointe une concentration de la densité plus importante qu'ailleurs. Ce phénomène est dû essentiellement, comme on pouvait s'y attendre, à la conversion du monoxyde d'azote NO en NO₂ d'après la réaction (R86) : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

En effet, sur la figure III.3, la densité du monoxyde d'azote est plus importante autour de la zone proche de la pointe. De ce fait, cette distribution se répercute sur celle du dioxyde d'azote.

Si nous poursuivons l'analyse des trois autres images, qui correspondent aux instants 100, 150 et 200 ns, nous observons presque la même évolution de la densité entre les deux espèces NO et NO₂ dans tout l'espace inter électrodes. Nous pouvons dire que l'évolution commence toujours au voisinage de la pointe et se propage vers la zone du plan et les parois latérales. De ce fait, les zones qui étaient denses à l'instant 50 ns vont se vider au cours de temps (100, 150 et 200 ns), et les zones qui étaient moins peuplées au premier instant vont avoir une densité plus importante. Les effets de la diffusion massique sont donc visibles au niveau de la pointe, et les profils des deux espèces entre la pointe et le plan sont presque identiques.

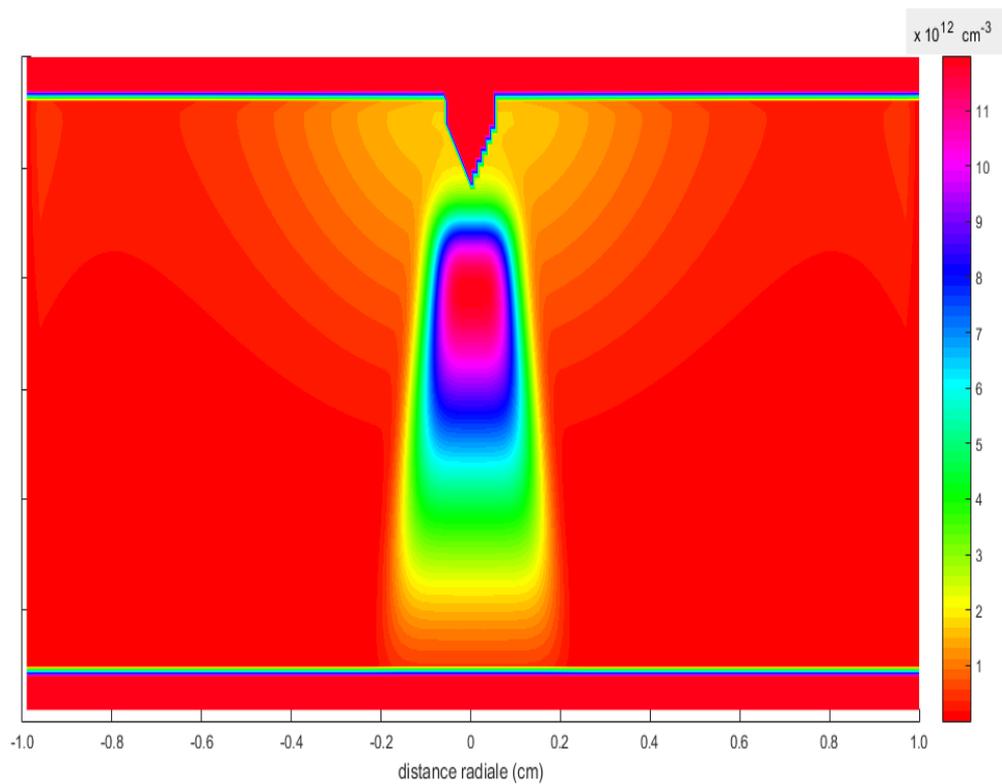


Figure III.16. Cartographie de la densité du dioxyde d'azote NO₂ présent dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) à l'instant 50 ns

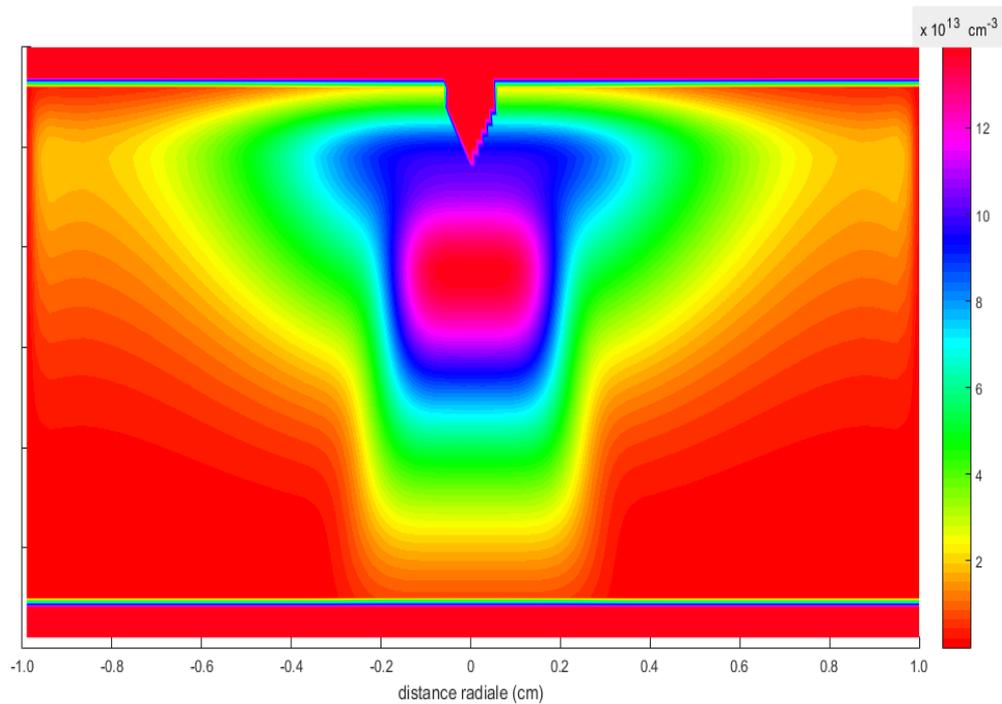


Figure III.17. Cartographie de la densité du dioxyde d'azote NO₂ présent dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) à l'instant 100 ns

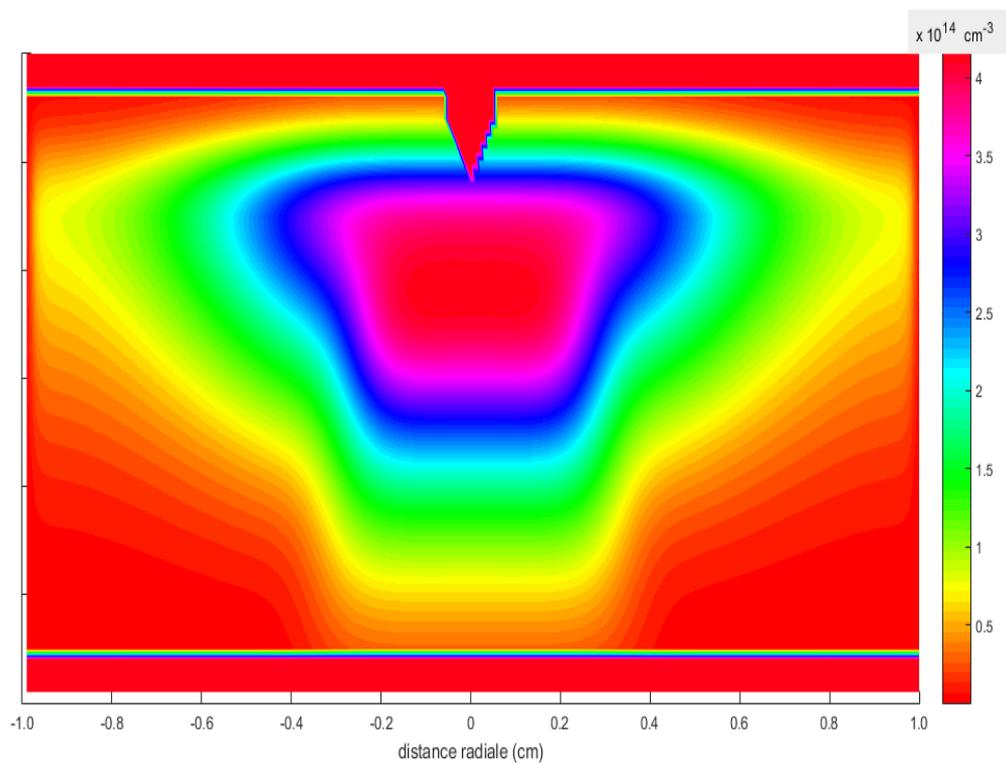


Figure III.18. Cartographie de la densité du dioxyde d'azote NO₂ présent dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) à l'instant 150 ns

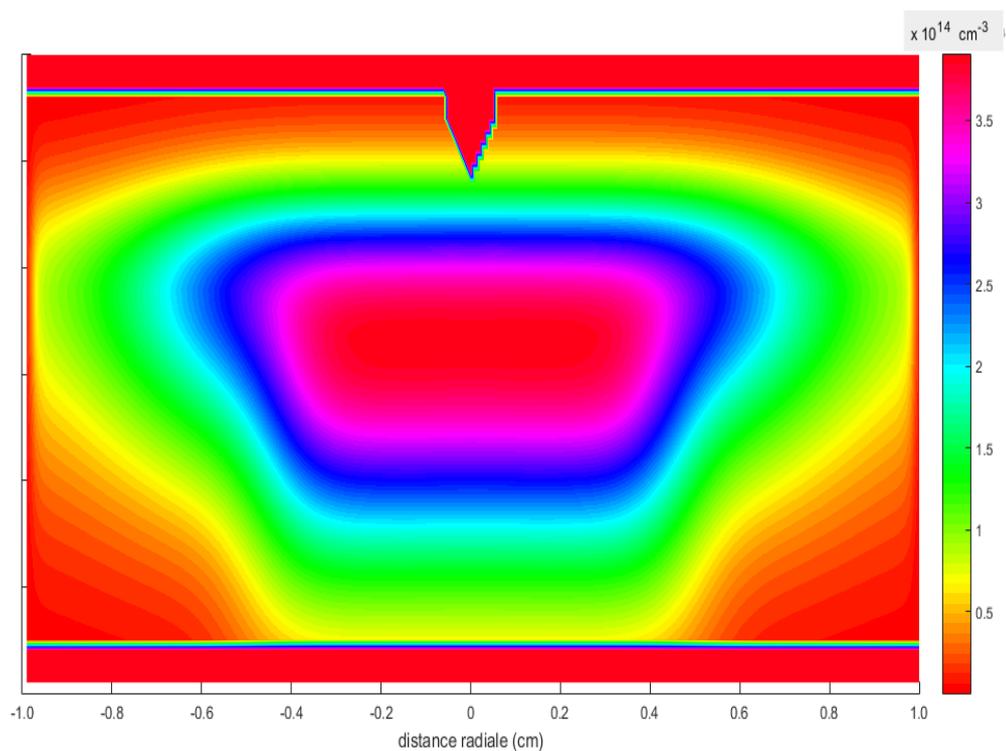


Figure III.19. Cartographie de la densité du dioxyde d'azote NO₂ présent dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) à l'instant 200 ns

Sur la figure III.20 nous avons représenté le taux de dépeuplement du dioxyde d'azote pour les six valeurs du champ électrique réduit entre 10^{-9} et 10^{-3} s. Nous observons nettement sur ces courbes deux valeurs du champ 150 et 190 Td qui participent à la production du NO_2 et deux autres valeurs 110 et 130 Td qui le réduisent. Pour les deux autres valeurs 170 et 210 Td, leur effet n'est visible qu'à partir de l'instant 10^{-5} s.

Si nous comparons cette évolution avec celle de la figure III.7 qui correspond au monoxyde d'azote, nous remarquons une nette différence dans la création ou la destruction de ces deux espèces. En effet, pour la valeur 190 Td on atteint une production maximale de la densité du dioxyde d'azote vers l'instant 2×10^{-8} s, tandis que pour le monoxyde d'azote et pour la même valeur on atteint une augmentation de 30% aux alentours de 10^{-7} s.

Si nous considérons les valeurs 110 et 130 Td, on remarque l'effet inverse, c'est-à-dire qu'on obtient une destruction maximale (un peu plus que 90%) du dioxyde d'azote, alors que pour le monoxyde d'azote on note 10% de réduction.

Pour les deux autres valeurs 170 et 210 Td la réduction ne se fait sentir que vers la fin de la décharge.

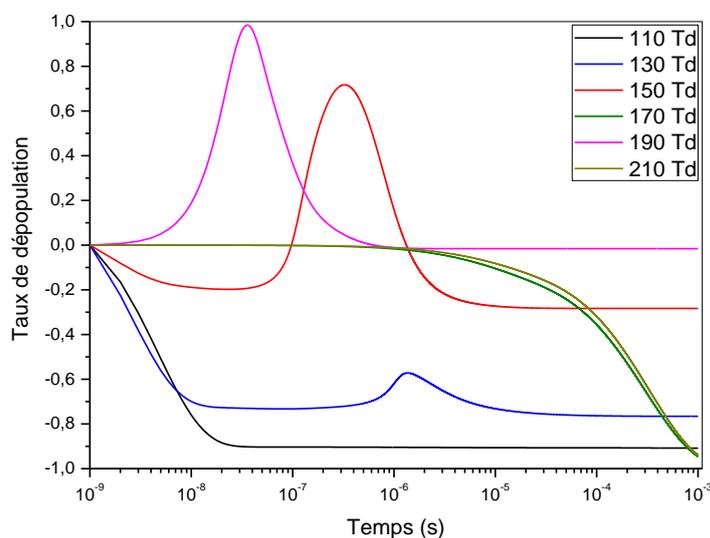
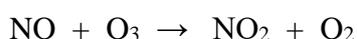


Figure III.20. Evolution temporelle du taux de variation de l'espèce NO_2 présente dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [110-210Td].

Sur les figures III.21, III.22, III.23 et III.24, nous avons représenté des images 2D donnant la cartographie de la densité du dioxyde d'azote pour des instants différents. Ces distributions de la densité vont nous permettre de suivre l'évolution spatiale de cette densité dans les différentes zones du domaine d'étude.

Si nous comparons ces images 2D avec celles du monoxyde d'azote qui sont représentées sur les figures III.8, III.9, III.10 et III.11, nous remarquons clairement que les deux espèces NO et NO₂ n'évoluent pas de la même manière dans l'espace inter électrodes. En effet, si nous analysons les images pour un même instant, on observe des différences :

- par exemple entre 0 et 50 ns, on voit que la conversion du dioxyde d'azote se fait essentiellement sur l'axe de la décharge tout en restant importante dans le voisinage de la pointe, tandis que pour le monoxyde d'azote la conversion se manifeste au bord du cône de la décharge couronne.
- entre 50 et 100 ns, on remarque que la conversion du dioxyde d'azote commence à suivre celle du monoxyde d'azote, ceci est tout à fait normale puisque la réaction (R86) :



nous montre que la densité du dioxyde d'azote est tributaire de la densité du monoxyde d'azote.

- entre 100 et 150 ns, la cinétique des deux espèces se propage dans presque tout l'espace inter électrodes avec une intensité plus ou moins importante. Par exemple, pour le monoxyde d'azote on assiste à une occupation de la partie médiane de l'espace inter électrodes, tandis que pour le dioxyde d'azote, c'est la zone de la pointe et son voisinage qui connaît une densité importante tout en créant des espaces moins peuplés.
- entre 150 et 200 ns, on observe nettement un renforcement de la densité sur les zones latérales, mais un peu différemment pour les deux espèces. Par exemple, pour le monoxyde d'azote on peut dire qu'il y a création d'une onde acoustique qui réduit cette particule dans la zone centrale au profit des zones latérales. Par contre, pour le dioxyde d'azote sa densité reste encore importante au voisinage de la pointe avec la création de deux zones, séparées par une zone de moindre densité, dont le mouvement se dirige vers le plan.

