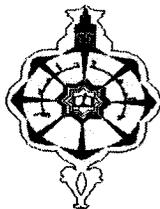


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou - Bekr Belkaïd - Tlemcen

Faculté des Sciences
Département de Physique



THESE

Présentée en vue de l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Physique

Option : Physique des Plasmas et des gaz ionisés

Par

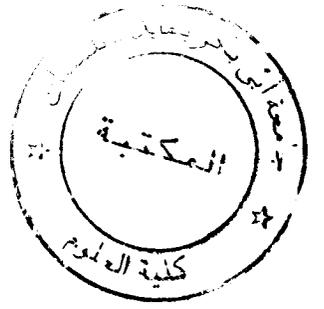
M^{elle} **MEDJAHDI Sarah Inès**



***MODELISATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE
DANS LA REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE
PAR DECHARGE COURONNE***

Soutenu le 21 Octobre 2009 devant le jury composé de :

B.BENYOUCEF	Président	Professeur (UABB- Tlemcen)
A.BELASRI	Examineur	Professeur (USTO -Oran)
A.BELAIDI	Examineur	Professeur (ENSET- Oran)
A.BOUDGHENE STAMBOULI	Examineur	Professeur (USTO -Oran)
T.BENOUAZ	Examineur	Professeur (UABB - Tlemcen)
M. LEMERINI	Directeur de Thèse	Maître de Conférences (UABB- Tlemcen)



Remerciements

Ce travail m'a permis d'évoluer, de m'affirmer, de m'épanouir et de m'orienter dans ma recherche scientifique, tout ceci a été possible grâce à l'aide et le soutien de mon directeur de thèse Monsieur M.LEMERINI, Maître de conférences à l'université de Tlemcen. Qu'il veuille bien trouver ici mes vifs et sincères remerciements ainsi que ma respectueuse gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de la préparation de ma thèse, pour les discussions et les différentes réunions qui ont rythmé et orienté ce travail.

A Monsieur B. BENYOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a bien voulu s'intéresser à mes travaux et m'a fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse. Je le prie de bien vouloir accepter mes très sincères remerciements.

Je remercie Monsieur A. BELASRI, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf de m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'examiner mon travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur A. BELAIDI, Professeur à l'ENSET d'Oran qui a bien voulu faire partie du jury et examiner mon manuscrit.

A Monsieur A. BOUDGHENE STAMBOULI, Professeur à l'Université d'Oran qui a accepté d'examiner mon travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

A Monsieur T. BENOUAZ, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu faire partie du jury. Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer aussi mon respect et ma profonde gratitude tout d'abord, à Monsieur F. PONTIGA, Professeur à l'Université de Séville (Espagne), de m'avoir accueillie dans son laboratoire et guidée dans mes recherches avec une disponibilité incomparable et une patience interminable. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et toute ma reconnaissance. Mes vifs remerciements vont aussi à H. MORENO, Professeur à l'Université de Séville (Espagne) pour l'aide et les discussions enrichissantes qu'elle m'a faite bénéficier.

Je voudrai également remercier plus profondément Mr FEROUANI, les membres du laboratoire de physique théorique ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidée à accomplir ce travail.

Résumé

Ce travail de recherche rentre dans le cadre général de modélisation de la réduction des oxydes d'azote. L'utilisation des réacteurs à plasma froid non-thermique généré par des décharges couronnes est actuellement l'une des techniques les plus prometteuses pour la destruction des oxydes d'azote. En effet, le traitement des gaz pollués par les décharges couronnes est notamment rendu possible par la multiplication des décharges électriques. Cependant, ces décharges se répartissent le plus souvent de manière aléatoire entre les électrodes et apparaissent sous la forme de filaments lumineux. On comprend ainsi la limitation et les difficultés du diagnostic expérimental. Seul un couplage étroit des études expérimentales et théoriques permet de connaître à la fois la nature et la quantité des espèces formées dans le réacteur. Pour cette raison, dans une première partie, nous avons effectué la simulation sur trois exemples: un gaz pur N_2 , un mélange N_2/NO et une mixture N_2/O_2 (95% N_2 et 5% O_2) initialement pollué par 200 ppm NO. Le modèle mathématique utilisé repose sur les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide dans l'hypothèse où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants. Les équations sont discrétisées par la méthode des volumes finis et les flux de diffusion sont corrigés par la méthode F.C.T. (Flux Corrected Transport) pour limiter la diffusion numérique. Ensuite, dans une deuxième partie, nous avons complété l'étude précédente par une étude expérimentale concernant la mixture $N_2/O_2/NO$, dont les proportions se rapprochent de celles d'un gaz pollué. Cette dernière est effectuée dans un réacteur fil-cylindre (polarité négative appliquée au fil, de longueur 65mm et de rayon 11mm). La tension appliquée au réacteur varie de 5 à 7 kV avec un pas de 0,5 kV. La décharge est appliquée approximativement pendant 50 minutes, l'ensemble est maintenu à 300K et à la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus montrent que la destruction de l'oxyde d'azote dépend fortement de la tension appliquée. Cette destruction du NO est accompagnée aussi par l'apparition et la disparition d'autres espèces, tels que le dioxyde d'azote NO_2 , l'ozone O_3 , le N_2O_5 , etc....

Mots-clefs :

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

Abstract

This research falls within the general framework for modeling the reduction of nitrogen oxides. The use of cold plasma reactors to non-thermal discharge generated by crowns is one of the most promising techniques for the destruction of nitrogen oxides. Indeed, treatment of polluted gas from landfills including crowns made possible by the proliferation of electric shocks. However, these sites are mostly distributed randomly between the electrodes and appear in the form of luminous filaments. We understand the limitations and difficulties of the diagnostic test. Only a tight coupling of experimental and theoretical studies gives information about both the nature and quantity of species formed in the reactor.

For this reason, in the first part, we conduct the simulation on three examples: a pure N_2 gas, a mixture N_2/NO and N_2/O_2 mixture (95% N_2 and 5% O_2) initially contaminated with 200 ppm NO. The mathematical model based on the equations of classical hydrodynamics of a fluid in the case where only the transport phenomena diffusifs predominate. The equations are discretized using the finite volume and flow distribution is corrected by the method FCT (Flux Corrected Transport) to limit the digital broadcasting.

Then, in a second part, we complement the previous study by an experimental study on the mixture $N_2/O_2/NO$, whose proportions are close to those of polluted gas. This is done in a wire-cylinder reactor (negative polarity applied to the wire, length 65mm and 11mm radius). The voltage ranges from 5 to 7 kV with a step of 0.5 kV. The discharge is applied for approximately 50 minutes; the whole is maintained at 300K and atmospheric pressure.)

Key words:

- Wire-cylinder reactor
- Corona discharge
- Nitrogen oxides
- Gases polluted
- Chemical kinetics
- Hydrodynamic model
- UV absorption spectrometry

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	2
Références.....	6
 Chapitre I : Généralités sur les plasmas de dépollution	
I.1 Introduction.....	9
I.1 Notions sur le plasma et les décharges électriques.....	10
I.1.1 Définition d'un plasma.....	10
I.1.2 Décharge électrique.....	12
I.1.3 Décharge couronne.....	13
I.1.3.1. Différents systèmes d'électrodes.....	14
I.1.3.2. Décharge couronne positive.....	15
I.1.3.3. Décharge couronne négative.....	16
I.4. Dépollution des gaz.....	17
I.4.1. Les principaux responsables de la pollution.....	18
I.4.2. Conséquences de la pollution	19
I.4.3. Techniques classiques.....	24
I.4.4. Techniques par plasmas.....	26
I.4.3. Dépollution par décharge couronne.....	28
I.5. Conclusion.....	29
Références.....	30
 Chapitre II : Modélisation mathématique et procédure numérique	
II.1. Modélisation mathématique	
II.1.1. Hypothèses fondamentales.....	34
II.1.2. Formalisme mathématique.....	34
II.1.2.1 Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$	35
II.1.2.2. Equation de transport de la densité.....	37
II.1.2.3. Equation de transport de la quantité de mouvement	37
II.1.2.4. Equation de transport de l'énergie.....	40
II.1.3. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce.....	43

II.1.4. Equation d'évolution de la température du gaz.....	44
III.5. Equation de Poisson	44
II.2. Procédure Numérique	
II.2.1.Introduction.....	46
II.2.2.Méthode numérique de résolution des équations de transport.....	46
II.2.3. Discrétisation par la méthode des volumes finis.....	47
II.2.4.Principe de la technique FCT.....	49
II.2.4.1. Etape I: étape de transport.....	50
II.2.4.2. Etape II: étape d'antidiffusion.....	50
II.2.4.3. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique.....	51
II.2.5. Conclusion.....	52
Références	53

Chapitre III : Partie Simulation numérique : Analyse des gaz N_2 , N_2/NO et $N_2/O_2/NO$ en vue de la réduction de l'oxyde d'azote NO

III.1.introduction.....	55
III.2.Conditions de Simulation	57
III 3. Résultats	59
III.3.3.1. Simulation de la dynamique du Nitrogène N_2	59
III.3.3.2. Simulation de la dynamique du mélange N_2/NO	63
a- interprétation des résultats	65
b-. conclusion	69
III.3.3.3. Simulation de la dynamique d'une mixture $N_2/ O_2/NO$	69
a- interprétation des résultats	69
b- conclusion	76
III.4. Conclusion.....	76
Références	77

Chapitre IV: Partie expérimentale : Spectroscopie d'absorption UV dans la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans une mixture $N_2 + O_2$

IV.1. Introduction.....	80
IV.2. Description du montage expérimental.....	80
▪ Le réacteur plasma.....	82

▪ Le circuit des gaz.....	83
▪ L'alimentation électrique.....	85
IV.3 Résultats	87
IV.3.1. Position du problème.....	87
IV.3.2. Caractéristique courant-tension.....	88
IV.3.3. Analyse des Spectres d'absorption.....	89
▪ Cas 5 kV.....	89
▪ Cas 5.5 kV.....	94
▪ Cas 6 kV.....	98
▪ Cas 6.5 kV.....	101
▪ Cas 7 kV.....	104
IV.3. 3. Etude comparative.....	108
IV.3. 3.1.Réduction sans décharge.....	108
IV.3. 3.2. Réduction avec décharge.....	109
IV.4. Conclusion.....	111
Référence.....	112
Conclusion & perspectives	115
Annexes	
Propriétés physiques des gaz.....	118
Principe de la F.C.T.....	123
Jeux de réactions.....	128

Publications

Communications

INTRODUCTION

Introduction générale

pas moins de 80 espèces, considérées comme importantes réagissent selon au moins 900 réactions [14]. Cependant, certaines espèces ainsi que certains processus ont peu d'influence sur la cinétique globale. En effet, il est possible à partir d'un nombre restreint de réactions judicieusement choisies, d'obtenir avec une assez bonne représentation des tendances qui donneraient un modèle complet. Dans notre cas, nous avons considéré les réactions suivantes :

- les réactions électroniques de dissociation pendant la phase décharge.
- les réactions entre particules lourdes à l'état fondamental.
- les réactions entre les espèces excitées et les espèces neutres

Ainsi, notre objectif dans cette thèse est d'analyser théoriquement et expérimentalement la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans les gaz pollués. D'autres travaux ont traité ce problème [15-16-17], notre contribution consiste à compléter ces études en vue d'optimiser et bien comprendre les mécanismes qui influencent plus ou moins cette réduction.

En résumé, cette thèse a été répartie en quatre chapitres.

Après une introduction générale où l'objectif a été défini, nous avons dans le premier chapitre présenté des généralités sur les décharges électriques et en particulier les décharges couronnes et leurs utilisations dans la dépollution. Nous avons cité les techniques de dépollution, parmi lesquelles il y a les techniques classiques, les techniques par plasmas et les techniques utilisant les décharges couronnes.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du modèle mathématique. Il présente les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide que nous avons retenu pour notre modèle. Dans l'hypothèse où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants, ces équations regroupent les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique. Les équations fluides sont discrétisées par la méthode des volumes finis et les flux de diffusion sont corrigés par la méthode F.C.T. (Flux Corrected Transport) [18-19] pour limiter la diffusion numérique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les conditions de simulation, les données de base et nous discutons les résultats obtenus théoriquement dans trois cas :

- 1- cas d'un gaz pur N_2
- 2- cas d'un mélange N_2/NO
- 3- cas d'une mixture $N_2/O_2/NO$

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse expérimentale du troisième cas qui concerne la mixture. Cette partie du travail a été effectuée au sein du laboratoire d'électrohydrodynamique (EHD) et matériaux granulaire cohésifs (MGC), à l'Université de Séville (Espagne). Cette étude a été réalisée dans les conditions suivantes :

- une mixture N_2/O_2 (95% N_2 et 5% O_2) initialement polluée par 200 ppm NO.
- application d'une décharge couronne fil-cylindre (polarité négative appliquée au fil).
- variation de la tension appliquée variant de 5 à 7 kV avec un pas de 0.5 kV.
- un réacteur de dimension (longueur : 65mm, rayon : 11mm).
- application de la décharge approximativement pendant 50 minutes, à 300K et à la pression atmosphérique.

Le choix de cette mixture, dont la composition chimique se rapproche des effluents industriels, répond aux exigences des gaz typiques qui sont rejetés dans l'atmosphère [20].

Références

- [1]: H.H.KIM.
"Non thermal plasma processing for air pollution control A historic review and future prospect", *Plasma process and polymers*, Vol.1,91-110, 2004.
- [2]: B.M.PENETRANTE, J.N.BRADSLEY, M.C. HSIAO
"Kinetic analysis of non thermal plasmas used for pollution control Nitrogen oxides decomposition using a dielectric barrier discharge reactor", *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol.36, n°2, 5007-5017, 1997
- [3]: S. MASUDA
"Summary about study report on novel dry DeNO_x /DeSO_x technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced plasma chemical process (PPCP)", Association industries Japan and research institute of energy engineering, Japan, 1991
- [4]: CONVENTION DE KYOTO
"Protocole de Kyoto sur les changements climatiques", Nations Unis, 1998.
- [5]: I. S.MEDJAHDI, M. LEMERINI AND A.K. FEROUANI AND F.PONTIGA
"Experiment study of NO reduction by DC negative corona discharge in N₂+O₂ +NO mixture ", *International Review of PHYSICS* (à paraître en 2009)
- [6]: S.FUTAMURA, A.ZHANG AND T.YAMAMOTO.
"Behaviour of N₂ and nitrogen oxides in plasma chemical processing of hazardous air pollutants", *IEEE*, vol. 1, 1794-1800, 2008
- [7]: G. ZHAO, J. GARIKIPATI, X.HU, C. MORRIS AND M.RADOSZ. .
"Effect of oxygen on non thermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen" *American Institute of Chemical Engineers*, vol.51,1800 -1811, 2005.
- [8]: Y.YANKELVETCH, M.WOLF, R. BAKSHT A.POKRYVAILO.
"NOx diesel exhaust treatment using a pulsed corona discharge: the pulse repetition rate effect", *Plasma Source Sci. Technol*, vol.16,386-391, 2007.
- [9]: Q. ZHOU, S.C. YAO, A. RUSSELL, J. BOYLE
"Flux gas nitrogen oxide (NO_x) reduction using ammonia radical injection ", *J. Air Waste Manage Assoc*. Vol.42, 1193-1197, 1997.
- [10]:A.MIZUNO, K.SHIMIZU, A. CHAKRABARTI, L. DESCLESCU, S.FURUTA
"NOx removal process using pulsed discharge plasma", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol. 31, 957-961,2001.
- [11]: DONG-JOO KIM, YURI CHOI, KYO-SÉON KIM
"Effects of Process Variables on NOx Conversion by Pulsed Corona Discharge" *Process Plasma Chemistry and Plasma*, vol.21, n°4, 2001.

- [12]: 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.
- [13]: C.SORIA, F.PONTIGA, AND A. CASTELLANOS.
"Plasma chemical and electrical modelling of a negative DC corona in pure Oxygen", Plasma Source Sci. Technol, vol. 13, 95-107, 2004.
- [14]: I.A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATAVEYEV, V. P.SILAKOV.
"Kinetic scheme of the no equilibrium discharge in nitrogen- oxygen mixture", Plasma Source Sci. Technol, vol. 1, n°3, 207-220, 1992
- [15]: Y.S.MOK, J.H.KIM, I.S.NAM, S.W.HAM
"Removal of NO and formation of by products in a positive-pulsed corona discharge reactor" Ind. Eng. Chem. Res, vol.39,3938-3944, 2000.
- [16]: K.ARITACHI, M. FUJIWARA, M.ISHID.
"Effect of oxygen on non thermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen" American Institute of Chemical Engineers, vol.51,1800-1811, 2005.
- [17]: G. ZHAO, X.HU, M.C.YEUNG, O.A PLUMB AND M.RADOSZ.
"Non thermal plasma reactions of dilute nitrogen oxide mixtures: NOx in nitrogen " Ind. Eng. Chem. Res., vol.43, 2315-2323, 2004.
- [18] 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
- [19] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K .HAIN
"Flux corrected transport II: Generalisations of the method" J. of computational physics, 18, 248, 1975.
- [20]: S. LACHAUD, J.F. LOISEAU, AND D. GONBEAU.
"Physico-chemical study of corona discharge in gas mixtures containing humid air, carbon dioxide and nitrogen oxides", Appl. Phys vol.29, 99- 109, 2005.

CHAPITRE I

Chapitre I

Généralités sur les plasmas de dépollution

I.1. Introduction

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

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

Si le choix et l'utilisation de combustibles à faible teneur en sulfure a permis de réduire considérablement l'émission de l'oxyde de soufre (SO_2) dans l'air, d'autres méthodes doivent toujours être utilisées pour limiter l'émission de NO_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.2 Notions sur le plasma et les décharges électriques

1.2.1 Définition d'un plasma

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

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

On distingue deux types de plasmas :

- Les plasmas chauds (dit aussi plasma de fusion) où la température dépasse 10^6 K, il peut être complètement ionisé. Les plasmas de fusion sont l'objet du pari ambitieux des hommes de réaliser un réacteur nucléaire utilisant l'énergie de fusion entre des noyaux légers de deutérium et de tritium. La température de ces plasmas se chiffre en millions de degrés [4].

-Les plasmas froids sont des milieux faiblement ionisés dont lesquelles la température des particules ne dépasse pas quelque dizaines de milliers de degrés kelvin. Dans les plasmas froids, on distingue les plasmas thermiques où toutes les espèces de particules (électrons, ions, atomes et molécules) ont des températures voisines, et les plasmas hors d'équilibre où les électrons ont des températures beaucoup plus élevées que celles des particules lourdes, A cause de leur grande mobilité, les électrons sont 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].

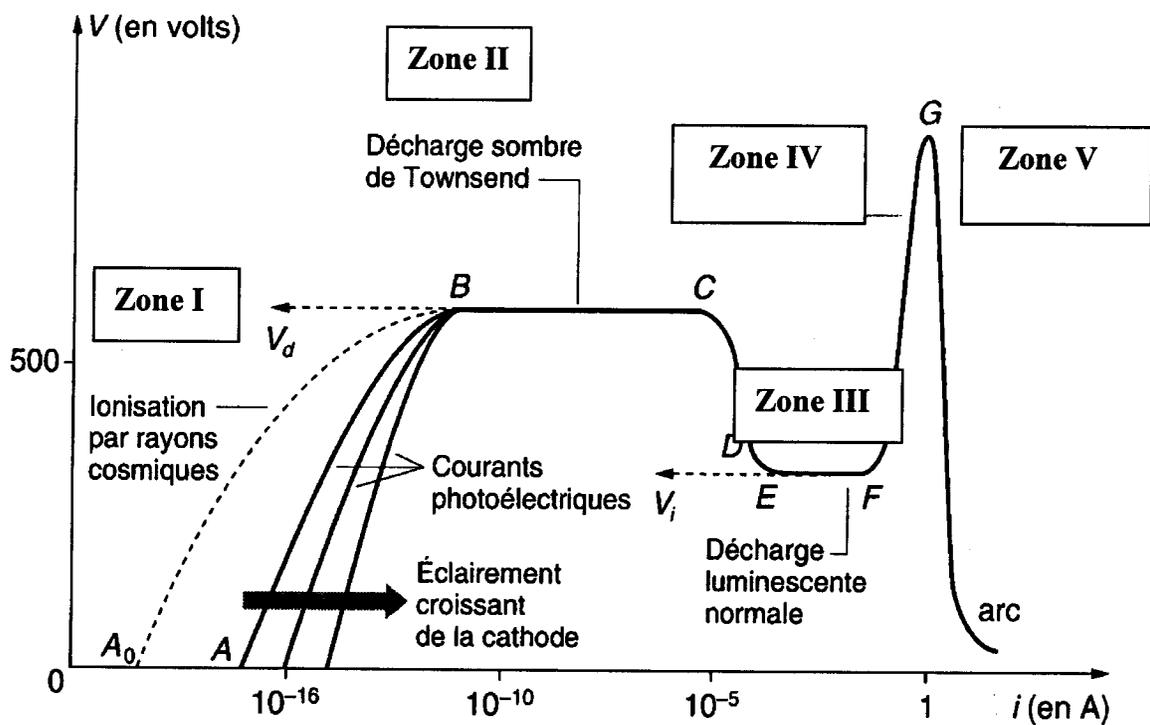


Figure I.1 : Caractéristique courant-tension alimentée par une tension continue (pointe positive à la pression atmosphérique)

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

- ❖ Le passage de la zone I à la zone II est délimité par la tension seuil V_0 . Au-delà de celle-ci, le courant augmente fortement alors que la tension n'augmente que très faiblement. Les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules du gaz par collision et créent des avalanches électroniques dites avalanches de Townsend. Finalement, les électrons n'auront pas suffisamment d'énergie pour générer d'autres électrons secondaires et la décharge finit par s'éteindre une fois que toutes les charges sont collectées.
- ❖ La zone III, qui nous intéresse particulièrement, se caractérise par une boule de plasma localisée à la pointe et correspondant à ce que l'on nomme le régime *glow* (régime de décharge couronne). A ce stade, la composante du courant est essentiellement continue et le courant s'accroît faiblement avec la tension;
- ❖ La zone IV, correspond au régime du *streamer* ou dard. A la composante continue du courant, se superpose une composante pulsionnelle
- ❖ Si la tension poursuit son augmentation et dépasse la tension critique V_r , la décharge passe en phase d'arc et nous avons alors à faire à un plasma chaud. Cette transition est due à une augmentation de la température dans le canal de décharge induisant une expansion hydrodynamique et donc une légère chute de la densité N du gaz. Le champ réduit E/N augmente et pouvant atteindre une valeur pour laquelle l'ionisation est supérieure à l'attachement électronique, on observe alors la formation d'étincelles ou d'arcs.

I.3.Décharge couronne

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

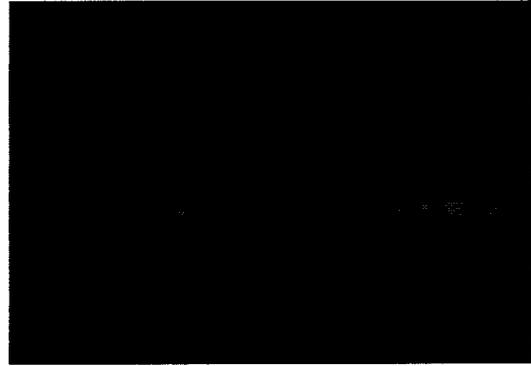
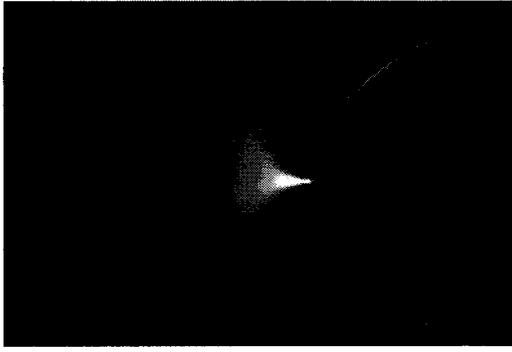


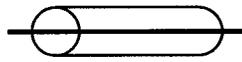
Figure I.2. Décharge couronne, polarité positive

Figure I. 3. Décharge couronne, polarité négative

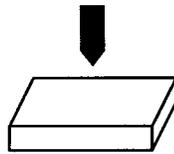
I.3.1. Différents systèmes d'électrodes

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

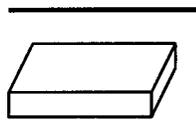
- Fil – cylindre



- Pointe – plan



- Fil – plan



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

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

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

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

I.3.2. Décharge couronne positive

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

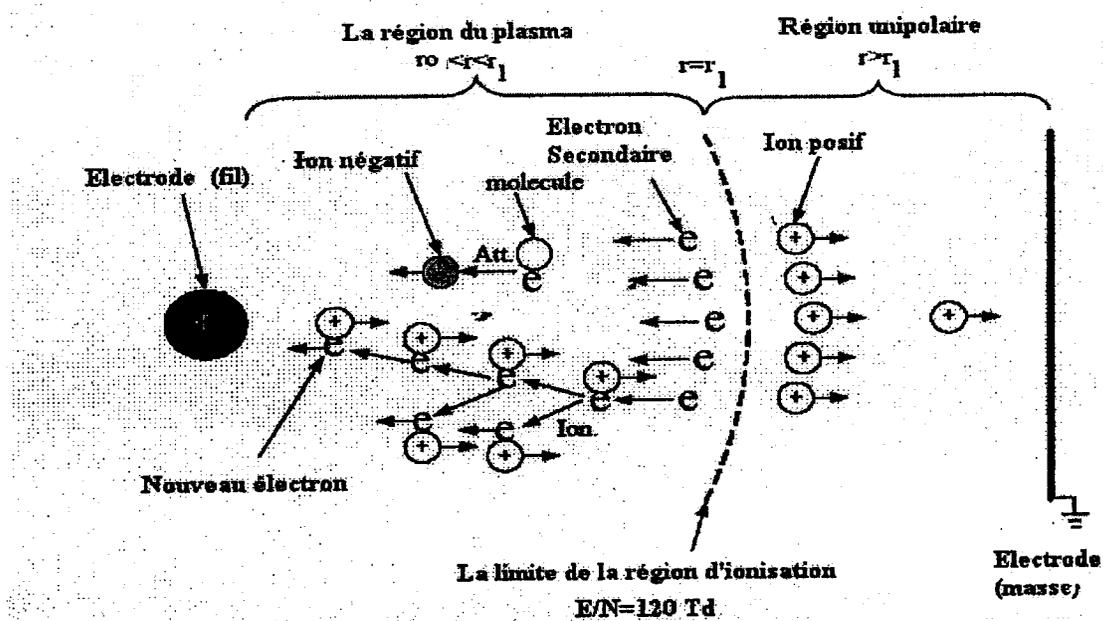


Figure I.4. : Entretien d'une décharge électrique couronne positive

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

I.3.3. Décharge couronne négative

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

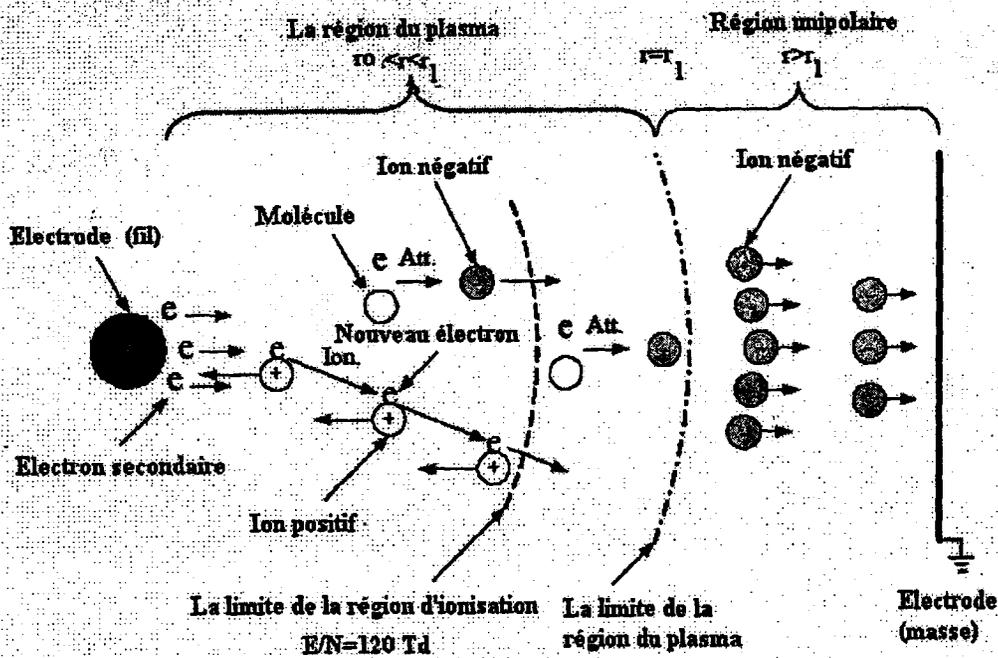


Figure I.5. Entretien d'une décharge électrique couronne négative

I.4. Dépollution des gaz [22]

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

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

- les oxydes de soufre (SO_x),
- les oxydes d'azote (NO_x),
- l'ozone (O_3),
- les Composés Organiques Volatils (COV),
- le monoxyde de carbone (CO),
- les poussières et les suies,
- les métaux toxiques.

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

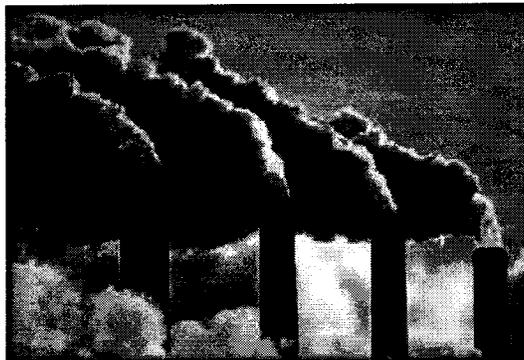
Combustible	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	SO ₂	NO
Pétrole	72 %	1 %	12 %	15 %	100 ppm	200 ppm	300 ppm
Charbon	74 %	5 %	6 %	15 %	40 ppm	700 ppm	600 ppm

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

I.4.1. Les principaux responsables de la pollution

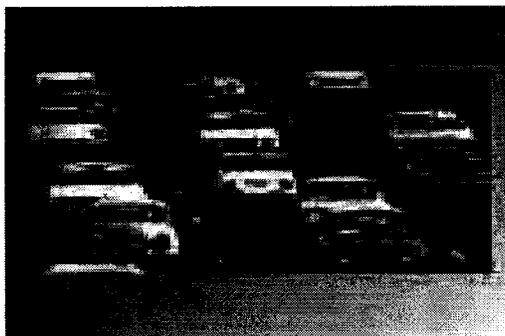
Les rejets des polluants dans l'atmosphère proviennent des activités humaines (figures (a), (b), (c), (d) [24]:

- l'industrie (usines)



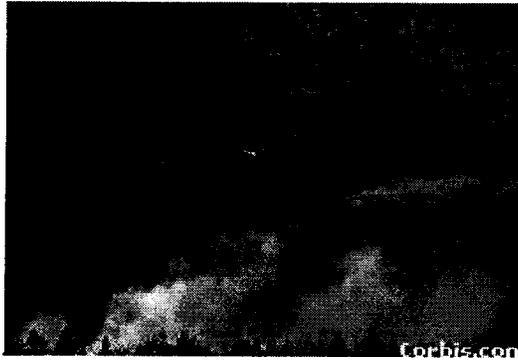
(a)

- les transports (camions; voitures; avions; bateaux.....)



(b)

- o les feux de forêts.



(c)

- o les centrales thermiques.



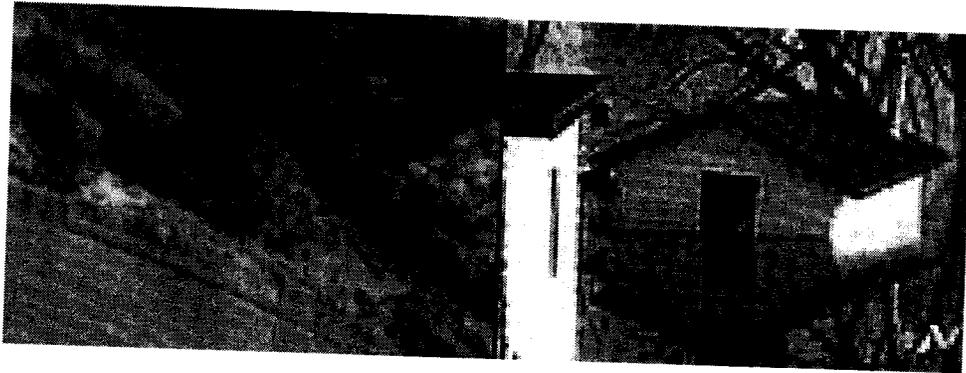
(d)

I.4.2. Conséquences de la pollution [25]

i. Les conséquences sur la planète

- o **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.

