



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :
N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences et Technologies

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par :

Wafa Bouhicha

Imane Segmane

Thème

**La cinétique chimique d'un mélange gazeux
(N₂/O₂/NO) dans un plasma froid,
"Application à la dépollution atmosphérique"**

Soutenu publiquement le : 19/06/2018

Devant le jury :

Abdelhakime Lakhdari	MAA	Univ. Ghardaïa	Président
Mohammed Azzaoui	MAA	Univ. Ghardaïa	Examineur
Mohammed Saleh Agoune	MAA	Univ. Ghardaïa	Examineur
Abderrahmane BELLAOUAR	MCA	Univ. Ghardaïa	Encadreur

REMERCIEMENTS

Nous remercions ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la force et le courage afin que nous puissions accomplir ce modeste travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

nous tenons à remercier notre encadreur Mr : abderrahmane Bellaouar ,Il a des conseils et une aide inestimables tout au long du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*A mes adorables parents Maman Djamila et papa El hachemi qui m'ont toujours encouragé durant mes années d'étude et ma grande maman zohra, et
Ma chère tante Amera*

*A mon cher frère qui m'a soutenu merouane et ma sœur Adaouia et fils de mon frère chiheb et à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leur étude.
A toute ma famille bouhicha et Bahaz*

A qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite.

A mes amies Meriem ,Kheira ,hadjer ,jihad ,massouada ,saliha ,Nour elhouda ,ikram ,Adlane ,mohamed , khaled, et à toutes les personnes qui ont une place spéciale dans mon cœur et ma vie.

A mon binôme dans mémoire imane et tous les étudiants de 2^{ème} mastre génie chimie.

Merci



Wafa Bouhicha

Dédicace

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

A mon très cher père

En signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et les sacrifices dont vous avez fait toujours preuve à mon égard. Cher père j'avoue que si je suis devenue quelque chose actuellement c'est grâce à tes efforts à tes conseils et à ta surveillance. Merci

A ma très chère mère

C'est un moment de plaisir de vous dédier cet œuvre , vous qui ravivez dans mon esprit un sentiment profond d'une vie sûre et correcte, suivi tant par tes chaleureuses bénédictions. Je me rappelle vraiment de tous tes efforts avec moi dès mon jeune âge, chère mère j'avoue vraiment que tu été pour moi la lumière qui me guide mes routes et qui m'emmène aux chemins de la réussite, c'est grâce à toi que je dois toute ma réussite. J'espère que mon travail sera le témoignage de ma gratitude et mon respect le plus profond.

A mon mari

Cher mari j'aimerais bien que tu trouve dans ce travail l'expression de mes sentiments de reconnaissance les plus sincères car grâce à ton aide et à ta patience avec moi que ce travail a pu voir le jour , merci encore.

A ma petite fille Siwar

C'est à toi mon adorable ange , ma joie , ma petite trésor ce travail pour te dire que tu resteras pour toujours le rayon du soleil qui égaye ma vie. Je t'aime ma petite et je te souhaite tous le bonheur du monde .

A mon beau père et ma belle mère A mes beaux frères

*A ceux qui n'ont jamais cessé de veiller sur mon devoir et qui ont essayer de me soutenir d'une manière ou d'une autre au cours de mon processus éducatif **A mes sœur : Sara et Siham (mouni et assima) A mon cher frère : Azeddine A Mes Tantes***

A tous ceux qui m'ont soutenue.