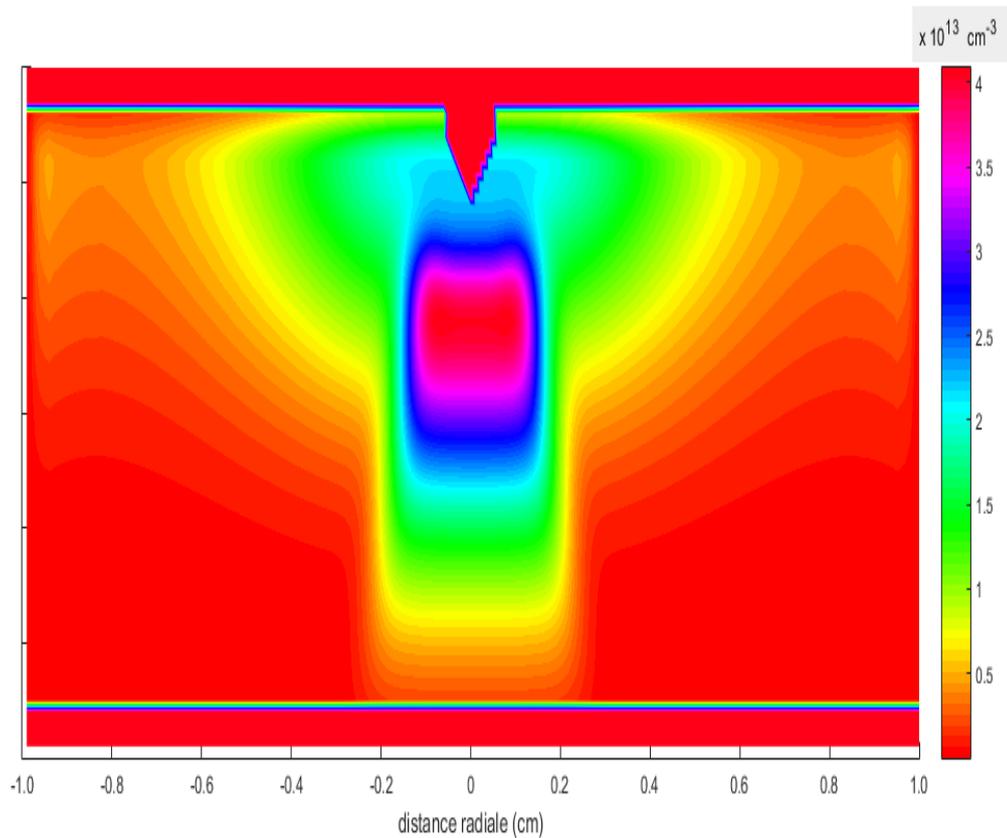


Figure III.21. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO₂ entre deux instants différents : 0 et 50ns.

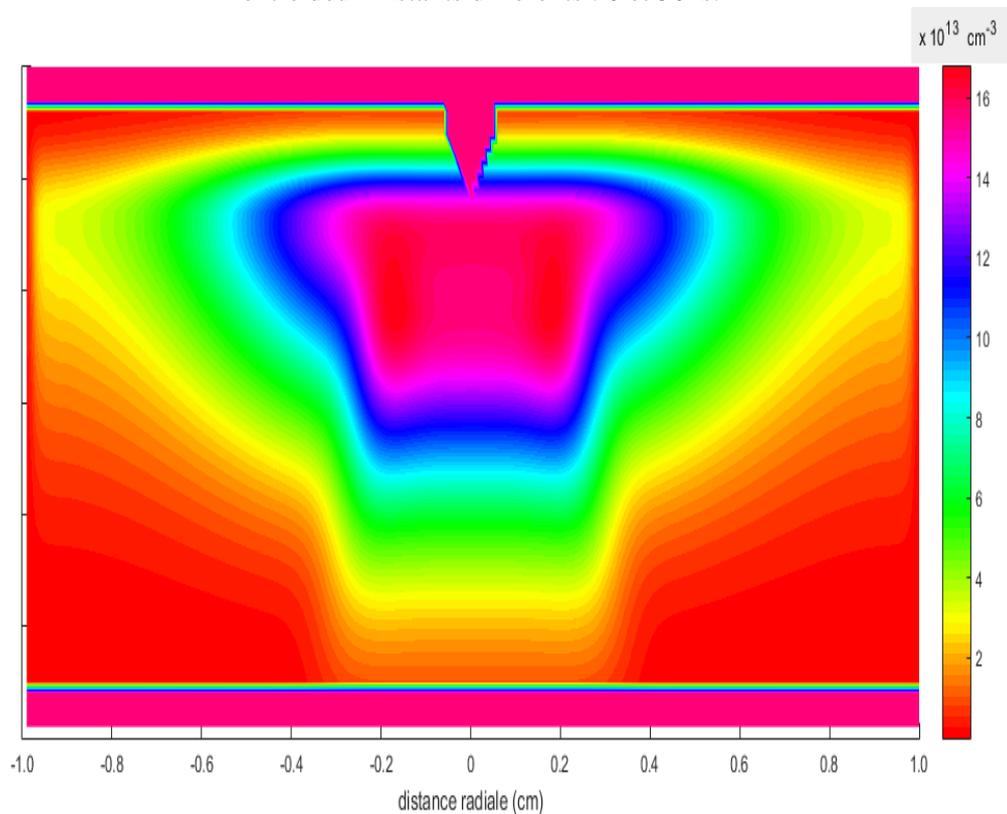


Figure III.22. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO₂ entre deux instants différents : 50 et 100ns.

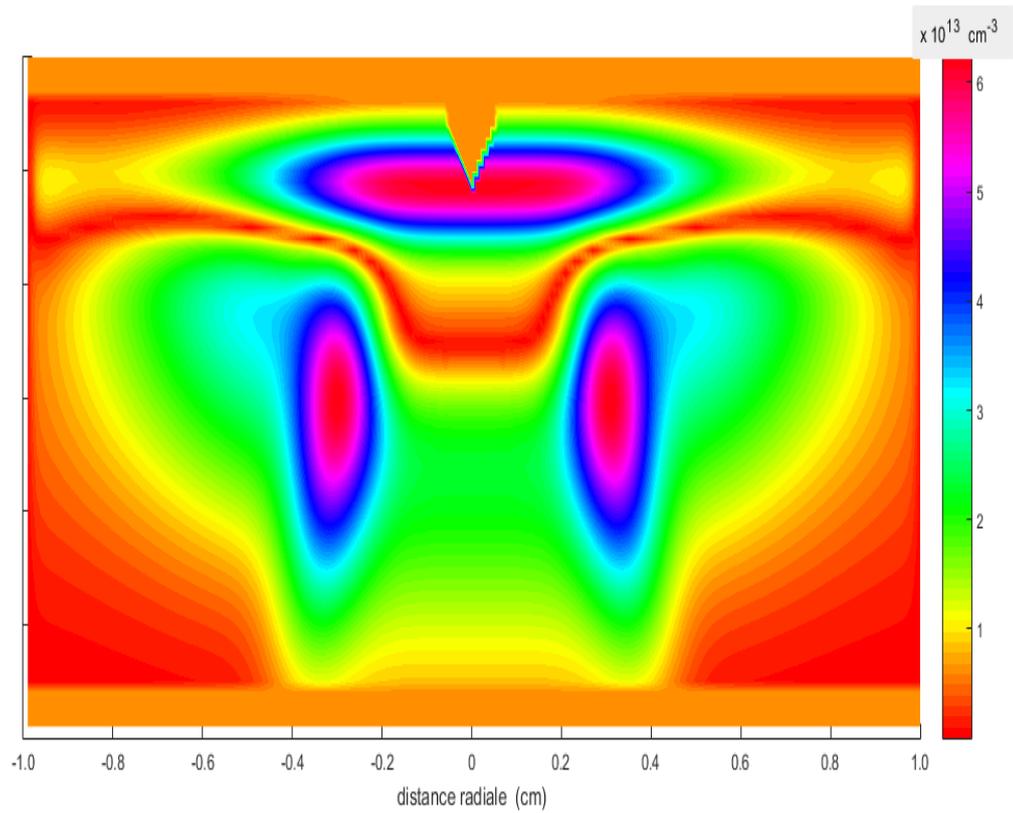


Figure III.23. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO_2 entre deux instants différents : 100 et 150ns.

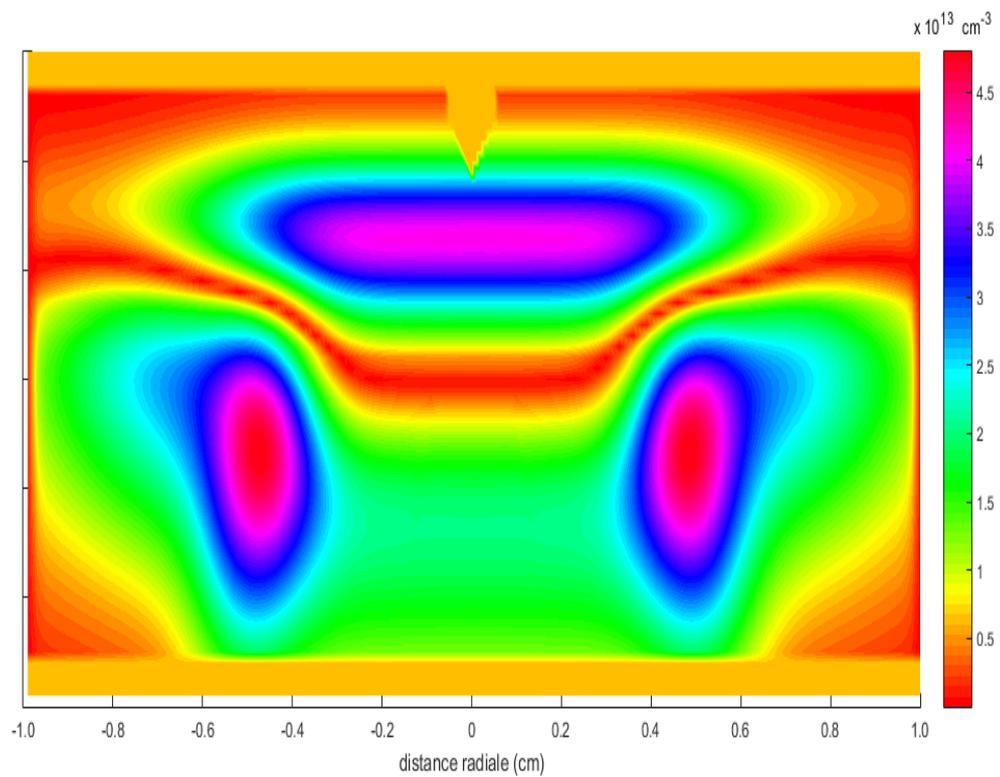
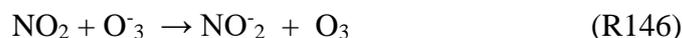
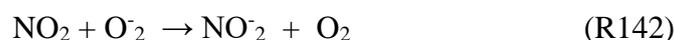


Figure III.24. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO_2 entre deux instants différents : 150 et 200ns.

III.2.5. Analyse des vitesses de réaction

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



Nous avons représenté l'évolution temporelle de la vitesse de ces réactions sur les figures III.25, III.26, III.27 et III.28.

Comme pour le monoxyde d'azote, si nous observons ces quatre figures, nous remarquons que pour la valeur la plus faible du champ électrique réduit, c'est-à-dire 110 Td, l'influence de toutes les réactions s'arrête à peu près vers 10^{-6} s, alors que pour toutes les autres valeurs du champ électrique réduit, l'influence des réactions agissent jusqu'à la fin de la simulation avec des intensités différentes.

Tout d'abord, nous remarquons clairement que les deux réactions R142 et R146 contribuent de façon très importante à la conversion du dioxyde d'azote que les deux autres réactions R36 et R112. Ceci montre l'influence significative des deux ions négatifs O_2^- et O_3^- sur l'évolution de cette espèce, alors que pour le monoxyde d'azote c'était l'ion négatif O_4^- qui jouait un rôle important.

Nous remarquons aussi sur la figure III.25, que l'influence se divise en deux parties :

- Pour les fortes valeurs du champ électrique réduit 190 et 210 Td, l'effet est stable entre 10^{-9} et 10^{-6} s, puis devient négligeable entre 10^{-6} et 10^{-3} s.
- Pour les autres valeurs du champ électrique réduit 130, 150 et 170 Td, l'effet est presque le même, mais diffère avec les valeurs précédentes puisqu'il ne devient négligeable que vers 10^{-3} s.

En ce qui concerne la réaction R146, on note à peu près la même situation que pour la réaction R142, sauf que pour la deuxième moitié du temps la contribution de toutes les valeurs du champ électrique réduit n'est pas très différente.

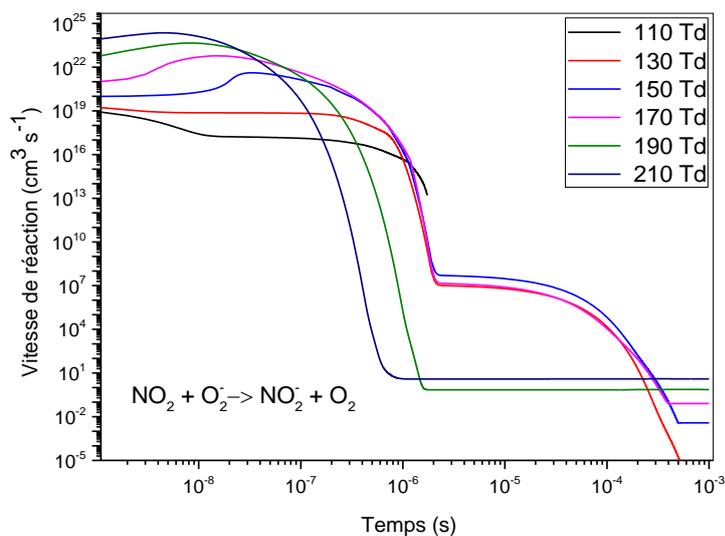


Figure III.25. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote NO_2 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

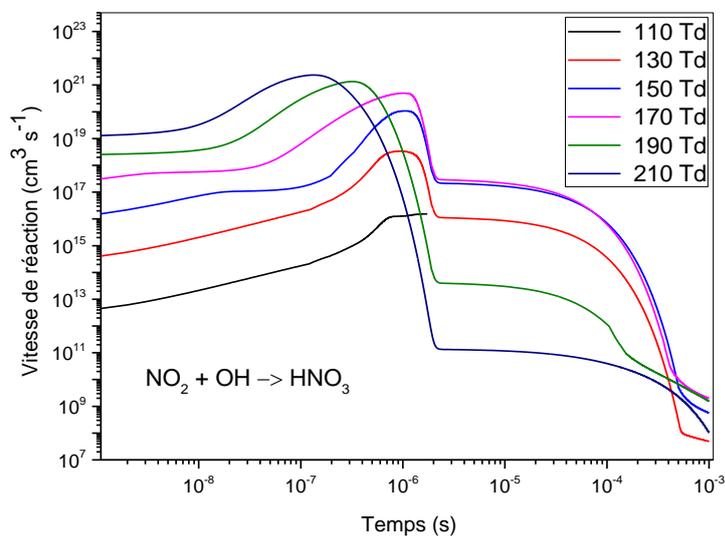


Figure III.26. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote NO_2 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

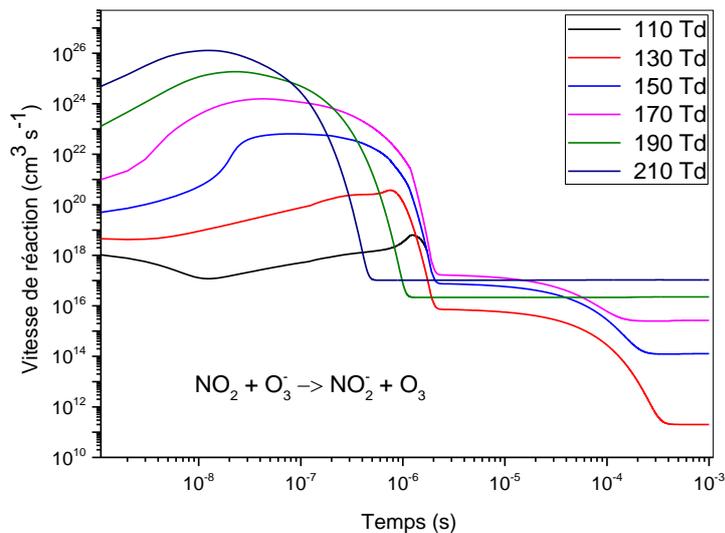


Figure III.27. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote NO_2 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

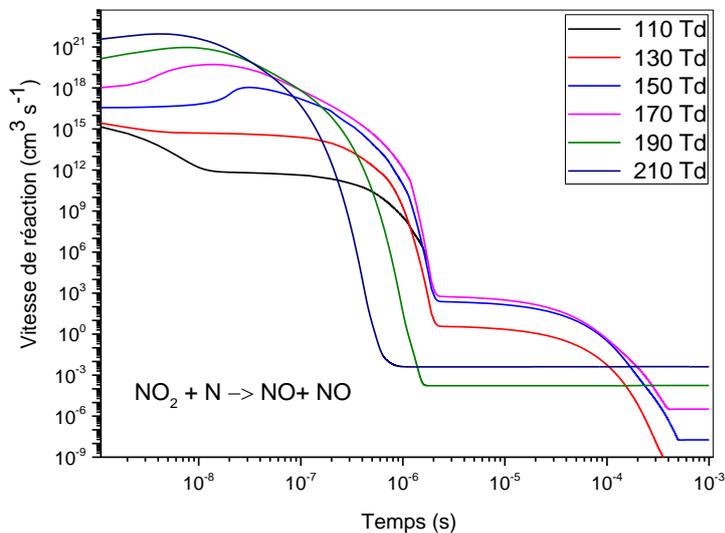


Figure III.28. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$ intervenant dans la réduction du dioxyde d'azote NO_2 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

III.2.6. Cas : densité du trioxyde d'azote NO₃

Nous continuons notre étude pour la dernière espèce représentative des oxydes d'azote, à savoir le trioxyde d'azote NO₃. Pour cela, nous allons suivre la même analyse que celle appliquée pour les espèces précédentes NO et NO₂.