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

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'eaux 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 disparation de différentes espèces et désordonne la chaîne alimentaire maritimes.

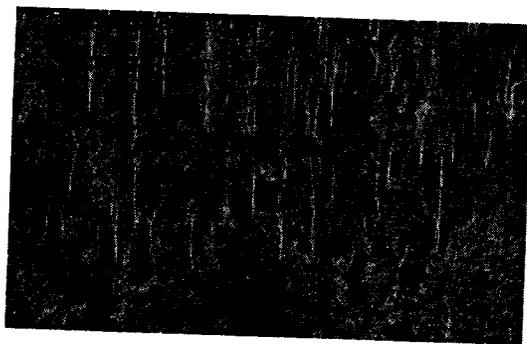
iv. Conséquences sur les plantes et les forêts

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 moins dense et très attentes



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 (2100).
- 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.

- **Solution :**

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

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

I.4.3. Techniques classiques

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

•La filtration

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

•L'adsorption

Cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer de se transférer à la surface d'un adsorbant. Ce phénomène met en jeu des forces de faibles intensités appelées forces de Van der Waals. L'adsorption peut être réversible ou pas, cette particularité permet dans certains cas de désorber les substrats 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.4.4. 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 ensemercer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants.

Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont :

- La Réduction Catalytique Sélective (SCR)

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

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

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

- La Réduction Catalytique Non Sélective (NSCR)

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

- Le procédé RAPRENOx

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

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

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

• Le bombardement (ou irradiation) du gaz 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 [27-28-29-30-31].

• 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

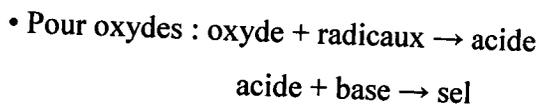
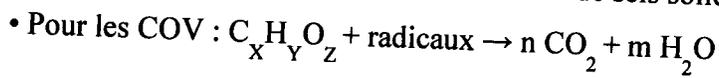
Elles apparaissent dans des réacteurs constitués de deux électrodes divergentes. La décharge s'amorce au niveau du col des électrodes puis se propage le long de celle-ci du fait du flux de gaz à traiter. Les décharges obtenues sont intermédiaires entre les plasmas hors équilibres et les arcs électriques, 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.

I.4.5. Dépollution par décharge couronne

La dépollution des effluents gazeux par plasmas froids ou non thermiques s'effectue par l'intermédiaire de 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.



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).

Ces étapes seront détaillées dans le chapitre III



I.5. Conclusion

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

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

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

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

Références

- [1] U. KOGELSCHATZ,
"Handbook of atmospheric plasma, "Vol. 1,2, section 9.3, 2003.
- [2]: J.L. DELACROIX,
"Physique des plasmas", Tome 1, savoir actuels- inter Edition /CNRS Edition,
Paris 1994.
- [3] M. GOLDMAN, A. GOLDMAN
" Les plasmas froids à pression atmosphérique, "DOPEE .Ed. Electra, Paris, 1991.
- [4]: P.FAUCHAIS
"Plasmas thermiques : aspects fondamentaux", les techniques de l'ingénieur
Dossier D2 810, 2007.
- [5]: A.M.POINTU, J.PERRIN, J.JOLLY
"Plasmas froids de décharge: Propriétés électriques", les techniques de l'ingénieur
Dossier D2 830, 2007.
- [6] O. EICHWALD
" Introduction à la physique des plasmas froids créés par décharge électrique",
Cours 2003
- [7]: J.L. DELACROIX, A. BERS
Physique des plasmas, vol.1, 65-71, 1994
- [8]: J. MEEKS, J.D.CRAGGS
"Electrical breakdowns of gases", JhonWiley and Sons, 1978.
- [9]: S. LACHAUD
Thèse de doctorat, "Décharge pointe – plan dans les mélanges gazeux
correspondant aux effluents industriels: étude électrique et physico-chimique,
application à la destruction du dioxyde d'azote", Université 2002
- [10]: S. SAMSON
Thèse Paris XI "Etude de la réactivité physico-chimique d'une décharge filamenteuse
à pression atmosphérique dans l'air. Application au contrôle de la pollution", 1997
- [11]: B. HELD
"Physique des plasmas froids", Masson, 1994
- [12]: L.B. LOEB
"Fundamental processes of electrical discharge in gases", John Wiley and Sons, Inc,
NewYork, 1947.
- [13]: J .D. COBINE
"Gaseous conductors: Theory and engineering applications " Dover publication ,
Inc, New York, 1958.

- [14]: J. L. LOWKE, R. MORROW.
"Theory of electric corona including the role of plasma chemistry", Pure and Appl. Chem, vol. 66, n°6, 1287-1294, 1994
- [15]: D. W. EVANS, I. I. INCULET.
"The radius of the visible ionization layer for positive and negative coronas" IEEE Trans. Ind. Appl. IA, vol. 6, 523-525, 1978.
- [16]: I. A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATAVEYEV, V. P. SILAKOV.
"Kinetic scheme of the non equilibrium discharge in nitrogen- oxygen mixture", Plasma Source Sci. Technol, vol. 1, n°3, 207-220, 1992
- [17]: L.B. LOEB
"Electrical coronas: Their Basic physical mechanisms", Berkeley, University of California Press, 1958.
- [18]: H. J. WHITE
"Industrial electrostatic precipitation ", Addison Wesley Publishing Comp. 1963.
- [19]: R. MORROW
"Theory of negative corona in Oxygen", Physical Review An Vol.32, n°3, 1799-1809, 1985.
- [20]: G.W. TRICHEL
"The mechanism of the negative point to plane corona near onset "; Physical Review Vol.54, 1078-1081, 1938.
- [21]: Y. AKICHEV, O. GOOSSENS, T. CALLEBANT
"The influence of electrode geometry end 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/SO_2 ", J. Appl. Phys.69, 6319-6324, 1991
- [32]: S. MASUDA
"Summary about study report on novel dry $\text{DeNO}_x/\text{DeSO}_x$ technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced plasma chemical process (PPCP)", Association industries Japan and research institute of energy engineering, Japan, 1991
- [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 H_2S 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

CHPITRE II

Chapitre II

Modélisation mathématique et procédure numérique

II.1. Modélisation mathématique

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

II.1.1. Hypothèses fondamentales

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

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

II.1.2. Formalisme mathématique

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

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

\vec{w} = vitesse particulière, $\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$ représente le taux de variation de fonction de distribution due aux collisions, $\frac{\sum \vec{F}_{app}}{M}$ 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.1.2.1. Equation de transport

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

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

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

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

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

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

Nous montrons facilement que :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.1.2.2. Equation de conservation de la densité

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

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

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

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

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

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

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

Elle s'écrit, en notation condensée :

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

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 :

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

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

II.1.2.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement

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

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

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

Dans l'équation (II.18) $\overline{\nabla_w w}$ est un produit tensoriel dont le résultat est la matrice unitaire

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le premier terme de cette équation peut s'écrire en tenant compte de l'équation de conservation des particules et en supposant nul le terme collisionnel :

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \bar{V}) = nm \frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + \bar{V} \frac{\partial (nm)}{\partial t} = n(\bar{V} \cdot nm \bar{V}) \quad (II.19)$$

-le deuxième terme peut s'écrire sous la forme tensorielle en introduisant le tenseur \overline{ww}

Et en utilisant la règle de multiplication du vecteur \bar{V} par un tenseur :

$$\begin{aligned} \overline{\nabla_r \{nm(\overline{ww})\}} &= \sum_i \frac{\partial}{\partial r_i} (nm \overline{w_i w}) \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial r_i} [nm (\overline{w_x w_i e_1 + w_y w_i e_2 + w_z w_i e_3})] = \overline{\nabla_r \{nm(\overline{ww})\}} \end{aligned} \quad (II.20)$$

Avec $i=1, 2, 3$

Sachant que :

$$\overline{w} = \bar{V} + \bar{u}$$

\bar{V} : vitesse de dérive

\bar{u} : vitesse thermique aléatoire

$$D'où : \langle \overline{ww} \rangle = \langle (\bar{V} + \bar{u}) \rangle = \langle \overline{VV} \rangle + \langle \overline{V\bar{u}} \rangle + \langle \bar{u} \bar{V} \rangle + \langle \overline{uu} \rangle \quad (II.21)$$

Or par définition la valeur moyenne de \bar{u} est nulle : le deuxième terme et le troisième terme de (II.21) sont nuls aussi. Nous pouvons d'autre part vérifier facilement l'identité

$$\overline{\nabla_r (nm \overline{VV})} = nm (\bar{V} \cdot \overline{\nabla_r}) \bar{V} + \bar{V} (\overline{\nabla_r} \cdot nm \bar{V}) \quad (II.22)$$

De sorte que le deuxième terme s'écrit :

$$\overline{\nabla_r (nm \overline{VV})} = nm (\bar{V} \cdot \overline{\nabla_r}) \bar{V} + \overline{\nabla_r} \cdot \bar{V} + \bar{V} (\overline{\nabla_r} \cdot nm \bar{V}) \quad (II.23)$$

Introduisons la quantité $\bar{\bar{v}} = nm \langle \overline{uu} \rangle$ qui représente le tenseur de pression cinétique dans l'équation (II.18). Si la pression est isotrope, nous aurons :

$$\bar{\bar{v}} = nm \begin{pmatrix} \frac{u^2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{u^2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u^2}{3} \end{pmatrix}$$

et comme $\langle \frac{1}{2} m u^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$, nous déduisons la pression scalaire :

$$P = nkT = \frac{nm\langle u^2 \rangle}{3} \quad (\text{II.24})$$

Finalement en portant dans (II.18) les expressions (II.22) et (II.24), nous obtenons l'équation fondamentale :

$$mn \left(\frac{\partial}{\partial t} + nm(\bar{V} \cdot \bar{\nabla}_r) \bar{V} \right) = n\bar{F} - \bar{\nabla}_r \cdot \bar{\bar{\psi}} + S \quad (\text{II.25})$$

avec:
$$S = \iiint m\bar{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \quad (\text{II.26})$$

Introduisons la dérivée particulaire pour chaque espèce de particule par la formule suivante :

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \bar{V} \cdot \bar{\nabla}_r \quad (\text{II.27})$$

L'équation (II.25) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn\bar{V}) + \bar{\nabla}_r \cdot \bar{\bar{\psi}} - n\bar{F} = S \quad (\text{II.28})$$

ou encore:
$$\frac{D}{Dt} (m\bar{V}) + \frac{\bar{\nabla}_r \cdot \bar{\bar{\psi}}}{n} - \bar{F} = \frac{S}{n} \quad (\text{II.29})$$

La quantité $\bar{\bar{\psi}}$ est le tenseur de pression cinétique, qui serait nul si toutes les vitesses des particules considérées étaient égales à leur vecteur vitesse moyenne. La divergence de la pression cinétique joue le rôle d'une force par unité de volume appliquée aux particules considérées. Introduisons $\bar{\bar{\psi}} = nm \langle \bar{u}\bar{u} \rangle$ le tenseur de pression cinétique dans le deuxième terme, on a :

$$\bar{\nabla}_r \cdot \{nm \langle \bar{u}\bar{u} \rangle\} = \bar{\nabla}_r \cdot \{nm\bar{V}\bar{V} + \bar{\bar{\psi}}\} \quad (\text{II.30})$$

Nous pouvons alors écrire l'équation de transport de la quantité de mouvement sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn\bar{V}) + \bar{\nabla}_r \cdot \{mn\bar{V}\bar{V} + \bar{\bar{\psi}}\} - n\bar{F} = \int m\bar{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \quad (\text{II.31})$$

$$\bar{\bar{\psi}} = nm \langle \bar{u}\bar{u} \rangle \quad \bar{F} = \sum \bar{F}_{app}$$

En coordonnées cylindriques et sous l'hypothèse d'une symétrie de révolution autour de l'axe z, l'équation de conservation de la quantité de mouvement (II.31) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (mnV_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rmn V_r \cdot V_r) &= (sV_r) \\ \frac{\partial}{\partial t} (mnV_z) + \frac{\partial}{\partial z} (rmn V_z \cdot V_z) &= (sV_z) \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

Où $(sV_r) = \left\{ \int m\bar{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \right\}_r$ et $(sV_z) = \left\{ \int m\bar{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \right\}_z$

sont les termes sources de quantité de mouvement.

II.1.2.4. Equation de conservation de l'énergie

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

Posons donc $\Phi(\bar{w}) = \frac{1}{2} m w^2$ et introduisons ceci dans l'équation (II.12). Etant donné que :

$$\overline{w^2} = 2\bar{w}$$

$$\langle w^2 \rangle = \langle u^2 \rangle + V^2 = \frac{1}{2} n m V^2 + \frac{3}{2} p \quad (II.33)$$

Avec $P = nkT$. En effet, ceci constitue l'une des relations de fermeture, qui rendent le système opérationnel. Cette relation n'est ni évidente, ni naturelle, c'est l'hypothèse des gaz parfaits. Nous obtenons immédiatement :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{nm}{2} \langle w^2 \rangle \right\} + \overline{\nabla_r} \left\{ \frac{1}{2} n m \langle w^2 w \rangle \right\} - n \overline{F \cdot \bar{V}} = \int \frac{1}{2} m w^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3 w \quad (II.34)$$

Nous reconnaissons dans le terme $\overline{F \cdot \bar{V}}$ 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.

Posons $\bar{w} = \bar{V} + \bar{u}$, et supposons que la distribution est isotrope dans un référentiel en mouvement à la vitesse de dérive, nous montrons facilement que :

$$\langle w^2 w \rangle = \langle (u^2 + V^2 + 2\bar{u} \cdot \bar{V}) (\bar{u} + \bar{V}) \rangle$$

$$\langle u^2 \bar{u} + u^2 \bar{V} + V^2 \bar{u} + V^2 \bar{V} + 2\bar{u} \bar{u} \cdot \bar{V} + 2\bar{u} \bar{V} \cdot \bar{V} \rangle \quad (II.35)$$

Si nous sommes dans une situation d'isotropie, nous aurons :

$$\langle u^2 \bar{u} \rangle, \langle V^2 \bar{u} \rangle, \langle 2\bar{V} \bar{u} \cdot \bar{V} \rangle \equiv 0 \quad (II.36)$$

Et si nous sommes dans une situation d'anisotropie $\langle u^2 \bar{u} \rangle$, $\langle V^2 \bar{u} \rangle$ et $\langle 2\bar{V} \bar{u} \cdot \bar{V} \rangle$ peuvent être négligeable, en première approximation si l'anisotropie est faible, donc nous obtenons :

$$\langle w^2 w \rangle = \langle u^2 \bar{u} \rangle + \langle u^2 \rangle \cdot \bar{V} + V^2 \bar{V} + 2\langle \bar{u} \bar{u} \rangle \cdot \bar{V} \quad (II.37)$$

Dans le cas d'une pression isotrope nous avons :

$$\langle \bar{u} \bar{u} \rangle \cdot \bar{V} = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle \cdot \bar{V} \quad (II.38)$$

D'où :

$$\langle w^2 \bar{w} \rangle = \langle u^2 \bar{u} \rangle + V^2 \bar{V} + \frac{5}{3} \langle u^2 \rangle \cdot \bar{V} \quad (II.39)$$

Et étant donné que :

$$\frac{5}{3} \langle u^2 \rangle \cdot \bar{V} = 5 \frac{P \bar{V}}{nm} \quad (II.40)$$

Nous déduisons la relation suivante :

$$\langle w^2 \bar{w} \rangle = \langle u^2 \bar{u} \rangle + V^2 \bar{V} + \frac{5}{3} \frac{P \bar{V}}{nm} \quad (II.41)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) + \overline{\nabla}_r \cdot \left\{ (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) \overline{\mathbf{V}} + \frac{1}{2} mn \langle u^2 \overline{\mathbf{u}} \rangle + mn \langle (\overline{\mathbf{u}} \cdot \overline{\mathbf{V}}) \cdot \overline{\mathbf{u}} \rangle \right\} \\ = \int \frac{1}{2} mw^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w + n \overline{\mathbf{F}} \cdot \overline{\mathbf{V}} \end{aligned} \quad (II.42)$$

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).

nous montrons facilement que $(\overline{\mathbf{u}} \cdot \overline{\mathbf{V}}) \cdot \overline{\mathbf{u}} = \frac{\overline{\mathbf{V}} \cdot \overline{\Psi}}{nm}$, et si en plus, nous définissons le flux de chaleur $\overline{\mathbf{Q}}$ par $\overline{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} nm \langle u^2 \overline{\mathbf{u}} \rangle$, nous pouvons alors exprimer l'équation de transport de l'énergie sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) + \overline{\nabla}_r \cdot (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) \overline{\mathbf{V}} + \overline{\nabla}_r \cdot \overline{\mathbf{Q}} + \overline{\nabla}_r \cdot (\overline{\mathbf{V}} \overline{\Psi}) = \int \frac{1}{2} mw^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w + n \overline{\mathbf{F}} \cdot \overline{\mathbf{V}} \quad (II.43)$$

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} nmV^2$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{1}{2} nm \langle u^2 \rangle$$

$$\overline{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} nm \langle u^2 \overline{\mathbf{u}} \rangle$$

$$\overline{\Psi} = nm \langle \overline{\mathbf{u}} \overline{\mathbf{u}} \rangle$$

En coordonnées cylindriques et sous l'hypothèse d'une symétrie de révolution autour de l'axe z, l'équation de conservation de l'énergie (II.43) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \cdot [(\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) \overline{\mathbf{V}}_r] + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rK \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{ r(V_r \Psi_r) \} \right\} = (s\varepsilon)_r \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) + \frac{\partial}{\partial z} \cdot [(\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) \overline{\mathbf{V}}_z] + \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \{ (V_z \Psi_z) \} \right\} = (s\varepsilon)_z \end{aligned} \quad (II.44)$$

$$\text{avec } (s\varepsilon)_r = \left\{ \int \frac{1}{2} mw^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w + n \overline{\mathbf{F}}_r \cdot \overline{\mathbf{V}}_r \right\}$$

et

$$(s\varepsilon)_z = \left\{ \int \frac{1}{2} mw^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w + n \overline{\mathbf{F}}_z \cdot \overline{\mathbf{V}}_z \right\}_z$$

L'équation (II.34) devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} n \left\langle \frac{mw^2}{2} \right\rangle + \overline{\nabla}_r \cdot n \left\langle \frac{mw^2 \overline{\mathbf{w}}}{2} \right\rangle - n \overline{\mathbf{F}} \cdot \overline{\mathbf{V}} = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} mnw^2 \right\rangle_{coll} \quad (II.45)$$

Le premier terme de (II.45) s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} n \left(\frac{mv^2}{2} \right) = \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\frac{1}{2} mnV^2 + \frac{3}{2} P \right] = mn \vec{V} \frac{\partial \vec{V}}{\partial \tau} + \frac{1}{2} mV^2 \frac{\partial \vec{V}}{\partial \tau} + \frac{3}{2} \frac{\partial P}{\partial \tau} \quad (\text{II.46})$$

le deuxième terme de (II.45) s'établit de la forme suivante :

$$\vec{\nabla}_r \cdot n \left(\frac{mv^2 \vec{w}}{2} \right) = \vec{\nabla}_r \cdot \left\{ mn \frac{1}{2} (u^2 \vec{u}) + mn \frac{1}{2} V^2 \vec{V} + \frac{5}{2} PV^2 \right\} \quad (\text{II.47})$$

Le troisième terme se formule ainsi : $-\vec{F} \cdot n(\vec{w}) = -n \vec{F} \cdot \vec{V}$, d'où l'équation de conservation de l'énergie devient :

$$mn \vec{V} \frac{\partial \vec{V}}{\partial \tau} + \frac{1}{2} mV^2 \left[-\vec{\nabla}_r \cdot n \vec{V} \right] + \frac{3}{2} \frac{\partial P}{\partial \tau} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} + \frac{1}{2} mV^2 \vec{\nabla}_r \cdot n \vec{V} + \frac{1}{2} mn \vec{V} \vec{\nabla}_r \cdot \vec{V} + \frac{5}{2} P \vec{\nabla}_r \cdot \vec{V} - n \vec{F} \cdot \vec{V} = \left(\frac{\delta}{\delta \tau} \left(\frac{1}{2} mn w^2 \right) \right)_{\text{coll}} \quad (\text{II.48})$$

Dans le cas d'un gaz faiblement ionisé, qui est le notre, l'énergie totale du système, $\epsilon_t = \epsilon_c + \epsilon_{th}$ est égale à la somme de l'énergie cinétique du gaz $\epsilon_c = \frac{1}{2} mnV^2$, due à la vitesse d'ensemble, plus l'énergie d'agitation thermique (énergie interne du gaz) $\epsilon_{th} = \frac{3}{2} nKT$. 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 :

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial P}{\partial \tau} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{P} \right] + \frac{5}{2} P \partial - \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} = \left(\frac{\delta}{\delta \tau} \left(\frac{1}{2} mn w^2 \right) \right)_{\text{coll}} \quad (\text{II.49})$$

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

$$\frac{3}{2} nk \frac{DT}{D\tau} - KT \frac{Dn}{D\tau} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} = \left(\frac{\delta}{\delta \tau} \left(\frac{1}{2} mn w^2 \right) \right)_{\text{coll}} \quad (\text{II.50})$$

II.1.3. 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:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T)) = S_j(T) \quad (\text{II-51})$$

Avec

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

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

$$P = N k_B T \quad (\text{II-52})$$

$$\text{avec} \quad N = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{II-53})$$

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.1.4. Equation d'évolution de la température du gaz

Les variations de température du gaz sont le résultat des transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres. Ces transferts s'effectuent de deux manières différentes. Les collisions élastiques entre particules chargées et particules neutres chauffent directement le gaz tandis que les collisions inélastiques modifient l'énergie interne des atomes et des molécules neutres. L'énergie d'excitation électronique et l'énergie d'excitation vibrationnelle relaxent sous la forme d'énergie thermique avec un certain délai. Nous faisons ici l'hypothèse tout à fait acceptable que la relaxation des espèces excitées électroniques sur des états radiatifs est instantanée. Par contre, la prise en compte du

chauffage retardé dû à la relaxation des états excités vibrationnels en énergie thermique nous oblige à coupler l'équation d'évolution de la température du gaz avec l'équation d'évolution de la densité d'énergie moyenne ε_v des atomes et molécules sur des états excités vibrationnels.

Ainsi, nous obtenons le système d'équation suivant [4]:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = f \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \text{div}(\lambda(T) \text{grad}(T)) \quad (\text{II-54})$$

ρ est la densité de masse du gaz, C_p la capacité calorifique à pression constante, J la densité de courant, E le champ électrique, λ le coefficient de conductivité thermique.

f représente la fraction de la puissance totale $J \cdot E$ consommée par collisions élastiques.

II.1.5. Equation de Poisson

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

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

- (i) précision, car en effet chaque écart de la valeur réelle du champ, se répercute d'une façon doublement exponentielle sur l'évolution des espèces.
- (ii) rapidité, car le champ électrique doit être calculé quatre fois durant un unique pas de temps du cycle FCT à deux dimensions décrit précédemment, afin d'interpréter toute les variations de densité de particules chargées.

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}(r, z) \quad (\text{II-55})$$

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

II.1.6. Conditions aux limites

Nous admettons que la température du métal constituant l'anode et la cathode n'a pas le temps de varier et qu'elle garde la valeur T_0 , température initiale du gaz 300° K (température ambiante). Donc si $T(\vec{r}, t) = T_0$ à tout instant de la décharge et pour tout vecteur \vec{r} , dont l'extrémité est située sur la pointe ou sur le plan.

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

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

$$\begin{cases} V_r(r=0, z, t) = 0 & ; & \frac{\partial}{\partial r} V_r(r, z, t) \Big|_{r=0} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} T(r, z, t) \Big|_{r=0} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} N(r, z, t) \Big|_{r=0} = 0 & ; & \frac{\partial}{\partial r} P(r, z, t) \Big|_{r=0} = 0 \end{cases}$$

II.2. Procédure Numérique

II.2.1. Introduction

C'était en 1971 que Boris et Book ont proposé une nouvelle approche pour résoudre numériquement l'équation de continuité ce qui rapporte des résultats physiquement raisonnables même dans les circonstances où les algorithmes standards échouent. Cette approche, appelée la correction de flux de transport (F.C.T), est d'ordre indéterminé mais génère des résultats réalistes et précis, En plus de la conservation de densité, dénominateur commun aux autres algorithmes classiques, le schéma de correction de flux de transport (F.C.T.), utilisé dans ce travail, est strictement positif et convient particulièrement aux cas de propagation de forts gradients spécifique à notre décharge. La technique de F.C.T. maintes fois utilisée avec succès dans les décharges dans des gaz faiblement ionisés [5-6-7], et comparée à d'autres méthodes performantes [8].

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

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

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi v) = S_{\phi} \quad (\text{II-56})$$

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

Les équations de transport qui sont étroitement couplées sont discrétisées par la méthode des volumes finis (par exemple [7] et corrigées par la méthode développée par Boris et Book [9-10-11]) est d'ordre indéterminé mais génère des résultats réalistes et précis, En plus de la conservation de densité, dénominateur commun aux autres algorithmes classiques, le schéma 'Flux Corrected Transport FCT', utilisé dans ce travail, est strictement positif et convient particulièrement aux cas de propagation de forts gradients spécifique à notre décharge. La technique de 'Flux Corrected Transport' (FCT) maintes fois utilisée avec succès dans les décharges dans des gaz faiblement ionisés et comparée à d'autres méthodes performantes [12-13-14].

Le traitement numérique d'une équation du type (II-56) 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-56) dans ces éléments de volume.

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

Nous utiliserons dans ce travail une méthode explicite plutôt qu'une méthode implicite par soucis de précision. Notre choix s'est porté sur la méthode F.C.T. (abréviation de Flux Corrected Transport).

II.2.3. Discrétisation par la méthode des volumes finis

Dans cette partie la notation mathématique est la suivante :

- Les variables spatiales sans indice sont associées aux nœuds i, j, k du maillage. Si les variables sont décalées par rapport à la position centrale du nœud, seuls les indices concernés sont apparents, les autres étant implicitement ceux des nœuds.
- L'indice m se réfère au temps $t = m \Delta t$.
- Les mailles ont un volume V et sont limitées dans chaque direction par les surfaces $S_{i \pm 1/2}$ ($l \in \{i, j, k\}$).

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

Implicitement nous utilisons un système de coordonnées cartésiennes pour l'étude de la discrétisation 1D de l'équation (II-56). Toutefois, l'équation discrétisée obtenue à la fin du paragraphe est valable également en coordonnées cylindriques.

Intégration dans un volume de contrôle :

- Intégration du premier terme de l'équation (II-56)

$$\int_{\tau}^{\tau+\Delta t} \phi' d\tau - \int_{\tau} \phi' d\tau = \bar{\phi}_i^{\tau+\Delta t} \tau - \bar{\phi}_i^{\tau} \tau \quad (\text{II-57})$$

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

- Intégration du second terme de l'équation (II-56)

L'intégration du terme $div(\phi v)$ dans la direction x de l'espace s'écrit:

$$\begin{aligned} \int_{\tau}^{\tau+\Delta t} \int_S \frac{\partial \phi v}{\partial x} dtd\tau &= \int_S \int_t \phi_{i+1/2} v_{xi+1/2} dtdS - \int_S \int_t \phi_{i-1/2} v_{xi-1/2} dtdS \\ &= \int_t \phi_{i+1/2} v_{xi+1/2} S_{i+1/2} dt - \int_t \phi_{i-1/2} v_{xi-1/2} S_{i-1/2} dt \\ &= \phi_{i+1/2}^t v_{xi+1/2}^t S_{i+1/2} \Delta t - \phi_{i-1/2}^t v_{xi-1/2}^t S_{i-1/2} \Delta t \end{aligned} \quad (\text{II-58})$$

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

Un paradoxe temporel similaire existe entre les équations (II-57) et (II-58) puisqu'aucune hypothèse n'a été faite sur l'évolution temporelle de ϕ dans l'équation (II-57), ce qui n'est pas le cas pour l'équation (II-58).

- Intégration du terme source de l'équation (II-56)

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

$$\int_{\tau} S_{\phi} dt d\tau = S_{\phi}^t \Delta t \tau \quad (\text{II-59})$$

- L'équation de transport discrétisée

Finalement, l'évolution de la densité moyenne $\bar{\phi}_i$ dans la maille i entre les instants t et $t+\Delta t$ est gouvernée par l'équation suivante:

$$\bar{\phi}_i^{t+\Delta t} = \bar{\phi}_i^t - \phi_{i+1/2}^t v_{xi+1/2}^t \frac{S_{i+1/2}}{\tau} \Delta t + \phi_{i-1/2}^t v_{xi-1/2}^t \frac{S_{i-1/2}}{\tau} \Delta t + S_{\phi}^t \Delta t \quad (\text{II-60})$$

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

$$v_{xi+1/2}^t = - \left(\frac{1}{\phi_{i+1/2}^t} \right) D(T_{i+1/2}^t) \frac{\bar{\phi}_{i+1}^t - \bar{\phi}_i^t}{\Delta x} \quad (\text{II-61})$$

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

II.2.4. Principe de la technique FCT

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

En résumé, la technique de correction FCT comprend deux étapes principales :
 Une étape de transport (étape I) suivie de l'étape d'antidiffusion ou de correction (étape II).
 Les deux étapes sont conservatives (i.e. pas de création ou de disparition de particules de manière non physique) et strictement positives. Leur interaction permet le traitement de forts gradients sans générer les oscillations dispersives habituelles.

II.2.4.1. Etape I: étape de transport

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

$$\rho_j^{n+1} = \rho_j^n - \frac{\sigma}{2}(\rho_{j+1}^n - \rho_{j-1}^n) + \left(\frac{1}{8} + \frac{\sigma^2}{2}\right)(\rho_{j+1}^n - 2\rho_j^n + \rho_{j-1}^n) \quad (\text{II-62})$$

Le traitement aux frontières dépend uniquement du problème physique.

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

$$\rho_j^1 = \rho_j^0 + \eta(\rho_{j+1}^0 - 2\rho_j^0 + \rho_{j-1}^0) \quad (\text{II-63})$$

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

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

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

II.2.4.2. Etape II: étape d'antidiffusion

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

$$\bar{\rho}_j^1 = \rho_j^1 + \frac{1}{8}[\rho_{j+1}^1 - 2\rho_j^1 + \rho_{j-1}^1] \quad (\text{II-64})$$

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

$$\rho_j^1 = \bar{\rho}_j^{-1} - \frac{1}{8} \left[\bar{\rho}_{j+1}^{-1} - 2\bar{\rho}_j^{-1} + \bar{\rho}_{j-1}^{-1} \right] \quad (\text{II-65})$$

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

$$\bar{\rho}_j^{-1} = \rho_j^1 - f_{j+1/2} + f_{j-1/2} \quad (\text{II-66})$$

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

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

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

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

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

II.2.4.3. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique

La résolution des équations hydrodynamiques de forme générique :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial r} (Fv) + S \quad (\text{II-67})$$

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 :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{II-68})$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v} \vec{v}) = \vec{S}_v \quad (\text{II-69})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \vec{\nabla}(\varepsilon \vec{v}) = S_\varepsilon \quad (\text{II-70})$$

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

II.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie le modèle mathématique sur lequel se base notre analyse et nos simulations. Ce formalisme repose sur les équations macroscopiques de transport de densité, de quantité de mouvement, et de l'énergie totale de chaque espèce dans le gaz. Ces équations prennent en considération le transport diffusif des particules dans les mélanges gazeux ainsi que la cinétique chimique du milieu. Les variations de température du gaz sont prises en compte par l'équation de la chaleur. L'ensemble du modèle est fermé par l'équation d'état d'un gaz parfait. Ces équations aux dérivées partielles, seront mises en œuvre dans le cadre de l'étude de la décharge cylindre-plan. Le problème qui s'est posé ensuite, est de trouver une méthode de résolution numérique pour le traitement de ce système d'équation non-linéaire. Là, encore, plusieurs choix sont possibles pour définir une procédure numérique unique, par laquelle nous pourrions traiter un tel système d'équations. Donc, il nous faut maintenant adapter et développer une procédure numérique rapide et simple à mettre en œuvre pour la résolution de notre système d'équation

Donc, dans une seconde partie, nous avons exposé la méthode numérique de résolution des équations de transport. Cette méthode doit limiter l'apparition des fluctuations artificielles comme la dissipation, les oscillations et la diffusion numérique. La méthode retenue est la méthode F.C.T (Flux Corrected Transport), les détails des différentes étapes de cette méthode sont donnés en annexe 2.