Imane Segmane

SOMMAIRE

Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations.....	VII
Liste des symboles	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	01
 CHAPITRE I : Les plasmas et les décharge électrique.	
I.1 Généralités sur les plasmas et les décharges	04
I.1.1.Historique	04
I.1.2 Définition.....	04
I.1.3 Grandeurs caractéristiques	05
I.2 Classification des plasmas	07
I.2.1 Les plasmas non thermiques ou plasmas froids.....	08
I.2.2 Les plasmas chauds	09
I.3 Décharge électrique.....	10
I.4.Décharge couronne	12
I.4.1. Différents systèmes d'électrodes.....	12
I.5 Applications industrielles	13
I.5.1 Nettoyage de surface.....	14
I.5.2 La stérilisation.....	14
I.5.3 Les lampes a excimères.....	15
I.5.4 Dépollution des gaz.....	16
I.6 Conclusion.....	17

CHAPITRE II : Généralité sur la pollution atmosphérique et la dépollution

II.1 Introduction	19
II.2. La pollution atmosphérique	20
II.2.1 Définition de la pollution atmosphérique	20
II.3 Les principaux polluants atmosphériques	21
II.3.1. SO ₂ – (Dioxyde de soufre).....	21
II.3.2. NO _x – (Oxydes d'azote)	21
II.3.3 CO - Monoxyde carbone	22
II.3.4. COV – (Composés organiques volatils).....	23
II.3.5. L'ozone (O ₃)	23
II.4 Sources d'émission des polluants atmosphériques	25
II.4.1. Les sources non-anthropiques ou naturelles	25
II.4.2. Les sources anthropiques.....	26
II.5. Généralité sur les oxydes d'azotes NO_x	26
II.5.1. Mécanismes de formation des oxydes d'azote	28
II.5.2. Formation du NO ₂	31
II.5.3. Formation du N ₂ O	31
II.5.4. Les propriétés chimiques et physiques de (NO _x)	31
II.6. Les techniques de dépollution des gaz	33
II.6.1. Les techniques classiques pour la dépollution des gaz.....	33
II.6.2. Dépollution par procédés plasmas	34
II.7. Autres techniques de génération des plasmas pour applications à la dépollution	37

II.7.1. Les plasmas radio-fréquence	37
II.7.2. Les plasmas micro-ondes.....	37
II.8 Conclusion.....	38
 CHAPITRE III : Modèle physique et cinétique	
III.1 Introduction.....	40
III.2. Modèle physique	41
III.2.1. Equations de Maxwell	41
III.2.2. Equation de Boltzmann.....	41
III.2.3. Les équations fondamentales de conservation	42
III.3. Model cinétique chimique.....	43
III.4 Etude cinétique de la décharge dans le mélange N₂/O₂	47
III.5 Conclusion.....	48
 CHAPITRE IV: Simulation numérique et résultats	
IV.1 Introduction.....	50
IV.2. COMSOL multiphasiques.....	52
IV.2.1 définition de COMSOL	52
IV.2.2. Physique du modèle.....	52
IV.2.3 Modules de COMSOL	53
IV.2.4 Interface graphique.....	54
IV.2.5. Conditions de simulation	55
IV.3 Résultats et interprétation.....	58
IV.4 Conclusion.....	63

Conclusion générale	65
----------------------------------	----

Liste des figures

Figure I.1 Signification de l'état plasma.....	04
Figure I.2 Différentiation des plasmas par l'énergie électronique kT_e , la densité électronique n_e et la longueur de Debye λ_D	07
Figure I.3 Températures des électrons (T_e) et des espèces lourdes (T_g) dans un plasma en fonction de la pression.	08
Figure I.4 Schéma de principe d'un reacteur à plasma.....	09
Figure I.5: Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu.....	10
Figure I.6: Caractéristique courant tension continue (pointe positive à- tension alimentée par une la pression atmosphérique).....	11
Figure I.7 : Décharge couronne, polarité positive.....	12
Figure I.8 Décharge couronne, polarité négative	12
Figure I.9: Représentation schématique des couches superficielles d'un alliage d'aluminium.....	14
Figure I.10: Schéma de principe d'une lampe Electrodes à excimère et coupe du réacteur utilisé	16
Figure II.1: Évolution schématique des NO_x dans l'atmosphère.....	27
Figure II.2 : Principales voies de formation des NO_x	29
Figure II.3 : Sources d'émission des NO_x	32
Figure III.1 : Structure du modèle cinétique temporel.....	45
Figure VI.1. Principales étapes de la destruction des oxydes d'azote.....	51
Figure IV.2 : Modules de COMSOL.....	53
Figure IV.3 : Interface graphique de COMSOL.....	54