Nous commençons par la représentation de la cartographie de la densité sous forme d'images 2D. Les résultats sont représentés sur les figures III.29, III.30, III.31 et III.32.

Nous remarquons globalement que la distribution de la densité du trioxyde d'azote est plus proche du dioxyde d'azote que du monoxyde d'azote. Ceci est dû au fait qu'en présence de l'atome d'oxygène le dioxyde d'azote se transforme en trioxyde d'azote comme le montrent les réactions suivantes :



Sur la figure III.29, nous observons que la densité se concentre surtout dans la partie centrale de la décharge tout en restant importante au voisinage de la pointe, alors que les parties latérales sont presque homogènes. On peut dire donc, que la différence avec les deux autres espèces est bien visible sur cette image. Si on continue à suivre l'évolution de la densité nous observons sur l'image suivante donnée sur la figure III.30, une distribution qui se propage dans presque tout le voisinage de la pointe et un étalement dans la partie centrale de l'espace inter électrodes. Cette situation se renforce au cours du temps dans presque tout le volume du domaine d'étude.

Globalement, l'évolution de la densité du trioxyde d'azote est similaire à celle du dioxyde d'azote, car les réactions utilisées montrent que la création du NO₃ provient essentiellement de la molécule NO₂.

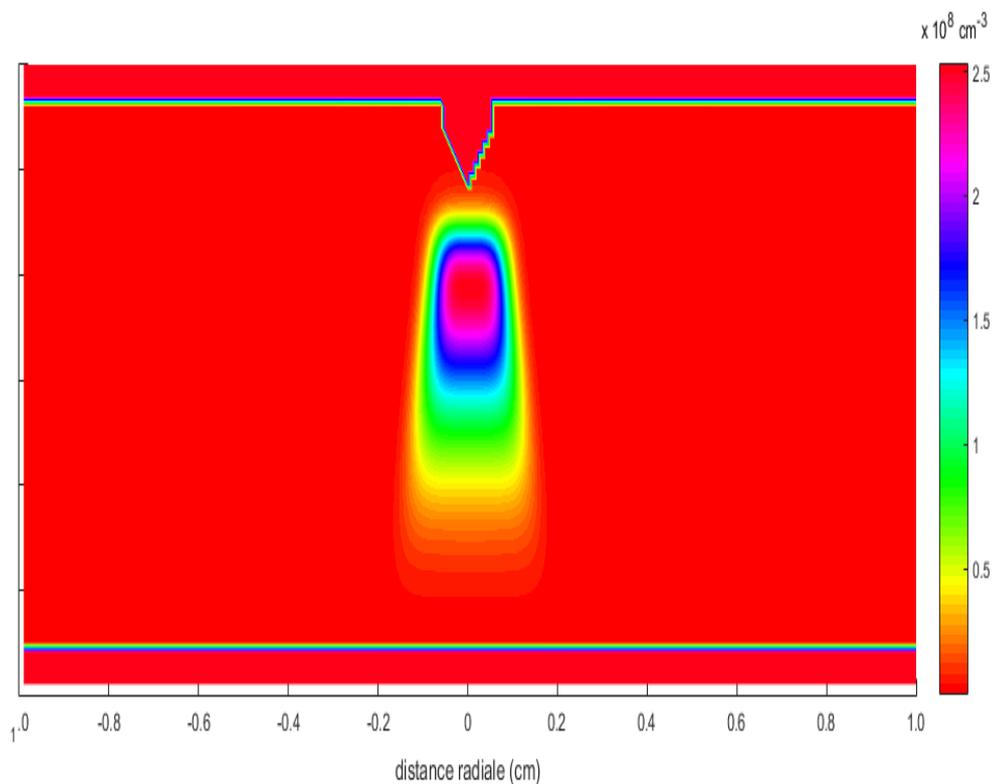


Figure III.29. Cartographie de la densité du trioxyde d'azote NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) à l'instant 50 ns

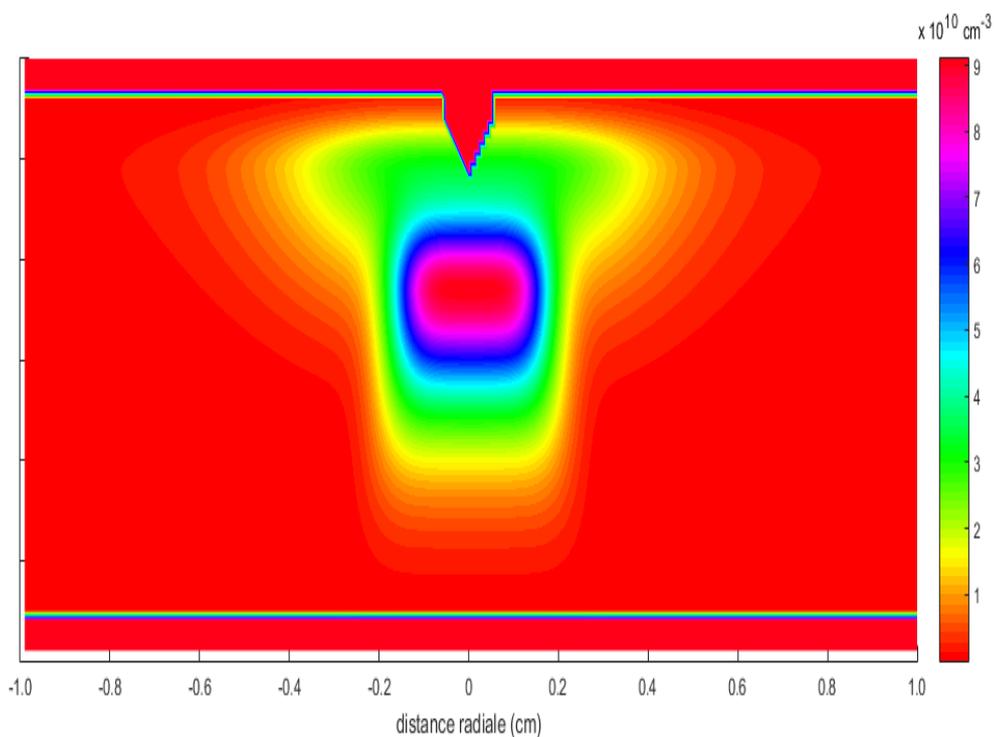


Figure III.30. Cartographie de la densité du trioxyde d'azote NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) à l'instant 100 ns

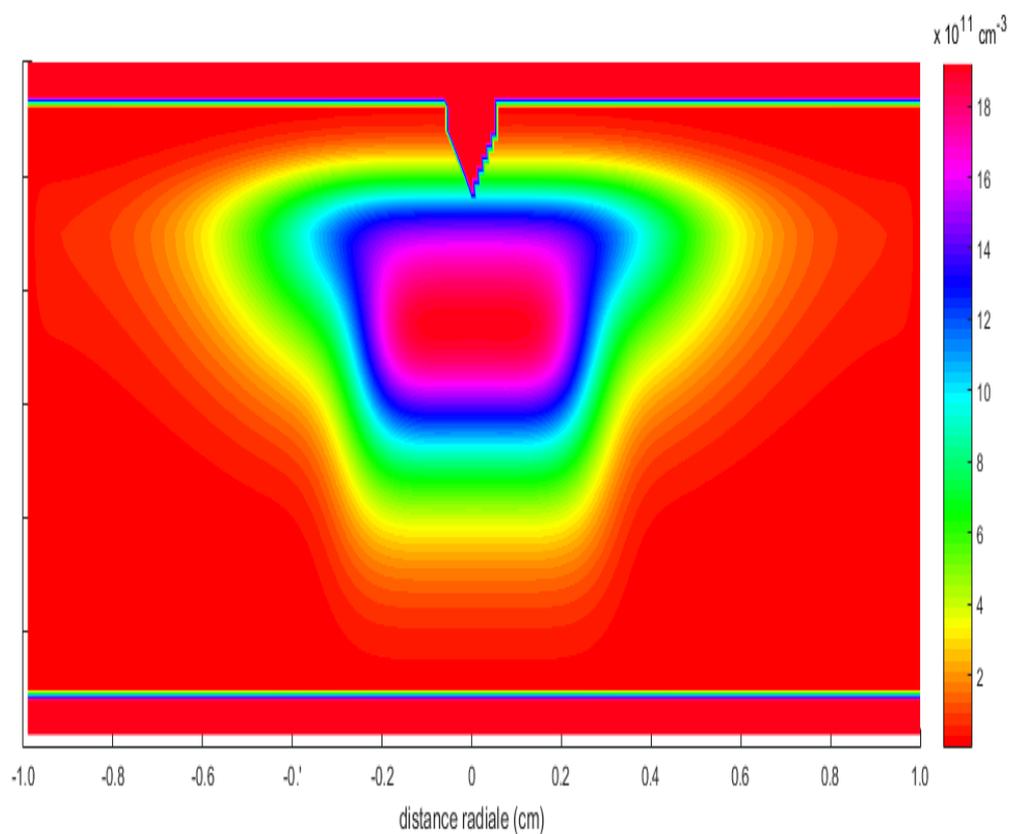


Figure III.31. Cartographie de la densité du trioxyde d'azote NO₃ présent dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) à l'instant 150 ns

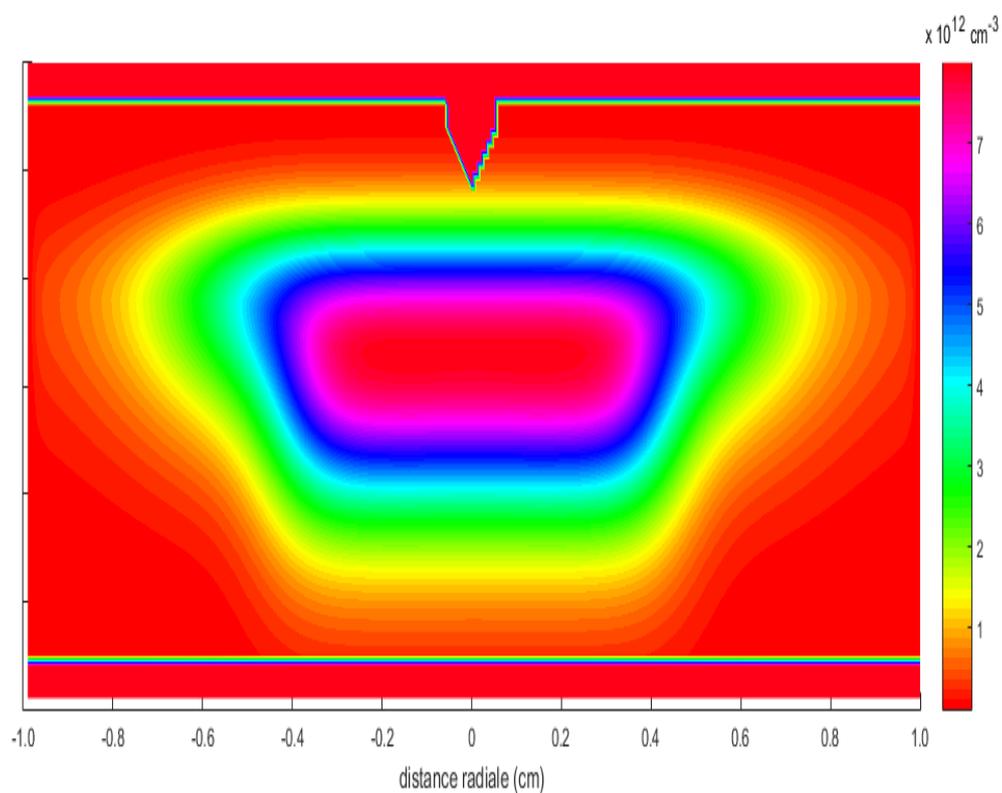


Figure III.32. Cartographie de la densité du trioxyde d'azote NO₃ présent dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) à l'instant 200 ns

Sur la figure III.33, nous avons représenté l'évolution temporelle du taux de dépeuplement du trioxyde d'azote pour les six valeurs du champ électrique réduit.

Si nous comparons ces courbes avec celles obtenues précédemment pour le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote, nous pouvons dire qu'elles se rapprochent beaucoup plus du NO_2 que du NO . En effet, pour les valeurs 110 et 150 Td on note une création qui dépasse les 95% comme pour le NO_2 , alors que pour la valeur 130 Td le NO_3 continue à être créé tandis que le NO_2 est consommé pour cette même valeur.

Toutefois, on observe une particularité pour la valeur 190 Td, où l'on relève une décroissance jusqu'à 2×10^{-7} s, ensuite une augmentation jusqu'à 2×10^{-6} s, et finalement une réduction qui atteint presque 90% jusqu'à l'instant 10^{-3} s. Cette particularité n'a pas été observée pour les deux autres espèces.

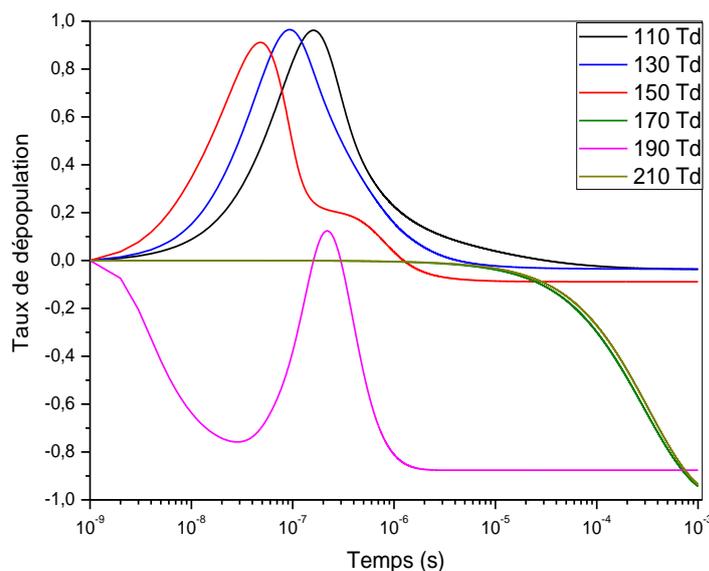


Figure III.33. Evolution temporelle du taux de variation de l'espèce NO_3 présente dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit [110-210Td].

Pour comprendre encore mieux l'évolution de la densité du trioxyde d'azote, nous avons représenté sur les figures III.34, III.35, III.36 et III.37, la distribution spatiale de la densité sous forme d'images 2D qui ont été obtenues pour des instants différents. L'objectif de ces images est de suivre l'évolution spatiale de la densité dans les différentes zones du domaine d'étude.