Références

- [1]: C. SORIA, F.FONTIGA AND A.CASTELLANOS
 "Plasma chemical and electrical modelling of a negative DC corona in pure oxygen
Plasma Sources Sci, Technol, 13, 95-107.2004.
- [2]: J. ZHANG, K.ADAMIKET AND G.S.P. CASTLE
 "Numerical modeling of negative-corona discharge in oxygen under different pressures" , *Journal of Electrostatics*, , 65, 174-181.2006.
- [3]: K.YANALLAH, S.HADJ ZIANE,A.BELASRI AND Y.MESLE
 "Numerical modeling of ozone production in direct current corona discharge",
Journal of Molecular Structure, THEOCHEM, 777, 125-129.2006.
- [4]:Y.L.M. CREYGHTON
 thesis Eindhoven, Nugi 812.1994.
- [5]: M. LEMERINI
 Thèse de doctorat. Université Abou bekr Belkaïd Tlemcen 2001.
- [6]: G. TAHMOUCH
 Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur - Strasbourg . N°2088 1995
- [7]: M.CAZALENS
 Thèse de Doctorat d'état N°425, Université Paul Sabatier, Toulouse 1989.
- [8]: M.YOUSFI
 Thèse de Doctorat d'état N°1244, Université Paul Sabatier, Toulouse 1986.
- [9] 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
- [10] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K .HAIN
 "Flux corrected transport II : Generalisations of the method" J. of computational
 physics, 18, 248, 1975
- [11] J. P. BORIS, D. L. BOOK
 "Flux corrected transport III: Minimal- error FCT algorithms" J. of computational
 physics, 20, 397-431, 1975
- [12]: A.POISIGNON
 Thèse de Doctorat d'état N°1683, Université Paul Sabatier, Toulouse 1994
- [13]: M.YOUSFI, A.POISIGNON, A.HAMANI
 J.Comput.Phys., 113, 2, 286, 1994
- [14]: S.T.ZALESK,
 J.Comput.Phys., 31, 335, 1979

CHAPITRE III

Chapitre III

Partie Simulation numérique

Analyse des gaz N_2 , N_2/NO et $N_2/O_2/NO$ en vue de la réduction de l'oxyde d'azote NO

III.1 Introduction

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

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

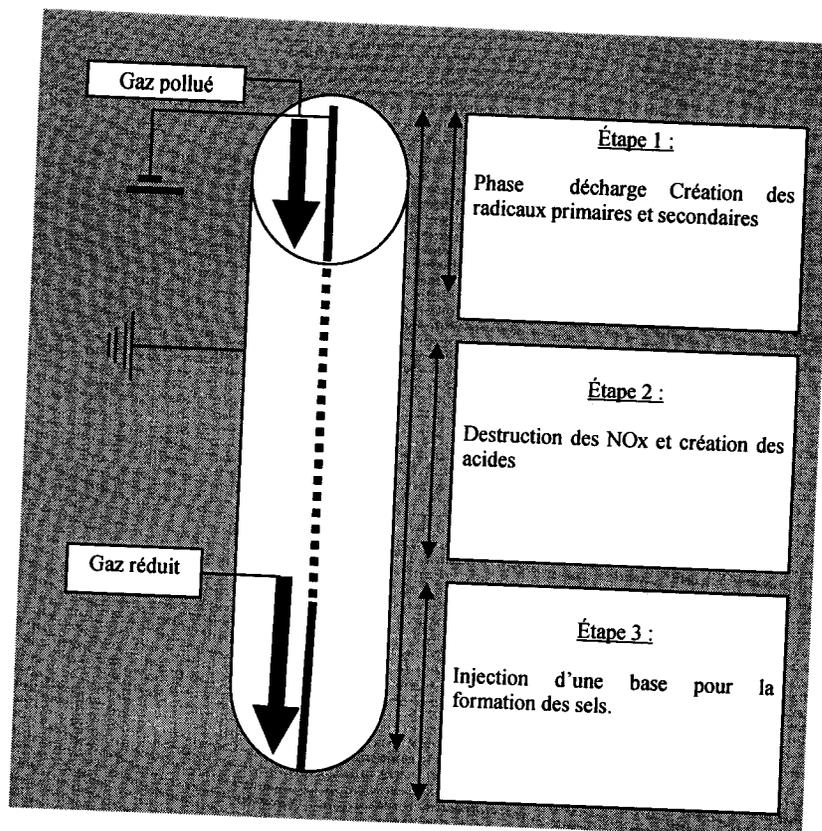


Figure III.1. Principales étapes de la destruction des oxydes d'azote [6].

Première étape :

Cette étape correspond au passage des décharges couronnes dans le gaz, elle a pour but la création des radicaux primaires (tels que O, N) et secondaires (tels que NO_2 , O_3) par impacts électroniques puis par impacts ioniques sur les molécules majoritaires du gaz :

Deuxième étape :

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

Troisième étape :

Enfin, durant la troisième étape ces acides sont neutralisés en sels minéraux (des nitrates) par l'adjonction d'une base (tel que l'ammoniac) :

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

La modélisation du gaz neutre réactif doit donc inclure l'ensemble de ces phénomènes. Toutefois, et par un souci de simplification, nous supposerons que le gaz n'a pas de mouvement convectif initial. Ces hypothèses sont valables dans le volume de la décharge loin de l'anode [2,9]. Dans ce cas, la dynamique du gaz neutre réactif se modélise à l'aide des équations de transport de la densité de chaque espèce qui compose le mélange et de l'équation d'évolution de la température du gaz.

III.2. Conditions de simulation

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

Rayon du cylindre	Intensité maximale	Tension appliquée	Pression	Température
11mm	1 mA	7kV	10^5 Pa	300K

Tableau III.1. tableau récapitulatif des conditions de simulation

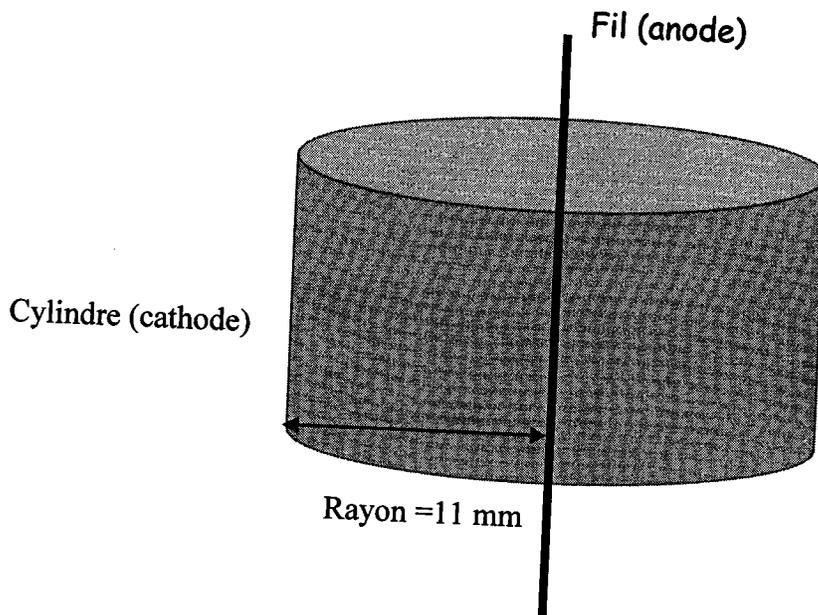


Figure III.2. Configuration fil-cylindre

L'ensemble du modèle, permet l'étude de la dynamique des espèces induites par une décharge couronne et permet de suivre plus spécifiquement la variation de leurs densités. Ces variations sont ensuite prises en compte dans le code de cinétique chimique pour déterminer leur influence sur réduction du NO. Le modèle prend en compte les électrons, les espèces neutres, et les espèces excitées.

Dans ce modèle, les coefficients de réactions associés à chaque processus chimique sont une donnée de base indispensable pour résoudre le problème posé. Une majorité de ces coefficients, notés K_α , sont issus de la littérature [10], où ils sont donnés sous la forme d'Arrhenius, c'est-à-dire en fonction d'une température T et de trois paramètres K , η , θ , ils s'écrivent :

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

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

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

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

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

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

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

III.3. Résultats

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

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

III.3.1 simulation de la dynamique du Nitrogène N_2

Nous simulons numériquement la dynamique du gaz N_2 quand il est soumis à une décharge couronne DC négative inhomogène à la pression atmosphérique. Nous nous intéressons tout particulièrement à son comportement thermodynamique (variation de la température et de la pression) [11-12]. Cette analyse nous permettra de connaître l'empreinte thermique de ce gaz dans l'espace inter électrodes.

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

Le profil de l'énergie injectée est donné par la formule suivante :

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

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

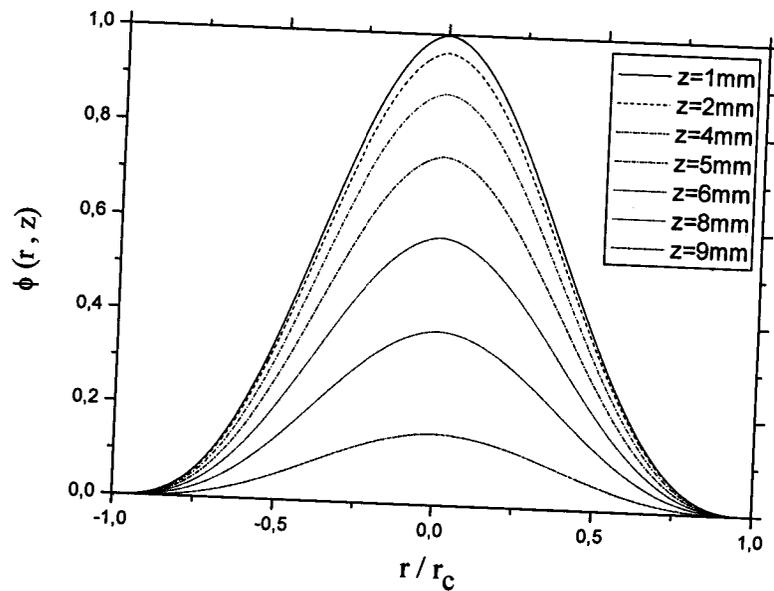


Figure III.3. Profil normalisé de l'injection d'énergie

L'évolution spatiale de la température et de la pression du gaz neutre sont représentées sur les figures (III.4) et (III.5).

L'examen de cet ensemble de courbes montre l'évolution de la température le long de l'axe de la décharge. Nous observons un bon accord entre notre modèle et les résultats obtenus par *C. Venin et al* [13]. Nous remarquons plus précisément que le chauffage des neutres est plus important au voisinage de la pointe qu'au plan. Ceci est dû au profil de l'injection d'énergie qui est plus important à la pointe (voir figure III.3).

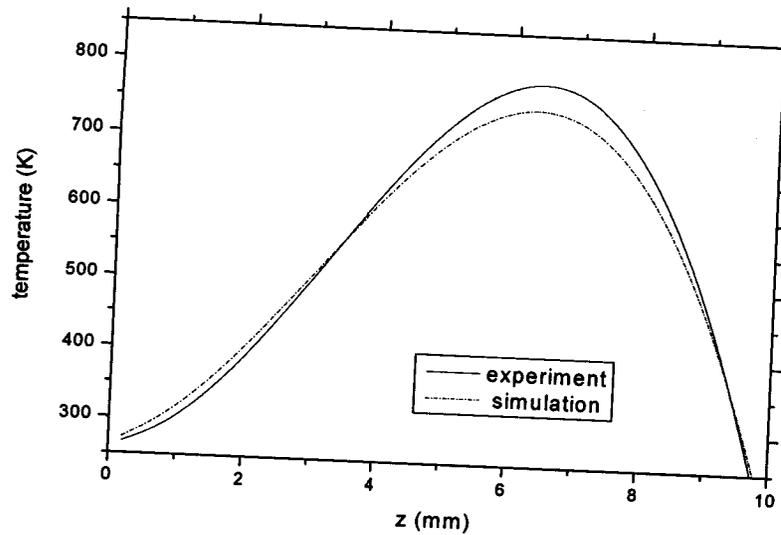


Figure III.4. Distribution de la température de N_2
Le long de l'axe de la décharge

Sur la figure (III.5), nous avons représenté l'évolution temporelle du taux de dépeuplement $\frac{(N_0 - N)}{N_0}$ à différentes positions. Nous observons clairement sur cet ensemble de courbes que le dépeuplement est influencé par la variation locale de la température. En effet, la variation de la densité est plus importante à $z = 6\text{mm}$ (le plan est à $z = 1\text{mm}$, la pointe est $z = 9\text{mm}$) qu'ailleurs. Elle atteint 77% alors qu'elle est de 50% à la pointe.

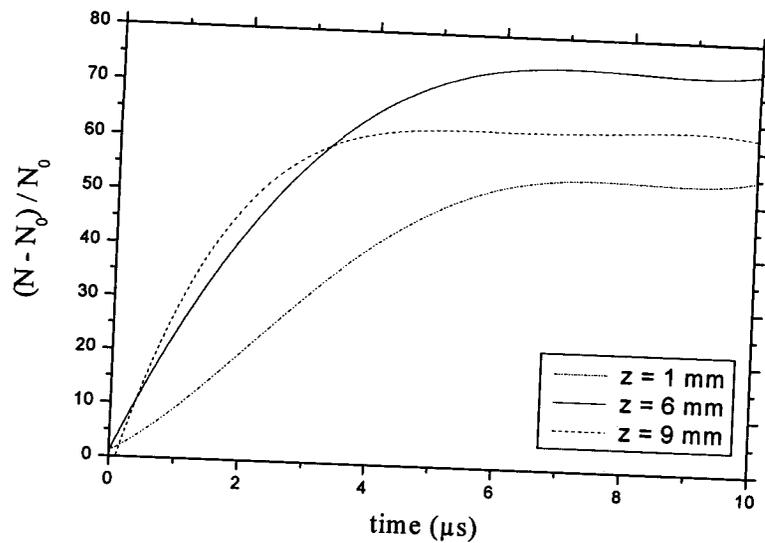


Figure III.5. Évolution temporelle du dépeuplement de N_2 en différents endroits

Nous notons sur ces deux figures (III.4 et 5) que le maximum de température et le minimum de densité sont localisés à une distance égale à un tiers du plan. Ce résultat a été déjà obtenu dans d'autres études [13-14-15].

La figure (III.6) représente l'évolution radiale de la pression à différents instants. Nous observons clairement l'expansion de l'onde de choc à une vitesse égale à peu près à 340 m/s, qui est la vitesse du son dans l'air. Cette propagation est la conséquence du transfert important de l'énergie dans cette région.

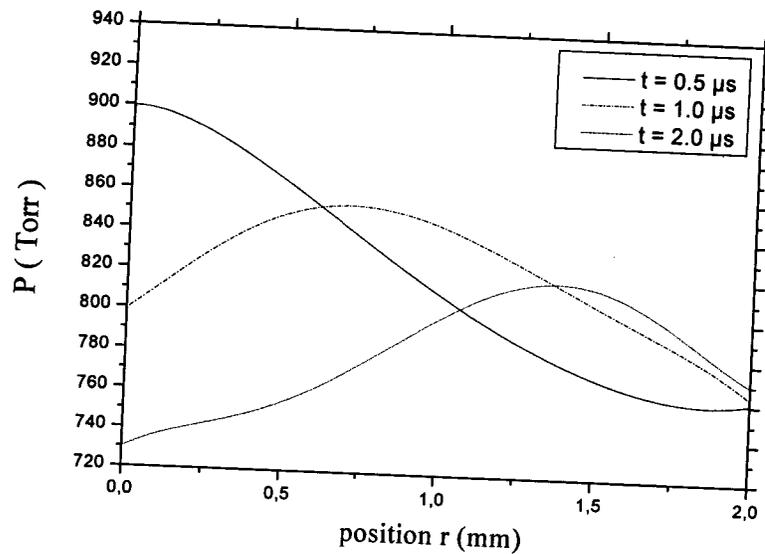


Figure III.6. Distribution spatio-temporelle de la pression de N_2

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

III.3.2. simulation de la dynamique du mélange N_2/NO

Dans cette partie, nous simulons la réduction de l'oxyde d'azote NO contenu dans un mélange gazeux N_2/NO . Cette analyse nous permettra aussi de suivre l'évolution d'autres espèces qui apparaissent, tels que N , $N(^2D)$, O , N_2O et le NO_2 , quand on applique la décharge.

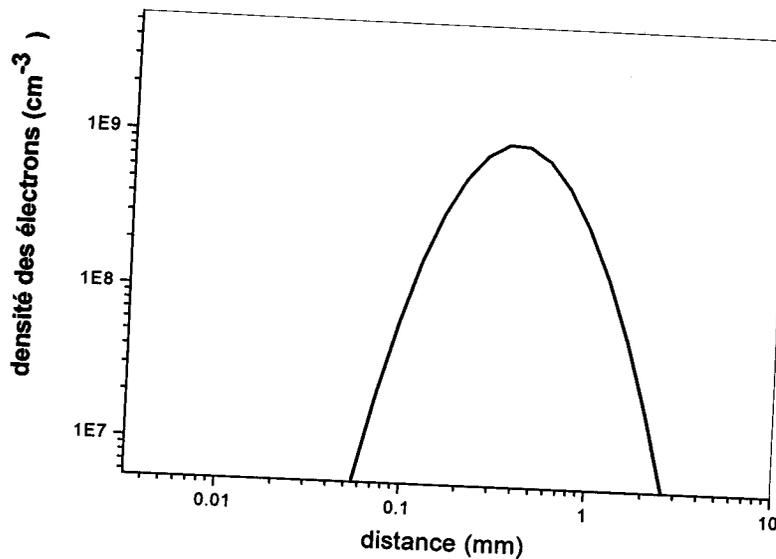
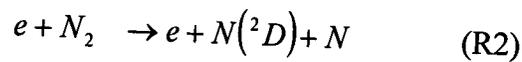
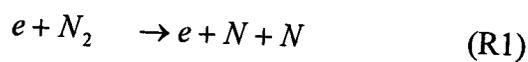
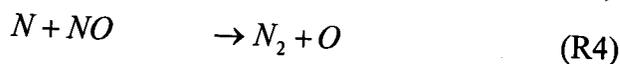
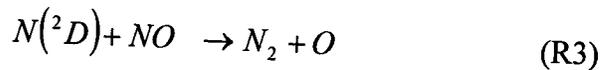


Figure III.7. Évolution spatiale de la densité des électrons

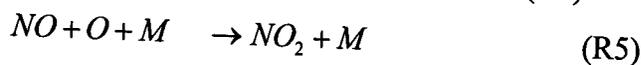
La première phase, correspond à la création du radical N et de l'espèce excitée N (²D) par impact électronique par les réactions R1 et R2. La figure (III.7) illustre la variation de la densité électronique qui est plus importante près du fil.



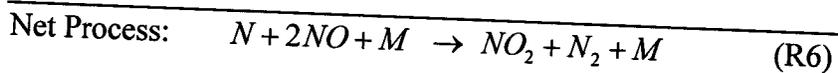
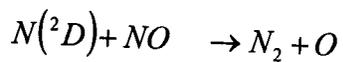
Ensuite, ces deux espèces N et N (²D), vont contribuer à la création d'un autre radical à travers les réactions (R3) et (R4) :



Le radical O ainsi formé va à son tour se combiner à NO en présence d'un catalyseur M pour la création d'une nouvelle espèce NO₂ selon la réaction (R5) :

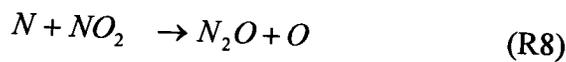
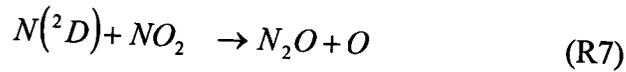


Le bilan de cette réactivité chimique (R1 – R5), c'est la conversion de l'espèce NO en NO₂ suivant :

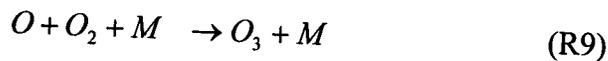


A cause de sa forte concentration, le radical N joue un rôle central dans la cinétique chimique, de destruction du NO à travers la réaction R4. Ce dernier est complètement réduit au profit des deux espèces : le NO₂ à 50% et le N₂ à 50%. Ce résultat a été confirmé par K. Yan and al [16] et, D-J. Kim *et al.* [17].

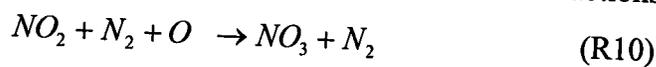
Cependant, d'autres espèces peuvent être aussi produites telles que le N₂O à travers les réactions R7 et R8.



Ou l'ozone O₃ à travers la réaction R9.



Ou encore le N₂O₅ qui sera créé à travers le NO₃ via les réactions R10 et R11 :



a- Interprétation des résultats

Les figures (III.7), jusqu'à (III.12), montrent l'évolution des densités des espèces créées pendant le passage de la décharge dans le gaz en fonction du temps. Nous remarquons sur les figures (III.7), (III.8.) et (III.9) que la densité des radicaux présente une croissance, via R1, R2, R3 et R4, jusqu'au moment de l'amorçage des réactions de réduction de NO. Nous observons ensuite leur diminution. Ceci s'explique par la consommation des radicaux primaires pour la formation des radicaux secondaires (R5 et R6) et ensuite pour la réduction du monoxyde d'azote NO.

Enfin, sur les figures (III.10), (III.11) et (III.12), nous avons représenté respectivement l'évolution temporelle de la densité des espèces NO, NO₂ et N₂O. Nous constatons clairement sur ces figures la réduction de l'oxyde d'azote NO au cours du temps. Cette réduction se fait lentement, puis s'accroît. Ainsi, on peut noter que la densité de NO est réduite d'un facteur dix à la fin du cycle. Par contre, la densité de NO₂ augmente rapidement puis se stabilise en fin du cycle. L'augmentation de la densité du dioxyde d'azote NO₂ favorise la création d'autres oxydes d'azote, tels que le N₂O, le NO₃ et le N₂O₅ (confirmé expérimentalement par [18-19]). la création en petite quantité du NO₃, due probablement à la faible concentration du radical O, est compensée par les réactions R10 et R11 pour former le N₂O₅.

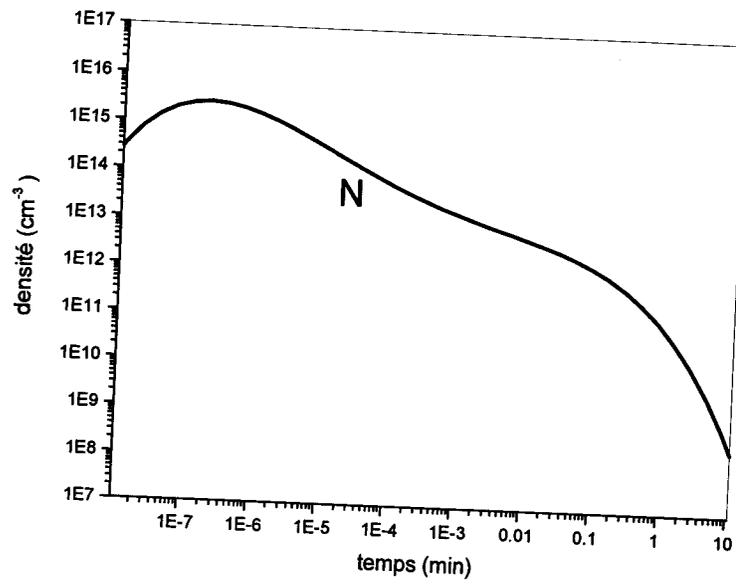


Figure III.8. Evolution temporelle de la densité du radical primaire N

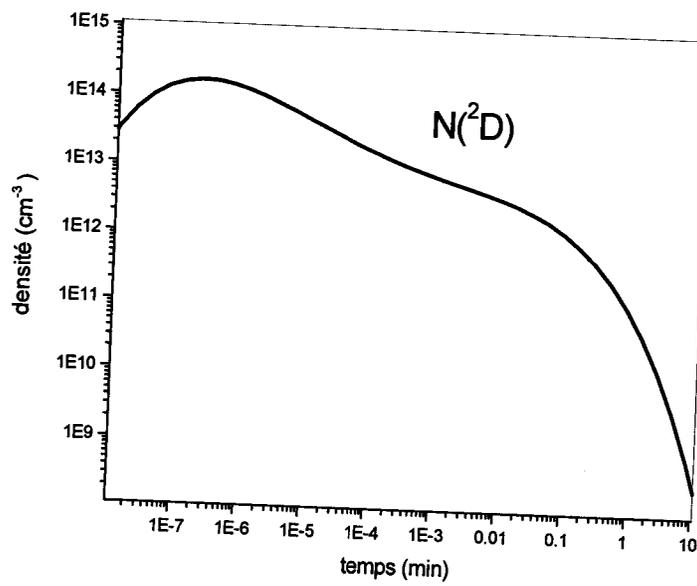


Figure III.9. Evolution temporelle de la densité du radical primaire N (²D)

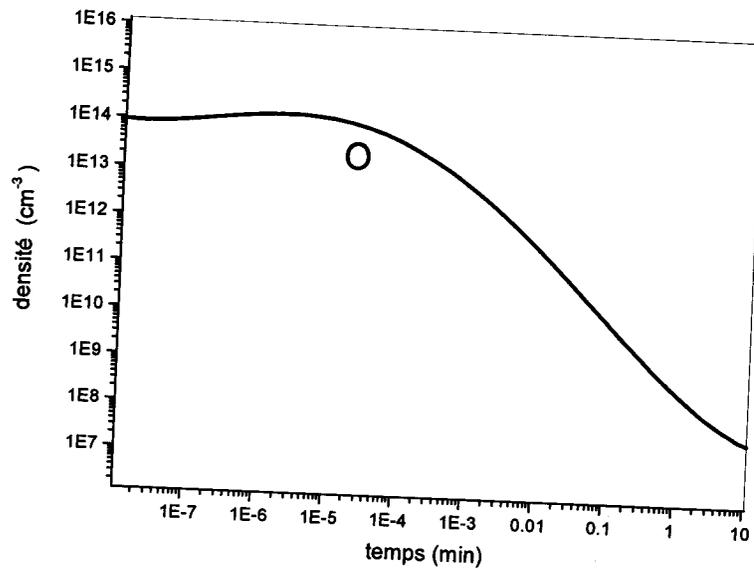


Figure III.10. Evolution temporelle de la densité du radical primaire O

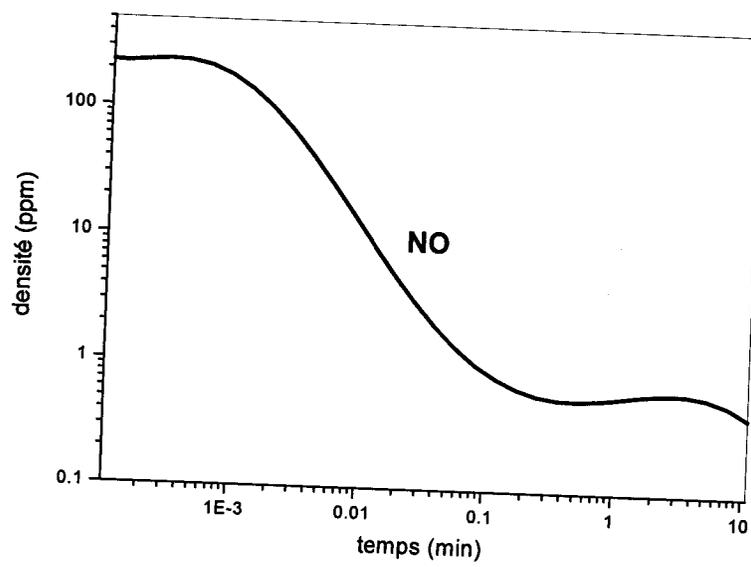


Figure III.11. Evolution temporelle de la densité de l'espèce NO

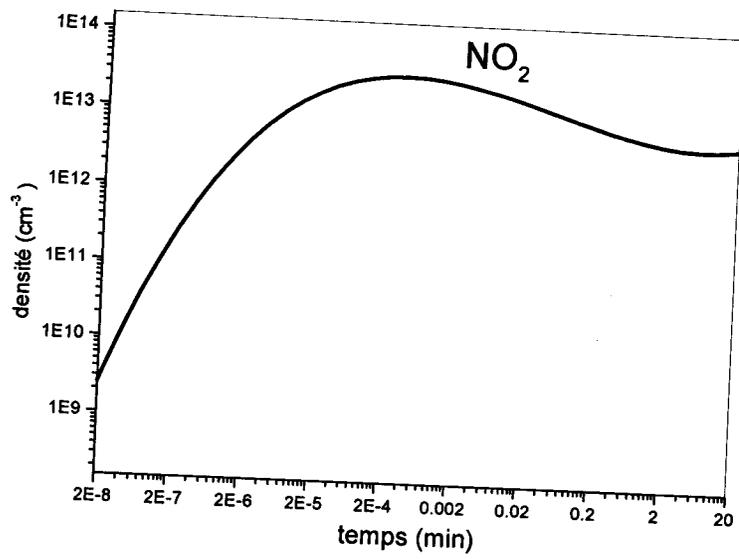


Figure III.12. Evolution temporelle de la densité de l'espèce NO₂

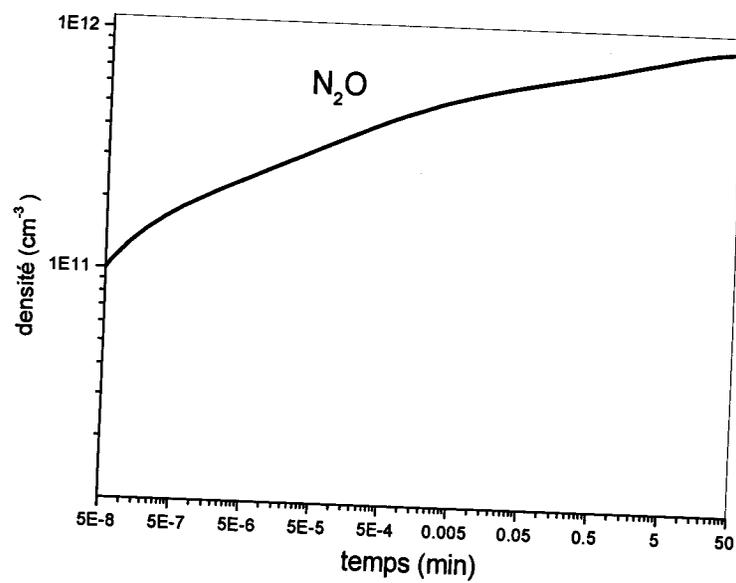


Figure III.13 Evolution temporelle de la densité de l'espèce N₂O

b- conclusion :

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la chronologie de la réactivité chimique des trois principaux radicaux présents dans notre mélange : N, N (²D) et O. En raison de la concentration initiale importante du radical N, produite pendant la phase de décharge, il est responsable de la destruction de NO : il renforce la concentration du radical O augmentant ainsi la réactivité de ce dernier dans les réactions d'oxydo-réduction entre différents oxydes NO, NO₂ et NO₃. Certaines de ces réactions favorisent la formation de l'ozone O₃. Ainsi, l'effet recherché, qui est la réduction de l'oxyde d'azote est atteint.

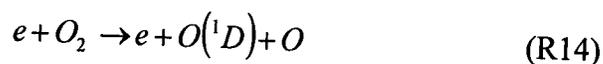
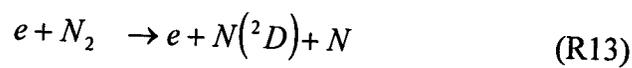
III.3.3 simulation de la dynamique d'une mixture N₂/O₂/NO

Pour compléter cette étude, nous analysons la mixture N₂/O₂/NO avec les proportions 95%, 5% et 200 ppm respectivement.

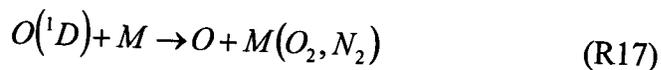
a-Interprétation des résultats

Les résultats obtenus pour les espèces N, N (²D), O, O (¹D), NO, NO₂, O₃, N₂O, NO₃ et N₂O₅ sont représentés sur les figures allant de (III.14) jusqu'à (III.23). Nous observons sur cet ensemble de courbes une évolution due à la réactivité chimique. Toutefois, on peut constater que l'instant à partir duquel les déviations commencent à se manifester, est pondéré pour chaque espèce par l'échelle de temps des différents processus chimiques contribuant à leur variation.