Figure IV.4 : Configuration fil-cylindre.....	57
Figure IV.5 : Géométrie de cylindre de la décharge.....	57
Figure IV.6 : Champ électrique réduit dans le mélange gazeux $N_2/O_2/NO$	59
Figure IV.7: Potentiel électrique dans la décharge électrique	59
Figure IV.8 : Température des électrons dans le mélange	60
Figure IV.9 : Densité totale de courant ionique en fonction de la tension appliquée.....	60
Figure IV.10: Densités des différentes espèces dans le mélange $N_2/O_2/NO$	61
Figure IV.11 : Thermographie de la densité des électrons dans le mélange $N_2/O_2/NO$	61
Figure IV.12: Thermographie de la densité des ions négatifs à travers le mélange $N_2/O_2/NO$	63
Figure IV.13: Thermographie de la densité des ions positifs à travers le mélange $N_2/O_2/NO$	

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Longueurs d'onde d'émission de différentes lampes à excimère.....	15
Tableau II.1 : principaux polluants atmosphériques : sources et effets,	24
Tableau II.2 : oxyde d'azote et ions d'oxyde d'azote.....	31
Tableau III.1: Principaux types de collisions inélastiques dans un plasma.....	46
Tableau III.2 : Les espèces considérées dans le modèle.....	47
Tableau IV.1: Tableau récapitulatif des conditions de simulation.....	55

Liste des abréviations

A.C.L.: Approximation du champ local.

DC : Décharge couronne.

EBE: Equation de Boltzmann électronique.

CE: Circuit électrique.

CC: Cinétique chimique.

COV : Composés organiques volatils.

RF : Radio-fréquence.

MO : Micro-ondes.

ppm : Partie par million.

Liste des symboles

T_e : Températures des électrons.

T_i : Températures des ions.

E_c : Énergie cinétique.

K : Constante cinétique.

K_B : Constante de Boltzmann.

v : Vitesse moyenne des électrons.

α : Taux d'ionisation du plasma.

n_e : Densité électrique par unité de volume.

n_0 : Densité neutre par unité de volume

λ : Libre parcours moyen

λ_D : Longueur de Debye.

T_g : Particules lourdes.

ε : Énergie des neutres.

ε_{th} : Fraction thermique.

ε_a : Énergie d'activation.

ε_0 : Permittivité du vide.

μ : viscosité dynamique .

I : Quantité de charge.

p : Pression.

E : Champ électrique.

B : Induction magnétique.

H : Champ magnétique.

P : Terme source de chaleur correspondant.

\vec{j} : La densité de courant électrique.

ν_{NS} : Fréquence de collision élastique entre les neutres et l'espèce.

N_T : Nombre d'interactions par unité de temps.

$\eta(T)$: Coefficient d'échange moléculaire.

X_k : Densité de l'espèce k.

m_e : La masse de l'électron (unité SI: kg).

\vec{P} : Le tenseur de pression cinétique.

S_K : Le terme source de l'équation de continuité.

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les plasmas sont des milieux réactifs dans les quels on trouve des espèces chimiques neutres (atomes et molécules) et chargées (ions et électrons). L'étude de ces milieux requiert la connaissance d'un grand nombre de domaines de la Physique : aérodynamique des écoulements, transferts thermiques et radiatifs, électromagnétisme, électricité, chimie.

Depuis les lampes à arc au carbone de la fin du XIX siècle et les lampes à décharges luminescentes, les applications industrielles des plasmas froids se sont considérablement diversifiées, et cette diversité est due à la variété des configurations géométriques, des paramètres physiques (densité, température, fréquence et intensité des potentiels électriques appliqués) et de la nature du gaz ambiant (inerte ou réactif) ou des parois solides constituant les électrodes ou se trouvant en contact avec le plasma.