Si nous comparons ces images 2D avec celles du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote que nous avons analysé précédemment, nous remarquons aussi que les trois espèces NO, NO₂ et NO₃ n'évoluent pas de la même manière dans l'espace inter électrodes. Mais on peut noter une légère ressemblance entre le dioxyde d'azote et le trioxyde d'azote. Si nous analysons les images pour un même instant, on peut faire les remarques suivantes :

- entre 0 et 50 ns, c'est le voisinage de la pointe qui présente une conversion qui est plus importante à quelques millimètres de la pointe, ensuite cette conversion diminue quand on s'éloigne de la pointe.
- entre 50 et 100 ns, la diffusion de la densité se fait dans latéralement vers les parois et longitudinalement vers le plan. Nous remarquons aussi la zone centrale qui commence à s'élargir.
- entre 100 et 150 ns, nous assistons à la création de deux zones symétriques par rapport à l'axe de la décharge où la densité est maximale, ce qui engendre une diffusion encore plus accentuée vers les parois et le plan.
- entre 150 et 200 ns, nous observons clairement la séparation des deux zones précédentes créant ainsi une pression sur l'évolution de la densité qui continue sa progression vers les parois latérales et induisant en même temps l'apparition d'une zone de moindre densité au voisinage de la pointe.

Finalement ces quatre images nous permettent d'une part, de se faire une idée sur le mouvement global du trioxyde d'azote dans tout l'espace inter électrodes, et d'autre part de mieux comprendre le mécanisme de conversion.

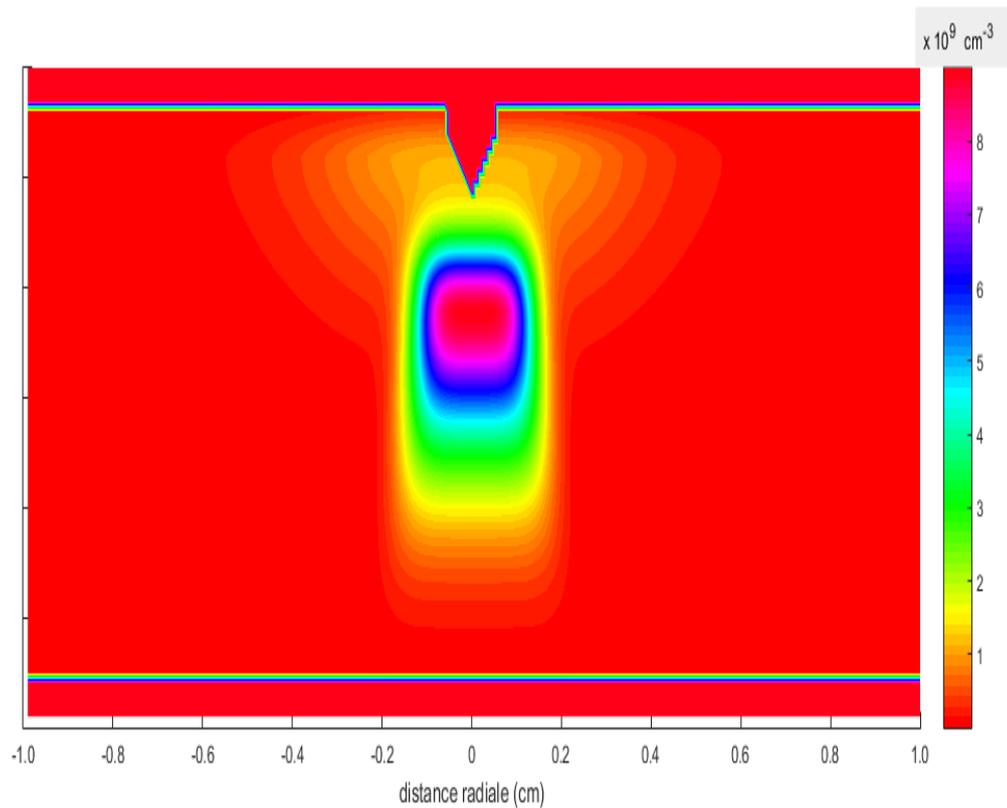


Figure III.34. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO_3 entre deux instants différents : 0 et 50ns.

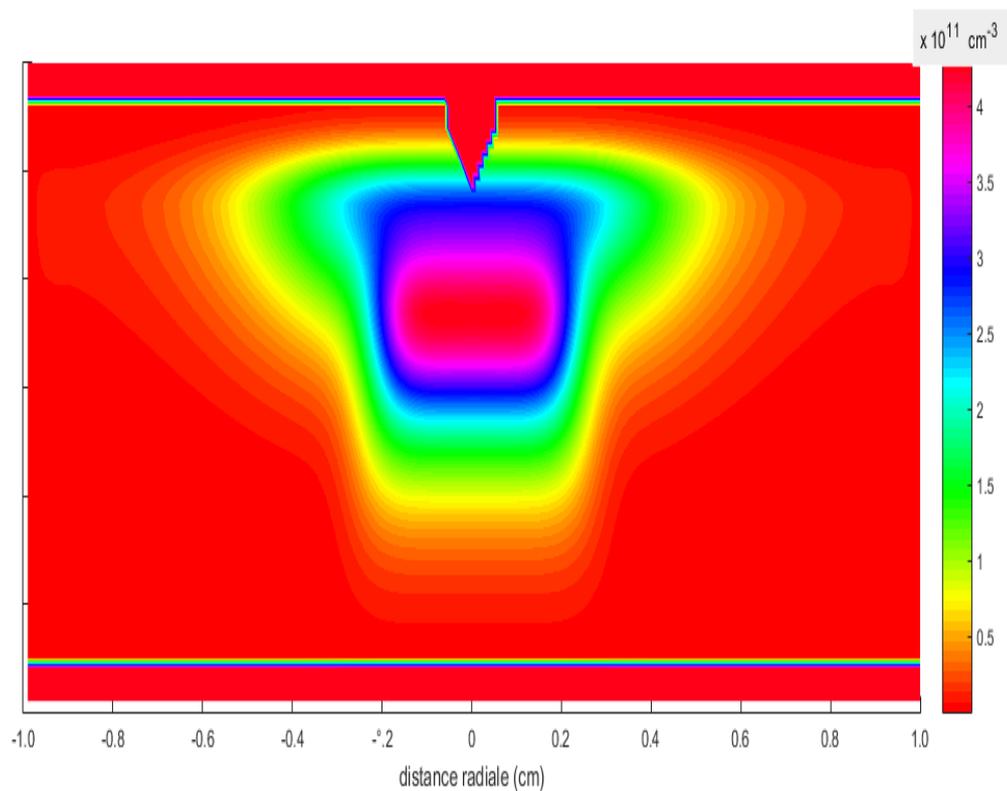


Figure III.35. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO_3 entre deux instants différents : 50 et 100ns.

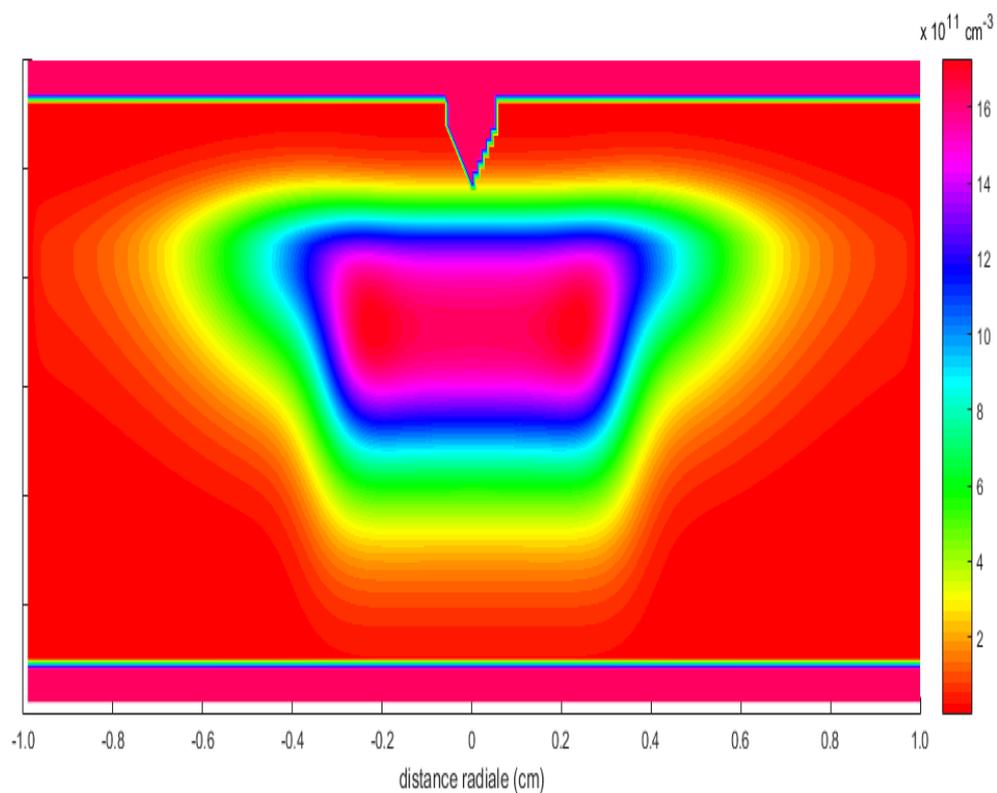


Figure III.36. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO_3 entre deux instants différents : 100 et 150ns.

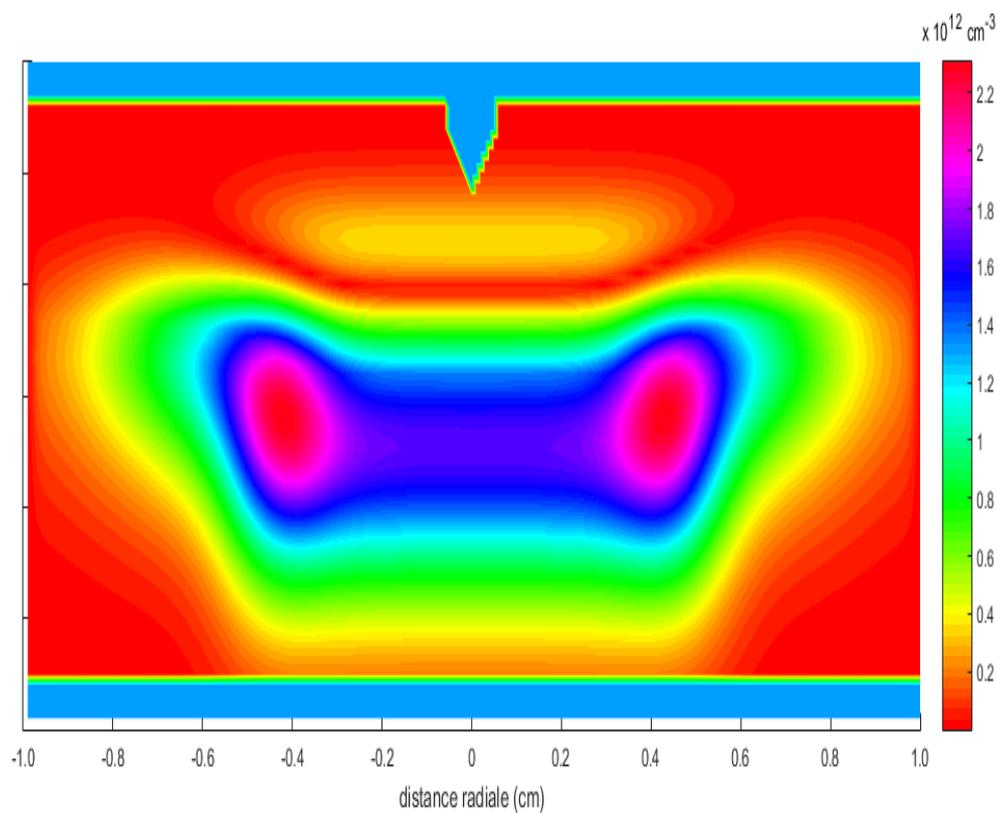


Figure III.37. Cartographie de la différence de l'évolution de la densité de l'espèce NO_3 entre deux instants différents : 150 et 200ns.

III.2.7. Analyse des vitesses de réaction

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



Nous avons représenté l'évolution temporelle de la vitesse de ces réactions sur les figures III.38, III.39, III.40 et III.41.

Comme pour les deux autres espèces, nous observons sur ces quatre figures une évolution différente pour l'ensemble des valeurs du champ électrique réduit. L'influence de ces réactions dépend aussi du temps. En effet, quand on analyse les quatre figures III.38, III.39, III.40 et III.41, nous pouvons noter que la réaction R101 utilisant le radical OH participe activement à la consommation du NO_3 suivie par les réactions R118 et R63. Cependant, l'influence de toutes ces réactions se manifeste surtout entre 10^{-9} et 10^{-6} s, alors que pour le reste du temps l'influence diminue d'intensité à cause du lien réactionnel qui existe avec le NO_2 .

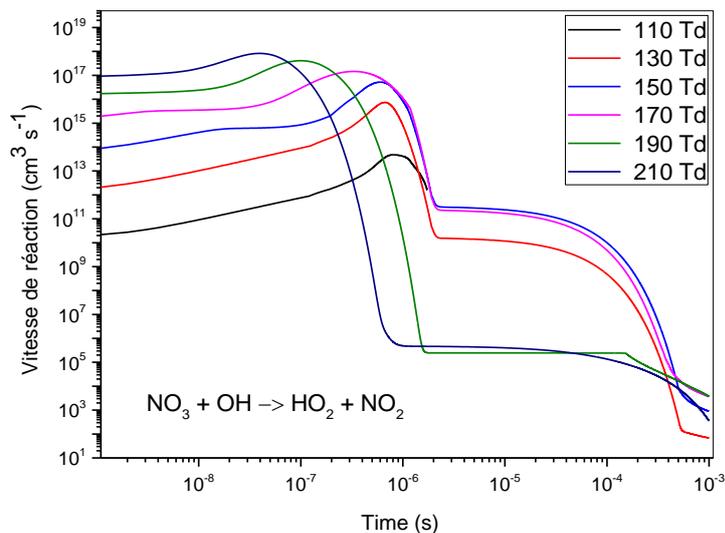


Figure III.38. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$ intervenant dans la réduction du trioxyde d'azote NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

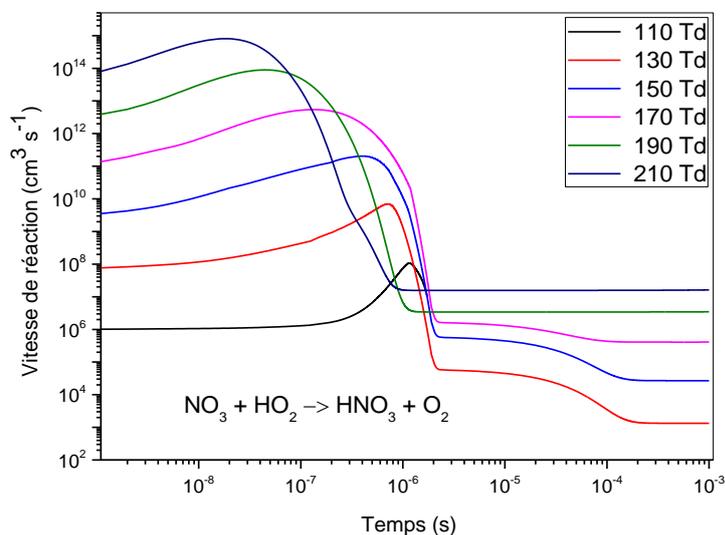


Figure III.39. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction du trioxyde d'azote NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

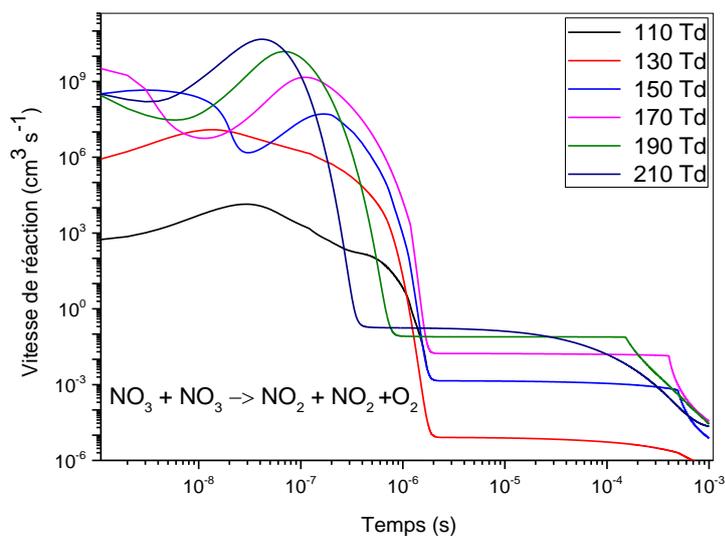


Figure III.40. Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction du trioxyde d'azote NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

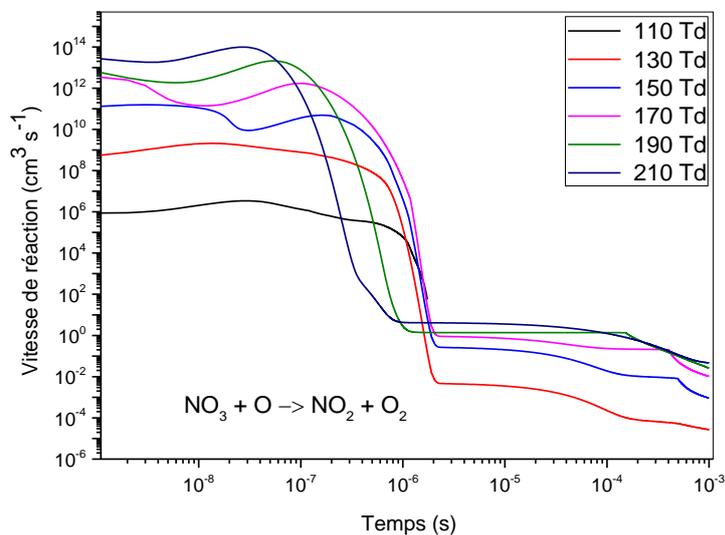


Figure III.41 . Evolution temporelle de la vitesse de réaction $\text{NO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ intervenant dans la réduction du trioxyde d'azote NO_3 présent dans le mélange gazeux ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pour différentes valeurs du champ électrique réduit

III.3. Conclusion

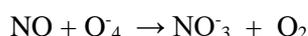
Le but de ce chapitre est de montrer à travers une analyse détaillée, l'influence des processus chimiques dans la production ou la réduction des principaux oxydes d'azote qui sont présents dans les effluents industriels. Les espèces les plus importantes sont : NO, NO₂ et NO₃ puisqu'elles représentent les deux tiers de la concentration des oxydes d'azote.