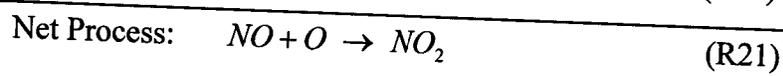
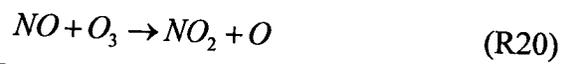
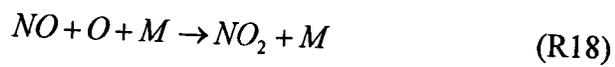
Les figures (III-14), (III-15), (III-16), et (III-17) montrent l'évolution de la densité des radicaux primaires N, N (²D), O et O (¹D) à travers les réactions R12, R13 et R14:



Ensuite, on observe que la densité de ces radicaux augmente puis se stabilise puis diminue jusqu'à la fin de la décharge à travers les réactions R15, R16 et R17 :

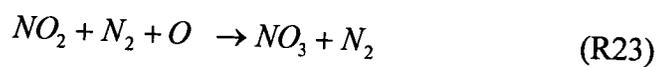
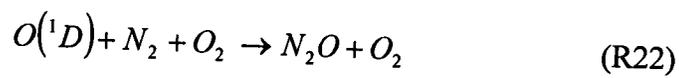


La consommation de ces radicaux et particulièrement le radical O, aboutit à la création, dans un premier temps, du dioxyde d'azote NO₂ et de l'ozone O₃ via les réactions R18, R19 et R20



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

Dans un second temps, les nouvelles espèces créées à savoir le NO₂ et le O₃ participent à la formation d'autres espèces telles que le N₂O, le NO₃ et le N₂O₅ via les réactions chimiques R22, R23 et R24 :



Les variations de ces deux radicaux sont plus complexes à analyser car elles dépendent de l'histoire de chaque espèce.

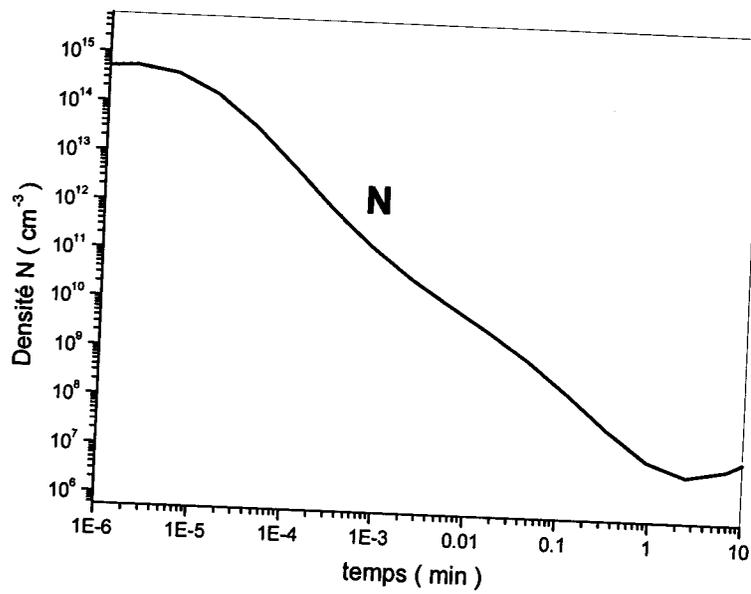


Figure III.14. Évolution temporelle de la densité de l'espèce N

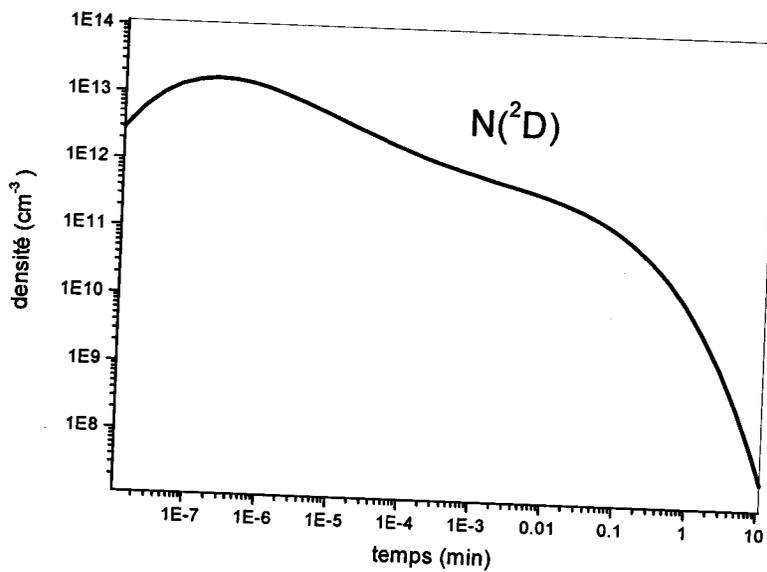


Figure III.15. Evolution temporelle de la densité du radical primaire N (²D)

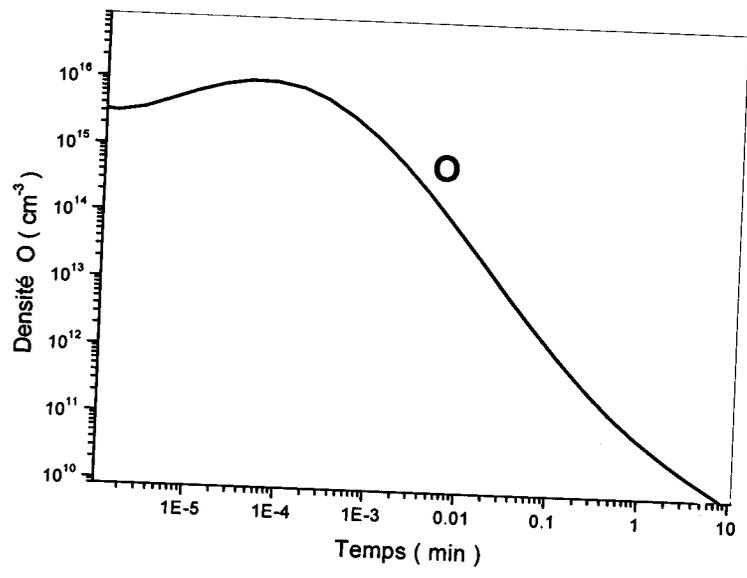


Figure III.16. Évolution temporelle de la densité de l'espèce O

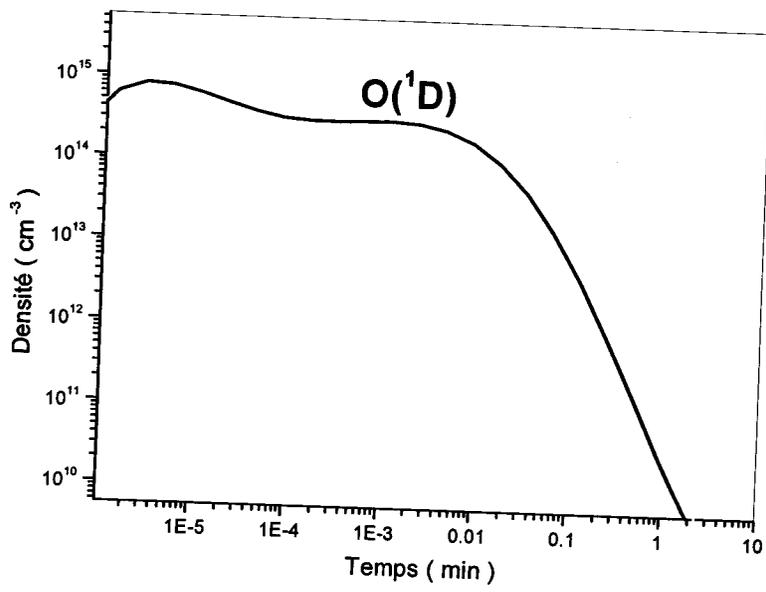


Figure III.17. Évolution temporelle de la densité de l'espèce O (¹D)

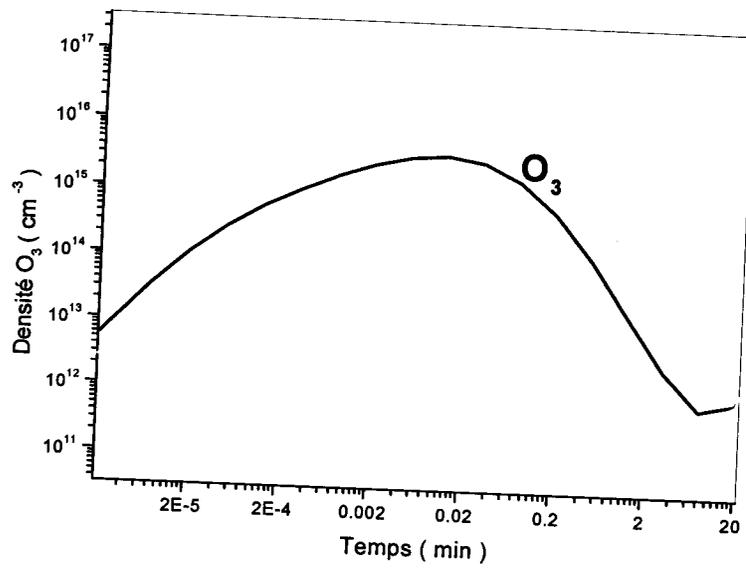


Figure III.18. Évolution temporelle de la densité de l'espèce O_3

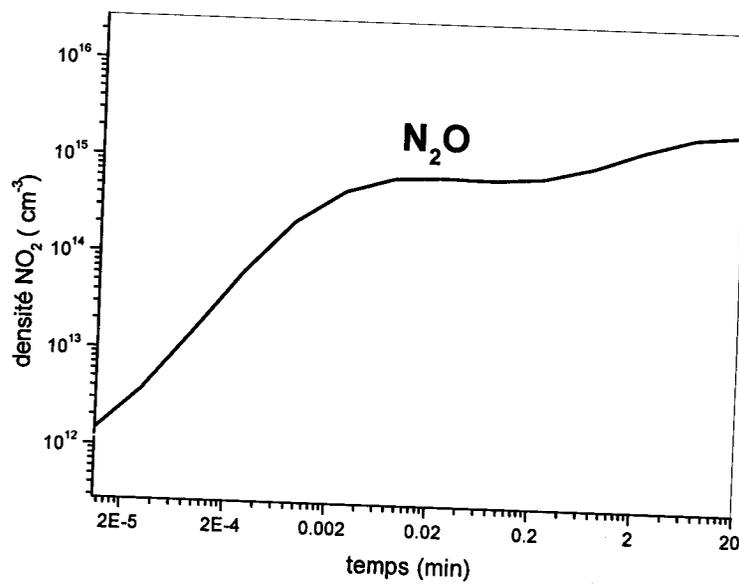


Figure III.19. Évolution temporelle de la densité de l'espèce N_2O

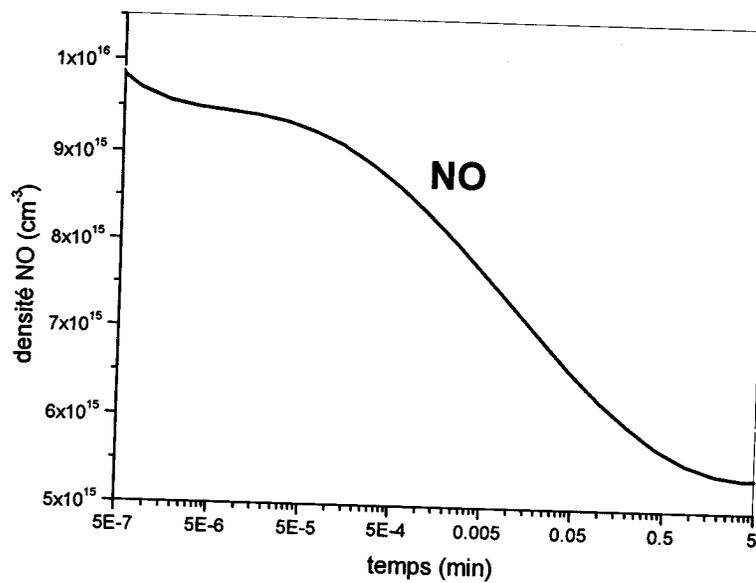


Figure III.20. Évolution temporelle de la densité de l'espèce NO

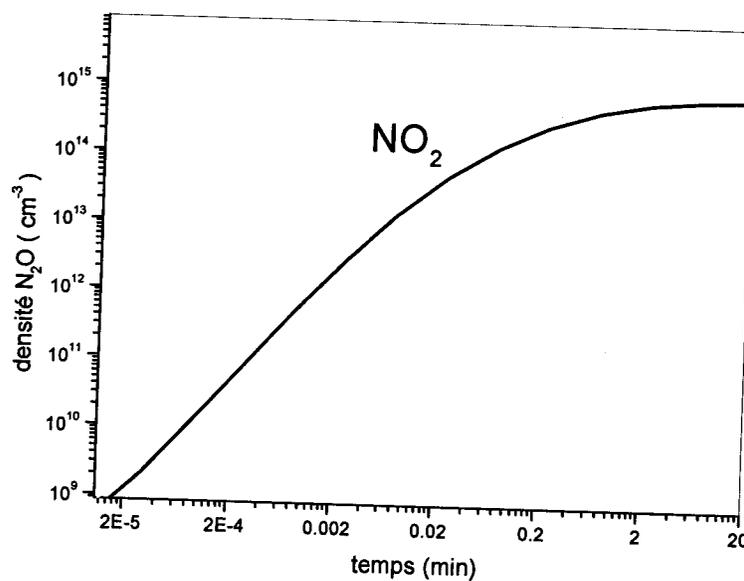


Figure III.21. Évolution temporelle de la densité de l'espèce N₂O

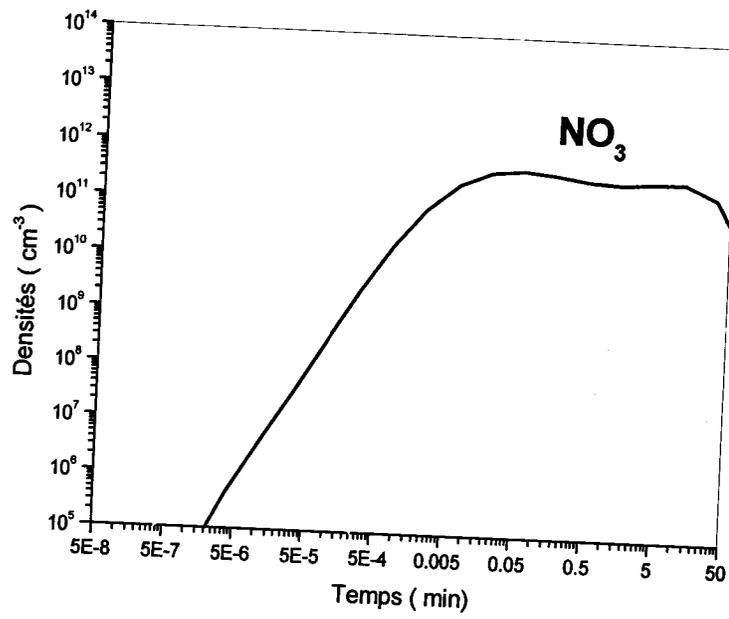


Figure III.22. Evolution temporelle de la densité de l'espèce NO_3

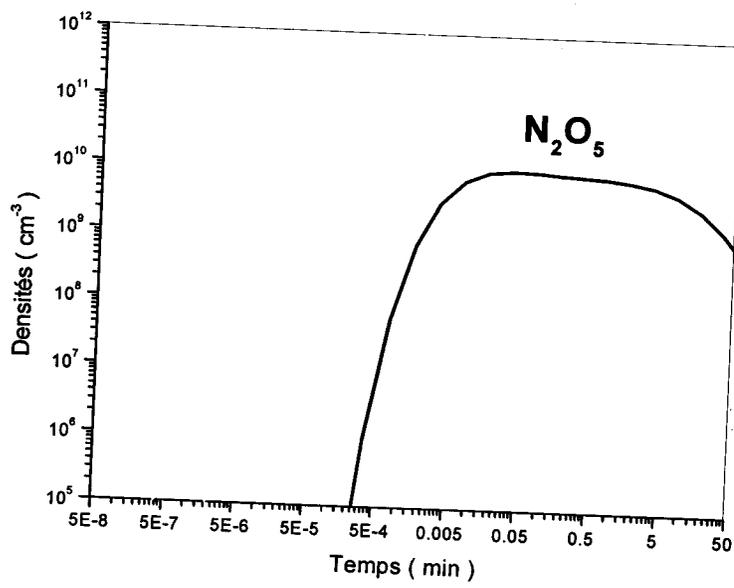


Figure III.23. Evolution temporelle de la densité de l'espèce N_2O_5

b-Conclusion

La réaction de décomposition du O_2 , qui apparaît facilement dans la décharge couronne est à l'origine d'une production intermédiaire des radicaux O et $O(^1D)$ susceptibles de se combiner avec le NO , souvent en présence d'un catalyseur (N_2 ou O_2), s'oxyde rapidement en NO_2 . [20-21] Ces processus sont sans doute à l'origine de la réduction du NO et de l'augmentation de la concentration de NO_2 .

III.4. Conclusion

Comme conclusion à ce chapitre, nous pouvons dire dans le cas de l'azote pur, nous observons clairement l'effet du chauffage sur la dynamique de ce gaz. Ensuite, pour les deux cas de mélange N_2/NO et $N_2/O_2/NO$, nous remarquons l'importance des radicaux primaires dans la cinétique du mélange, en particulier les radicaux N et O qui participent d'une manière significative dans la réduction de l'oxyde d'azote. Une explication possible est la suivante : la concentration volumique de O devient très importante, ce composant sera un élément majeur du mélange gazeux. Cela autorise le maintien d'une concentration importante de radicaux libres susceptibles d'oxyder le NO en se convertissant en NO_2 .

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

Références

- [1]: G.E.GEORGHIOU, A.P.PAPADAKIS, R.MORROW AND A.C.MATAXAS
"Numerical modelling of atmospheric pressure gas discharges leading to plasma production" J. Appl. D: Appl. Phys. 38, 303-328, 2005.
- [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, Vol.35,439-450, 2002.
- [3]: D.NELSON, M.BENHENNI, M. YOUSFI AND O. EICHWALD
"Basic data of polyatomic ion- molecule systems flue gas discharge modelling " J. Appl. D: Appl. Phys. 34, 3247-3255, 2001.
- [4]: 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(10), 4781-4794, 1997.
- [5]: M. YOUSFI AND M.D. BENABDESSADOK
J. Appl. Phys. 80, 6619 1996.
- [6]: 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 de Pau Sabatier, 2001.
- [7]: D. DUBOIS, N MERBAHI, O. EICHWALD, M. YOUSFI AND O. DUCASSE
"Numerical simulation and comparison with experiment for a positive point to plane corona discharges in dry air " J. Appl. Phys, 101 (5)-052204. 2007
- [8]: O. EICHWALD, O. DUCASSE, N MERBAHI, M. YOUSFI AND D. DUBOIS,
"Effect of order fluid models on flue gas streamer", J.Appl.Phys,39, 99- 107,2006.
- [9]: A.K. FEROUANI, M. LEMERINI, ET I.S. MEDJAHDI ET
"Modelling on function of distribution in an electric discharge wire- cylinder" American Institute of Physics, 1047, 232-235. 2008.
- [10]: A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATVEYEV AND V. P. SILAKOV
"Kinetic scheme of the non equilibrium discharge in nitrogen- oxygen mixture" Plasma Sources Sci. Technol., 1, 207, 1992.
- [11]: I.S. MEDJAHDI, A.K. FEROUANI, ET M. LEMERINI
"Numerical simulation of Nitrogen dynamics in negative-corona discharge at atmospheric pressure ", International Review of Physique, 2, 291-295. 2008.
- [12]: M. LEMERINI, A.K. FEROUANI ET I.S. MEDJAHDI
"Numerical simulation of Nitrogen dynamics in negative-corona discharge DC" International Review on Modelling and Simulation, 2, 291-295. 2009.

- [13]: C. VENNIN, A. CHAKARI, P. BAYLE
X int. Conf. On gas discharges, Swansea (G.B), 1992.
- [14]: S.V. PATANKAR
"Numerical heat transfer and fluid flow", Mac Graw-Hill, 1980.
- [15]: G.L.ROGOFF
"Gas heating effects in the constriction of a high-pressure glow discharge column"
Phys. Fluids, 15, 1931-1940. 1972
- [16]: K. YAN, S. KANAZAWA, T. OHKUBO, AND Y. NOMOTO
"Oxidation and reduction processes during NO_x removal with corona- Induced
Non thermal plasma", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.19, No.3,
1999.
- [17]: D-J.KIM, Y.CHOI, K-S. KIM
"Effects of Process Variables on NO_x Conversion by Pulsed Corona Discharge",
Process Plasma Chemistry and Plasma, vol.21, n°4, 2001.
- [18]: T.MIKOVINY, S.MATEJCIK, B.GULEJOVA AND D.SKALNY
"Inhibition effect of N₂O on generation ozone by negative corona discharge in
oxygen and nitrogen", Process Plasma Chemistry and Plasma,43, 1652-1654,
2001
- [19]: R.D.HILL,I.RAHMIN, R.G.RINKER
"Experimental study of thez production of NO, N₂O and O₃ in a simulated
atmospheric corona", Ind. Eng. Chem. Res, vol.27, 1264-1269,1998.
- [20]: R.ONO, AND T.ODA
"Formation end structure of primary streamer in Dc corona discharge: effect of
oxygen concentration and applied voltage" J. Appl. D. Appl. Phys. 36, 1952-
1958, 2003.
- [21]: K.ARITOSHI, M. FUJIWARA, AND M.ISHIDA
"Production and removal mechanisms of discharge NO treatment in N₂/O₂ gas
mixture" J. Appl. Phys. 41,3936-3942,2002.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

Partie expérimentale :

Réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans une mixture $N_2 + O_2$

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la réduction de l'oxyde d'azote par une décharge électrique couronne négative à la pression atmosphérique, en utilisant un mélange gazeux $N_2 + O_2$. Cette partie du travail a été effectuée au sein du laboratoire d'Electrohydrodynamique (EHD) et matériaux granulaire cohésifs (MGC), à l'Université de Séville (Espagne) sous l'assistance du Professeur F.Pontiga.

IV.2 Description du montage expérimental

La figure IV-1 et la photo IV.1. représentent le dispositif expérimental qui nous a permis d'effectuer l'étude expérimentale; nous distinguons les éléments essentiels en particulier :

- Le spectrophotomètre,
- Le réacteur,
- Les bouteilles de gaz,
- L'alimentation électrique,
- Les moyens de mesure électrique.

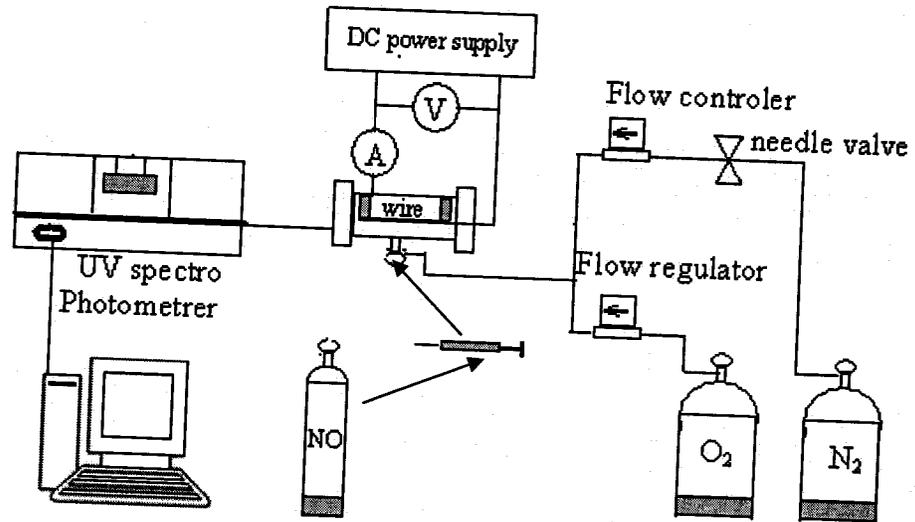


Figure IV.1. Diagramme schématique du montage expérimental

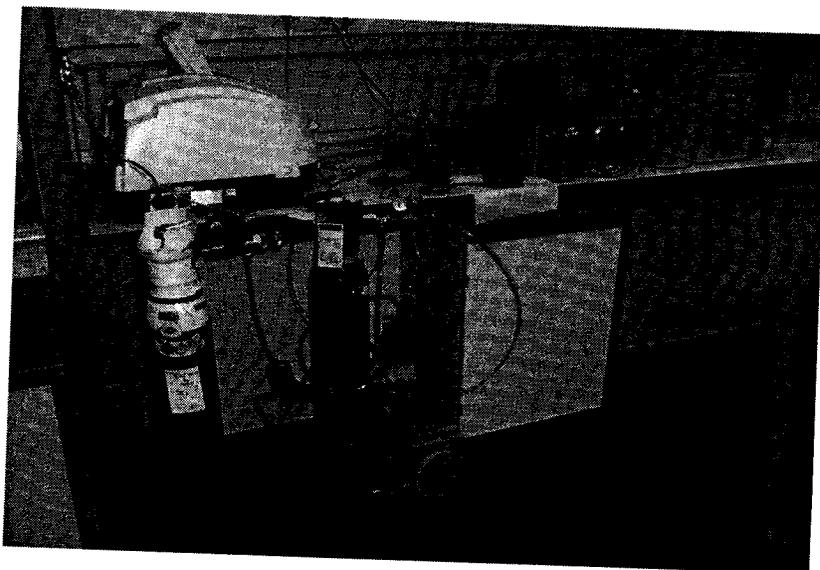


Photo IV.1. Vue générale du dispositif expérimental

▪ Le réacteur plasma

Le réacteur utilisé est un cylindre en acier inoxydable de longueur $L=65\text{mm}$ et de rayon $R=11\text{mm}$; il possède diverses ouvertures qui permettent les diagnostics, l'alimentation en gaz et le passage des connexions électriques. L'anode (fil), où arrive la haute tension, est reliée à l'alimentation et la cathode (cylindre) est reliée à la masse. Ce système permet d'obtenir des décharges couronnes négatives. Deux hublots ou fenêtres en quartz sont fixés aux extrémités du réacteur afin de laisser le passage des rayons UV. Parmi les autres ouvertures de l'enceinte, il y a deux ouvertures latérales qui permettent l'entrée des gaz et l'injection du contaminant (voir photo IV.2.).

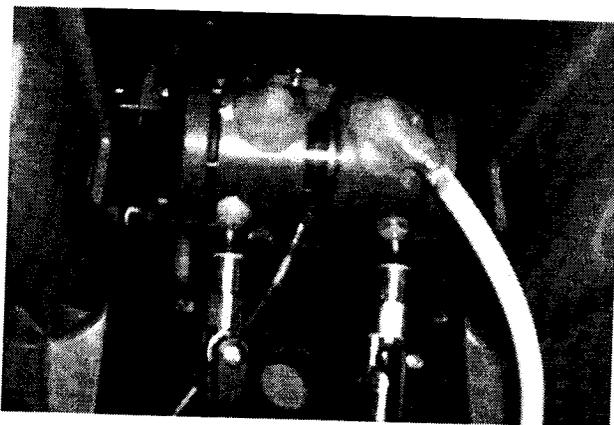


Photo IV.2. Vue générale du réacteur

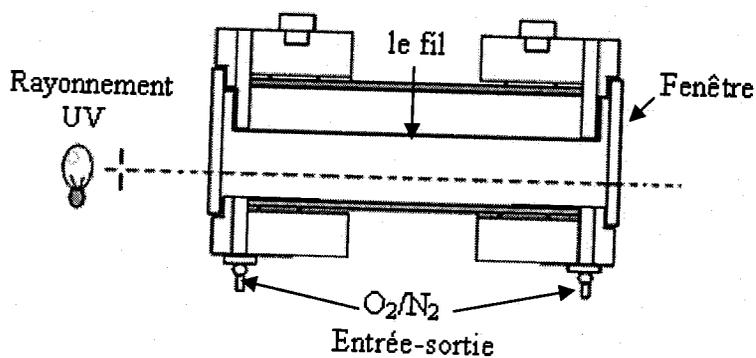


Figure IV.2. Diagramme de la chambre de la décharge électrique

- Le circuit des gaz

Le circuit des gaz se compose d'un banc de remplissage qui permet d'effectuer une décharge sous atmosphère contrôlée : les bouteilles de gaz sont des bouteilles à pur oxygène (99.995 %) et pur nitrogène (99.995 %) (voir photo IV.3). Sur chaque bouteille, sont installés des débitmètres (OMEGA, FL-3861ST) (voir photo IV.4), qui permettent de limiter la pression dans la partie supérieure du circuit de remplissage du gaz. L'injection du contaminant est effectuée par une seringue (de volume de 10 μ l) à partir d'une bouteille de NO qui se trouve dans une chambre de protection pour éviter toute fuite de gaz nocif (voir photos IV.5 et IV.6). Le réacteur contient maintenant la mixture 95%N₂ + 5%O₂ polluée par 5 μ l (200 ppm) de NO à la pression atmosphérique ; l'ensemble est placé à l'intérieur d'un spectrophotomètre (Nicolet evolution 300) (voir photo IV.7)

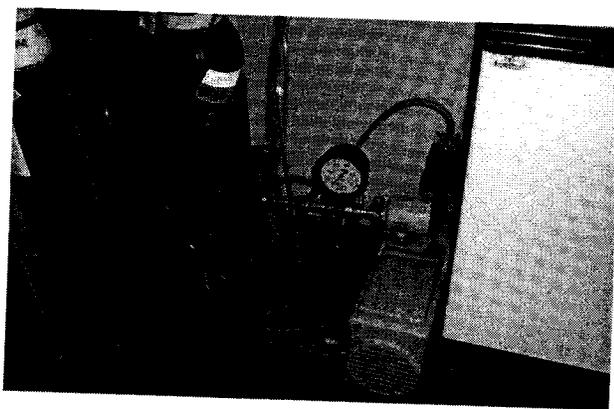


Photo IV.3.vue générale des bouteilles à gaz

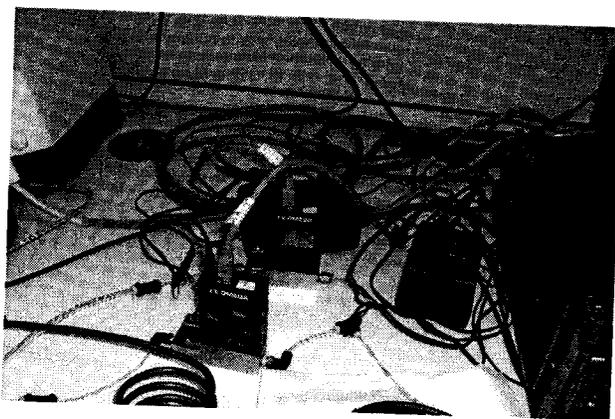


Photo IV.4.vue générale des appareils de mesure

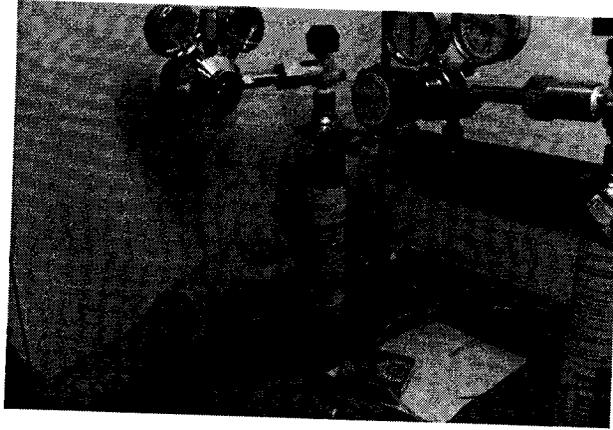


Photo IV.5. Bouteille du contaminant NO

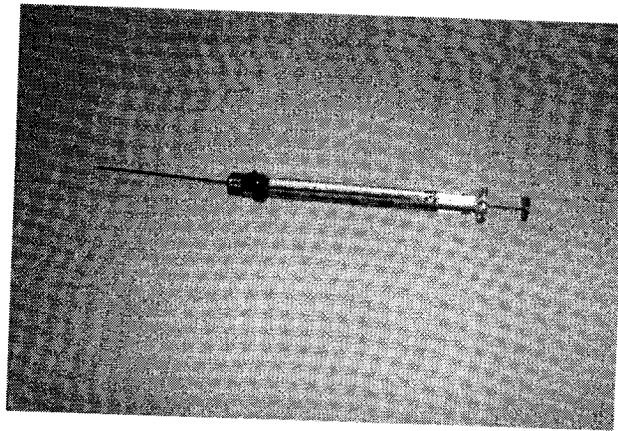


Photo IV.6. Seringue qui permet l'injection du contaminant

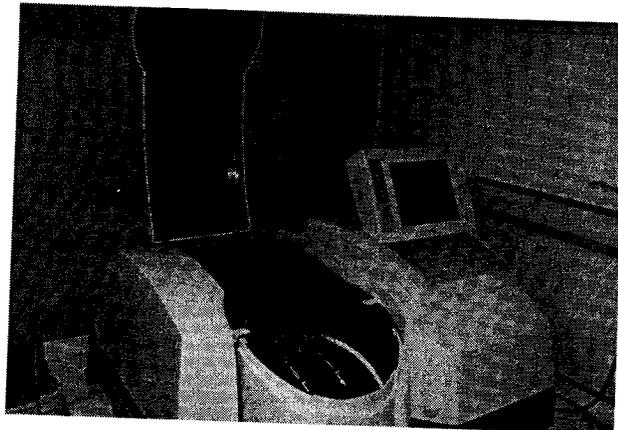


Photo IV.7. vue générale du Spectrophotomètre

- **L'alimentation électrique**

La décharge peut être alimentée sous deux types de régime de tension, continue ou pulsée. Dans notre cas on a choisi une alimentation de tension continue, ce régime de tension est plus simple à mettre en place. Ce régime de tension est obtenu en utilisant une alimentation haute-tension associée à une résistance de charge R , cette résistance permet de limiter le courant dans le circuit en cas de passage à l'arc.