Une nouvelle technique efficace est apparue contre la pollution des émissions nocives il y a quelques années : l'utilisation des plasmas « non thermiques » ou « froids ». La réduction des effluents gazeux contenant des polluants toxiques comme les oxydes d'azote et de soufre et des composés organiques volatils rejetés dans l'atmosphère est un enjeu important d'actualité. Le résultat de l'introduction dans l'atmosphère de rejet de tels composés polluants a pour conséquence une perturbation de l'écosystème, un risque de dégradation de la santé, des nuisances olfactives, la dégradation de la visibilité. L'utilisation des plasmas froids est considérée comme un complément voire comme une alternative aux procédés classiques de traitement des gaz. L'objectif est de «casser» les composés toxiques pour les transformer en éléments non-polluants. Ces technologies plasmas froids sont particulièrement intéressantes pour la dépollution et le traitement d'effluents gazeux.

La génération de plasma à la pression atmosphérique à l'aide de procédés moins coûteux et plus simples à utiliser a vu naître un nombre croissant de travaux focalisés sur l'utilisation de décharges à barrière diélectrique ou de décharges couronne dans les procédés de dégradation de polluants.

La maîtrise et le contrôle des procédés basés sur l'utilisation des plasmas, exige la connaissance et la compréhension de tous les phénomènes et les processus dont le plasma est le siège. L'étude des milieux nécessite des efforts importants dans le domaine de la simulation numérique et l'élaboration des méthodes numériques robustes, précises et les moins coûteux possibles pour simuler les différents phénomènes mis en jeu. Grâce à leur caractère de reproductibilité, les simulations peuvent permettre par exemple, de vérifier une théorie à un coût moins important que l'expérience, mais aussi de compléter, voire de guider, des études expérimentales. La simulation numérique des plasmas est un moyen puissant d'investigation des phénomènes physiques, parallèle et complémentaire aux approches théoriques et expérimentales. Elle permet d'obtenir des informations détaillées sur des systèmes complexes, devant lesquels les méthodes de calcul analytiques sont impuissantes, et permet aussi d'accéder à des grandeurs souvent inaccessibles à l'expérience. Elle repose en premier lieu sur la description auto-cohérente du couplage entre phénomènes de transport des particules chargées et champ électrique.

Introduction générale

Dans le premier chapitre nous avons présenté des généralités sur les plasmas. il existe des plasmas froid ou non thermiques qui sont une nouvelle voie pour la dépollution des effluents gazeux, Nous avons cité quelques décharges de génération des plasmas froid à la pression atmosphérique.

Dans le deuxième chapitre nous avons opté d'étudier le traitement des polluants atmosphériques et automobiles puis nous avons présenté brièvement quelques techniques de traitement des polluants automobiles.

Dans le troisième chapitre qui est consacré à une revue du modèle physique et cinétique utilisé. Nous avons présenté dans ce chapitre les équations qui vont nous permettre de modéliser la décharge couronne. Nous avons présenté l'ensemble des équations qui sont établies et décrites pour les particules chargées, les particules neutres et le champ électrique. Etude cinétique de la décharge dans le mélange par un modèle cinétique permet de prédire les évolutions temporelles des paramètres électriques et des densités d'espèces présentes dans le milieu.

Dans le quatrième chapitre, nous allons construire notre modèle géométrique à partir du mélange gazeux d'une décharge couronne cylindrique, et à partir du modèle cinétique, nous avons obtenu les résultats de simulation de la décharge par le logiciel Comsol ce que nous a permis d'étudier le développement de la décharge ainsi les changements des densités des différentes espèces du mélange, et de courant ionique en fonction du rayon de la décharge et de la tension appliquée.

CHAPITRE I

Les plasmas et les décharge électrique.