Nous avons mené cette étude pour six valeurs du champ électrique réduit (110, 130, 150, 170, 190 et 210 Td), qui nous ont permis de montrer clairement leur influence sur la dynamique de toutes les espèces dans tout le volume.

Cette influence est plus importante quand la pression est élevée, et de façon globale le dépeuplement provoqué par les mouvements convectifs des neutres, modifie la répartition spatiale de la densité, surtout au voisinage du plan. Les images 2D qui étaient intégrées dans ce travail nous ont permis de raffiner l'analyse et le comportement des neutres dans tout le domaine d'étude.

Aussi, les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la réactivité chimique sur l'évolution spatio-temporelle de ces espèces. En particulier, nous avons montré, d'une part le rôle prépondérant de certaines réactions chimiques dans la conversion des oxydes d'azote, et d'autre part la différence de la contribution de ces réactions entre les différentes espèces. En effet, si on compare la participation des différentes réactions chimiques sur la conversion des trois espèces on peut résumer les résultats obtenus de la façon suivante :

- pour le monoxyde d'azote c'est la réaction :



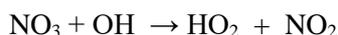
contenant le radical O₄⁻ qui domine toutes les autres réactions.

- pour le dioxyde d'azote, c'est les deux réactions :



contenant les radicaux O₂⁻ et O₃⁻ qui jouent un rôle significatif dans la conversion.

- pour le trioxyde d'azote, c'est surtout la réaction :



contenant le radical OH qui donne une meilleure conversion.

Références

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

Conclusion générale

&

perspectives

Conclusion générale & perspectives

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

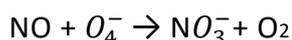
En particulier, nous nous sommes intéressés à étudier :

- les principaux polluants qui sont présents dans la plupart des effluents gazeux industriels et automobiles (le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO_2 etc...).
- l'influence des réactions les plus importantes qui interviennent de façon efficace dans l'évolution temporelle de ces espèces.

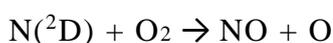
Pour atteindre cet objectif, nous avons sélectionné parmi les réactions qui existent dans la littérature celles qui entrent en compétition dans l'évolution des espèces choisies. Nous avons retenus 200 réactions qui sont données en annexe. Ensuite, nous avons mis au point un programme informatique en langage Fortran90 pour suivre l'évolution temporelle de ces espèces. Ce mélange gazeux a été soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit (110, 130, 150, 170, 190 et 210Td). Le temps d'analyse s'étend de 10^{-9} s jusqu'à 10^{-3} s. Le modèle mathématique repose sur l'équation de transport de la densité.

Nous pouvons résumer les principaux résultats obtenus à travers cette thèse comme suite:

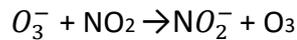
- les principaux radicaux qui sont créés aux premiers instants et qui participent activement à la réduction des oxydes d'azote sont : O_2^- , O_3^- , O_4^- , OH et HO_2 .
- le monoxyde d'azote NO, qui est le composant le plus important des oxydes d'azote, est fortement réduit par la réaction suivante:



c'est-à-dire que c'est le radical O_4^- qui participe à la destruction du monoxyde d'azote, tandis que pour la création c'est l'atome d'azote excité à l'état 2D qui joue ce rôle à travers la réaction :

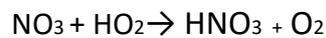
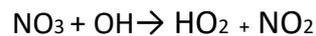


- le dioxyde d'azote NO₂, qui est le deuxième composant important des oxydes d'azote, est largement consommé à travers la réaction suivante :



Dans cette réaction c'est le radical O₃⁻ qui domine les autres radicaux dans la consommation du dioxyde d'azote.

- le trioxyde d'azote NO₃, qui peut être aussi considéré comme étant un composant représentatif des oxydes d'azote, est réduit à travers deux réactions :



Ces résultats montrent aussi que la réduction des oxydes d'azote est différente pour toutes les espèces. En effet, on observe que l'augmentation et la diminution de ces espèces sont différentes et dépendent fortement des valeurs des champs électriques réduits. On remarque aussi la présence d'autres espèces telles que N, O et HNO₃ qui participent aussi à cette cinétique chimique.

Finalement, ces résultats nous permettent de déterminer le rôle vital joué par le champ électrique réduit sur l'évolution des espèces, et de percevoir plus profondément divers processus réactionnels affectant la densité des NO_x dans un mélange gazeux. Ils vont certainement permettre de mieux comprendre les mécanismes complexes de conversion des oxydes d'azote par plasma froid hors équilibre.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail de recherche, elles sont multiples et nous pouvons citer les plus importantes à savoir :

- faire des comparaisons entre les résultats obtenus par simulation avec ceux obtenus par expérience, en vue d'améliorer et valider le code numérique,
- mener des expériences en régime pulsé et comparer les résultats avec ceux en régime continue pour une meilleure compréhension des mécanismes qui influencent l'évolution des oxydes d'azote.

Nous rappelons que tous ces résultats ont été obtenus grâce à un programme informatique que nous avons réalisé et écrit en langage fortran 90 dans notre groupe de recherche.

Annexe : Cette annexe contient les 200 réactions chimiques avec leurs coefficients de réaction K_i qui ont été choisies à partir des références citées en dessous.

	Réactions chimiques	K_i	Réf
R1	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	$K_1=1.2E-12$	1
R2	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e$	$K_2=3.2E-11$	1
R3	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	$K_3=9.1E-13$	1
R4	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e$	$K_4=9.1E-13$	1
R5	$e + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	$K_5=7.6E-34$	1
R6	$e + O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^- + CO_2$	$K_6=7.6E-34$	1
R7	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$K_7=3.7E-34$	1
R8	$e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	$K_8=5.9E-34$	1
R9	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	$K_9=2.0E-11$	1
R10	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$	$K_{10}=2.4E-12$	1
R11	$e + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2 + e$	$K_{11}=8.1E-11$	1
R12	$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	$K_{12}=2.6E-12$	1
R13	$e + H_2O \rightarrow O^- + H_2$	$K_{13}=5.3E-13$	1
R14	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	$K_{14}=8.7E-11$	1
R15	$e + CO_2 \rightarrow CO + O^-$	$K_{15}=3.6E-13$	1
R16	$N_2 + N \rightarrow 3N$	$K_{16}=0.49E-1$	2
R17	$N_2 + O \rightarrow 2N + O$	$K_{17}=0.49E-1$	2
R18	$N_2 + O_2 \rightarrow 2N + O_2$	$K_{18}=0.16E-1$	2
R19	$2N_2 \rightarrow 2N + N_2$	$K_{19}=0.16E-1$	2
R20	$O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$	$K_{20}=0.3E-2$	2
R21	$O_2 + NO \rightarrow 2O + NO$	$K_{21}=0.3E-2$	2
R22	$O_2 + N \rightarrow 2O + N$	$K_{22}=0.16E-1$	2
R23	$O_2 + O \rightarrow 3O$	$K_{23}=0.16E-1$	2
R24	$2O_2 \rightarrow 2O + O_2$	$K_{24}=0.3E-2$	2
R25	$N + O \rightarrow NO^+ + e$	$K_{25}=1.6E-12$	1
R26	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$K_{26}=8.9E-17$	1
R27	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$K_{27}=9.1E-13$	1
R28	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{28}=6.0E-13$	1
R29	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$K_{29}=0.24E-11$	1
R30	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$K_{30}=3.0E-11$	1
R31	$N + HO_2 \rightarrow NO + OH$	$K_{31}=2.2E-11$	1
R32	$N + 2O \rightarrow NO + O$	$K_{32}=0.6E-30$	2
R33	$N + O + NO \rightarrow NO + NO$	$K_{33}=0.6E-30$	2
R34	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{34}=0.7E-12$	2
R35	$N + OH \rightarrow NO + H$	$K_{35}=4.9E-11$	1
R36	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{36}=0.23E-11$	2
R37	$N + CO_2 \rightarrow NO + CO$	$K_{37}=3.2E-13$	1
R38	$2N + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{38}=3.9E-33$	1

R39	$2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$	$K_{39}=3.9\text{E}-33$	1
R40	$2\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{40}=0.64\text{E}-25$	2
R41	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{41}=0.6\text{E}-30$	2
R42	$3\text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{42}=0.27\text{E}-24$	2
R43	$2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{43}=0.27\text{E}-24$	2
R44	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{44}=0.17\text{E}-13$	1
R45	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{45}=9.7\text{E}-12$	1
R46	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{46}=0.7\text{E}-10$	1
R47	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$K_{47}=0.11\text{E}-12$	2
R48	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{48}=0.3\text{E}-11$	2
R49	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{49}=0.3\text{E}-11$	2
R50	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$K_{50}=0.2\text{E}-11$	2
R51	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{51}=0.15\text{E}-12$	2
R52	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{52}=1.06\text{E}-6$	2
R53	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$K_{53}=0.3\text{E}-27$	1
R54	$\text{O} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$K_{54}=0.3\text{E}-27$	1
R55	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$K_{55}=0.8\text{E}-11$	1
R56	$\text{O} + \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{56}=0.18\text{E}-30$	1
R57	$\text{O} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$K_{57}=0.18\text{E}-30$	1
R58	$\text{O} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{58}=0.17\text{E}-27$	1
R59	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$K_{59}=0.17\text{E}-27$	2
R60	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{60}=0.52\text{E}-11$	2
R61	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$K_{61}=0.21\text{E}-26$	2
R62	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$K_{62}=0.21\text{E}-26$	2
R63	$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$K_{63}=0.17\text{E}-10$	2
R64	$\text{O} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$K_{64}=0.19\text{E}-29$	2
R65	$\text{O} + \text{O} + \text{N} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$K_{65}=9.53\text{E}-30$	2
R66	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{66}=9.53\text{E}-30$	2
R67	$\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{OH}$	$K_{67}=3.0\text{E}-15$	2
R68	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$K_{68}=3.8\text{E}-11$	2
R69	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	$K_{69}=2.5\text{E}-14$	2
R70	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$K_{70}=3.1\text{E}-11$	2
R71	$2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_{71}=2.76\text{E}-31$	2
R72	$2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$	$K_{72}=2.76\text{E}-31$	2
R73	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$K_{73}=0.18\text{E}-10$	2
R74	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$K_{74}=0.5\text{E}-11$	2
R75	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O} + \text{O}_2$	$K_{75}=0.12\text{E}-9$	2
R76	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$K_{76}=0.12\text{E}-9$	2
R77	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{77}=0.14\text{E}-9$	2
R78	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$	$K_{78}=0.85\text{E}-10$	2
R79	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	$K_{79}=2.3\text{E}-10$	2
R80	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$K_{80}=2.3\text{E}-12$	2
R81	$\text{O}(^1\text{D}) + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$	$K_{81}=0.1\text{E}-34$	2
R82	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$	$K_{82}=0.1\text{E}-34$	2
R83	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{83}=0.5\text{E}-10$	2
R84	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}$	$K_{84}=0.6\text{E}-10$	2
R85	$\text{O}_3 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{85}=0.10\text{E}-15$	1
R86	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{86}=0.18\text{E}-11$	1
R87	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$	$K_{87}=0.51\text{E}-26$	1

R87	$O_3 + O_2 \rightarrow 2O_2 + O$	$K_{87}=0.51E-26$	1
R88	$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + O + N_2$	$K_{88}=0.51E-26$	1
R89	$O_3 + NO_2 \rightarrow NO + 2O_2$	$K_{89}=0.11E-17$	1
R90	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$K_{90}=6.5E-14$	2
R91	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$K_{91}=2.0E-15$	1
R92	$O_3 + H \rightarrow H_2 + O$	$K_{92}=1.38E-14$	1
R93	$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$	$K_{93}=7.7E-9$	4
R94	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$K_{94}=6.7E-12$	1
R95	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$K_{95}=6.4E-12$	1
R96	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$K_{96}=3.0E-12$	1
R97	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	$K_{97}=5.9E-32$	1
R98	$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	$K_{98}=5.9E-32$	1
R99	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	$K_{99}=1.3E-13$	1
R100	$OH + NO_2 \rightarrow NO + HO_2$	$K_{100}=3.1E-11$	1
R101	$OH + NO_3 \rightarrow HO_2 + NO_2$	$K_{101}=2.6E-11$	1
R102	$NO + O \rightarrow O_2 + N$	$K_{102}=1.3E-11$	1
R103	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	$K_{103}=2.0E-11$	1
R104	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO + O_2$	$K_{104}=2.7E-11$	1
R105	$NO + O \rightarrow N + 2O$	$K_{105}=0.18E-6$	2
R106	$NO + N \rightarrow O + 2N$	$K_{106}=0.18E-6$	2
R107	$2NO \rightarrow N + O + NO$	$K_{107}=0.18E-6$	2
R108	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$K_{108}=1.4E-38$	2
R109	$NO + N_2 \rightarrow 2N + NO$	$K_{109}=0.83E-8$	2
R110	$NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$	$K_{110}=0.83E-8$	2
R111	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$K_{111}=1.1E-11$	2
R112	$NO_2 + OH + O_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	$K_{112}=2.2E-30$	1
R113	$NO_2 + OH + N_2 \rightarrow HNO_3 + N_2$	$K_{113}=2.2E-30$	1
R114	$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	$K_{114}=3.5E-11$	1
R115	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{115}=1.7E-16$	1
R116	$NO_2 + e \rightarrow NO_2^-$	$K_{116}=4.0E \rightarrow 17$	5
R117	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$K_{117}=1.1E \rightarrow 12$	1
R118	$NO_3 + HO_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	$K_{118}=1.2E-12$	1
R119	$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH + O_2$	$K_{119}=4.8E-12$	1
R120	$NO_3 + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2 + NO_2$	$K_{120}=1.2E-15$	1
R121	$NO_3 + O_2 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$	$K_{121}=2.8E-30$	4
R122	$2NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$K_{122}=1.2E-15$	1
R123	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	$K_{123}=5.0E-21$	1
R124	$N_2O_5 + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$	$K_{124}=1.6E-19$	1
R125	$N_2O_5 + N_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + N_2$	$K_{125}=1.6E-19$	1
R126	$N_2O_5 + O \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$K_{126}=1.0E-16$	4
R127	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O$	$K_{127}=1.2E-9$	4
R128	$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	$K_{128}=8.0E-10$	4
R129	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	$K_{129}=8.3E-40$	5
R130	$O^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	$K_{130}=1.1E-30$	4
R131	$O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O$	$K_{131}=2.0E-11$	4
R132	$O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O$	$K_{132}=8.3E-40$	3
R133	$O^- + N \rightarrow NO + e$	$K_{133}=8.3E-40$	3
R134	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$K_{134}=8.3E-40$	3
R135	$O_2^- + O_3^- \rightarrow O_2 + O_3$	$K_{135}=2.0E-7$	4