Le courant est mesuré à l'aide d'un multimètre numérique (KEITHLY 196 System DMM) et la tension est délivrée par un générateur H.T. (TRK MODEL 61D) (voir photo IV.8).

La caractéristique tension-courant ainsi que les spectres sont mémorisés dans un ordinateur.



Photo IV.8. vue générale du multimètre et du générateur HT

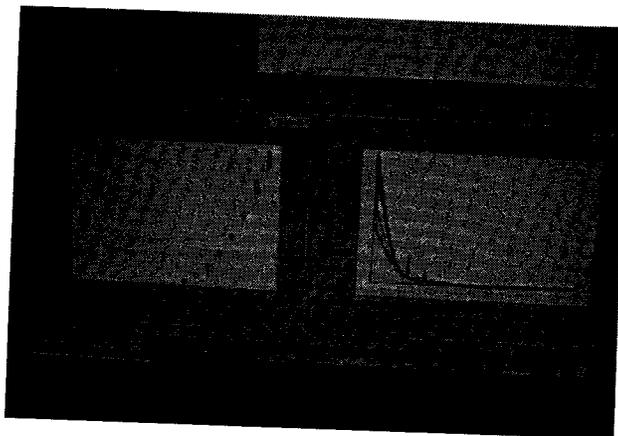


Photo IV.9. Exemple de caractéristique (V-I) et spectre visualisés sur PC

Le résumé des matériels utilisés dans notre expérience est indiqué dans le tableau ci-dessous :

Equipements	Références
Générateur de haute tension	TRK MODEL 61D
Ampèremètre	KEITHY 196 System DMM
Spectrophotomètre	Nicolet evolution 300
Débitmètre	OMEGA, FL-3861 ST
Micro-ordinateur	Pentium4
La chambre de décharge : <ul style="list-style-type: none"> • plastique • cylindre • fil • fenêtres 	PVC Acier inoxydable Tungstène quartz

Tableau IV.1 : Equipements utilisés dans l'expérience

IV.3 Résultats

IV.3.1. Position du problème

La spectroscopie d'absorption consiste à étudier la composition de la matière en la faisant traverser par de la lumière qui sera plus ou moins absorbée suivant la nature de la substance à analyser. L'interaction rayonnement-matière utilisée par cette méthode permet d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon de matière ou de gaz étudié. L'un des avantages de cette méthode d'investigation physico-chimique est d'être non destructrice pour l'échantillon. Rappelons que le spectre électromagnétique de la lumière s'étend des ondes radios de longueurs d'onde kilométriques jusqu'aux rayonnements cosmiques de type X ou gamma qui sont très énergétiques et possèdent une longueur d'onde de l'ordre de quelques Angströms. La spectroscopie d'absorption peut se pratiquer sur tout le spectre Ultra-violet (U.V.), visible et Infrarouge (I.R.), mais elle est particulièrement utilisée dans l'infrarouge proche ($1 \mu\text{m} < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$) et lointain ($\lambda > 2,5 \mu\text{m}$) et aussi dans l'ultra-violet proche ($180 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) qui sera notre cas d'analyse.

Il est possible de comparer le rayonnement incident du dispositif d'analyse avec le rayonnement émergent ayant traversé la substance absorbante à analyser. Ce type de mesure donne accès à la concentration du produit à analyser [1-2-3-4]. Le rapport d'intensité entre le signal émergent et le signal incident est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \exp(-\sigma Nd) \quad (\text{IV.1})$$

Où

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

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

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

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

Les conditions d'expérience sont résumées dans le tableau IV.2.

Tension continue	Rayon (mm)	Rayon de courbure (μm)
5 -7 kV	11	20
Caractéristiques du gaz		
Composition	Pression	Température du gaz
95% de N_2 , 5% de O_2 et 200 ppm de NO	1 atm	300 K
Configuration		
Décharge couronne fil- cylindre (fil=anode, cylindre = cathode)		

Tableau IV.2 : conditions d'expérience

IV.3.2. Caractéristique courant – tension :

Les figures IV.3 et IV.4 donnent la variation du courant et de la tension en fonction du temps. La durée de chaque tension appliquée est de 50 minutes.

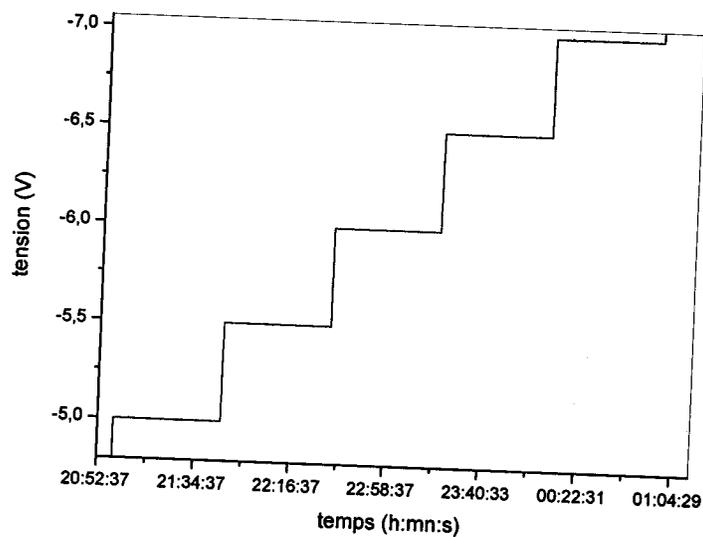
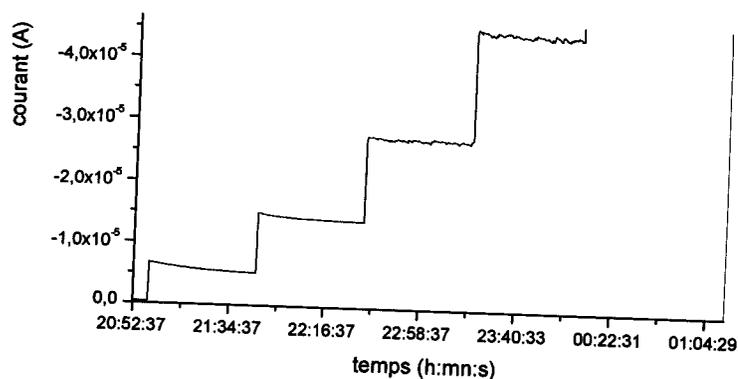


Figure IV.3. Tension en fonction du temps



Sur la figure IV.13. nous avons rassemblé les spectres des différentes espèces à différents instants : début d'injection du contaminant, ensuite la conversion NO/NO₂ jusqu'à la consommation totale du NO, et enfin l'apparition de l'ozone.

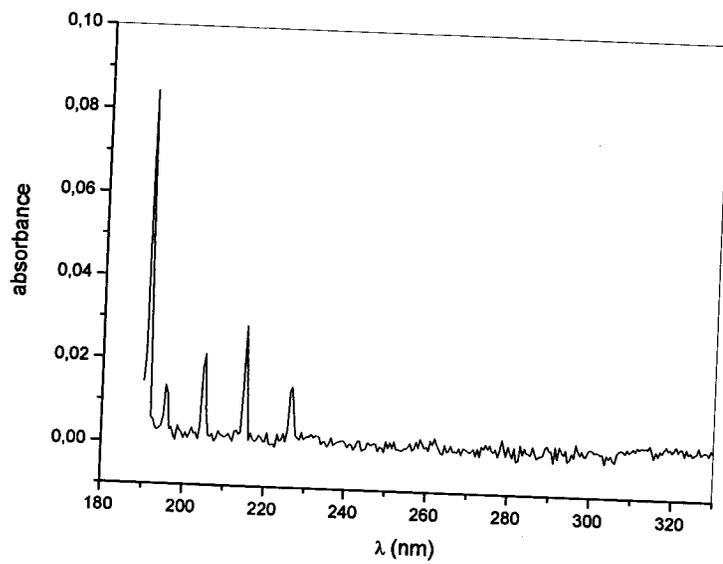


Figure IV.5. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
À l'instant initial

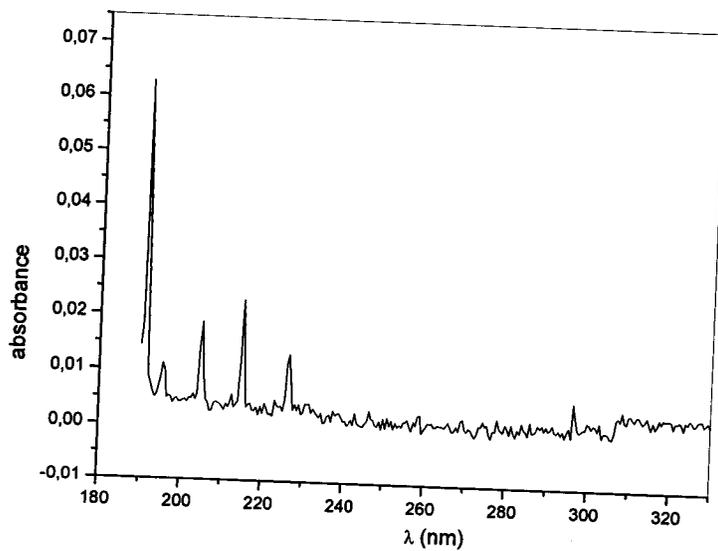


Figure IV.6. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 5 minutes

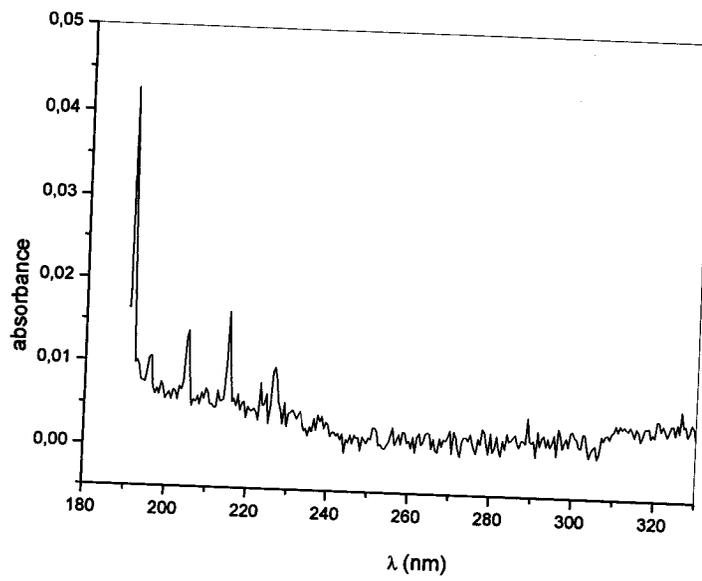


Figure IV.7. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 15 minutes

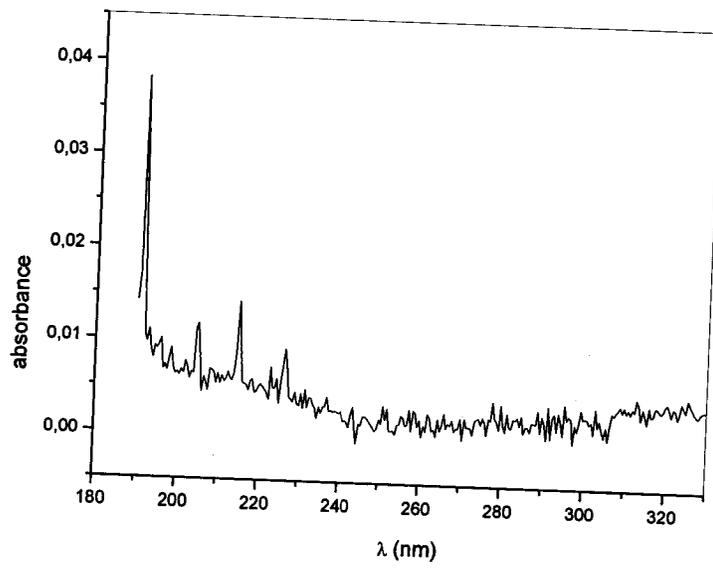
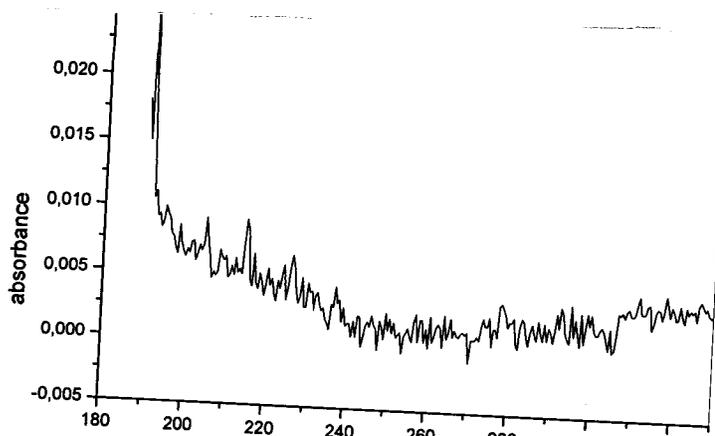


Figure IV.8. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 20 minutes



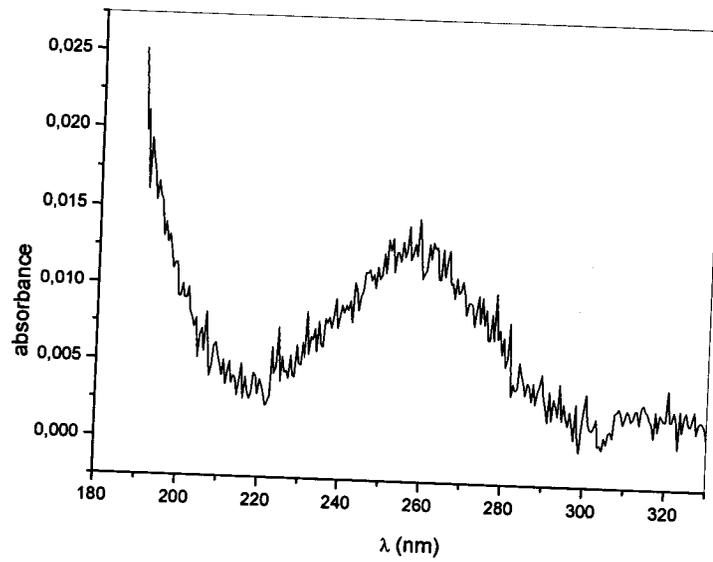


Figure IV.11. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 39 minutes

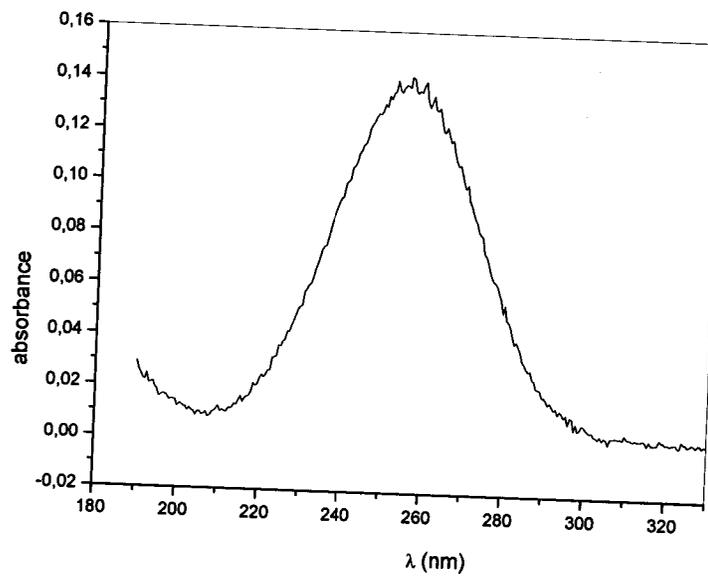


Figure IV.12. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 45 minutes

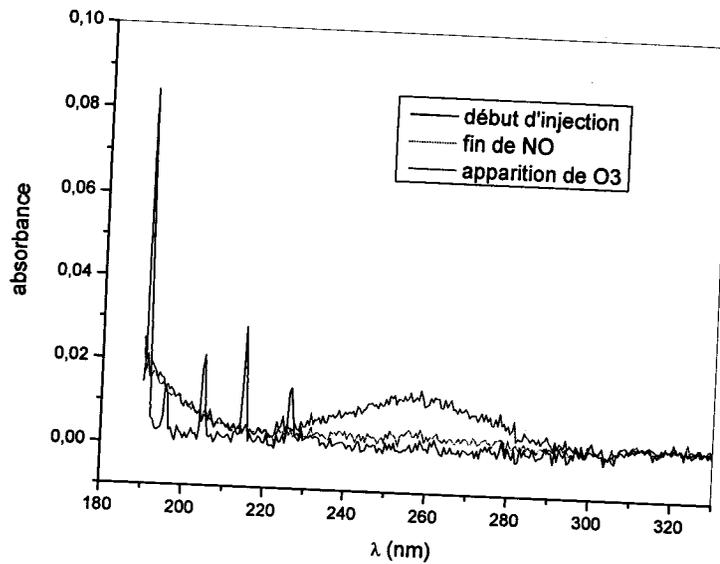


Figure IV.13. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO Pour la tension 5 kV : à l'instant initial (courbe en noir), à la fin de réduction du NO (courbe en rouge), et au début de l'apparition de l'ozone (courbe en bleu).

- **Cas : 5.5kV**

Dans le cas d'application de la tension 5.5 kV, nous obtenons à peu près des spectres similaires que ceux obtenus pour 5 kV. La seule différence réside dans le temps de consommation du NO qui est nette : on passe de 38 minutes à 24 minutes. Les spectres sont donnés sur les figures IV.14. jusqu'à IV.16. Ensuite, sur la figure suivante IV.17. on observe l'apparition de l'ozone à l'instant $t=25$ minutes, en présence du NO_2 .

Sur la figure IV.18., les spectres que nous avons rassemblés à différents instants, montrent l'évolution de la réactivité chimique des différentes espèces dans la réduction du NO, la création du NO_2 et l'apparition de O_3 .

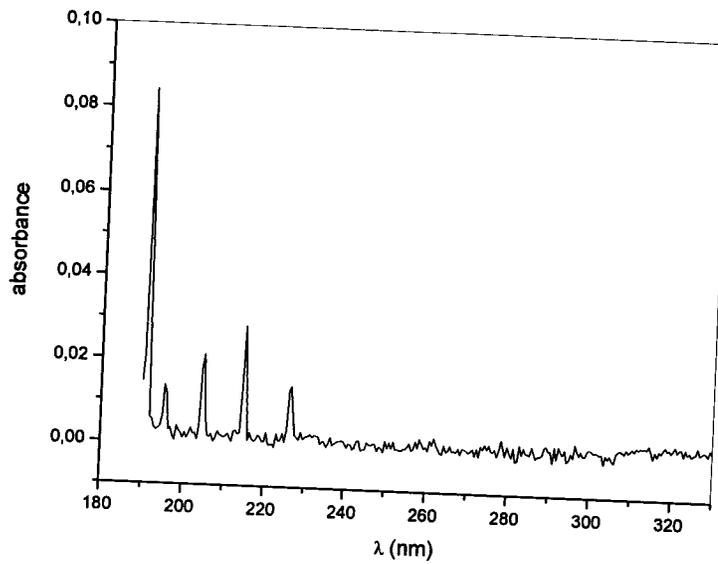


Figure IV.14. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO
A l'instant initial

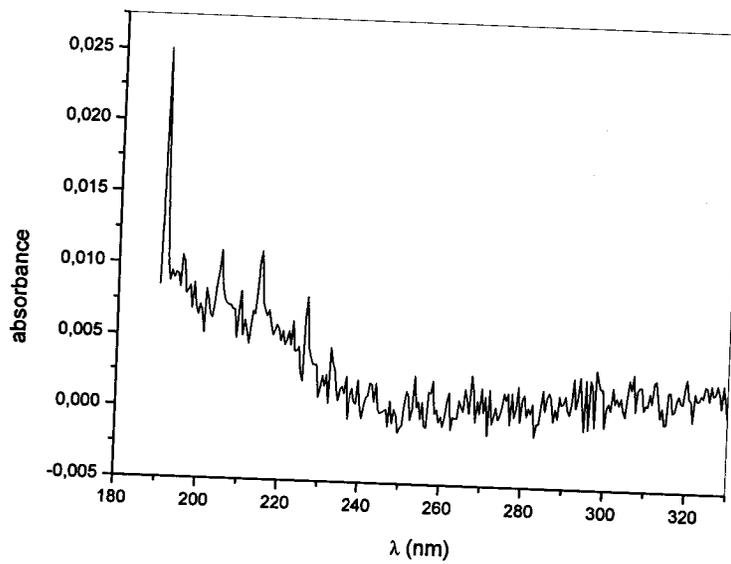


Figure IV.15. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO
Après 10 minutes

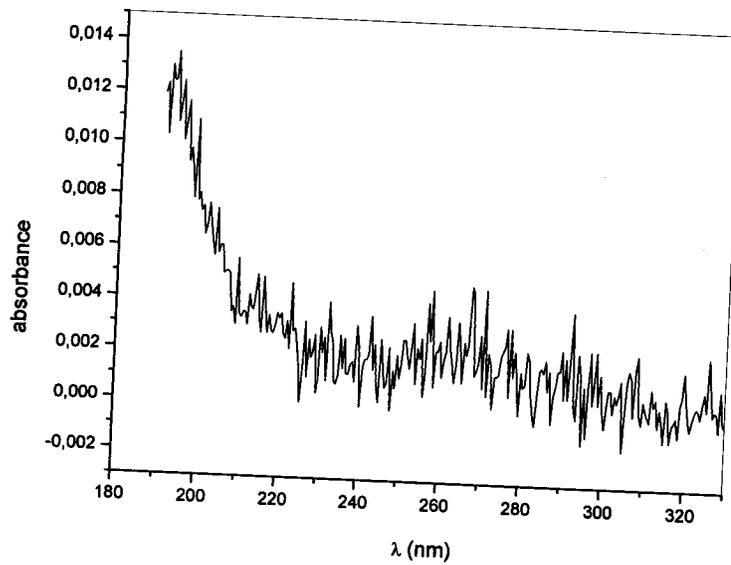


Figure IV.16. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 24 minutes

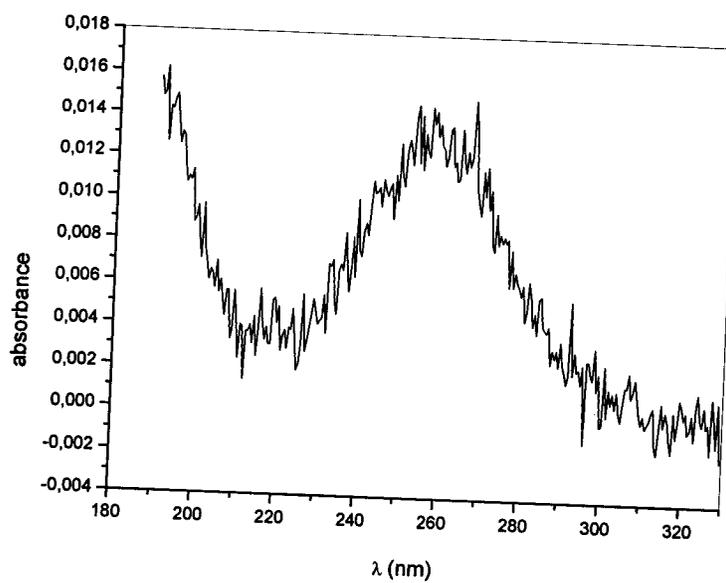


Figure IV.17. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 25 minutes

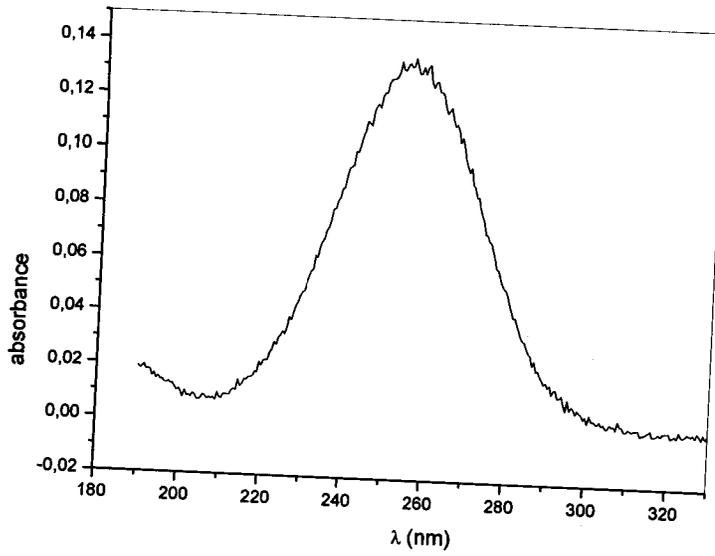


Figure IV.18. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO
Après 40 minutes

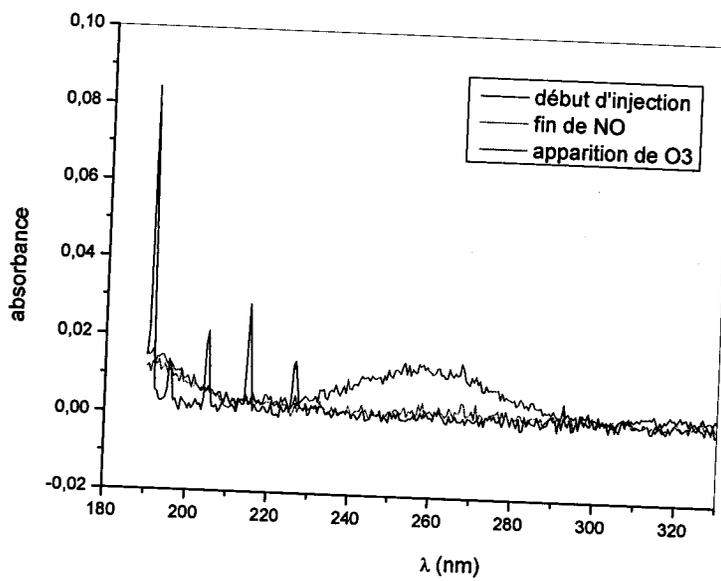


Figure IV.18. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO
Pour la tension 5.5 kV : à l'instant initial (courbe en noir), à la fin de
réduction du NO (courbe en rouge), et au début de l'apparition de
l'ozone (courbe en bleu).

- Cas : 6 kV

Les figures IV.19. jusqu'à IV.22. donnent les spectres d'absorption UV pour le cas d'application de la tension 6kV. Là aussi, comme précédemment nous notons une diminution du NO qui s'accroît. En effet, à 17 minutes du début de l'injection du contaminant, la consommation du NO est totale.

Les spectres des différentes espèces à différents instants sont groupés sur la figure IV.23. Nous remarquons une variation dans l'intensité des absorbances par rapport aux cas 5 et 5,5kV.

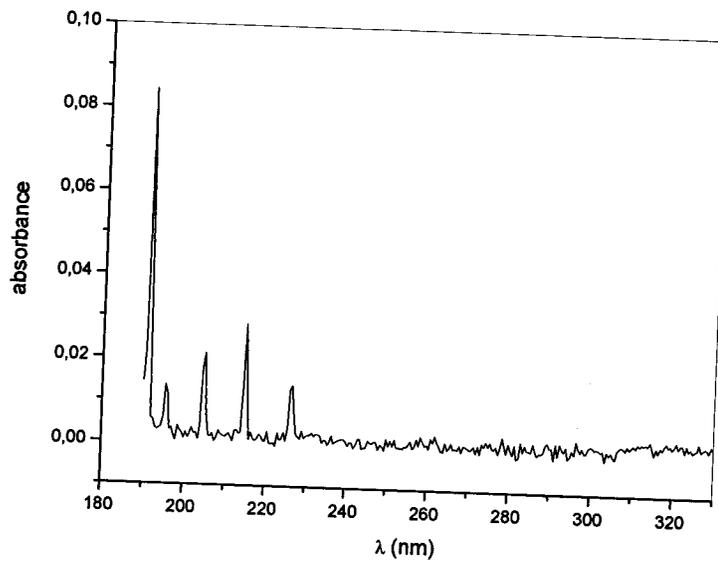


Figure IV.19. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO
À l'instant initial

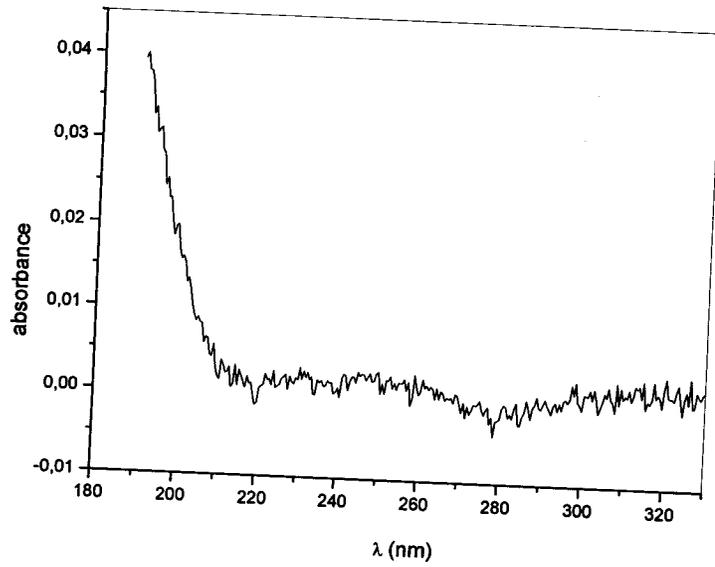


Figure IV.20. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 5 minutes

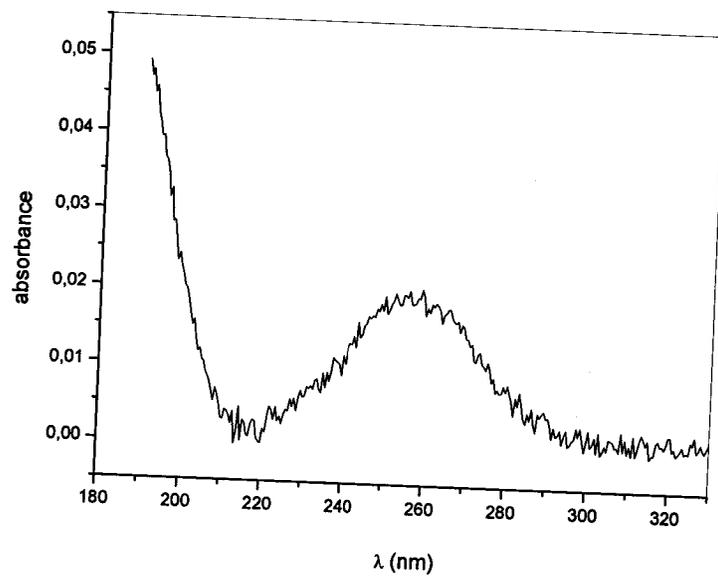


Figure IV.21. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 18 minutes

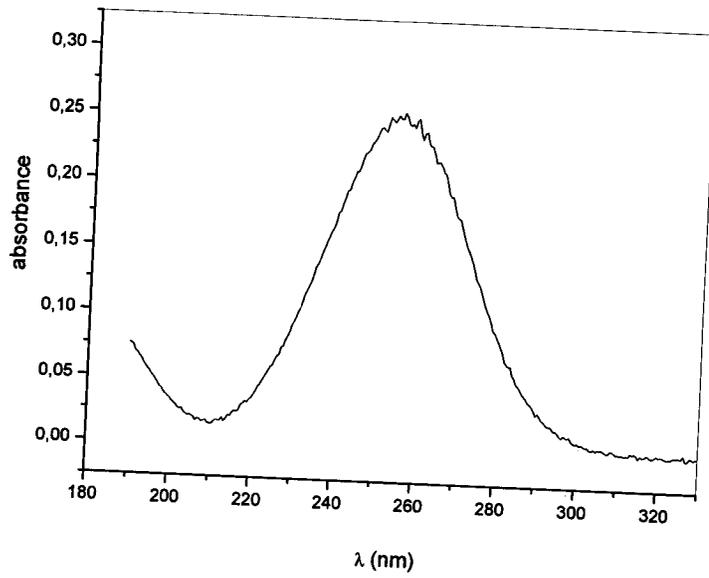


Figure IV.22. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 28 minutes

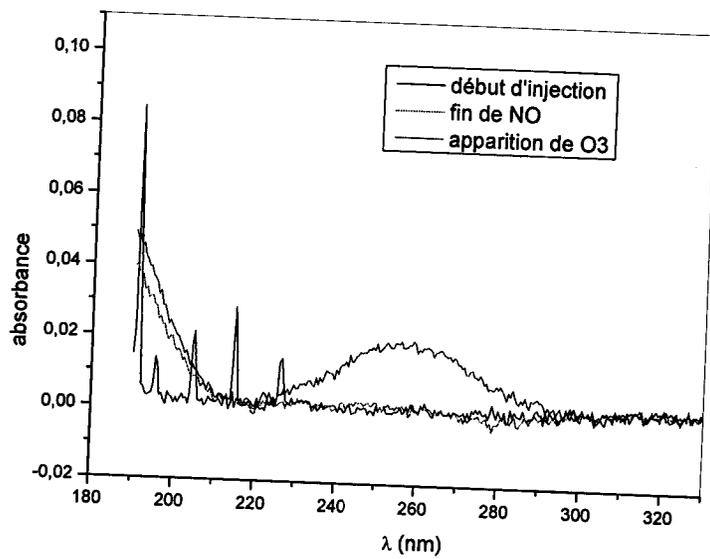


Figure IV.23. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Pour la tension 6 kV : à l'instant initial (courbe en noir), à la fin de
réduction du NO (courbe en rouge), et au début de l'apparition de
l'ozone (courbe en bleu).