I.1. Généralités sur le plasma et les décharges :

I.1.1. Historique :

Le mot plasma, qui désigne un ensemble de particules chargées macroscopiquement neutre, fut proposé par le physicien américain Langmuir en 1923. C'est dans les années 1920 que les premiers travaux avec des plasmas furent exécutés par Langmuir, Tonk et leurs collaborateurs. Le moteur de ces premières recherches, fut le besoin de développer des tubes à vide capables de supporter des hauts courants, et pour cela remplis avec du gaz ionisé. Le plasma était obtenu avec des faibles décharges ionisantes à partir d'une source incandescente, et avait typiquement une température électronique $k_b T_e \approx 2 \text{ eV}$, et une densité n comprise entre 10^8 et 10^{12} cm^{-3}

Les débuts de la physique des plasmas moderne sont situés autour de 1952, quand on proposa de contrôler, via des réacteurs, l'énorme quantité d'énergie dégagée par des processus de fusion thermonucléaire. Jusqu'à cette date les expériences de fusion furent quasi exclusivement menées avec des buts militaires; ce fut grâce à ces recherches qu'on arriva à la construction de la bombe H et aux essais de Bikini de 1948 [1].

I.1.2 Définition :

Un plasma est un gaz ionisé , il est donc constitué en général d'électrons , d'ions, d'espèces atomiques ou moléculaires neutres et de photons .Un gaz ionisé étant obtenu par rapport d'énergie à un gaz , les plasmas sont souvent présentés comme un quatrième état de la matière ,faisant suite aux phases solide , liquide et gazeux [2]:

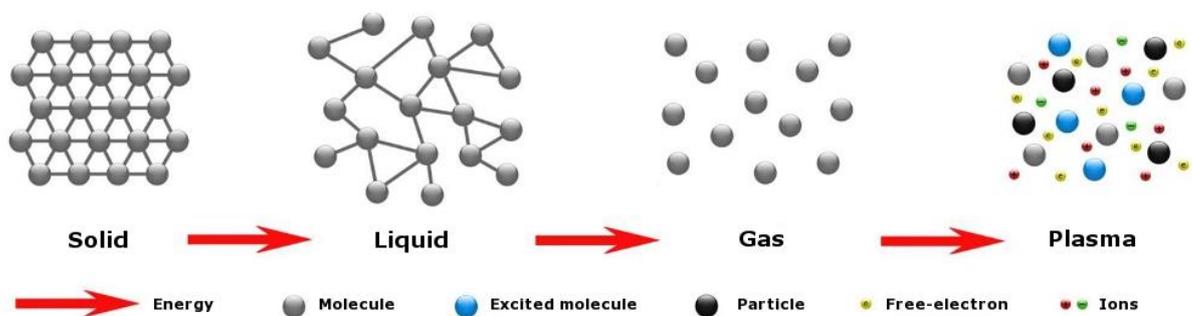


Figure I.1 : Signification de l'état plasma.

Le terme gaz partiellement ou totalement ionisé a été introduit pour la première fois pour expliquer un état de la matière contenant des espèces chargées positivement ou négativement, mais globalement neutre. Ceci peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz.

Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions entre ces éléments [3] :

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

On distingue alors les phénomènes :

a) Excitation : lorsqu'un atome a acquis suffisamment d'énergie pour qu'un des électrons passe à un niveau (orbital) d'énergie plus élevé. L'atome passe alors de son état fondamental à un état excité.

b) Ionisation : dans ce cas, l'énergie absorbée par l'atome lors de la collision est suffisante pour qu'un de ses électrons soit arraché de l'attraction du noyau. L'électron est alors soit attaché à un autre atome (attachement), soit il s'éloigne à l'infini.

c) Recombinaison : la recombinaison est le phénomène d'attachement de particules lorsqu'un ion positif rencontre un électron ou lorsque deux ions de signes contraires se rencontrent.

d) Détachement : c'est le phénomène qui se produit lorsqu'un ion perd son électron supplémentaire.