R136	$O_2^- + O_3^- \rightarrow 2O + O_3$	$K_{136}=1.0E-7$	4
R137	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	$K_{137}=8.0E-10$	4
R138	$O_2^- + O_2 \rightarrow 2O_2 + e$	$K_{138}=8.3E-40$	3
R139	$O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + e$	$K_{139}=8.3E-40$	3
R140	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$K_{140}=8.3E-40$	3
R141	$O_2^- + N \rightarrow NO_2 + e$	$K_{141}=8.3E-40$	3
R142	$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	$K_{142}=7.0E-10$	3
R143	$O_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$K_{143}=5.0E-10$	3
R144	$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	$K_{144}=1.0E-10$	3
R145	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$K_{145}=1.0E-10$	3
R146	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	$K_{146}=3.0E-10$	3
R147	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O_2$	$K_{147}=4.0E-10$	3
R148	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow 2O + O_3$	$K_{148}=1.0E-10$	3
R149	$O_3^- + NO^+ \rightarrow O_3 + NO$	$K_{149}=1.0E-10$	3
R150	$O_3^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_3$	$K_{150}=3.0E-10$	3
R151	$O_3 + NO \rightarrow NO_3^- + O$	$K_{151}=4.0E-10$	3
R152	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2 + e$	$K_{152}=4.3E-7$	6
R153	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$K_{153}=4.3E-7$	6
R154	$O_4 + NO \rightarrow NO_3^- + O_2$	$K_{154}=2.5E-10$	6
R155	$O_4 + N_2 \rightarrow O_2^- + O_2 + N_2$	$K_{155}=1.0E-10$	6
R156	$O_4 + O_2 \rightarrow O_2^- + 2O_2$	$K_{156}=1.0E-10$	6
R157	$O_4 + O \rightarrow O^- + 2O_2$	$K_{157}=3.0E-10$	6
R158	$O_4 + O \rightarrow O_3^- + O_2$	$K_{158}=4.0E-10$	6
R159	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_3^- + NO_2$	$K_{159}=5.0E-10$	6
R160	$NO_2 + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + 2NO_2$	$K_{160}=7.0E-10$	6
R161	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$	$K_{161}=4.0E-12$	3
R162	$NO_2 + N_2^+ \rightarrow NO_2 + N_2$	$K_{162}=2.0E-7$	3
R163	$NO_2 + O_2^+ \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_{163}=2.0E-7$	3
R164	$NO_2 + NO^+ \rightarrow NO_2 + NO$	$K_{164}=2.0E-7$	3
R165	$NO_2 + N \rightarrow 2NO + e$	$K_{165}=3.0E-10$	3
R166	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 + e$	$K_{166}=4.0E-10$	3
R167	$NO_3^- + NO \rightarrow NO_3^- + NO$	$K_{167}=3.0E-15$	2
R168	$NO_3^- + O_2^+ \rightarrow NO_3 + O + O$	$K_{168}=1.0E-7$	2
R169	$NO_3^- + N_2^+ \rightarrow NO_3 + N_2$	$K_{169}=2.0E-7$	2
R170	$NO_3^- + O_2^+ \rightarrow NO_3 + O + O$	$K_{170}=4.3E-7$	2
R171	$NO_3^- + O_2^+ \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{171}=2.0E-7$	2
R172	$NO_3 + O \rightarrow NO + O_3 + e$	$K_{172}=4.3E-7$	2
R173	$NO_3^- + O_2^+ + N_2 \rightarrow NO_3 + O_2 + N_2$	$K_{173}=1.0E-7 \times (300/T)^{0.5}$	2
R174	$NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + NO$	$K_{174}=2.0E-7$	2
R175	$NO^+ + e \rightarrow N + O$	$K_{175}=4.0E-12$	2
R175	$NO^+ + e \rightarrow N + O$	$K_{175}=4.0E-12$	2
R176	$NO^+ + e \rightarrow NO$	$K_{176}=4.0E-12$	2
R177	$NO^+ + O_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{177}=4.0E-7$	2
R178	$NO^+ + e \rightarrow O + N(^2D)$	$K_{178}=4.3E-7$	4
R179	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	$K_{179}=2.1E-7$	4
R180	$O_2^+ + e + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$K_{180}=3.1E-23$	4
R181	$O_2^+ + e + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$K_{181}=3.1E-23$	4

R182	$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	$K_{182}=3.5E-10$	2
R183	$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$	$K_{183}=1.0E-16$	2
R184	$O_2^+ + O^- \rightarrow O_2 + O$	$K_{184}=9.6E-8$	2
R185	$O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$K_{185}=4.2E-7$	4
R186	$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O$	$K_{186}=1.8E-10$	3
R187	$O_2^+ + e + e \rightarrow O_2 + e$	$K_{187}=7.0E-20$	3
R188	$N_2^+ + N_2O \rightarrow NO^+ + N_2$	$K_{188}=3.3E-10$	3
R189	$N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2$	$K_{189}=3.3E-10$	3
R190	$N_2^+ + e + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$K_{190}=3.1E-23$	3
R191	$N_2^+ + e + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{191}=3.1E-23$	3
R192	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$K_{192}=1.4E-10$	2
R193	$N_2^+ + O \rightarrow O^+ + N_2$	$K_{193}=6.0E-12$	2
R194	$N_2^+ + e \rightarrow 2N$	$K_{194}=2.8E-7$	5
R195	$N_2^+ + e \rightarrow N_2$	$K_{195}=4.0E-12$	5
R196	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$K_{196}=4.7E-12$	5
R197	$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$	$K_{197}=1.0E-17$	5
R198	$N_2^+ + O_3 \rightarrow O_2 + O + N_2$	$K_{198}=1.0E-10$	5
R199	$N_2^+ + O^- \rightarrow NO^+ + N$	$K_{199}=4.0E-7$	5
R200	$N_2^{++} + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{200}=1.6E-7$	5

K_i représente les coefficients de réaction ($cm^3 s^{-1}$ pour les réactions à deux corps et $cm^6 s^{-1}$ pour les réactions à trois corps)

Références:

- [1] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, and M.D. Benabdessadok, "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases", J. Appl. Phys. 82, **1997**, 4781.
- [2] O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni, "Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge", J. Phys. D: Appl. Phys. 35, **2002**, 439–450.
- [3] I.A. Kossyi, A. YuKostinsky, A.A. Matveyev and V.P.Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures,"Plasma Sources Sci. Technol. 1, **1992**, 207-220.
- [4] Mok, Y. S.; and Ham, S. W., "Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process," Chem. Eng. Sci., **1989**, 53(9) 1667-1678.
- [5] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; and Troe, J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry," J. Phys. Chem. Ref. Data **1997**, 26(3) 521-1011.
- [6] Rosocha, L. A.; Anderson, G. K.; Bechtold, L. A.; Coogan, J. J.; Heck, H. G.; Kang, M.; McCulla, W.H.; Tennant, R. A.; and Wantuck, P. J., "Non-Thermal Techniques for Pollution Control," Part B, Berlin Springer-verlag, **1993**, 281-308.

ZERO-DIMENSIONAL MODEL DESCRIPTION OF THE EFFECT OF NO_X REMOVAL IN N₂/O₂/H₂O/CO₂ MIXTURES IN A NONUNIFORM FIELD

M. Bouzar,¹ A.K. Ferouani,^{1,2} M. Lemerini,^{1,*} & A.K. Hocini²

¹LPT, Faculté des Sciences, Université A. Belkaid, 13000 Tlemcen, Algeria

²Ecole Supérieure en Sciences Appliquées, ESSA-Tlemcen, Algeria

*Address all correspondence to: M. Lemerini, LPT, Faculté des Sciences, Université A. Belkaid, 13000 Tlemcen, Algeria, E-mail: mostefa.lemerini@gmail.com

The aim of this work is to analyze the time behavior of different species and their reaction rates using a zero-dimensional model based on chemical kinetic equations. The considered model is able to describe the behavior of twenty different chemical species participating in one hundred selected chemical reactions. In general, certain radicals N, O, and O₃ participate in the NO_X removal. In this work, we complete these studies by analyzing other species such as negative ions (i.e., O₂⁻, O₃⁻, and O₄⁻) and radicals O₃ and OH present in a N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixture. In particular, we have analyzed at various times in the ranges 10⁻⁹–10⁻³ s of the rate coefficient and depopulation rate of certain reactions, under different fields. The obtained results show the significant reduction in the concentration of NO, NO₂, and NO₃.

KEY WORDS: chemical kinetic, NO_X removal, rate reaction, reduced electric field

1. INTRODUCTION

Nowadays, gas discharge plasmas and their applications in physics, chemistry, biology, and environmental programs are being widely studied. They can be used for reforming the poisonous pollutants, such as NO_X, SO_X, CO_X, etc. These studies are based on the numerical equations for the reduction of NO_X gases in reactors (Hatakeyama et al., 2001; Yoshida et al., 2009; Balogh et al., 2011).

So, high-voltage electrical discharge plasmas (DP) (Ferouani et al., 2010, 2015) are able to initiate chemical reactions in normally inert gas mixtures. The common thermal and catalytic techniques used for many years to remove NO_X and SO_X present in industrial flue gases or emitted by vehicles will not permit us to respect the new emission limits which become more and more severe to protect the environment. These effects can also have a direct impact on the targeted applications such as electron beam processes which were particularly studied for treatment of gaseous effluents polluted by nitrogen oxides, sulphur and/or ozone production, medical applications, and surface treatment (Eichwald et al., 1997; Yousfi et al., 1996; Simek and Clupek, 2002; Chang, 2008; Pointu et al., 2008; Laroussi et al., 2010).

Dorai et al. (2000) studied the interactions between soot particles and NO_X molecules in the exhaust of diesel engine during the electrical discharge process using a zero-dimensional

chemical model. They computationally investigated the effects of soot particle on the chemical plasma in the dielectric barrier discharge (DBD) reactor.

Yamamoto et al. (2000) presented a chemical reactor conjugated with plasma discharge as a strategy for decomposition of NO_X pollutants. The plasma nitrogen monoxide was converted to nitrogen dioxide and, consequently, the conversion of nitrogen dioxide to nitrogen occurred during the action of the reduction mechanisms. They studied three plasma reactor models and the decomposition of almost 100% of nitrogen dioxide was observed.

Mei-Xiang et al. (2005) studied simultaneous removal of NO_X and dust from diesel exhaust based on the mixture of metal catalyst and plasma discharge. The temperature decreases for combustion and the reduction of the conversion efficiency of NO_X to NO increases during the plasma formation.

Fujii et al. (1993) considered a DBD reactor with film coating on the ground electrode to eliminate NO_X , CO_X , SO_X , and soot particles. They concluded that the NO_X reduction is limited to 70%.

Wang et al. (2009, 2011) used the DBD method for the formation of nonthermal plasma and reforming of carbon dioxide inside the plasma reactor. They separately studied the effects of catalytic and nonthermal plasma on the reforming of carbon dioxide. They found that, the temporal reduction of CO_2 concentration using DBD reactor is much stronger than the other methods.

Recently, Abedi-Varaki et al. (2015) considered a zero-dimensional model to study the temporal variations of the number density and the reaction rate of the nitrogen monoxide molecules and other produced species within the DBD plasma reactor.

Several previous studies have already shown the effect of nonequilibrium discharge gas dynamics at an atmospheric pressure. These effects can be dynamic (collective movement of drift) and/or thermal (correlated movements) by nature. The charged particles, particularly the ions, will transfer a part of their derivative movement to the neutral ones. The motion of a fluid induced by an electric discharge is referred to as an electric wind or ion wind. It was demonstrated long ago and widely studied in the case of a DC between a tip and a plane. Generally, the charged particles created in the interelectrode space are accelerated by the electric field. The chemical reactivity of the neutral gas mixture enables transformation of the toxic molecule into harmless particles (such as N_2O or N) or to create acids (such as nitric acid) inside the plasma (Batina et al., 2001; Loiseau et al., 2002; Zhao and Adamiak, 2005; Nagaraja et al., 2013).

In this paper, we simulate the time behavior of different species and their reaction rates using a zero-dimensional model based on the chemical kinetics. The analysis is concerned with twenty chemical species (molecules, i.e., N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , OH , HO_2 , HNO_3 , and O_3 , atoms, i.e., N , O , and H , nitric oxides, i.e., NO , NO_2 , NO_3 , and N_2O_5 , and negative ions, i.e., O_2^- , O_3^- , O_4^- , NO_2^- , and NO_3^-), in the mixture (i.e., N_2 : 75%, O_2 : 15%, H_2O : 5%, and CO_2 : 5%). It is worth mentioning that there are 100 selected chemical reactions, and the analysis investigates the behavior of different values of the E/n (reduced electric field) for various 110–220 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V}\cdot\text{m}^2$), where E is the electric field. It should be mentioned here that in this numerical simulation we supposed various effects induced by the passage of DC in a mixed gas.

2. BASIC FORMULAS

The basic formulas used in the present paper consist of a mathematical system of equations that take into account the variation of the density and the chemical kinetics of the environment.

The system of the chemical kinetics equations can be described by a system of ordinary differential equations (i.e., the algorithm is defined by time integration) of the following form (Eichwald et al., 2002).

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{\max}} F_{ij}, \quad j \in [1, \dots, j_{\max}], \quad (1)$$

where

$$F_{ij} = \varphi_{ij} - \chi_{ij}, \quad (2)$$

n_i means the species densities vector, F_{ij} means the source term vector depending on the rate coefficient (RC) and corresponding to the contributions from different processes. The quantities φ_{ij} and χ_{ij} represent, respectively, the gain and loss of species i due to the chemical reactions. The solution of such a system requires the knowledge of the initial concentrations.

The total density n component is expressed in terms of pressure p and can be written as (ideal gas law)

$$p = nk_{\beta}T, \quad (3)$$

where T is the absolute temperature (in Kelvins) and k_{β} is the Boltzmann constant (in J/K). However, the reactivity of the gas was taken into account to the source term F_{ij} (density conservation) in Eq. (1):

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

and

$$\chi_{ij} = \sum_{\eta} K_{\eta}(T)(n_i n_j)_{\eta}, \quad (5)$$

where $K_{\gamma}(T)$ and $K_{\eta}(T)$ are the coefficients of the chemical reaction number γ or η , $(n_i n_j)$ means the product of densities of species i and j .

These coefficients satisfy the Arrhenius formula (Haddouche, 2015):

$$K_{\gamma}(T) = \kappa_1 \exp\left(\frac{\theta_{\gamma}}{T}\right) \quad (6)$$

and

$$K_{\eta}(T) = \kappa_2 \exp\left(\frac{\theta_{\eta}}{T}\right), \quad (7)$$

where κ_1 and κ_2 are the constant factors and θ_{γ} and θ_{η} are the activation energy of the chemical reaction.

3. NUMERICAL RESULTS AND DISCUSSION

The chemical kinetics involves 20 different chemical species: molecules (N₂, O₂, H₂O, CO₂, OH, HO₂, HNO₃, and O₃), atoms (N, O, and H), nitric oxides (NO, NO₂, NO₃, and N₂O₅), and negative ions (O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO₂⁻, and NO₃⁻), in the mixture (N₂: 75%, O₂: 15%, H₂O: 5% and CO₂: 5%). It should be mentioned here that for the initial condition (i.e., the interelectrode separation, temperature, initial number densities of various species, pressure, potential) was obtained by Bouzar (2018). In Table 1, we present the chemical reactions considered in this paper.