Cas : 6.5kV

Dans la continuation de la variation de l'application de la tension, nous avons représenté les différents spectres d'absorption UV du début d'injection du NO jusqu'à la saturation de l'ozone sur les figures IV.24. jusqu'à IV.27. La réduction de l'oxyde d'azote NO, là aussi est bien visible, on enregistre un temps de 11 minutes pour une consommation totale.

En examinant les spectres des différentes espèces, qui sont donnés sur la figure IV.28., nous remarquons une augmentation de l'absorbance de l'ozone par rapport aux cas précédents.

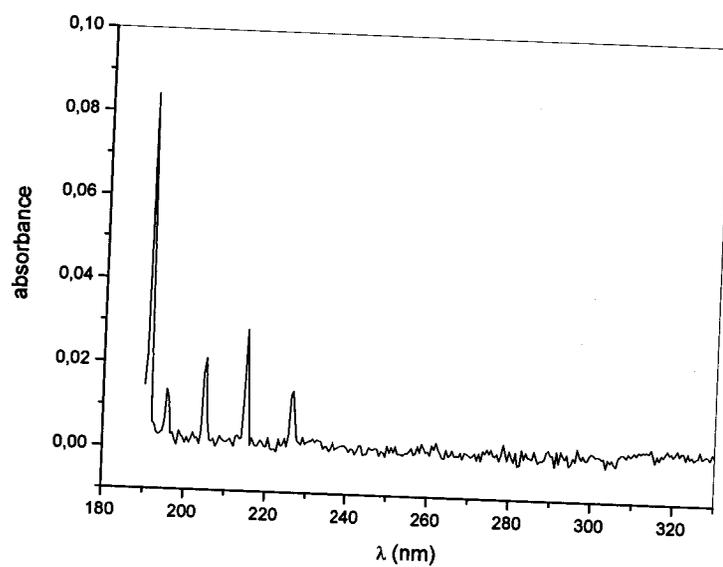


Figure IV.24. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
À l'instant initial

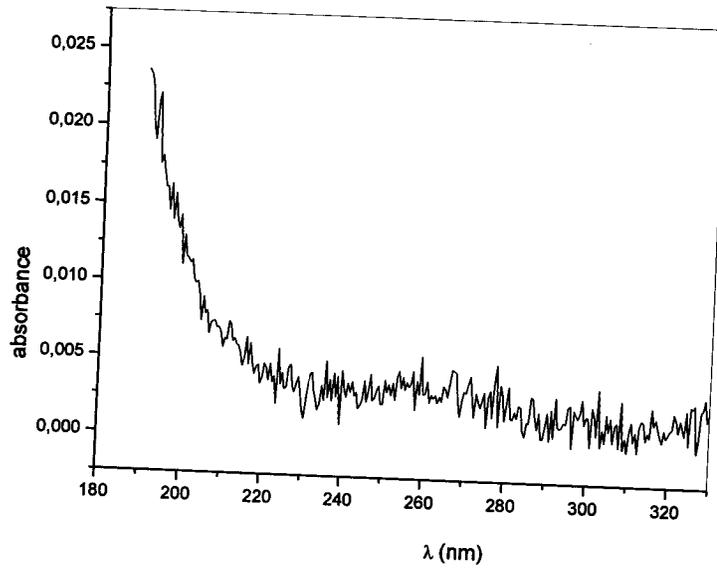


Figure IV.25. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 3 minutes

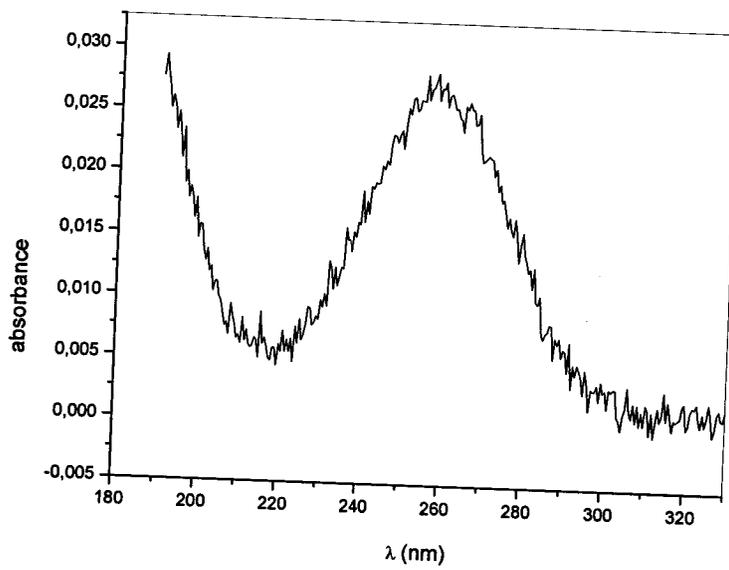


Figure IV.26. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 12 minutes

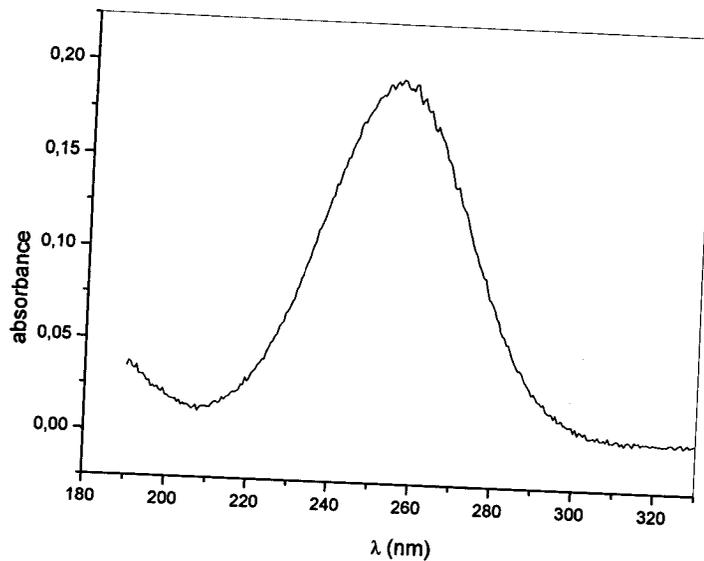


Figure IV.27. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 20 minutes

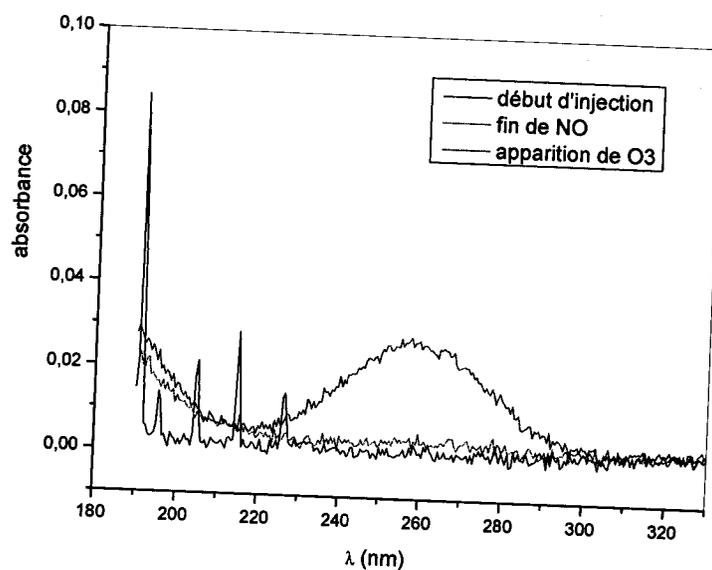


Figure IV.28. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Pour la tension 6.5 kV : à l'instant initial (courbe en noir), à la fin de
réduction du NO (courbe en rouge), et au début de l'apparition de
l'ozone (courbe en bleu).

Cas : 7kV

Les figures IV.29. jusqu'à IV.33. donnent les spectres d'absorption UV obtenus pour la tension 7kV qui termine notre analyse de la mixture. Pour cette tension, la diminution du NO commence à 1 minute de son injection dans le réacteur. Elle continue à diminuer dans le temps, au profit de la création du NO₂ jusqu'à la destruction totale du NO à 9 minutes.

Sur la figure IV.34. nous avons rassemblé les spectres des différentes espèces à différents instants : début d'injection du contaminant, ensuite la conversion NO/NO₂ jusqu'à la consommation totale du NO, et enfin l'apparition de l'ozone. Nous remarquons une faible absorbance de O₃ par rapport à celle observée à 6.5 kV. Ce résultat a été déjà obtenu dans la littérature [4], et confirme la tension optimum pour la création de l'ozone.

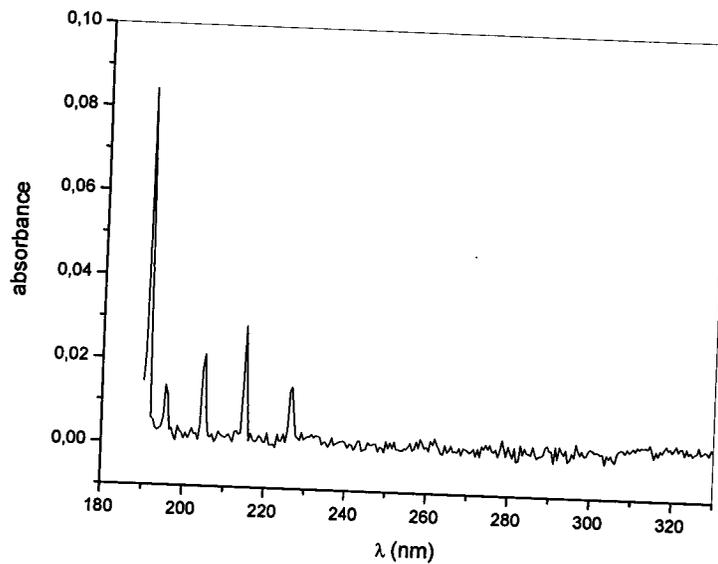


Figure IV.29. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
À l'instant initial

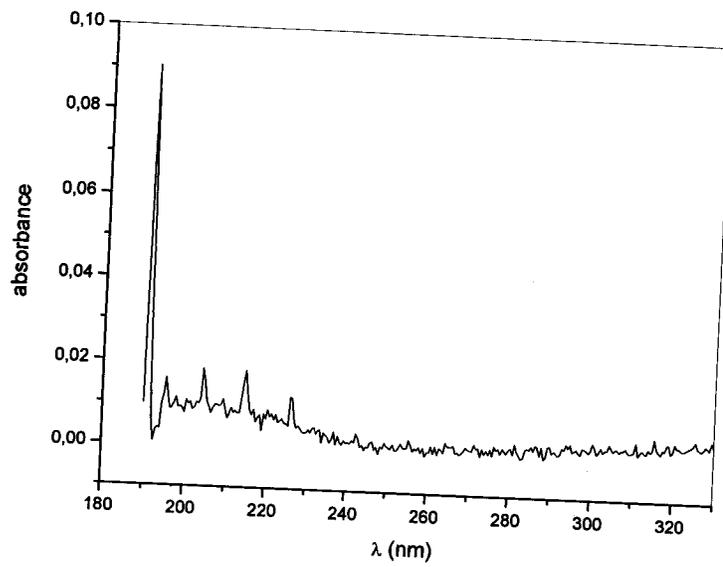


Figure IV.30. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 1 minute.

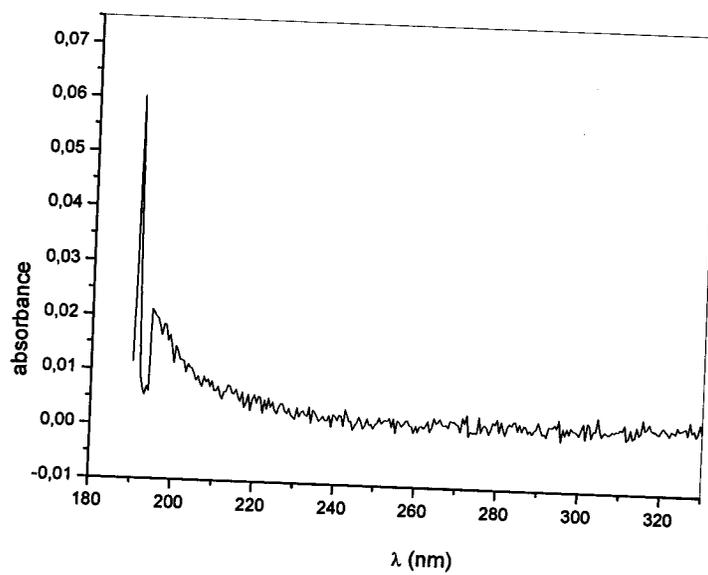


Figure IV.31. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 9 minutes

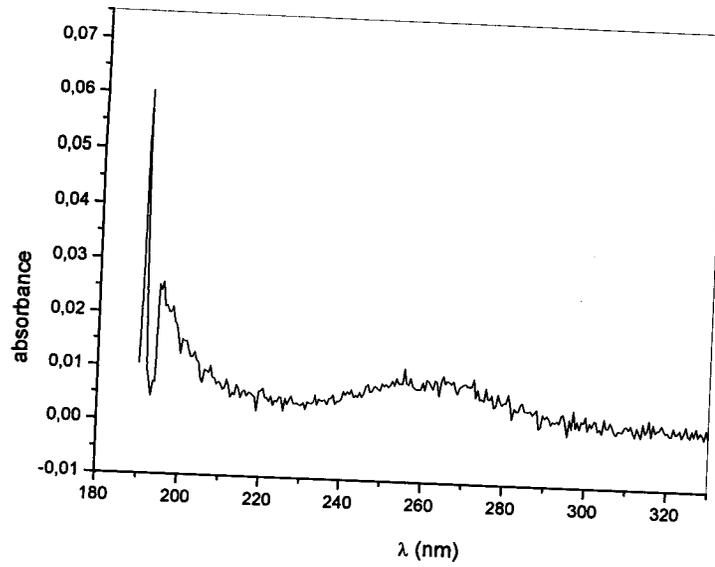


Figure IV.32. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 10 minutes

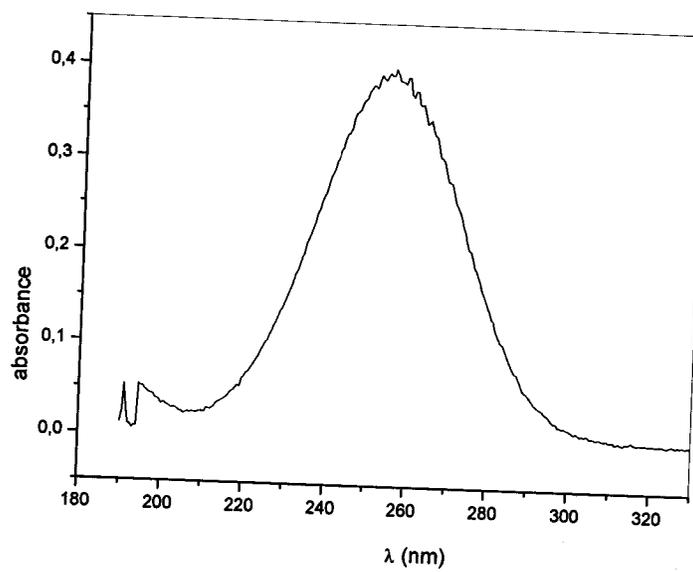


Figure IV.33. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N₂ + 5% O₂ + 200 ppm NO
Après 15 minutes

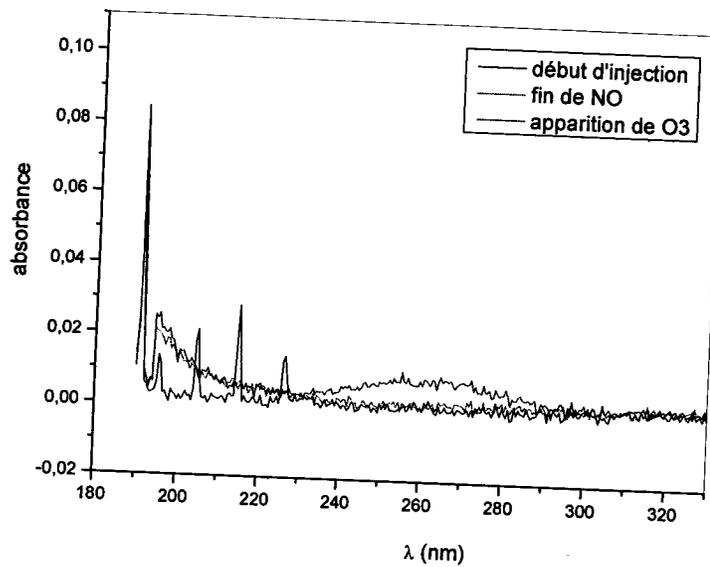


Figure IV.34. UV spectre d'absorption de la mixture : 95% N_2 + 5% O_2 + 200 ppm NO
Pour la tension 7 kV : à l'instant initial (courbe en noir), à la fin de
réduction du NO (courbe en rouge), et au début de l'apparition de
l'ozone (courbe en bleu).

L'examen des différents résultats des spectres montre que l'influence de la tension est nette. En effet, nous remarquons que pour 7 kV le temps de réduction est nettement plus faible que pour 5 kV.

IV.3.4. Etude comparative :

Dans le but de comparer les concentrations des différentes espèces présentes dans la mixture avec celles obtenues dans la simulation du chapitre III, nous avons utilisé la loi de Beer-Lambert qui permet de déterminer les densités à partir de l'absorbance (voir spectres) et des sections efficaces (voir tableau 3).

	σ (Å ²)	Références
N ₂	3.681	[5]
O ₂	3.433	[5]
NO	3.470	[5]
N	3.298	[6]
O	3.050	[6]
O ₃	3.875	[7]
NO ₂	3.765	[7]
NO ₃	3.770	[8]
N ₂ O	3.879	[5]
N ₂ O ₅	4.570	[8]

Tableau IV.3. Valeurs des paramètres de la section efficace à 300K et à pression atmosphérique

IV.3.4.1 réduction sans décharge:

La réduction de l'oxyde d'azote NO sans l'application de la décharge (appelée encore réduction naturelle) en fonction du temps est donnée sur la figure IV.35.

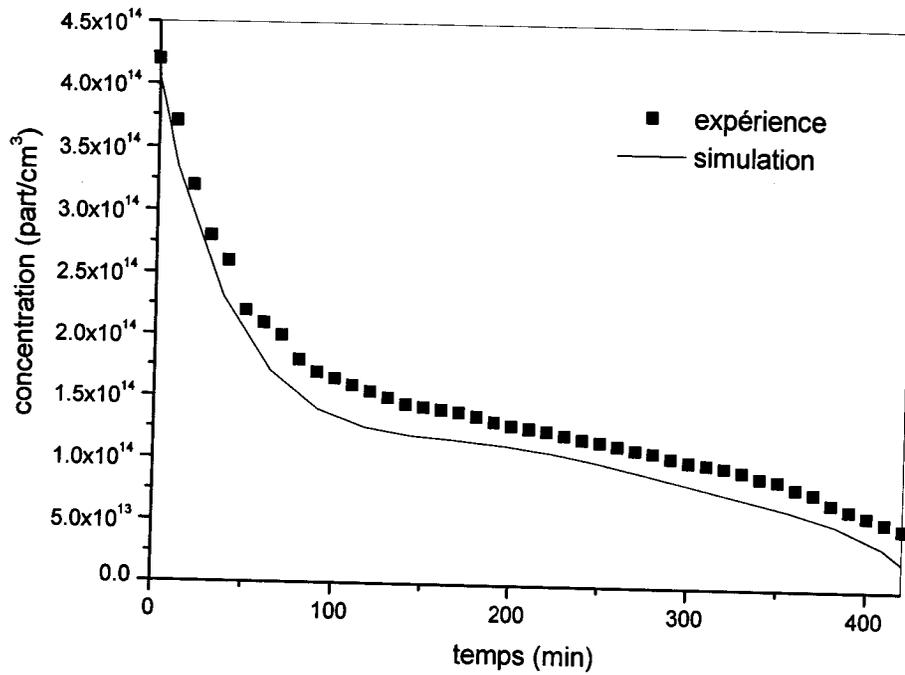
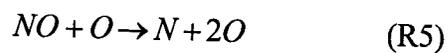
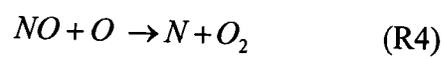
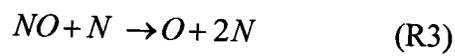
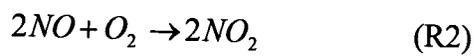
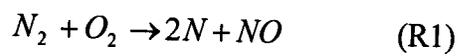


Figure IV.35. Comparaison expérimentale et numérique de la réduction du NO en fonction du temps et sans l'application de la décharge

Cette réduction s'effectue sur un temps assez long. En effet, les réactions dans ce cas ne sont pas dues suite à l'impact électronique, mais seulement aux chocs entre les différentes molécules N_2 et O_2 :



IV.3.4.2. réduction avec décharge:

Quand on applique la décharge, les électrons vont maintenant réagir dans la mixture en dissociant plus ou moins rapidement les molécules N_2 , O_2 et NO selon la tension appliquée. L'évolution temporelle de la réduction du NO d'après les réactions (R15), (R16), (R17), (R18) du chapitre III, est donnée sur la figure IV.36

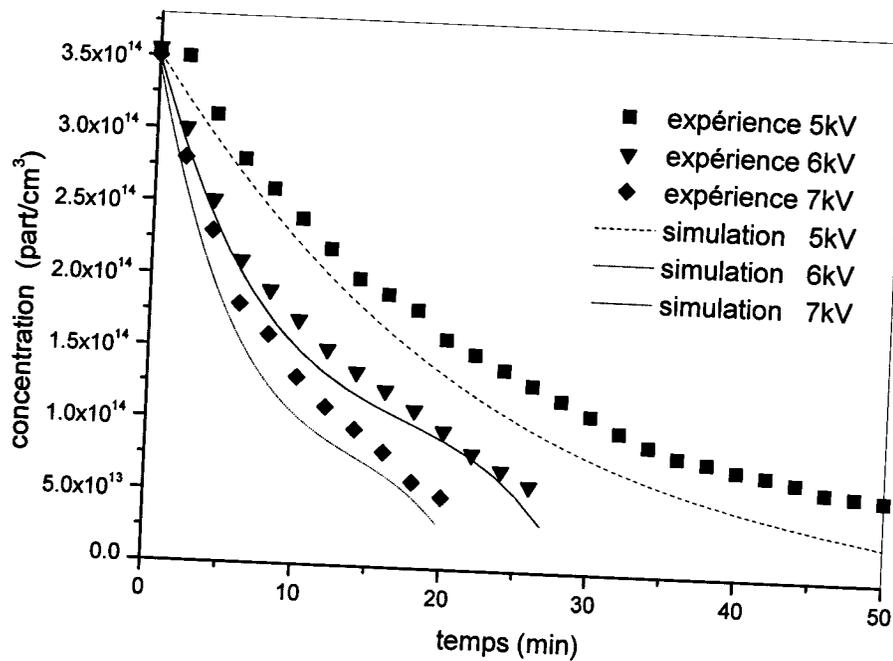
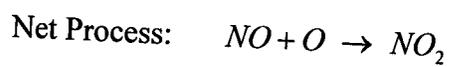
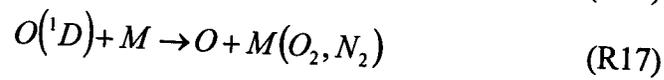


Figure IV.36. Comparaison expérimentale et numérique de la réduction du NO en fonction du temps à différentes tensions



Références

- [1]: F.PONTIGA, H, MORENO, AND A CASTELLANOS
"Ozone and nitrogen oxides production by DC and pulsed corona discharge"
Annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena,
671-674, 2007.
- [2]: F.PONTIGA, AND A CASTELLANOS
"Nitrogen oxides generation induced by negative corona discharge in N₂+O₂
mixture" Annual report conference on electrical insulation and dielectric
Phenomena, 264-267, 2006.
- [3]: 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
de Pau Sabatier, 2006
- [4]: K. YANALLAH
Thèse de doctorat " Etude expérimentale et par modélisation 1D et 2D de la
production de l'ozone dans une décharge électrique couronne négative et
absorption par les parois " Université des sciences et de technologie d'Oran
Mohamed Boudiaf, 2008.
- [5]: K.YANALLAH, S.HADJ ZIANE,A.BELASRI AND Y.MESLE
"Numerical modelling of ozone production in direct current corona discharge",
Journal of Molecular Structure, THEOCHEM, 777, 125–129.2006.
- [6]: K. YAN, S. KANAZAWA, T. OHKUBO, AND Y. NOMOTO
"Oxidation and reduction processes during NO_x removal with corona- Induced
nonthermal plasma", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.19, No.3,
1999.
- [7]: D-J.KIM, Y.CHOI, K-S.KIM
"Effects of Process Variables on NO_x Conversion by Pulsed Corona Discharge",
Process Plasma Chemistry and Plasma, vol.21, n°4, 2001.

- [8]: F. PNTIGA, H. P. MORENO, M. LEMERINI, I. S. MEDJAHDI A. CASTELLANOS
"Nitric oxide decomposition induced by DC corona discharge" 19th
International Symposium on Plasma Chemistry. July 27-31, 2009.
Ruhr- University Bochum, Germany.
- [9]: G. ZHAO, J. GARIKIPATI, X. HU, C. MORRIS AND M. RADOSZ
"Effect of oxygen on non thermal plasma reactions of nitrogen oxides in
nitrogen" American Institute of Chemical Engineers, vol. 51, 1800- 1811,
2005.
- [10]: T. MIKOVINY, S. MATEJCIK, B. GULEJOVA, AND D. SKALNY.
"Inhibition effect of N₂O on generation ozone by negative corona
discharge in oxygen and air " American Institute of Chemical Engineers, vol.
43, 1652-1654, 2001.

CONCLUSION
&
PERSPECTIVES

Conclusion & perspectives

Ce travail a été initié dans le cadre d'un projet ayant pour objectif la réduction de l'oxyde d'azote NO présent dans un mélange gazeux par une décharge couronne à la pression atmosphérique. Or, dans l'état actuel, seul un couplage étroit des résultats de simulation et d'expérimentation peut permettre de répondre à cet objectif durant la phase de décharge. Ainsi, la réduction de l'oxyde d'azote passe par la validation du modèle et donc la confrontation des résultats de simulation avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Les expériences menées avaient pour but de mieux cerner la phénoménologie et proposer un début d'interprétation sur la réactivité chimique dans des conditions proches de ce que l'on pourrait rencontrer en milieu gazeux pollué. Les mélanges utilisés étant constitués d'azote et d'oxygène à des proportions différentes. Le polluant étudié était le NO qui est présent dans la plupart des influents gazeux industriels et automobiles.

La modélisation de la dynamique d'un gaz neutre réactif initialement traversé par une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante a été effectuée en géométrie fil-cylindre. Dans cette optique, un logiciel numérique performant en temps et en espace a été développé dans notre groupe pour résoudre les équations du modèle à savoir les équations de transport de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie de toutes les espèces qui participent à la cinétique chimique du gaz.

Nous nous sommes d'abord intéressés au cas de l'azote pur, principalement pour établir une référence par rapport aux calculs ultérieurs. Nous avons ensuite pris en compte deux types de compositions du mélange, l'une binaire N_2 - NO, l'autre ternaire N_2 - O_2 - NO avec des proportions de N_2 fixée à 95% et O_2 fixée à 5%, l'ensemble pollué par 200ppm de NO. La réactivité du gaz prend en compte 16 espèces neutres réagissant entre elles suivant 40 réactions chimiques préalablement sélectionnées. La dynamique du gaz a été modélisée en intégrant dans tout l'espace la diffusion de chaque espèce chimique présente dans le réacteur et en tenant compte des variations de température du gaz. Ces variations sont dues au chauffage direct du gaz par effet Joule et aussi aux transferts d'énergie thermique des particules chargées vers les particules neutres durant la phase de décharge.

Les résultats obtenus montrent que la présence de l'oxygène participe activement, d'une part à la réduction du NO. En effet, pour le mélange $N_2/O_2/NO$ la concentration de l'oxyde d'azote diminue presque deux fois plus au profit de la création du NO_2 que pour la composition N_2/NO . D'autre part, à la création de l'ozone O_3 d'une manière importante. Tandis que pour les autres espèces, tels que le N_2O_5 , le N_2O ou le NO_3 , nous observons que leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces.

Pour compléter l'étude théorique, un dispositif expérimental disponible au laboratoire d'électrohydrodynamique (EHD) et matériaux granulaire cohésifs (MGC), à l'université de Séville en Espagne, nous a permis de suivre *in situ* l'évolution des espèces réactives présentes dans la mixture $N_2/O_2/NO$ (95% N_2 , 5% O_2 pollué par 200ppm de NO.) et la réduction de certaines espèces et en particulier celle de NO. Le montage expérimental permet aussi d'effectuer des mesures électriques (relevé de la caractéristique courant-tension) et spectrales (relevé des spectres d'absorption des espèces dans le domaine UV). La géométrie du réacteur est du type fil- cylindre comme précédemment, la tension est appliquée approximativement pendant 50minutes, et variant de 5 à 7 kV par pas de 0,5kV. Les expériences de spectroscopie d'absorption montrent que la destruction de NO est fortement influencée par la présence des radicaux N et O. L'application de la tension 7kV est celle qui offre les meilleurs résultats en ce qui concerne le taux de destruction de NO.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par notre modèle. En effet, les concentrations de l'oxyde d'azote, que nous avons déduites par la loi de Lambert-beer, sont en accord avec ceux obtenus par notre simulation.