I.1.3. Grandeurs caractéristiques :

Les plasmas se caractérisent par des paramètres tels que : la densité électronique, le Taux d'ionisation, les Températures électronique et ionique, le Libre parcours moyen et la Longueur de Debye.

a) Densité électronique: la densité électronique n_e est le nombre d'électrons libres par unités de volume (cm^{-3}).

b) Taux d'ionisation : le taux d'ionisations α représente le rapport du nombre d'électrons libre n_e sur le nombre de particules totales n_e+N , où N est le nombre de particules neutres par unité de volume.

Le taux d'ionisation est alors donné par :

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

Si $\alpha < 10^{-4}$ on parle d'un gaz faiblement ionisé (les principales interactions sont de type électrons-particules neutres), et si $\alpha > 10^{-4}$, le gaz est fortement ionisé (interactions de type électrons-électrons ou électrons-ions). [3]

c) Température électronique : La température T caractérisant la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN des particules s'exprime normalement en Kelvin ($^{\circ}K$).

Cependant, en physique des plasmas, on indique volontairement la température en électron -volt, T_e c'est-à-dire en unités d'énergie.

On passe d'ailleurs, directement, de T à T_e par la relation :

$$\frac{K_B T}{e} = T_e \text{ (électron - volt)} \quad (\text{I-2})$$

K_B Constante de Boltzmann, T la température en K et e la charge.

La température T_e ne représente que les 2/3 de l'énergie moyenne des particules du plasma. Si $T_e = 1\text{ev}$, la température en Kelvin est d'environ 11600 K pour une énergie moyenne de 1.5 ev.

d) Libre parcours moyen : le libre parcours moyen λ correspond à la distance moyenne parcourue par une particule chargée entre deux collisions. Il dépend de la vitesse des particules, ainsi que de la probabilité de collision. [3]

$$\lambda = \frac{v\delta t}{n\delta t} = \frac{1}{N\sigma} \quad (\text{I-3})$$

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

suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{I-4})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, K_B la constante de Boltzmann, n_e la densité électronique et T_e la température électronique ($^{\circ}K$).

$$\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}, \quad k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$$

λ_D représente aussi la limite de neutralité électrique du plasma : si λ_D est inférieur aux dimensions du plasma, celui-ci sera globalement neutre [3].

I.2 Classification des plasmas :

Il existe plusieurs types de plasma que l'on différencie selon différents critères. Parmi ces critères, nous avons la densité électronique n_e ainsi que la température des électrons T_e (ou énergie kT_e) ou la longueur de Debye λ_D . Cette grandeur définit la distance pour que le champ électrique dus à une charge e ne soit pas neutralisé par des charges des signes opposé c'est-à-dire que lorsque λ_D est inférieur aux dimensions du plasma, celui-ci est alors globalement neutre [4].

La figure ci-dessous représente les différents types de plasmas selon les trois critères : kT_e , n_e et λ_D .