TABLE 1: The main plasma reactions to generate the main radical to remove NO_x and their rate constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for bimolecular reactions and $\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ for trimolecular reactions, $x[y]$ denotes $x \times 10^y$)

	Reaction	Rate Constants	References
R ₁	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$K_1 = 2.00 [-11]$	Kossyi et al. (1992)
R ₂	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$K_2 = 1.80 [-12]$	Kossyi et al. (1992)
R ₃	$\text{NO} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$K_3 = 2.00 [-12]$	Kossyi et al. (1992)
R ₄	$\text{NO} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$	$K_4 = 1.00 [-10]$	Kossyi et al. (1992)
R ₅	$\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$K_5 = 2.50 [-10]$	Kossyi et al. (1992)
R ₆	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$K_6 = 13.5 [-11]$	Kossyi et al. (1992)
R ₇	$\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$K_7 = 7.00 [-10]$	Eichwald et al. (2002)
R ₈	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	$K_8 = 13.5 [-11]$	Eichwald et al. (2002)
R ₉	$\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$	$K_9 = 7.00 [-10]$	Eichwald et al. (2002)
R ₁₀	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$K_{10} = 2.30 [-12]$	Eichwald et al. (2002)
R ₁₁	$\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$K_{11} = 2.35 [-11]$	Eichwald et al. (2002)
R ₁₂	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$K_{12} = 4.05 [-12]$	Eichwald et al. (2002)
R ₁₃	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{13} = 1.20 [-15]$	Sieck et al. (2000)
R ₁₄	$\text{NO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{14} = 1.70 [-11]$	Sieck et al. (2000)
R ₁₅	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$K_{15} = 8.90 [-17]$	Kossyi et al. (1992)
R ₁₆	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{16} = 7.00 [-13]$	Kossyi et al. (1992)
R ₁₇	$\text{N} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{e}^-$	$K_{17} = 5.00 [-10]$	Kossyi et al. (1992)
R ₁₈	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$K_{18} = 3.70 [-30]$	Sieck et al. (2000)
R ₁₉	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$K_{19} = 2.80 [-11]$	Mok et al. (1999)
R ₂₀	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$K_{20} = 6.70 [-15]$	Mok et al. (1999)
R ₂₁	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$K_{21} = 6.50 [-14]$	Mok et al. (1999)
R ₂₂	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$K_{22} = 1.10 [-10]$	Mok et al. (1999)
R ₂₃	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$K_{23} = 1.30 [-13]$	Mok et al. (1999)
R ₂₄	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{e}^-$	$K_{24} = 2.60 [-12]$	Mok et al. (1999)
R ₂₅	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{e}^-$	$K_{25} = 8.70 [-10]$	Mok et al. (1999)

In this section, we will analyze the effects of oxidizing radicals O_3 , O_3^- , O_4^- , and HO_2 on removing NO species. We calculate in particular the RC of reactions R₁–R₆ between 10^{-9} and 10^{-3} s.

These reactions in this work are the main reactions to remove NO species. Therefore we analyze the effects of oxidizing radicals O_2^- , O_3^- , OH, and HO_2 on the NO_2 and NO_3 species through reactions R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, and R₁₂. It is worth mentioning that in all the results shown in Figs. 1–15, the varying electric field is from 110 to 210 Td.

According to Table 1, we can say that NO is converted into O_2^- , O_3^- , O_2 , and OH species via four reactions: R₂, R₃, R₅, and R₆. So, in Figs. 1–4 we show the time (t) evolution of RC of these reactions in various reduced E (E : electric fields).

We notice that NO can react with the oxidizing radicals such as O_3 , O_3^- , O_4^- , and HO_2 to form especially NO_2^- , NO_3^- , and OH. We note, first, that the effectiveness of these reactions is higher at the beginning than at the end. Second the higher the value of the reduced E , the more the reaction is effective. For example, at 110 Td the rate coefficient (RC) does not vary

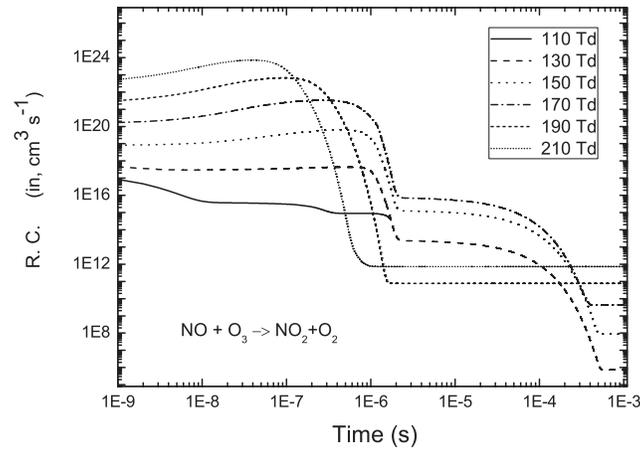


FIG. 1: Time evolution of the RC of reaction R₂: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ as a function of time

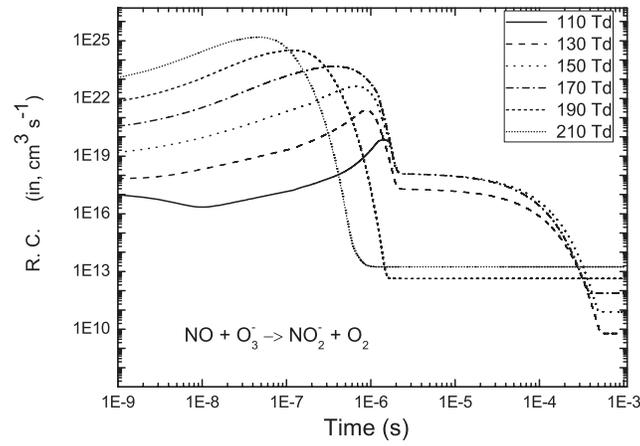


FIG. 2: Time evolution of the RC of reaction R₃: $\text{NO} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$ as a function of time

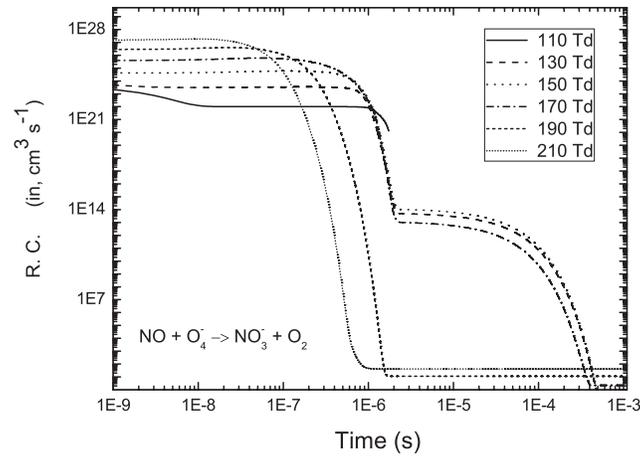


FIG. 3: Time evolution of the RC of reaction R₅: $\text{NO} + \text{O}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$ as a function of time

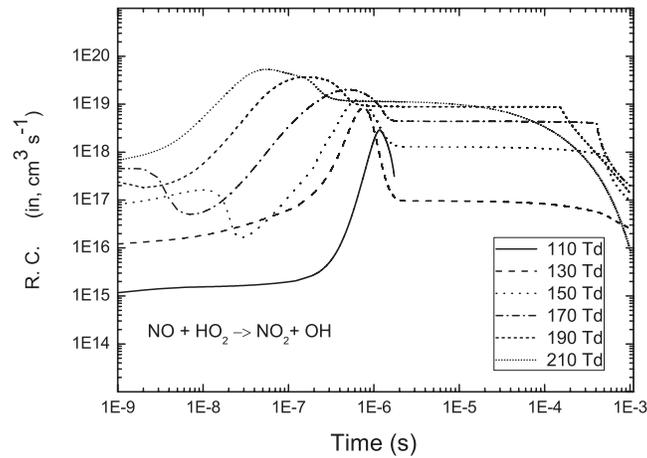


FIG. 4: Time evolution of the RC of reaction R_6 : $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ as a function of time

significantly, but at 210 Td we have a significant reduction. We notice from these curves that the reactions become less effective after $t \sim 4.10 \times 10^{-4}$ s.

In Fig. 5, we plot the time evolution of depopulation rate $(n_0 - n)/n_0$, where n_0 means the initial density of NO species in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ for different values of reduced E in the range 110–210 Td. We presented in this figure the results of the competition between all inherent reactions of nitrogen oxide reduction. We clearly observe the influence of the reduced E on NO reduction. We also presented in this figure the results of the competition between all inherent reactions to nitrogen oxide reduction.

For low values of the reduced E in the range 110–130 Td we could notice an average reduction of $\sim 12\%$, which is explained by the overall reaction, while for a high value of 190 Td, we also observed that the RC of reduction reached $\sim 76\%$. Finally, NO reduction (R_2 , R_3 , R_5 ,

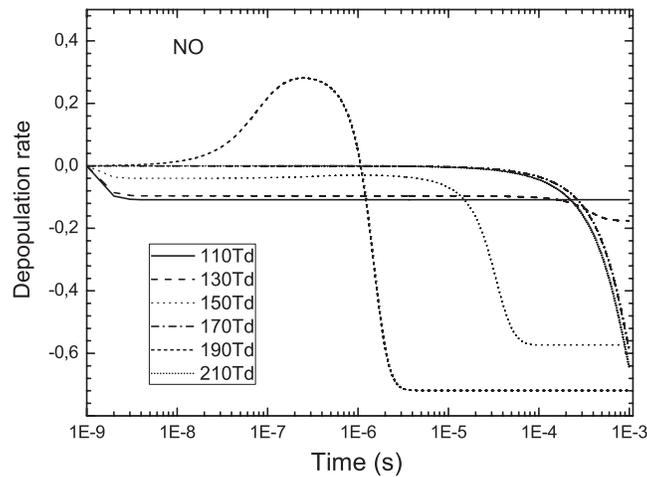


FIG. 5: Time evolution of depopulation rate of NO species in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ as a function of time, shown for different reduced E in the range 110–210 Td

and R₆) largely depends on the radical concentration of O₃, O₃⁻, O₄⁻, and HO₂. In the beginning, the NO consumption is not significant because the O₃⁻, O₄⁻, and HO₂ radicals react mostly with NO_x, and their concentration remains low.

In the following section, we will analyze the effects of oxidizing radicals O₂⁻, O₃⁻, N, and OH on removing NO₂ and NO₃ species, which represent the nitrogen oxide reduction to the main NO_x. We simulate in particular the RC of reactions R₇, R₈, R₉, and R₁₀ between 10⁻⁹ s and 10⁻³ s. According to Table 1, these reactions are the main reactions to remove NO₂ species. We notice that these species react with O₂⁻, O₃⁻, N, and OH to form especially O₂, O₃, NO₂⁻, NO, and HNO₃. As for the nitrogen oxide results, we notice that the reaction rate shown in Figs. 6–9, is related with the increase of the reduced *E* (electric field). Also, we notice in all of these curves that the reactions become less effective after $t \sim 3.98 \times 10^{-4}$ s except for the reaction R₉ where the influence goes up to $t \sim 10^{-3}$ s.

Figure 10 shows the time evolution of depopulation rate of NO₂ for various values of reduced *E* (110–210 Td). Unlike the previous result for nitrogen oxide, we observe for NO₂ a different

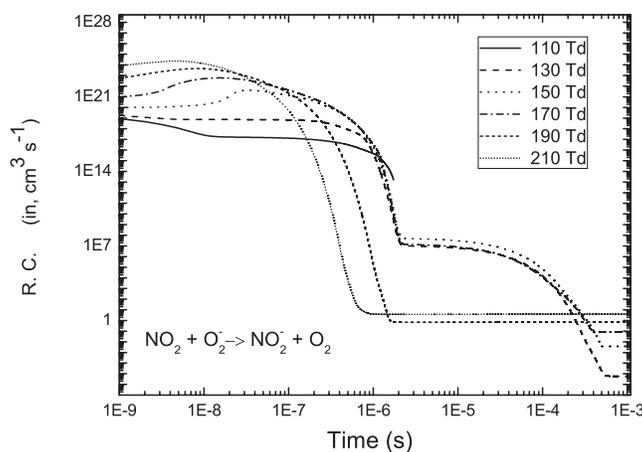


FIG. 6: Time evolution of the RC of reaction R₇: $\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$ as a function of time

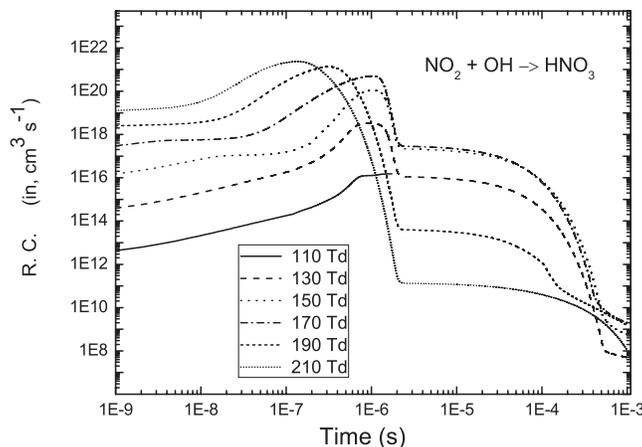


FIG. 7: Time evolution of the RC of reaction R₈: $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ as a function of time

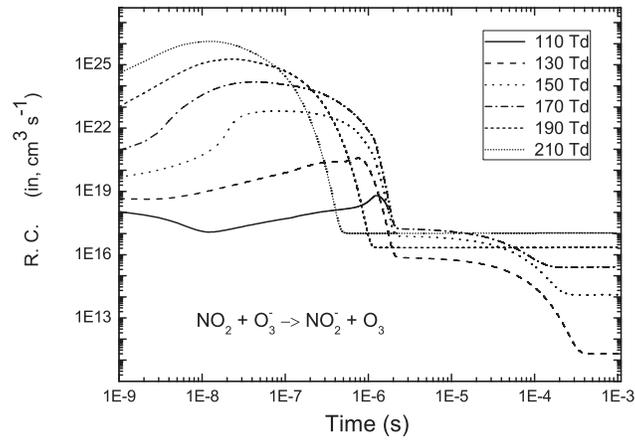


FIG. 8: Time evolution of the RC of reaction R₉: $\text{NO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$ as a function of time

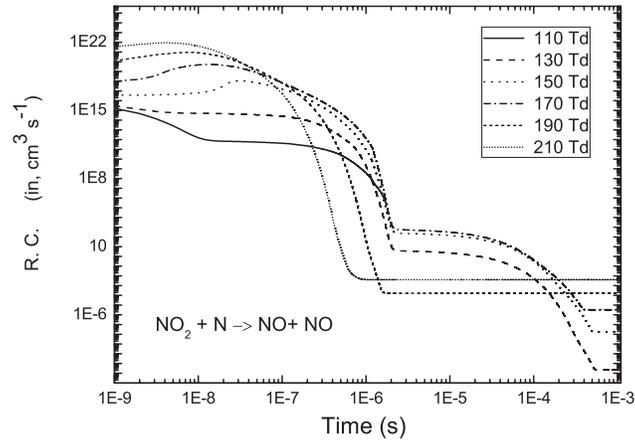


FIG. 9: Time evolution of the RC of reaction R₁₀: $\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$ as a function of time

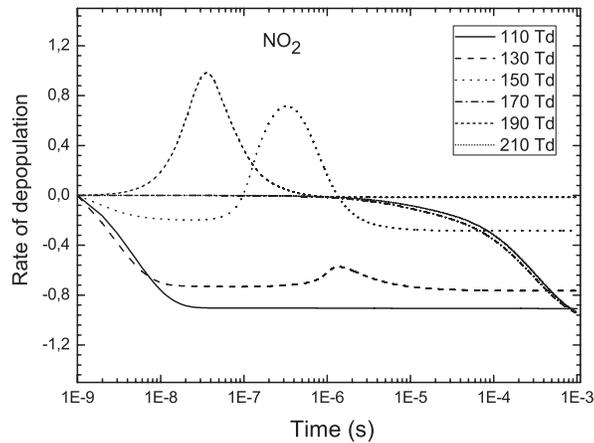


FIG. 10: Time evolution of depopulation rate of NO_2 species in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ as a function of time, shown for different reduced E in the range 110–210 Td

behavior. Firstly, we notice in the beginning from 10^{-9} s to 10^{-8} s, a significant reduction (an average of $\sim 83\%$) especially for 110 and 130 Td which is stabilized at this value until the end. Secondly, at 150 and 190 Td there is a different behavior, for example, when the reduced $E \simeq 150$ Td the depopulation rate decreases and reaches approximately $\sim 20\%$ at $t \simeq 5 \times 10^{-8}$ s. Then there is an increase that reaches $\sim 70\%$ at the moment $t \simeq 5 \times 10^{-8}$ s followed by a reduction $\sim 25\%$ till the end.

In Figs. 11–14, we will complete this analysis with radicals O, OH, and HO₂ on removing NO₃ species. According to Table 1, we notice that R₁₁ to R₁₄ react with these radicals to form especially O₂, O₃, HO₂, and NO₂. We observe, on these curves, the strong and significant influence of these reactions until the time $t \simeq 2 \times 10^{-6}$ s. After this moment, the influence of these reactions diminishes or stabilizes until the end.