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

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

ANNEXES

ANNEXE 1

Propriétés physiques des gaz

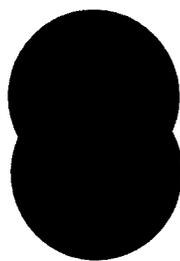
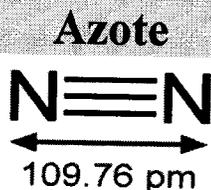
1. L'azote N_2

On trouve l'azote principalement dans l'atmosphère ; en effet, il représente en volume 78 % de l'air que nous respirons. Mais on trouve également l'azote :

- Dans la croûte terrestre en quantité limitée (nitrates, etc...),
- Sous forme organique (dans les plantes et organismes vivants ou morts qui forment l'humus)
- Et sous forme minérale (ammoniac) lui permettant de contribuer à la fertilité du sol.

L'azote sous forme gazeuse est neutre et incolore. Il est inerte et n'entretient pas la vie.

Poids moléculaire	28.0134 g/mol
Masse volumique du gaz (1.013 bar au point d'ébullition)	4.614 Kg/m ³ .
Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288K)	1.185 Kg/m ³ .
Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288K)	0.9997
Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294K)	0.967
Volumique spécifique (1.013 atm et 294K)	0.862 m ³ /Kg.
Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et 298K)	0.029KJ/(mole.K).
Chaleur spécifique à volume constant (Cv) (1.013 atm et 298K)	0.02 KJ/(mole.K).
Rapport des chaleurs spécifiques (Gamma : Cp/Cv) (1.013 atm et 298K)	1.403846
Viscosité (1.013 atm et 298K)	Poise0.0001657
Conductivité thermique (1.013 atm et 298K)	24 mw/ (m.K).



II. Oxygène O₂

L'oxygène est de loin l'élément que l'on trouve le plus abondamment dans la nature.

L'oxygène représente en poids :

- 46 % de l'écorce terrestre (sous forme d'oxydes, de silicates, etc...),
- 89 % de l'eau présente sur Terre (sous forme moléculaire),
- 21 % de l'air que nous respirons,
- 62 % du corps humain (sous forme moléculaire).

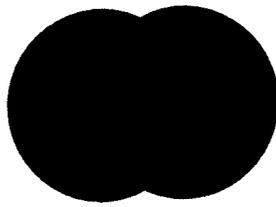
Sous sa forme la plus connue (21 % de l'atmosphère), c'est un gaz incolore, inodore et sans saveur, il est essentiel à la vie et réagit fortement en présence d'autres substances chimiques.

Poids moléculaire	31.9988 g/mol
Masse volumique du gaz (1.013 bar au point d'ébullition)	4.475 kg/m ³ .
Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288K)	1.354 kg/m ³
Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288 °k)	0.9994.
Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294K)	1.105
Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et 298K)	0.029 kJ/(mole.K)
Chaleur spécifique à volume constant (Cv) (1.013 atm et 298K)	0.021KJ/(mole.K).
Rapport des chaleurs spécifiques (γ: Cp/Cv) (1.013 atm et 298K)	1.933365
Viscosité (1.013 atm et 298K)	0.0001909 Poise
Conductivité thermique (1.013 atm et 298 °K)	24.24 mw/ (m.K).

Oxygène



↔
120.74 pm



IV. L'ozone O₃

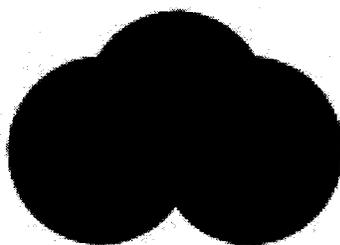
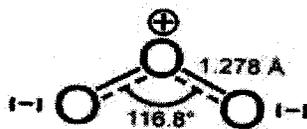
L'ozone est un gaz plus lourd que l'air, très réactif, instable et qui ne peut être ni stocker ni transporter. C'est un gaz qui est explosif et toxique même à faible concentration.

Il se produit naturellement dans la stratosphère comme une couche protectrice de la planète contre les effets des rayons UV et dans la troposphère comme polluant secondaire résultant des processus des NO_x

- Propriété du gaz

Masse moléculaire	47.9982
Point de fusion	-192.7°C
Point d'ébullition	-111.9 (1atm)
Masse volumique (gaz à 1.atm et 273°K)	2.15g.l⁻¹
Enthalpie de formation	142.12KJ.mol⁻¹
Energie de dissociation	144.8KJ.mol⁻¹
Potentiel d'oxydation (a 298°K)	2.075V

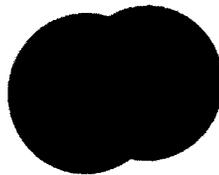
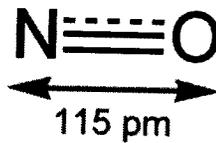
Ozone



II. Monoxyde d'azote NO

Poids moléculaire	30.006 g/mol
Masse volumique du gaz (1.013 atm au point de sublimation)	3.027 kg/m ³ .
Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288°K)	1.27 kg/m ³ .
Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288 °k)	0.9992.
Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294 °K)	1.04
Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et 298 °K)	0.029 kJ/(mole.K)
volume spécifique (1.013 atm et 294°K)	0.805KJ/(mole.K).
Viscosité (1.013 atm et 273°K)	0.00018 Poise
Conductivité thermique (1.013 atm et 273 °K)	23.487mw/ (m.K).

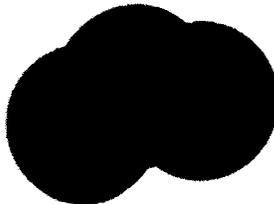
Monoxyde d'azote



IV. le dioxyde d'azote NO₂

Masse moléculaire	46,006 g/mol
Densité	1,880 (air = 1)
Température de liquéfaction	21,15°C
Tension de vapeur	96 kPa (20°C)

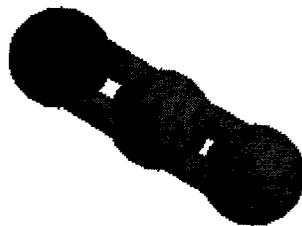
Dioxyde d'azote



V. Protoxyde d'azote N_2O

Poids moléculaire	44.013 g/mol
Masse volumique du gaz (1.013 atm au point de sublimation)	3.16 kg/m ³ .
Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288°K)	1.872 kg/m ³
Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288 °k	0.9939
Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294 °K)	1.53
Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et 298 °K)	0.038 kJ/(mole.K)
Chaleur spécifique à volume constant (Cv) (1,013 bar et 298 °K)	0.029 kJ/(mole.K)
Viscosité (1.013 atm et 273°K)	0.000136 Poise
Conductivité thermique (1.013 atm et 273 °K)	14.57 mW/(m.K)

Protoxyde d'azote



- [1] :Encyclopedia air-liquide.com
[2] :www.atmosphere.mpg

ANNEXE 2

Méthode Flux Corrected Transport

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 soustrait 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.

Etape I: étape de transport

L'étape I de l'algorithme considère individuellement chacun des éléments de surface trapézoïdale formés en reliant les valeurs de densité adjacentes avec des segments droits. Ces segments linéaires de densité sont conformes à la définition par exemple de la masse dans le cas des neutres $M_0 = \sum_j \rho_j \delta r$. Les petites flèches sur les points j et $j+1$ indiquent les mouvements représentatifs que le fluide peut subir en ces points du réseau. Dans l'analyse suivante on considère uniquement $\left| v \frac{\delta t}{\delta r} \right| < \frac{1}{2}$ de sorte à restreindre le mouvement des points du réseau loin des frontières de la cellule, indiquées par les lignes pointillées. Cette restriction n'est probablement pas incontournable, mais elle assure que deux points du réseau ne peuvent traverser durant un cycle unique, condition nécessaire pour cet algorithme. On suit le mouvement d'un élément de fluide durant un pas temporel δt . Les deux frontières se déplacent de quantités $v_j^{1/2} \delta t$ et $v_{j+1}^{1/2} \delta t$. A la fin du cycle, l'élément de fluide a subi convection et déformation comme indiquée dans la figure 1. La hauteur de chaque côté du trapézoïde a varié de manière inversement proportionnelle par rapport à la contraction ou la dilatation en x de la base du trapézoïde. Ainsi nous obtenons :

$$\rho_p = \rho_{j+1}^0 \delta r \left[\delta r + \delta t \left(v_{j+1}^{1/2} \quad v_j^{1/2} \right) \right] \quad \text{et} \quad \rho_m = \rho_j^0 \delta r \left[\delta r + \delta t \left(v_{j+1}^{1/2} \quad v_j^{1/2} \right) \right]$$

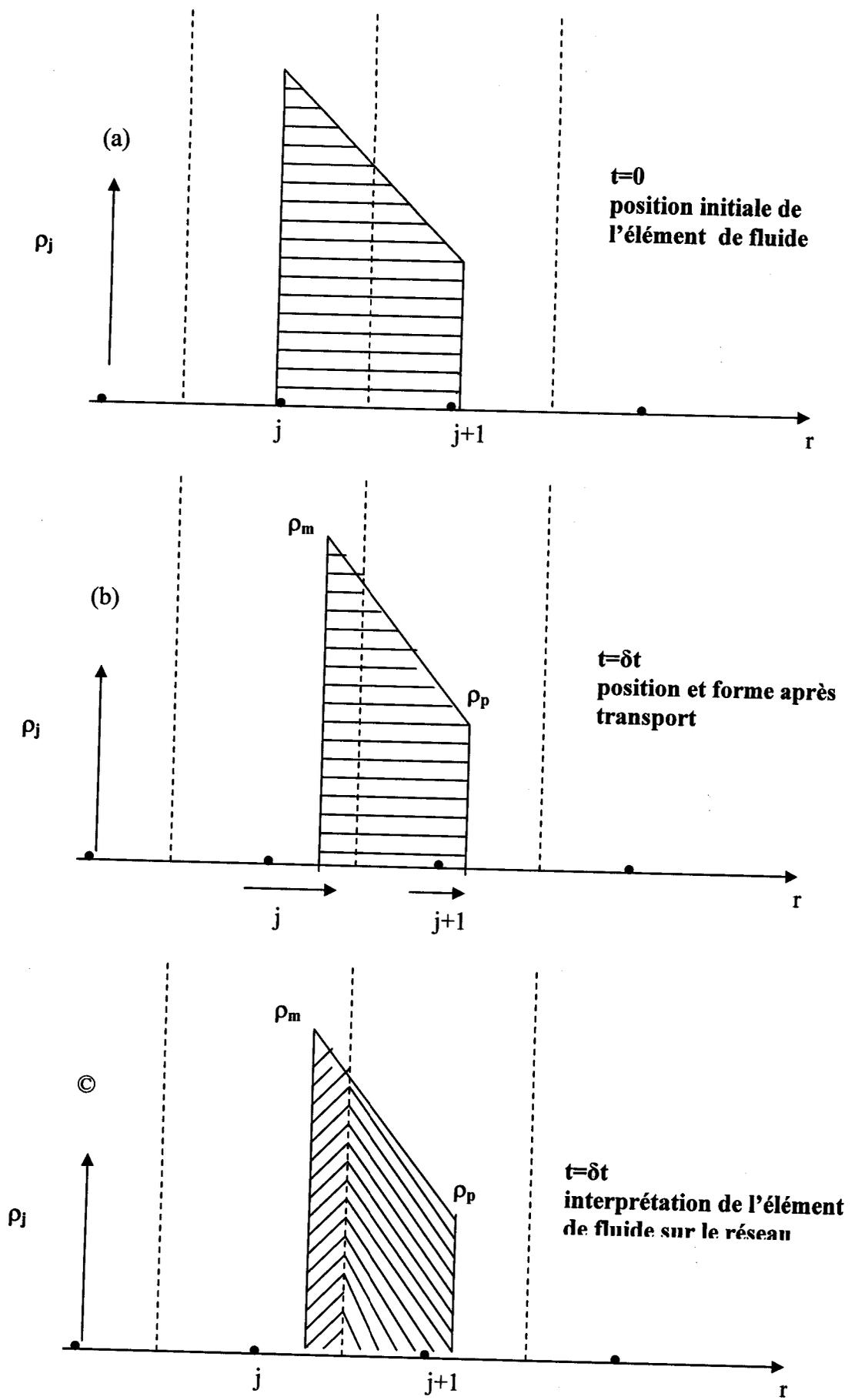


Figure 1 : Etape de transport de l'algorithme FCT 1D (étape I).

Ces formules indiquent que la surface, et donc la masse, est parfaitement conservée. D'autre part, on constate clairement que les valeurs de ρ_p et ρ_m sont toujours positives si initialement toutes les $\{\rho_j^0\}$ étaient positives et si $\left|v \frac{\delta t}{\delta r}\right| < 1/2$

La surface du trapézoïde situé à droite de la frontière de la cellule (à mi-chemin entre les points j et $j+1$ du réseau) se calcule directement par une interpolation linéaire. Cette quantité de fluide est affectée au point $j+1$. Le reste de fluide dans le trapézoïde (situé à gauche de la frontière de la cellule) est affecté au point j du réseau, car il se situe dans la j -ième cellule. Chacune des cellules est traitée indépendamment suivant la même procédure d'affectation. Ainsi, une portion de l'élément de fluide trapézoïde qui s'étendait de $j-1$ à j initialement, est également affectée au point j . Et de la même façon, la cellule $j+1$ reçoit aussi du fluide situé entre les points $j+1$ et $j+2$ du réseau. La prescription de transport complète reliant $\{\rho_j^{n+1}\}$ à $\{\rho_j^n\}$ s'écrit donc :

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

Le traitement aux frontières dépend uniquement du problème physique.

L'implémentation géométrique et numérique des conditions aux limites particulières est une généralisation directe de l'interprétation géométrique décrite sur les figures 2.2a à c.

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 habituelle et d'une diffusion dépendante de la vitesse.

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

L'expression de l'antidiffusion explicite suivante permet d'enlever la diffusion nette. Cette antidiffusion n'est certainement pas positive comme cela est simplement illustré sur la figure 2. L'antidiffusion de l'étape II, qui a pour unique but d'extraire les erreurs d'ordre numériques introduites durant l'étape I, en fait introduit des erreurs supplémentaires aux points j et $j+1$ du réseau.

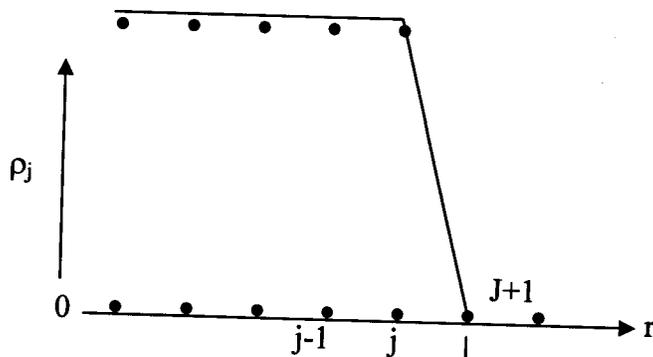


Figure 2 : Etape II de FCT. L'antidiffusion

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.

Le cycle complet SHAS2D peut s'expliquer de la façon suivante :

Transport suivant la direction x durant un demi cycle $\delta t/2$

$$v_x^0 \equiv (\rho v_x)^0 / \rho^0 \quad (\text{idem. pour } v_y^0)$$

$$\rho^{hx} = S[\rho^0, v_x^0, 0, \delta x, \delta t/2]$$

$$(\rho v_x)^{hx} = S[(\rho v_x)^0, v_x^0, S_x^0, \delta x, \delta t/2]$$

$$(\rho v_y)^{hx} = S[(\rho v_y)^0, v_x^0, 0, \delta x, \delta t/2]$$

$$\varepsilon^{hx} = S[\varepsilon^0, v_x^0, \varepsilon_x^0, \delta x, \delta t/2]$$

Transport suivant la direction x durant un cycle complet δt

$$v_x^{hx} \equiv (\rho v_x)^{hx} / \rho^{hx} \quad (\text{idem. pour } v_y^{hx})$$

$$\rho^x = S[\rho^0, v_x^{hx}, 0, \delta x, \delta t]$$

$$(\rho v_x)^x = S[(\rho v_x)^0, v_x^{hx}, S_x^{hx}, \delta x, \delta t]$$

$$(\rho v_y)^x = S[(\rho v_y)^0, v_x^{hx}, 0, \delta x, \delta t]$$

$$\varepsilon^x = S[\varepsilon^0, v_x^{hx}, \varepsilon_x^{hx}, \delta x, \delta t]$$

Transport suivant la direction y durant un demi cycle $\delta t/2$

$$v_y^x \equiv (\rho v_y)^x / \rho^x \quad (\text{idem. pour } v_x^x)$$

$$\rho^{hy} = S[\rho^x, v_y^x, 0, \delta y, \delta t/2]$$

$$(\rho v_x)^{hy} = S[(\rho v_x)^x, v_y^x, 0, \delta y, \delta t/2]$$

$$(\rho v_y)^{hy} = S[(\rho v_y)^x, v_y^x, S_y^x, \delta y, \delta t/2]$$

$$\varepsilon^{hy} = S[\varepsilon^x, v_y^x, \varepsilon_y^x, \delta y, \delta t/2]$$

Transport suivant la direction y durant un demi cycle δt

$$v_y^{hy} \equiv (\rho v_y)^{hy} / \rho^{hy} \quad (\text{idem. pour } v_y^{hy})$$

$$(\rho v_x)^n = S[(\rho v_x)^x, v_y^{hy}, 0, \delta y, \delta t]$$

$$(\rho v_y)^n = S[(\rho v_y)^x, v_y^{hy}, S_y^{hy}, \delta y, \delta t]$$

$$\varepsilon^x = S[\varepsilon^x, v_y^{hy}, \varepsilon_y^{hy}, \delta y, \delta t]$$

ANNEXE 3

Les réactions considérées dans le modèle de cinétique chimique

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

43	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}$	$K_{43} = 0.830 \cdot 10^{-8}$	$\eta_{43} = 0$	$\theta_{43} = 0.755 \cdot 10^5$
44	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$K_{44} = 0.830 \cdot 10^{-8}$	$\eta_{44} = 0$	$\theta_{44} = 0.755 \cdot 10^5$
45	$2 \text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{45} = 0.641 \cdot 10^{-25}$	$\eta_{45} = -2.050$	$\theta_{45} = 0.276 \cdot 10^4$
46	$2 \text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{46} = 0.275 \cdot 10^{-24}$	$\eta_{46} = -2.050$	$\theta_{46} = 0.276 \cdot 10^4$
47	$3 \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{47} = 0.275 \cdot 10^{-24}$	$\eta_{47} = -2.050$	$\theta_{47} = 0.276 \cdot 10^4$
48	$\text{O} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$K_{48} = 0.191 \cdot 10^{-29}$	$\eta_{48} = -0.910$	$\theta_{48} = 0.303 \cdot 10^3$
49	$\text{O} + \text{O} + \text{N} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$K_{49} = 0.953 \cdot 10^{-29}$	$\eta_{49} = -0.910$	$\theta_{49} = 0.303 \cdot 10^3$
50	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{50} = 0.953 \cdot 10^{-29}$	$\eta_{50} = -0.910$	$\theta_{50} = 0.303 \cdot 10^3$
51	$\text{N} + 2 \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{51} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	$\eta_{51} = -0.230$	$\theta_{51} = 0.247 \cdot 10^4$
52	$2 \text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{52} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	$\eta_{52} = -0.230$	$\theta_{52} = 0.276 \cdot 10^4$
53	$\text{N} + \text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$K_{53} = 0.660 \cdot 10^{-30}$	$\eta_{53} = -0.230$	$\theta_{53} = 0.276 \cdot 10^4$
54	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{54} = 0.516 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{54} = -1.250$	$\theta_{54} = 0.115 \cdot 10^5$
55	$\text{O}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	$K_{55} = 0.516 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{55} = -1.250$	$\theta_{55} = 0.115 \cdot 10^5$
56	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N O}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{56} = 0.230 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{56} = 0$	$\theta_{56} = 0.160 \cdot 10^4$
57	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 2 \text{O}_2$	$K_{57} = 0.100 \cdot 10^{-17}$	$\eta_{57} = 0$	$\theta_{57} = 0$
58	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2$	$K_{58} = 0.300 \cdot 10^{-17}$	$\eta_{58} = 0$	$\theta_{58} = 0$
59	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2(\text{a})$	$K_{59} = 0.100 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{59} = 0$	$\theta_{59} = 0$
60	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}$	$K_{60} = 0.200 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{60} = 0$	$\theta_{60} = 0$
61	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{61} = 0.300 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{61} = 0$	$\theta_{61} = 0$
62	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}({}^1\text{D})$	$K_{62} = 0.300 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{62} = 0$	$\theta_{62} = 0$
63	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{63} = 0.280 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{63} = 0$	$\theta_{63} = 0$
64	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$K_{64} = 0.150 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{64} = 0$	$\theta_{64} = 0$
65	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{N}$	$K_{65} = 0.100 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{65} = 0$	$\theta_{65} = 0$
66	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{66} = 0.800 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{66} = 0$	$\theta_{66} = 0$
67	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{NO}$	$K_{67} = 0.800 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{67} = 0$	$\theta_{67} = 0$
68	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$K_{68} = 0.170 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{68} = 0$	$\theta_{68} = 0$
69	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$K_{69} = 0.500 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{69} = 0$	$\theta_{69} = 0$
70	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{70} = 0.700 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{70} = 0$	$\theta_{70} = 0$
71	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}$	$K_{71} = 0.280 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{71} = 0$	$\theta_{71} = 0$
72	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{O}$	$K_{72} = 0.360 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{72} = 0$	$\theta_{72} = 0$
73	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_{73} = 0.500 \cdot 10^{-18}$	$\eta_{73} = 0$	$\theta_{73} = 0$
74	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2$	$K_{74} = 0.500 \cdot 10^{-18}$	$\eta_{74} = 0$	$\theta_{74} = 0$
75	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{O}$	$K_{75} = 0.520 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{75} = 0$	$\theta_{75} = 0.284 \cdot 10^4$
76	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{76} = 0.200 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{76} = 0$	$\theta_{76} = 0.600 \cdot 10^3$
77	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{77} = 0.170 \cdot 10^{-13}$	$\eta_{77} = 0$	$\theta_{77} = 0.510 \cdot 10^3$
78	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{78} = 0.353 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{78} = -0.500$	$\theta_{78} = 0$
79	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_{79} = 0.700 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{79} = 0$	$\theta_{79} = 0$
80	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{80} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{80} = 0$	$\theta_{80} = 0$
81	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$	$K_{81} = 0.110 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{81} = 0$	$\theta_{81} = 0$
82	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{82} = 0.220 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{82} = 0$	$\theta_{82} = 0.570 \cdot 10^3$
83	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{83} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{83} = 0$	$\theta_{83} = 0$
84	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$K_{84} = 0.500 \cdot 10^{-16}$	$\eta_{84} = 0$	$\theta_{84} = 0.600 \cdot 10^2$
85	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_{85} = 0.250 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{85} = 0$	$\theta_{85} = 0$
86	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$K_{86} = 0.150 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{86} = 0$	$\theta_{86} = 0$
87	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$	$K_{87} = 0.110 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{87} = 0$	$\theta_{87} = 0$
88	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$K_{88} = 0.120 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{88} = 0$	$\theta_{88} = 0.570 \cdot 10^3$
89	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$K_{89} = 0.700 \cdot 10^{-12}$	$\eta_{89} = 0$	$\theta_{89} = 0.570 \cdot 10^3$
90	$\text{N}({}^2\text{P}) + \text{O} \rightarrow \text{N}({}^2\text{D}) + \text{O}$	$K_{90} = 0.100 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{90} = 0$	$\theta_{90} = 0.570 \cdot 10^3$

91	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$K_{91} = 0.180 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{91} = 0$	$\theta_{91} = 0.110 \cdot 10^3$
92	$O(^1D) + 2 N_2 \rightarrow N_2O + N_2$	$K_{92} = 0.107 \cdot 10^{-34}$	$\eta_{92} = -0.600$	$\theta_{92} = 0$
93	$O(^1D) + N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O_2$	$K_{93} = 0.107 \cdot 10^{-34}$	$\eta_{93} = -0.600$	$\theta_{93} = 0$
94	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	$K_{94} = 0.270 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{94} = 0$	$\theta_{94} =$
95	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$K_{95} = 0.500 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{95} = 0$	$\theta_{95} =$
96	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O + O_2$	$K_{96} = 0.120 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{96} = 0$	$\theta_{96} =$
97	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$K_{97} = 0.120 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{97} = 0$	$\theta_{97} =$
98	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2 NO$	$K_{98} = 0.670 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{98} = 0$	$\theta_{98} =$
99	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{99} = 0.490 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{99} = 0$	$\theta_{99} =$
100	$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	$K_{100} = 0.490 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{100} = 0$	$\theta_{100} =$
101	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{101} = 0.140 \cdot 10^{-9}$	$\eta_{101} = 0$	$\theta_{101} =$
102	$O(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	$K_{102} = 0.850 \cdot 10^{-10}$	$\eta_{102} = 0$	$\theta_{102} = 0$
103	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$K_{103} = 0.110 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{103} = 0$	$\theta_{103} = 0$
104	$NO_2 + NO_3 + O_2 \rightarrow N_2O_5 + O_2$	$K_{104} = 0.101 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{104} = -1.660$	$\theta_{104} = 0$
105	$NO_2 + NO_3 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$	$K_{105} = 0.101 \cdot 10^{-26}$	$\eta_{105} = -1.660$	$\theta_{105} = 0$
106	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$K_{106} = 0.549 \cdot 10^{15}$	$\eta_{106} = 0.100$	$\theta_{106} = 0.110 \cdot 10^5$
107	$N_2O_5 + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$	$K_{107} = 0.175 \cdot 10^1$	$\eta_{107} = -1.83$	$\theta_{107} = 0.110 \cdot 10^5$
108	$N_2O_5 + N_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 + N_2$	$K_{107} = 0.175 \cdot 10^1$	$\eta_{108} = -1.83$	$\theta_{108} = 0.110 \cdot 10^5$
109	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$K_{109} = 0.240 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{109} = 0$	$\theta_{109} = 0$
110	$N + NO_2 \rightarrow 2 NO$	$K_{110} = 0.600 \cdot 10^{-11}$	$\eta_{110} = 0$	$\theta_{110} = 0$

Les espèces considérées sont:

Atomes à l'état fondamental	Molécules à l'état fondamental	Atomes excités
1: N 2: O	3: N ₂ 4: O ₂ 5: NO 6: O ₃ 7: NO ₂ 8: NO ₃ 9: N ₂ O 10: N ₂ O ₅	11: N(¹ D) 12: N(² D) 13: O(¹ D)

PUBLICATIONS

Numerical Simulation of Nitrogen Dynamics in Negative-Corona Discharge at Atmospheric Pressure

I. S. Medjahdi¹, A. K. Ferouani¹, M. Lemerini¹, S. Belhour²

Abstract – *The numerical simulation of the variation of the neutral molecule density induced by the strong correlation between the dynamics of the electron gas and that of the neutral gas is studied in a 2-D numerical modelisation. The energy injection is simulated by a mathematical function that represents the spatial dependence of the discharge density. The simulated discharge is a positive point to plane discharge in a gap = 10 mm, in Nitrogene at atmospheric pressure (760 Torr), with cylindrical symmetry. The hydrodynamic set of equations, i.e. equations of transport for mass, momentum and energy, is solved by the flux corrected transport (F.C.T.) method, in employing the procedure of time splitting for the two space variables. The space and time distributions of the fundamental hydrodynamic quantities, density and temperature of the neutral gas are obtained. Copyright © 2008 Praise Worthy Prize S.r.l. - All rights reserved.*

Keywords: *Negative-corona discharge, FCT method, Numerical modelling, Transport equations*

I. Introduction

In corona discharge (O_3 , N, O_2 ,...) are generated when an electrical discharge occurs between two conductors separated by discharge gap (wire and cylinder,) Fig. 1, and feed with Nitrogen flowing between the electrodes. The corona discharge is initiated when the electric field near the wire is sufficient to ionize the gaseous species [1]. The minimum electric field is a function of the wire radius, the surface roughness of the wire, Nitrogene temperature, and pressure. The free electrons produced in the initial ionization process are accelerated away from the wire in the imposed electric field. Inelastic collisions of electrons and neutral gas molecules produce more.

Numerous models of corona discharge have been proposed. In [1]-[2] a wire-to-cylinder corona discharge is modelled by means of electronic injectors with azimuthal symmetry, assimilating the coaxial discharge to a succession of elementary point-to-cylinder electrical discharges.

During the inception and development of the plasma in a point to plane gas discharge [3], a spatio-temporel evolution of the temperature of the neutral gas occurs as a result of plasma-neutral molecules energy interaction. The temperature gradient causes a phenomenon of diffusion and convection as a result of the accompanied strong heterogeneity in the neutral gas density and pressure. The fundamental role of neutral heating in the inception of gas breakdown has been shown by theoretical studies [4] - [6], as well as by experimental studies [7].

The behaviour of a point to plane discharge has been optically and electrically analysed for a centimetric gaps in Nitrogene at atmospheric pressure [8]-[9].

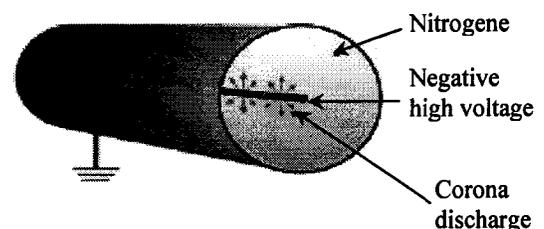


Fig. 1. Corona discharge in wire cylinder electrode geometry

This study has shown that, if a steady high voltage is applied to the point through a high value resistance, and induced discharge appears above a threshold value V_s , the discharge is not steady but composed of a succession of individual discharges. For a potential greater than V_s , some of these individual discharges develop completely into transient arcs [10]. On the thermodynamically point of view, for the neutral gas, this corresponds to an energy injection which increases its temperature and gives rise to convective movements.

In this paper, we study the thermodynamics of the neutral gas subjected to energy injection as the result of electric discharge in the considered medium. This approach to the problem allows to consider the discharge only on its energetic aspect. The discharge plays the role of an injection in the gas. To define the profile of this energy injection, we propose a mathematical function that represents the spatial dependence of the discharge density. The spatio-

temporal evolution of the neutral gas particles is studied on the basis of hydrodynamic set of equations, i.e. equations of transport for mass, momentum and energy [11]. The simulated discharge is a positive point to plane discharge. The simulation of the discharge in space is two-dimensional (i.e. r, z) with cylindrical symmetry. The hydrodynamic set of equations is solved by the flux corrected transport (F.C.T.) method [12] using the procedure of time splitting for the two space variables. The space and time distributions of the fundamental hydrodynamic quantities, density, transport velocity and temperature of the neutral gas are obtained.

II. Modeling of the Neutral Dynamics

II.1. Basic Equations

The formalism is that of hydrodynamics with the hypothesis of a slightly ionised gas. We assume that the energy injection is weak enough to avoid molecules dissociation. Nitrogen is considered as a monomolecular gas with well known properties of conduction and viscosity. The point to plane discharge is supposed with revolution symmetry along the axis of the discharge, and thus the 2-D model used for its simulation is a bidimensional model in r and z . The continuity equation for neutral particles is:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla(NV) = 0 \quad (1)$$

where N is the density of the neutral gas, and V their total velocity.

In this model we neglected the momentum transfers from charged particles to neutral molecules. In fact, in slightly ionised gases discharges, it can be considered that convective movements in the gas are mainly due to temperature and pressure gradient, more active than the direct momentum transfers. So, the equation for velocity of the neutral particles is:

$$MN \frac{\partial V}{\partial t} + MN \nabla(VV) = -\nabla P - \nabla \bar{\Gamma} \quad (2)$$

where M is the mass of the gas molecules, P the pressure of the neutral molecules and Γ the viscosity tensor.

In cylindrical coordinates, the components of the viscosity tensor can be written as:

$$\left[\nabla \bar{\Gamma} \right]_r = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\tau_{rz}}{\partial z} \quad (3)$$

component following z-axis:

$$\left[\nabla \bar{\Gamma} \right]_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{\tau_{zz}}{\partial z} \quad (4)$$

where $\tau_{rr}, \tau_{zz}, \tau_{rz}, \tau_{\theta\theta}$ are the components of the viscosity tensor.

The energy injected in the resistive neutral medium by time unity is transformed in different forms (rotational and vibrational energy, electronic excitation, thermal energy and ionization). Taking into account our time schedule analysis, it can be assume that only the translation, the rotational and an important part of the electron excitation energy immediately relax in thermal energy. So, the energy equation for neutral molecules can be written as:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla(WV) = \phi(r, z, t) + \lambda \nabla^2 T - \nabla(P\bar{I} + \bar{\Gamma})V \quad (5)$$

where \bar{I} is a unit matrix, W the total energy and $\phi(r, z, t)$ represents the part of energy injected by the discharge and transformed in thermal energy. The choice of the function allows to adjust the spatial localisation of the energy injection. The results presented afterwards correspond to a major injection of energy at the vicinity of the point, as shown by the experimental results obtained by interferometry [13].