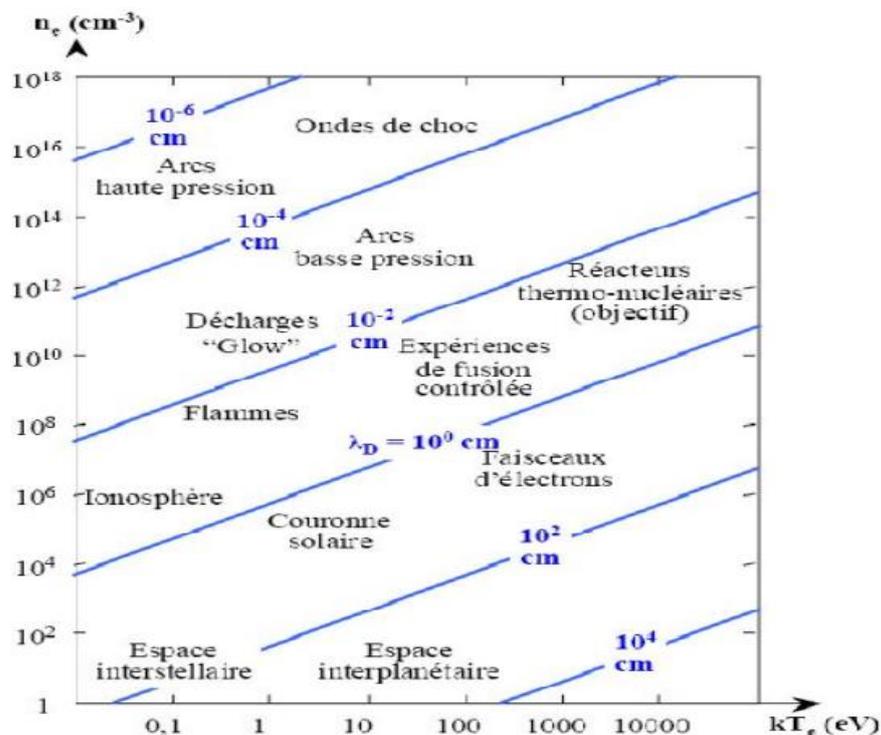


Figure I.2 : Différentiation des plasmas par l'énergie électronique kT_e , la densité électronique n_e et la longueur de Debye λ_D .

Donc à partir des paragraphes et la figure précédentes, on peut conclure les classifications des différents plasmas qui sont :

- Les plasmas non thermiques ou plasmas froids
- Les plasmas chauds

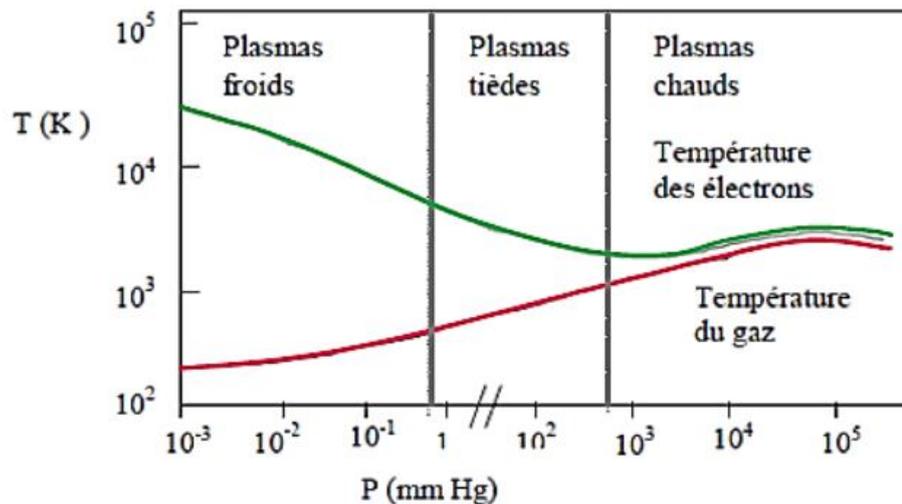


Figure I.3: Températures des électrons (T_e) et des espèces lourdes (T_g) dans un plasma en fonction de la pression.

Les plasmas chauds ou thermiques présentent une température électronique qui est proche de celle des gaz, de 5000 à 50 000 K. Ces plasmas sont dits à l'équilibre thermodynamique et les énergies mises en jeu sont importantes. A l'inverse, les plasmas non thermiques sont caractérisés par leur état hors équilibre thermodynamique. La température du gaz est dans ce cas proche de la température ambiante, alors que celle des électrons, jusqu'à 104 K, est suffisante pour permettre un taux élevé de collision inélastiques. La majeure partie de l'énergie injectée est alors convertie en réactivité chimique, et non en énergie thermique. Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu appelé parfois plasma « tiède » obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limites [5].