Figure 15 shows the depopulation rate of the NO₃ species under the same conditions as above. A reaction is noted followed by consumption for 110, 130, and 150 Td. A strong rate of

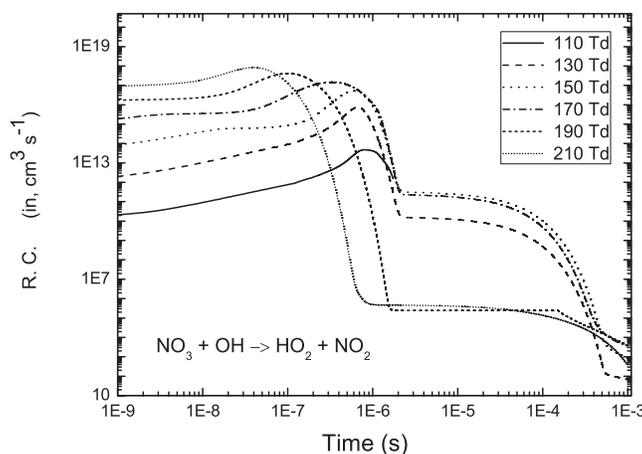


FIG. 11: Time evolution of the RC (rate coefficient) of reaction R₁₁: $\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$ as a function of time

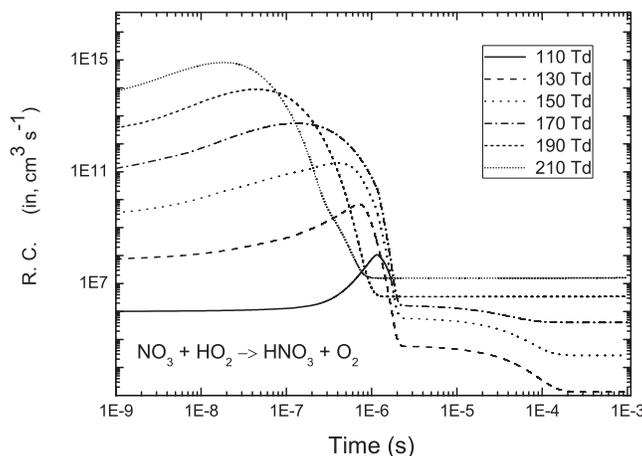


FIG. 12: Time evolution of the RC of reaction R₁₂: $\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$ as a function of time

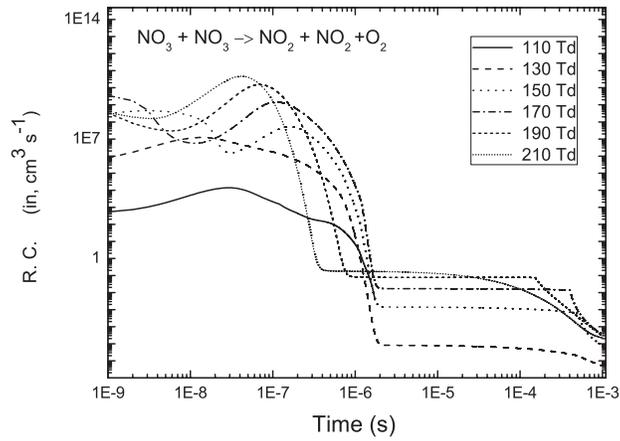


FIG. 13: Time evolution of the RC of reaction R₁₃: $\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ as a function of time

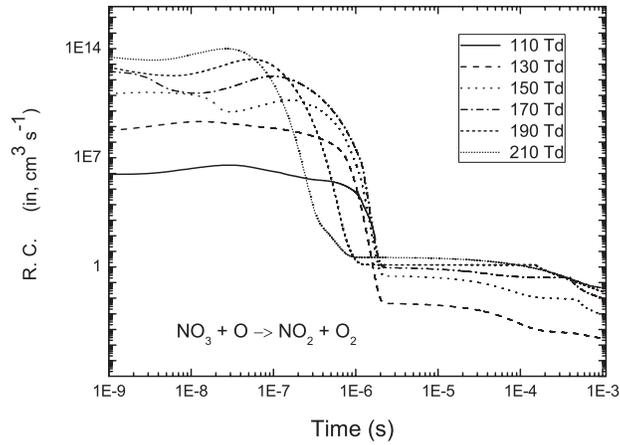


FIG. 14: Time evolution of the RC of reaction R₁₄: $\text{NO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ as a function of time

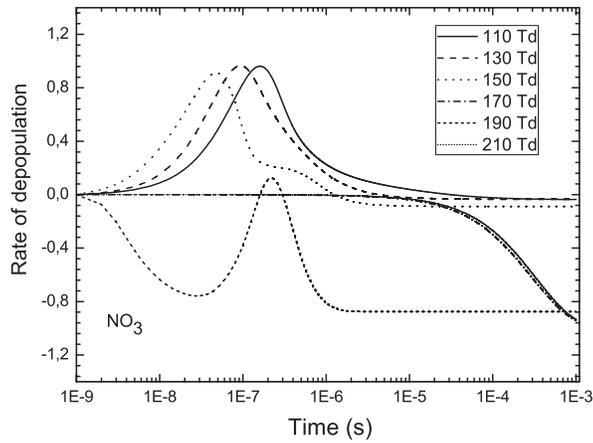


FIG. 15: Time evolution of depopulation rate of NO_3 species in the mixture $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ as a function of time

production attaining $\sim 90\%$ is reached for these three values until $t \sim 10^{-7}$ s, then decreases down to zero till the end. We observe unusually for 170 and 210 Td a balance between the production and reduction of this species up to $t \sim 10^{-5}$ s, then the rate decreases. Unlike other values, when the reduced $E \simeq 180$ Td, the density of NO₃ decreases until $t \simeq 2 \times 10^{-8}$ s and the depopulation rate reaches approximately $\sim 74\%$, then the density increases until $t \simeq 2 \times 10^{-7}$ s where the rate variation exceeds $\sim 82\%$, then the density drops again, and the rate reaches $\sim 90\%$ and stabilizes at this value.

In this paper we numerically studied NO_x removal in N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixtures under nonuniform field from the zero-dimensional model. As future research prospects, we will study this phenomenon in plasma physics in 2D.

4. CONCLUSIONS

In this work, a zero-dimensional model is considered for numerical studies of NO_x removal in N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixtures under nonuniform E (electric fields).

These numerical studies (we have explored the evolution of the discharge plasmas) by analyzing others species such as negative ions (i.e., O₂⁻, O₃⁻, and O₄⁻) and radicals O₃ and OH are present in the N₂/O₂/H₂O/CO₂ mixture. In particular, we have analyzed the rate coefficient and depopulation rate of certain reactions at various time in the ranges 10^{-9} – 10^{-3} s.

The obtained results show the significant reduction of the concentration of NO, NO₂, and NO₃.

The reduction of oxides of nitrogen is different for all species. In fact, it is observed that the increase and decrease of these species is different and depends strongly on the values of reduced electric fields.

We also notice the reaction of other species that participate more or less in this chemical kinetics such as HNO₃.

Finally, these results permit us to determine the vital role played by the reduced electric field on species evolution, and to more deeply perceive various reaction processes affecting the NO_x magnitude within a gas mixture.

ACKNOWLEDGMENT

One of the authors, Dr. A.K. Ferouani, gratefully acknowledges the hospitality of the Laboratory PIIM-CNRS (Aix-Marseille, France) during his visit in 2017.

REFERENCES

- Abedi-Varaki, M., Ganjovi, A., Shojaei, F., and Hassani, Z., A model based on equations of kinetics to study nitrogen dioxide behavior within a plasma discharge reactor, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. **13**, no. 1, pp. 69–78, 2015.
- Balogh, R.M., Ionel, I., Stepan, D., Rabl, H.P., and Pfaffinger, A., NO_x reduction using selective catalytic reduction (SCR) system- α variation test, *Termotecnica*, vol. **2**, pp. 32–42, 2011.
- Batina, J., Nol, F., Lachaud, S., Peyrous, R., and Loiseau, J.F., Hydrodynamical simulation of the electric wind in a cylindrical vessel with positive point-to-plane device, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **34**, no. 10, pp. 1510–1524, 2001.
- Bouzar, M., *Simulation numérique de l'évolution spatio temporelle des mélanges gazeux correspondant aux effluents industriels pour différents champs réduits*, PhD, University Tlemcen, Algeria, 2018.

- Chang, J.S., Physics and chemistry of plasma pollution control technology, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. **17**, no. 4, p. 045004, 2008.
- Dorai, R., Hassouni, K., and Kushner, M.J., Interaction between soot particles and NO_x during dielectric barrier discharge plasma remediation of simulated diesel exhaust, *J. Appl. Phys.*, vol. **88**, no. 10, pp. 6060–6071, 2000.
- Eichwald, O., Guntoro, N.A., Yousfi, M., and Benhenni, M., Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **35**, no. 5, pp. 439–450, 2002.
- Eichwald, O., Yousfi, M., Hennan, A., and Benabdessadok, M., Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **82**, no. 10, pp. 4781–4794, 1997.
- Ferouani, A.K., Lemerini, M., and Belhour, S., Numerical modeling of nitrogen thermal effects produced by the negative DC corona discharge, *Plasma Sci. Technol.*, vol. **12**, no. 2, pp. 208–211, 2010.
- Ferouani, A.K., Lemerini, M., Merad, L., and Houalef, M., Numerical modeling point-to-plane of negative corona discharge in N₂ under non-uniform electric field, *Plasma Sci. Technol.*, vol. **17**, no. 6, pp. 469–474, 2015.
- Fujii, K., Higashi, M., and Suzuki, N., Simultaneous removal of NO_x, CO_x, SO_x and soot in diesel engine exhaust, NATO ASI Series, Part B, Non, in *Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, B.M. Penetrante and S.E. Schultheis, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 257–279, 1993.
- Haddouche, A., *Etude lectrique et physico chimique de la dcharge couronne en vue de son application dans la ractivit des mlanges gazeux correspondants aux effluents industriels*, PhD, University Tlemcen-Algeria, 2015.
- Hatakeyama, K., Tanabe, S., Hayashi, Y., and Matsumoto, H., NO_x decomposition by discharge plasma reactor, *J. Adv. Sci.*, vol. **13**, no. 3, pp. 459–462, 2001.
- Kossyi, I.A., Kostinsky, A.Y., Matveyev, A.A., and Silakov, V.P., Kinetic scheme of the nonequilibrium discharge in nitrogen–oxygen mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. **1**, no. 3, pp. 207–220, 1992.
- Laroussi, M., Fridman, A., Favia, P., and Wertheimer, M.R., Second special issue on plasma medicine, *Plasma Process. Polym.*, vol. **7**, nos. 3-4, p. 193, 2010.
- Loiseau, J.F., Batina, J., Nol, F., and Peyrous, R., Hydrodynamical simulation of the electric wind generated by successive streamers in a point-to-plane reactor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **35**, no. 10, pp. 1020–1031, 2002.
- Mei-Xiang, P., Lin, H., Shangguan, W.F., and Huang, Z., Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel PM over La_{0.9}K_{0.1}CoO₃ catalyst assisted by plasma, *J. Environ. Sci.*, vol. **17**, no. 2, pp. 220–223, 2005.
- Mok, Y.S., Ham, S.W., and Nam, I.S., Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides, *IEEE Trans., Plasma Sci.*, vol. **26**, no. 5, pp. 1566–1574, 1998.
- Nagaraja, S., Yangand, V., and Adamovich, I., Multi-scale modeling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **46**, no. 15, pp. 155–205, 2013.
- Pointu, A.M., Ricard, A., Odic, E., and Ganciu, M., Nitrogen atmospheric pressure post discharges for surface biological decontamination inside small diameter tubes, *Plasma Process. Polym.*, vol. **5**, no. 6, pp. 559–568, 2008.
- Sieck, L.W., Heron, J.T., and Green, D.S., Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. Part I: Positive ion–molecule reactions, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. **20**, no. 2, pp. 235–258, 2000.
- Simek, M. and Clupek, M., Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic

- air, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **35**, no. 11, pp. 1171–1175, 2002.
- Wang, X.Q., Chen, W., Guo, Q.P., Li, Y., Lv, G.H., Sun, X.P., and Yang, S.Z., Characteristics of NO_x removal combining dielectric barrier discharge plasma with selective catalytic reduction by C₂H₅OH, *J. Appl. Phys.*, vol. **106**, no. 1, p. 013309, 2009.
- Yamamoto, T., Yang, C.L., Beltran, M.R., and Kravets, Z., Plasma-assisted chemical process for NO/sub x/control, *IEEE Trans., Industry Applications*, vol. **36**, no. 3, pp. 923–927, 2000.
- Yoshida, K., Rajanikanth, B.S., and Okubo, M., NO_x reduction and desorption studies under electric discharge plasma using a simulated gas mixture: A case study on the effect of corona electrodes, *Plasma Technol. Sci.*, vol. **11**, no. 7, pp. 327–333, 2009.
- Yousfi, M., Hennan, A., and Benabdessadok, M., Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of no reduction from flue gases, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **80**, no. 12, pp. 6619–6694, 1996.
- Zhao, L. and Adamiak, K., EHD flow in air produced by electric corona discharge in pinplate configuration, *J. Electrostatics*, vol. **63**, no. 3, pp. 337–350, 2005.

Résumé : Le développement industriel et technologique qu'a connu le siècle dernier a engendré une consommation d'énergie de plus en plus importante, ce qui a provoqué une augmentation croissante des rejets de polluants gazeux dans l'atmosphère. Dans ces rejets les oxydes d'azote représentent une grande partie des polluants de l'environnement et sont donc directement ou indirectement responsables de certaines maladies lorsque leur concentration dans l'air est importante. Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons de simuler numériquement l'évolution de la densité des oxydes d'azote NO_x présents dans le mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ qui est soumis à différentes valeurs du champ électrique réduit : 110 à 210 Td ($1Td=10^{-17} V.cm^2$). Nous nous intéressons tout particulièrement aux espèces NO , NO_2 et NO_3 qui sont les principaux composants des oxydes d'azote. La simulation s'étend de $10^{-9}s$ jusqu'à $10^{-3}s$. Le modèle prend en compte vingt espèces réagissant entre elles suivant deux cents réactions chimiques. Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité du champ électrique réduit dans la destruction des oxydes d'azote.

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

Abstract : The industrial and technological development of the last century has led to increasing energy consumption, which has led to an increasing increase in the discharge of gaseous pollutants into the atmosphere. In these discharges, nitrogen oxides account for a large part of the environmental pollutants and are therefore directly or indirectly responsible for certain diseases when their concentration in the air is high. As part of this thesis, we propose to numerically simulate the evolution of the density of NO_x nitrogen oxides present in the gas mixture $N_2 / O_2 / H_2O / CO_2$ which is subjected to different values of the reduced electric field: 110 to 210 Td ($1Td = 10^{-17} V.cm^2$). We are particularly interested in the NO , NO_2 and NO_3 species that are the main components of nitrogen oxides. The simulation runs from $10^{-9}s$ up to $10^{-3}s$. The model takes into account twenty species reacting with each other following two hundred chemical reactions. The results obtained clearly show the effectiveness of the reduced electric field in the destruction of nitrogen oxides

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

ملخص

دى التطور الصناعي والتكنولوجي في القرن الماضي إلى زيادة استهلاك الطاقة ، مما أدى إلى زيادة متزايدة في تصريف الملوثات الغازية في الغلاف الجوي. في هذه التصريفات ، تشكل أكاسيد النيتروجين جزءاً كبيراً من الملوثات البيئية ، وبالتالي فهي مسؤولة بشكل مباشر أو غير مباشر عن بعض الأمراض عندما يكون تركيزها في الهواء مرتفعاً

كجزء من هذه الأطروحة ، نقترح محاكاة عددية لتطور كثافة أكاسيد النيتروجين في أكسيد النيتروجين الموجودة في خليط الغاز والتي تخضع لقيم مختلفة من الحقل الكهربائي المنخفض: $N_2 / O_2 / H_2O / CO_2$

التي تعتبر المكونات الرئيسية لأكاسيد النيتروجين. النموذج في الحسبان نحن مهتمون بشكل خاص بأنواع NO و NO_2 و NO_3 نأخذ عشرين نوعاً يتفاعلون مع بعضهم بعضاً بعد مائتي تفاعل كيميائي. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح فعالية الحقل الكهربائي المنخفض في تدمير أكاسيد النيتروجين

كلمات المفاتيح

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