To close the system composed by eqs. (1), (2) and (5), we added the equation of state (perfect gas):

$$P = N k_B T \quad (6)$$

where k_B is the Boltzmann constant and T the gas temperature.

II.2. Numerical Scheme

The transport equations for density, momentum and energy can be written on the generalised form:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla (\rho \phi V - V_\phi \nabla \phi) = S_\phi \quad (7)$$

where ρ is the volumetric mass, ϕ the transported physical property, V_ϕ the diffusion coefficient and S_ϕ the source term. We used the method of finite volumes based on the macroscopic balances.

This method provides a greater generality than other methods, like finite elements or finite differences, specially for the solution on intricate outflows near the walls [14]. For this purpose, the analysed area is sliced in a set of cells (control volumes), non overlapping each others, and surrounding each node of the discretisation network. The finite volume method takes into account

the preservation principle of the physical property ϕ in an elementary cell. The preservation of the property is available for any set of cells, and thus in the whole domain, whatever the node number.

The time splitting scheme allows to replace the integration of multidimensional equation, by successive monodimensional integrations in r and z directions. Along a direction x (may it be r or z), eq. (7) can be integrated as:

$$\begin{aligned} \tau_i \left[(\rho\phi)_i^n - (\rho\phi)_i^0 \right] + A_{i+\frac{1}{2}} \int_i^{i+\frac{\delta t}{2}} \left(\rho\phi V_x - \gamma_\phi \frac{\partial\phi}{\partial x} \right)_{i+\frac{1}{2}} dt \\ + A_{i-\frac{1}{2}} \int_i^{i+\frac{\delta t}{2}} \left(\rho\phi V_x - \gamma_\phi \frac{\partial\phi}{\partial x} \right)_{i-\frac{1}{2}} dt = S_i^0 \tau_i \delta t \end{aligned} \quad (8)$$

where τ_i is the value of control's volume, S_i the value of surface and $A_{i\pm\frac{1}{2}}$ the values at $i\pm\frac{1}{2}$ of the surface

between control volumes. For the explicit centred scheme, the relation (8) can be written as (eq. (9)):

$$\begin{aligned} \tau_i (\rho\phi)_i^n = \tau_i (\rho\phi)_i^0 \\ + A_{i-\frac{1}{2}} \delta t \left\{ \frac{1}{2} \left[(\rho\phi V_x)_i^0 + (\rho\phi V_x)_{i-1}^0 \right] - V_{\phi_{i-\frac{1}{2}}} \left(\frac{\phi_i^0 - \phi_{i-1}^0}{x_i - x_{i-1}} \right) \right\} \\ - A_{i+\frac{1}{2}} \delta t \left\{ \frac{1}{2} \left[(\rho\phi V_x)_{i+1}^0 + (\rho\phi V_x)_i^0 \right] - V_{\phi_{i+\frac{1}{2}}} \left(\frac{\phi_{i+1}^0 - \phi_i^0}{x_{i+1} - x_i} \right) \right\} \\ + S_i^0 \tau_i \delta t \end{aligned}$$

To correct this disperse effects of the scheme, the flux corrected technique developed by Boris and Book [12] are used.

II.3. Stating the Problem

The study domain is defined by Fig. 2. The limit velocity of the molecules on the surface is assumed equal to zero.

As it is necessary to take into account the local heating effects, the temperature of the surface is assumed equal to the averaged temperature of the surrounding gas, and the temperature of the electrode body is assumed invariable and equal to the ambient temperature.

On the axis :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial r}(0, z, t) = \frac{\partial T}{\partial r}(0, z, t) = \frac{\partial v}{\partial r}(0, z, t) \\ = v(0, z, t) = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

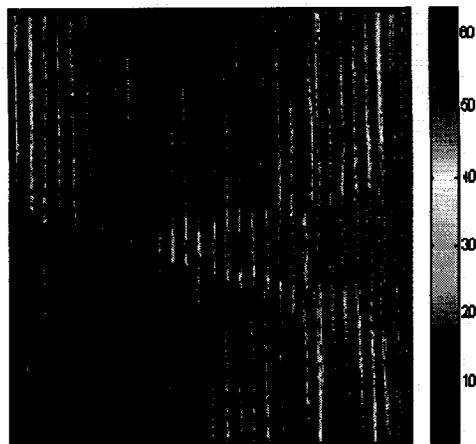


Fig. 2. Study Area (negative discharge DC), in laboratory theoretical of Tlemcen (LPT)

The initial conditions are: potential $U=7 \times 10^3$ V, as density $N(r, z, 0) = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for $T(r, z, 0) = 298$ K, the pressure $P(r, z, 0) = 760$ Torrs and $V(r, z, 0) = 0$ in a quiescent surrounding gas.

III. Results and Discussion

The profile of the injection energy is defined by:

$$\phi(r, z) = C J_0 \left(2.405 \frac{r}{r_c} \right) \sin \left(\frac{\pi (d-z)}{2d} \right) \quad (11)$$

where r is the radius, r_c is the extension radius of the energy injected (with regard to the axis), $d = 10$ mm the distance point to plane (with regard to the plane), J_0 is the zero order Bessel function and C a parameter which is adjusted to represent the energy injected by volume unity. The "Bessel" radial dependence and the sinusoidal axial dependence are essentially a consequence of inhomogeneous ionic and electronic densities.

The spatial evolution of the main values of the neutral gas (temperature and density) are shown in Figs. 4 and 5, where we show the interaction between the neutral and the charged particles.

The examination of the first set of curves (Fig. 4) shows the evolution of the neutral gas temperature at different points along the axis of the discharge. We can see heating process is different from one point to another, owing to spatial distribution of injected energy. Until $t = 2 \mu\text{s}$, the energy transfer from ionised gaseous to neutral gas is greater than dissipation by thermal conductivity.

So the temperature increases rapidly in places where the injection is maximum.

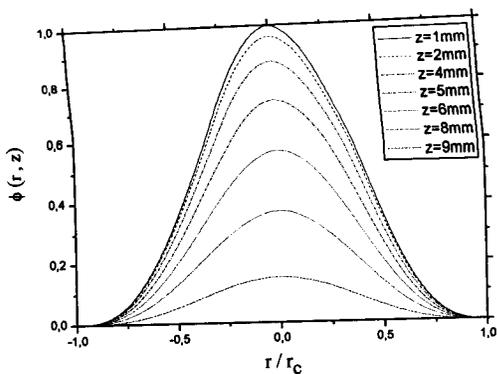


Fig. 3. Normalised profiles of terms of energy transfer

The convective movements which depended essentially on pressure gradient react immediately to this increasing of the temperature, so more exactly to $\nabla \cdot T$ which constant, and the energy is dissipated rapidly. In so doing this creasing is followed by a stabilisation from 6 μs . It can be noted that the maximum of the temperature (786 K) and the minimum of the density ($0.55 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), are localised at a distance equal to $(d/3)$ from the plane, these numerical results confirm the experimental results by C. Vennin *et al.* (1992) [13].

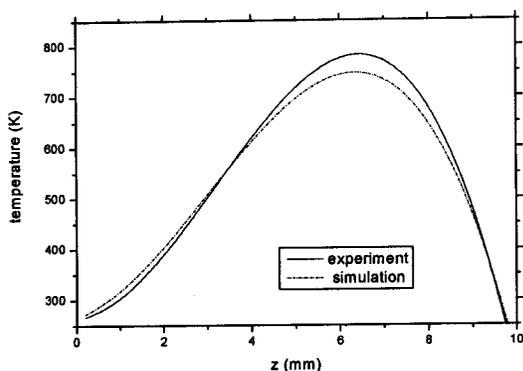


Fig. 4. Comparison between experiment (C. Vennin *et al.* (1992)[13]) and our numerical profile of the neutral temperature along the discharge axis

Fig. 5 gives the evolution of the rate of neutral depopulation $(N_0 - N)/N_0$, being the initial density. Clearly we observed on these set of curves, that the depopulation depends on the local variation of temperature. So the depopulation rises from the point ($z=1\text{mm}$) and during the time moved to the plane. This is a consequence of axial propagation of thermal wave. The maximum value reached by the depopulation rate at $t=6 \mu\text{s}$ (stabilisation phase) is equal to 77 % at $z = 6 \text{ mm}$, and the minimum is equal to 53 % at $z = 1 \text{ mm}$. This shows that the variation is governed by spatial current density (or injected energy) distribution.

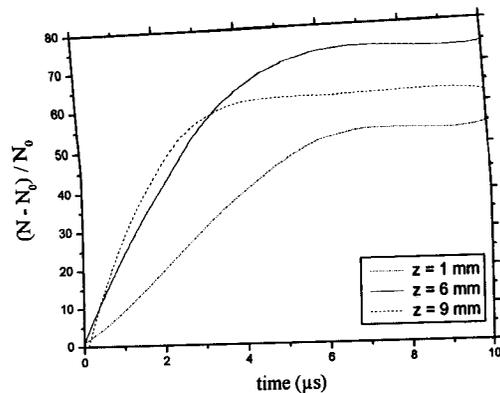


Fig. 5. Depopulation evolution of neutral density for three positions along the discharge axis ($z=9 \text{ mm}$) : near the cathode, ($z=6 \text{ mm}$) : between anode-cathode of the discharge, ($z=1 \text{ mm}$) : near the anode

Fig. 6 shows the effects of axial pressure gradients. This wave propagates in a medium set in movement due to direct momentum transfer. We can see that the acoustic wave's velocity is equal to $\approx 342 \text{ m/s}$. We can see that the heating process is more important in the axis than elsewhere ($r = 0$). It's the consequence of the important energy transfer in this region.

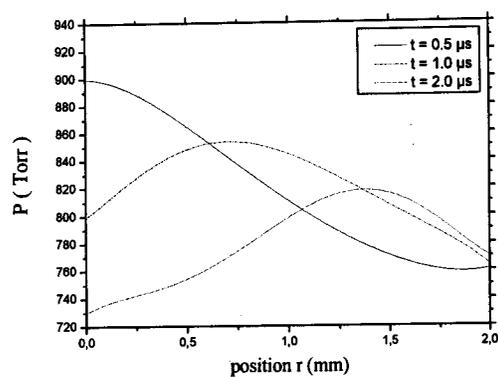


Fig. 6. Radial profile of neutral pressure from different instants (0.5 μs , 1 μs and 2 μs)

IV. Conclusion

In conclusion it can be said that the present numerical calculations have demonstrated that the mathematical formalism suggested is suitable for the modelling of neutral thermal imprint. This study shows also that the stabilisation of the neutral gas is mainly function of the energy injection distribution, and the neutral gas is not considered like an infinite energy absorber.

So, as soon as a current goes through the neutral gas, obviously a joule heating effect increases locally the temperature. It results a neutral movement which has for aim to make uniform the pressure in the system.

Acknowledgements

We are grateful to Dr Mehboob Sadiq, (National Tokamak Fusion Programme Islamabad, Pakistan), for discussions and his assistance in the development of this work.

References

- [1] C. Soria, et al, Plasma chemical and electrical modelling of a negative DC corona in pure oxygen, *Plasma Sources Sci. Technol.*, (2004)13, 95-107.
- [2] J. Zhang, et al, Numerical modeling of negative-corona discharge in oxygen under different pressures, *G.S.P. Castle, Journal of Electrostatics*, (2006), 65, 174-181.
- [3] K. Yanallah, et al, Numerical modeling of ozone production in direct current corona discharge, *Journal of Molecular Structure, THEOCHEM*, (2006),777, 125-129.
- [4] G.L.Rogoff, Gas heating effects in the constriction of a high-pressure glow discharge column, *Phys. Fluids*, (1972),15, 1931-1940.
- [5] J. Dupuy and A. Gibert, Comparison of point-to-plane discharges in air and SF₆, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (1982), 15, 655.
- [6] C. Montijn, et al, Adaptive grid simulations of negative streamers in nitrogen in under- and overvolted gaps, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, (2005),33, 260-261.
- [7] D. Dubois, et al, Numerical simulation and comparison with experiment for a positive point to plane corona discharges in dry air, *J. Appl. Phys.*, (2007), 101 (5)-052204.
- [8] A. Luque, et al, Interaction of Streamer Discharges in Air and Other Oxygen-Nitrogen Mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, (2008) ,101, 075005.
- [9] Z. Kanzari, et al, Modeling and basic data for streamer dynamics in N₂ and O₂ discharges, *Journa of Applied Physics*,(1998),8,84
- [10] R.Morrow, The theory of positive glow corona, *J. Phys. D: Appl. Phys.*,(1997),30,3099-3114.
- [11] C. Montijn, et al, Numerical convergence of the branching time of negative streamers, *Phys.Rev E*, (2006), 73,065401,1,4.
- [12] J.P Boris, D.L.Book, Flux-Corrected Transport, I. SHASTA, A Fluid Transport Algorithm That Works, *J. Comput. phys.*, (1973),11,38-69.
- [13] C. Vennin, A. Chakari, P. Bayle, *X int. Conf. On gas discharges, Swansea (G.B)*, 1992.
- [14] S.V. Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, *Mac Graw-Hill*, 1980.

Authors' information

¹Laboratory of Theoretical Physics,
University Abou Bakr Belkaid,
B.P :119 Tlemcen,
13000 Algérie.
E-mail : is_medjahdi@yahoo.fr
ferouani_karim@yahoo.fr
m_lemerini@mail.univ-tlemcen.dz

²University of Constantine,
Faculty of Science,
Department of Physics,
Algérie.
E-mail: souad_belhour1@yahoo.fr

Modelling Simulation of Nitrogen Dynamics in Negative-Corona Discharge DC

M. Lemerini¹, A. K. Ferouani^{1,2}, S. I. Medjahdi¹, S. Belhour³

Abstract – This work presents a numerical simulation of neutral dynamics (N_2) by negative corona discharge DC. The boundary element and FCT (Flux Corrected Transport) methods have been used to calculate temperature, pressure and speed. The simulation has been performed for anaxisymmetrical point-plane geometry with a hyperboloidal needle perpendicular to infinitely large conducting plate. The space and time distributions of the fundamental hydrodynamic quantities have been analysed. Copyright © 2009 Praise Worthy Prize S.r.l. - All rights reserved.

Keywords: Negative-corona discharge, FCT method, Numerical modelling, Transport equations

Nomenclature

E - P R I N T	N	gas particle density
	T	gas particle temperature
	P	gas particle pressure
	M	mass of a gas molecule
	r, z	space variables
	t	time
	v_r	gas velocity
	v_s	speed of sound
	E	electrical field
	U	potential
	j	current density distribution
	μ	coefficient of viscosity.
	C_v	specific heat at constant volume
	C_p	specific heat at constant pressure
	κ	coefficient of thermal conductivity
	k_B	Boltzmann constant
	ϕ	transported size (density, momentum or energy)
	S	source term of transport equation.

I. Introduction

In corona discharge (O_3 , N, O,...), are generated when an electrical discharge occurs between two conductors separated by discharge gap (wire and cylinder,) Fig. 1, and feed with Nitrogen flowing between the electrodes [1]. The corona discharge is initiated when the electric field near the wire is sufficient to ionize the gaseous species. The minimum electric field is a function of the wire radius, the surface roughness of the wire, air temperature, and pressure [2].

The free electrons produced in the initial ionization process are accelerated away from the wire in the imposed electric field. Inelastic collisions of electrons and neutral gas molecules produce more. Numerous models of corona discharge have been proposed. In [1] a wire-to-cylinder corona discharge is modelled by means

of electronic injectors with azimuthal symmetry, assimilating the coaxial discharge to a succession of elementary point-to-cylinder electrical discharges.

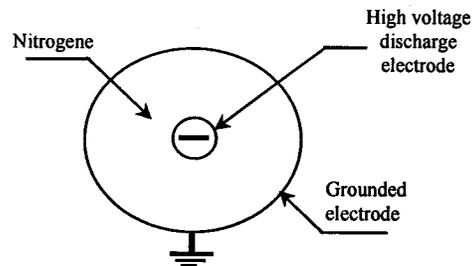


Fig. 1. Corona discharge in wire cylinder electrode geometry

During the inception and development of the plasma in a point to plane gas discharge [3], a spatio-temporel evolution of the temperature of the neutral gas occurs as a result of plasma-neutral molecules energy interaction. The temperature gradient causes a phenomenon of diffusion and convection as a result of the accompanied strong heterogeneity in the neutral gas density and pressure. The fundamental role of neutral heating in the inception of gas breakdown has been shown by theoretical studies [4]-[6], as well as by experimental studies [7]. The behaviour of a point to plane discharge has been optically and electrically analysed for a centimetric gaps in Nitrogen at atmospheric pressure [1]. In this paper, we simulated the neutral dynamics evolution of Nitrogen (N_2) by negative corona discharge DC at atmospheric pressure. This approach to the problem allows to consider the discharge only on its energetic aspect. The discharge plays the role of an injection in the gas. To define the profile of this energy injection [8], we propose a mathematical function that represents the spatial dependence of the discharge density.

The spatio-temporal evolution of the neutral gas

particles is studied on the basis of hydrodynamic set of equations, i.e. equations of transport for mass, momentum and energy [1]-[8]. The simulated discharge is a negative point to plane discharge. The simulation of the discharge in space is two-dimensional (i.e. r, z) with cylindrical symmetry. The hydrodynamic set of equations is solved by the flux corrected transport (F.C.T.) method [9] using the procedure of time splitting for the two space variables. The space and time distributions of the fundamental hydrodynamic quantities, density, transport velocity and temperature of the neutral gas are obtained.

II. Theory of Gas Dynamics

The discharge column is considered to be cylindrically symmetric and longitudinally uniform. It is quasi-neutral, weakly-ionized, and collision-dominated. The column is characterized by a current density distribution $j(r,t)$, which is a function of radius r as well as time t , and a longitudinal voltage gradient E , which is assumed independent of both position in the column and time. The current density j goes to zero at a fixed radius R_C . The ionized region, which is initially diffuse, is contained in an infinite background of perfect gas of particle density which are initially uniform at N_0 and T_0 , respectively. The rate at which thermal energy is added to the gas per unit volume is given by $j(r,t) E(r,t)$. That is, all the input power is assumed to be transferred from the electron to the background gas. As the temperature increases, the gas expands and its density decreases near the axis. Where the gas density decreases the electrical conductivity and current density increase, thus enhancing the subsequent rate of heating and expansion [4].

The gas dynamics are described by the conservation equations for a viscous compressible fluid and the equation of state for a perfect gas. The equations are written in cylindrical coordinates, with rotational symmetry and axial uniformity, with gas flow in the radial direction only, and with zero body forces. The fluid equations are, for the conservation of mass (continuity equation):

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (N v_r r)}{\partial r} = 0 \quad (1)$$

where N is particle density, r is function of radius as well as time t and v_r is the gas velocity.

Momentum (equation of motion):

$$MN \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] = - \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{3}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial v_r r}{\partial r} \right) \right] + \frac{2\mu}{r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r} \right) \quad (2)$$

where M is the mass of a gas molecule and μ is the

coefficient of viscosity.

And energy, for a perfect gas:

$$MN \left[C_v \frac{\partial T}{\partial t} + v_r C_v \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{p}{M} \frac{\partial (1/N)}{\partial t} \right] + \left[\frac{p}{M} v_r \frac{\partial (1/N)}{\partial t} \right] = jE + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{4\mu}{3} \left[\left(\frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 - \frac{v_r}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] \quad (3)$$

where p is the gas pressure, C_v is the specific heat at constant volume, T temperature, κ is the coefficient of thermal conductivity, E electrical field and j is current density.

The equation of state is:

$$P = N k_B T \quad (4)$$

where k_B is Boltzmann constant

Energy transfer by radiation has been neglected.

Eliminating the time derivative of N from the energy equation by using the continuity equation, replacing the pressure with $N k_B T$, and rearranging terms, we can rewrite the conservation equations:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{1}{r} \frac{\partial (N v_r r)}{\partial r} \quad (5)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} = - v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{k}{MN} \frac{\partial (NT)}{\partial r} + \frac{1}{MN} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial v_r r}{\partial r} \right) \right] + \frac{2\mu}{M N r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r} \right) \quad (6)$$

and:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - v_r \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{kT}{M C_v N} \frac{1}{r} \frac{\partial (N v_r r)}{\partial r} + \frac{kT v_r}{M C_v N} \frac{\partial N}{\partial r} + \frac{1}{M N C_v} \left(jE + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + \frac{1}{M N C_v} \frac{4\mu}{3} \left[\left(\frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 - \frac{v_r}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] \quad (7)$$

If viscosity and thermal conduction are neglected, the speed of sound in the gas v_s can be written:

$$v_s = \left(\frac{\gamma kT}{M} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Where γ is the ratio C_p/C_v of the specific heat at constant pressure to that at constant volume [4].

III. Numerical Analysis

The simulation of the discharge in space is two-dimensional with cylindrical symmetry. The hydrodynamic set of equations is solved by the F.C.T method (Flux Corrected Transport) using the procedure of time splitting for the two space variables. An FCT algorithm consists conceptually of two major stages, a transport or convective stage (Stage I) followed by an antidiffusive or corrective stage (Stage II).

All transport equations of the charged or the neutral particles defined previously obey the same generic form:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi(r, z, t) + \frac{\partial}{\partial x} [\varphi(r, z, t) v_x] + \frac{\partial}{\partial y} [\varphi(r, z, t) v_y] = S(r, z, t) \quad (9)$$

where r, z are space variables, t is temporal variable, $\varphi(r, z, t)$ is the transported size (density, momentum or energy) and $S(r, z, t)$ indicates the source term of the corresponding transport equation.

The transport equations which are narrowly coupled are discretized by the method of volumes finished and are corrected by the method of the finished volume and corrected by the method of corrections of flow developed by Boris and Book [9].

III.1. Stating the Problem

The limit velocity of the molecules on the surface is assumed equal to zero. As it is necessary to take into account the local heating effects, the temperature of the surface is assumed equal to the averaged temperature of the surrounding gas, and the temperature of the electrode body is assumed invariable and equal to the ambient temperature. On the axis:

$$\frac{\partial N}{\partial r}(0, z, t) = \frac{\partial T}{\partial r}(0, z, t) = \frac{\partial v}{\partial r}(0, z, t) = v(0, z, t) = 0 \quad (10)$$

The initial conditions are: potential $U=7.10^3$ volts, as density $N(r, z, 0) = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for $T(r, z, 0) = 300 \text{ K}$, the pressure $P(r, z, 0) = 760 \text{ Torr}$ and $v(r, z, 0) = 0$ in a quiescent surrounding gas.

The boundary conditions for the neutral density at the cathode are determined from the Newman and Dirichlet condition.

IV. Results and Discussions

We represented on all Figs. 2, 3 and 4 respectively the spatio-temporal evolution of temperature, pressure and speed of neutral in the case of a negative point discharge DC, the constant injection of energy.

In Fig. 3, we observe a growing neutral heating in the function of time. This transfer of heat is important for the discharge center. Indeed for $z = 6 \text{ mm}$ the temperature passes from the value 480 K at $t = 1 \mu\text{s}$ to 950 K at $t = 20 \mu\text{s}$, whereas it remains almost constant near the edge and varies slowly near the cathode.

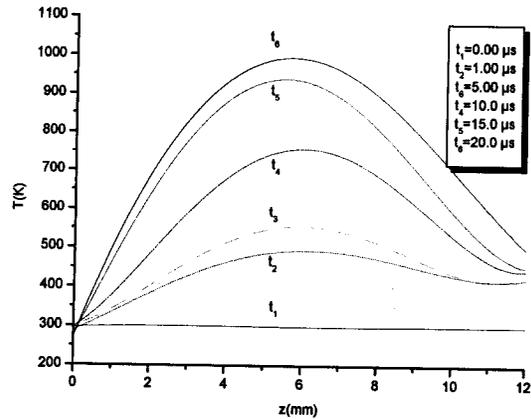


Fig. 2. The evolution of neutral temperature on the axis for several laps (negative point discharge)

For Figs. 3 and 4, which represents the evolution of the pressure and the module of the neutral speed, we notice, because of the inertia of molecules of gas, a phase shift between the maximum module speed and total maximum pressure. This gap is especially well marked on the axis, and at the beginning of the discharge. For other parts of the field, this phase shift is less accentuated because the disturbance created by the discharge is less important for intensity. As the time elapses, the evolution of pressure and speed module becomes constant.

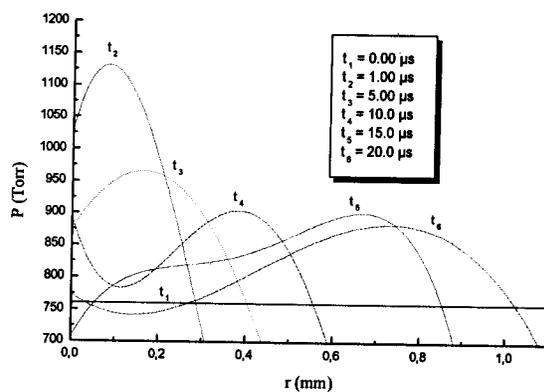
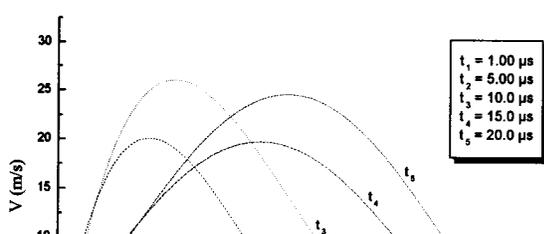


Fig. 3. The evolution of neutral pressure on the axis for several laps (negative point discharge)

and speed), because the heating in a comprehensive manner (contribution of all terms), decreases in intensity over time and the dissipation of energy becomes important. The result of all these processes, that all occurs as if a heating effect (known as heat wave) begins at the tip to spread towards the plan.

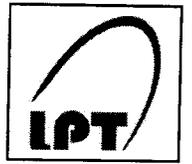


overvolted gaps, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, (2003), 33, 200-201. Decembre 2007.

- [7] O.Ducasse, O.Eichwald and N.Merbahi et al., Numerical simulation and comparison with experiment for a positive point to plane corona discharges in dry air, *J. Appl. Phys.*, 101, 1046-1049. July 2007.
- [8] A.K.Ferouani, M.Lemerini and F.Boudahri, Modeling on function of distribution in an electric discharge wire-cylindre, *American Institute of Physics*, 1047, 232-235, Septembre 2008.
- [9] J.P Boris and D.L.Book, Flux-Corrected Transport, I. SHASTA, A Fluid Transport Algorithm That Works, *J. Comput. phys.*, 11, 38-69. Novembre 1973.

Authors' information

¹ Laboratory of Theoretical Physics, University, Abou Bakr Belkaid



Titre
**MODELISATION DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE DANS LA RÉDUCTION
DES OXYDES D'AZOTE PAR DÉCHARGE COURONNE**

Par
M^{elle} MEDJAHDI Sarah Inès

Résumé

Ce travail de recherche rentre dans le cadre général de modélisation de la réduction des oxydes d'azote. L'utilisation des réacteurs à plasma froid non- thermique généré par des décharges couronnes est actuellement l'une des techniques les plus prometteuses pour la destruction des oxydes d'azote. En effet, le traitement des gaz pollués par les décharges couronnes est notamment rendu possible par la multiplication des décharges électriques. Cependant, ces décharges se répartissent le plus souvent de manière aléatoire entre les électrodes et apparaissent sous la forme de filaments lumineux. On comprend ainsi la limitation et les difficultés du diagnostic expérimental. Seul un couplage étroit des études expérimentales et théoriques permet de connaître à la fois la nature et la quantité des espèces formées dans le réacteur. Pour cette raison, dans une première partie, nous avons effectué la simulation sur trois exemples: un gaz pur N_2 , un mélange N_2/NO et une mixture N_2/O_2 (95% N_2 et 5% O_2) initialement pollué par 200 ppm NO. Le modèle mathématique utilisé repose sur les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide dans l'hypothèse où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants. Les équations sont discrétisées par la méthode des volumes finis et les flux de diffusion sont corrigés par la méthode F.C.T. (Flux Corrected Transport) pour limiter la diffusion numérique. Ensuite, dans une deuxième partie, nous avons complété l'étude précédente par une étude expérimentale concernant la mixture $N_2/O_2/NO$, dont les proportions se rapprochent de celles d'un gaz pollué. Cette dernière est effectuée dans un réacteur fil- cylindre (polarité négative appliquée au fil, de longueur 65 mm et de rayon 11mm). La tension appliquée au réacteur varie de 5 à 7 kV avec un pas de 0,5 kV. La décharge est appliquée approximativement pendant 50 minutes, l'ensemble est maintenu à 300K et à la pression atmosphérique. Les résultats obtenus montrent que la destruction de l'oxyde d'azote dépend fortement de la tension appliquée. Cette destruction du NO est accompagnée aussi par l'apparition et la disparition d'autres espèces, tels que le dioxyde d'azote NO_2 , l'ozone O_3 , le N_2O_5 , etc...

Mots-clefs

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

Abstract

This research falls within the general framework for modeling the reduction of nitrogen oxides. The use of cold plasma reactors to non-thermal discharge generated by crowns is one of the most promising techniques for the destruction of nitrogen oxides. Indeed, treatment of polluted gas from landfills including crowns made possible by the proliferation of electric shocks. However, these sites are mostly distributed randomly between the electrodes and appear in the form of luminous filaments. We understand the limitations and difficulties of the diagnostic test. Only a tight coupling of experimental and theoretical studies gives information about 0.5 both the nature and quantity of species formed in the reactor.

For this reason, in the first part, we conduct the simulation on three examples: a pure N_2 gas, a mixture N_2/NO and N_2/O_2 mixture (95% N_2 and 5% O_2) initially contaminated with 200 ppm NO. The mathematical model based on the equations of classical hydrodynamics of a fluid in the case where only the transport phenomena diffusifs predominate. The equations are discretized using the finite volume and flow distribution is corrected by the method FCT (Flux Corrected Transport) to limit the digital broadcasting.

Then, in a second part, we complement the previous study by an experimental study on the mixture $N_2/O_2/NO$, whose proportions are close to those of polluted gas. This is done in a wire-cylinder reactor (negative polarity applied to the wire, length 65mm and 11mm radius). The voltage ranges from 5 to 7 kV with a step of 0.5 kV. The discharge is applied for approximately 50 minutes; the whole is maintained at 300K and atmospheric pressure.)

Key words

Wire-cylinder reactor - Corona discharge - Nitrogen oxides- Gases polluted- Chemical kinetics -Hydrodynamic model - UV absorption spectrometry

ملخص

هذا العمل يدخل في إطار برمجة تخفيض نسبة أكسيد الأزوت. إن استعمال مولد بلازما لا حراري مشغل بواسطة إشعاع كروني من أحدث الطرق للقضاء على أكسيد الأزوت. في الحقيقة إن معالجة الغازات الملوثة بواسطة إشعاع كروني ممكنة ولكن ولضعف التفسير التجريبي يحتم علينا القيام بدراسة نظرية تمكننا من معرفة طبيعة و حجم العناصر الكيميائية المكونة. و لهذا في عملنا قد قمنا فيجزئه الأول بدراسة نظرية على ثلاث أمثلة من الغازات وهي غاز النيتروجين غاز النيتروجين ملوث ب أكسيد الأزوت ومزيج من غاز النيتروجين و غاز الأكسجين ملوث ب أكسيد الأزوت بالنسب التالية(95 بالمائة-5 بالمائة و 200 جزء من المليون على الترتيب). الحساب الرياضي يعتمد على المعادلات الكلاسيكية لنقل السوائل أما بالنسبة للارتباب فهو معدل بطريقة أما في الجزء الثاني فقد قمنا بدراسة تجريبية للمزيج والذي يعتبر غاز ملوث قريب من الحقيقة و قد استعملنا لهذا الغرض مولد بقطبين اسطوانة خيط مشحونين سالبا حيث طول الاسطوانة ملم و نصف قطرها مم. الطاقة المطبقة من 5 إلى 7 بمتغير 0.5 أما مدة تطبيق الطاقة فهي لتتجاوز 50 دقيقة كل هذه المعطيات محفوظة في الضغط الجوي و على حرارة قدرها 300K . النتائج المحصل عليها بينت التوافق الموجود بين التجربة و الدراسة النظرية و اظهرت مدى أهمية الطاقة المطبقة في القضاء الكلي على مع اثبات ظهور مكونات كيميائية أخرى على سبيل المثال O_3 , NO_2 - N_2O - N_2O_5 ...

الكلمات المفتاحية

مولد اسطوانة خيط- إشعاع كروني- أكسيد الأزوت- غاز ملوث- الحركة الكيميائية- المعادلات نقل السوائل-جهاز طيف م فوق البنفسجي.