I.2.1 Les plasmas non thermiques ou plasmas froids :

Plasmas de laboratoire (Plasmas froids) : Les plasmas faiblement ionisés (ou plasmas froids ou décharges électriques) sont créés au sein de réacteurs initialement remplis de gaz neutres et alimentés par une source extérieure d'énergie électromagnétique. Les paramètres extérieurs de contrôle d'une décharge comprennent donc le choix d'un gaz à une pression déterminée, les diverses longueurs qui fixent la géométrie du réacteur choisi, et les grandeurs physiques

caractéristiques de la source d'énergie (fréquence caractéristique d'alimentation, tension d'alimentation ou puissance absorbée par le dispositif) (cf. figure I.4). [2]

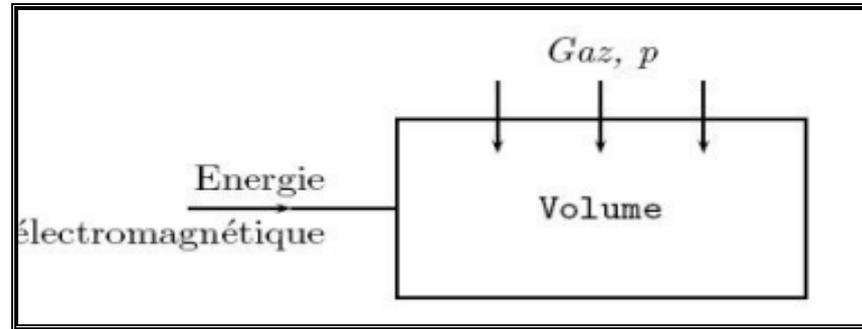


Figure I.4: Schéma de principe d'un réacteur à plasma.

Les plasmas froids générés aussi par un champ électrique, les plasmas non thermiques sont établis à basse pression c'est à dire à une pression réduite ($P < 10^{-1}$ atm). L'énergie (ou la température) des électrons y est largement supérieure à celle des espèces lourdes ($T_e = 10^5 - 10^6$, $T_g = 10^2 - 10^3$ K). La température très élevée des électrons leur permet d'interagir avec les autres particules du plasma en leur conférant une grande réactivité. Ces plasmas faiblement ionisés ($0 < \alpha < 10^{-4}$), sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique. Les électrons accélérés par le champ électrique entre en collision non élastique avec les espèces lourdes et leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour donner des espèces réactives tels que : les espèces métastables, radicaux et ions. Grâce aux espèces réactives créées, ils sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications (dépollution des liquides et des sols par exemple) [5].

Les plasmas non thermiques ou plasmas froids peuvent être produits par différents décharges électriques (décharges couronnes, décharges à barrière diélectrique) [4].

I.2.2 Les plasmas chauds :

Les températures des ions et des électrons sont très élevées correspondent à quelques millions de degré. Le gaz est complètement ionisé exemple : le soleil, les étoiles, des applications pour la fusion, ect. [4].

Ils sont caractérisés par un pseudo équilibre thermodynamique réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. Des exemples de ce type de plasma sont l'arc électrique et les torches à plasma [5].

I.3 Décharge électrique :

On sait que les gaz sont généralement des bons isolants néanmoins, sous certaines conditions, il est possible de les faire traverser par un courant de particules chargées, on dit alors que le gaz est le siège d'une décharge. On entend alors par décharge électrique l'ensemble des phénomènes qui accompagnent le passage d'un courant électrique dans un milieu gazeux. Les premières études sur les décharges effectuées par le physicien Britannique Michael Faraday. Le mot « plasma » apparaît lui même dans les années 1920, sous la plume de l'Américain I Langmuir, qui étudie la décharge dans les gaz Le gaz que nous désirons ioniser, est injecté dans une enceinte confinée sous vide partiel ou à pression atmosphérique. Le plasma est ensuite généré par l'action d'une décharge électrique dans le gaz, qui a pour rôle de transférer de l'énergie à ce gaz pour l'exciter et l'ioniser. En effet, du fait de leur faible masse, les électrons libres récupèrent l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collisions avec les particules lourdes du gaz, leur excitation et ionisation et donc l'entretien du plasma [6].

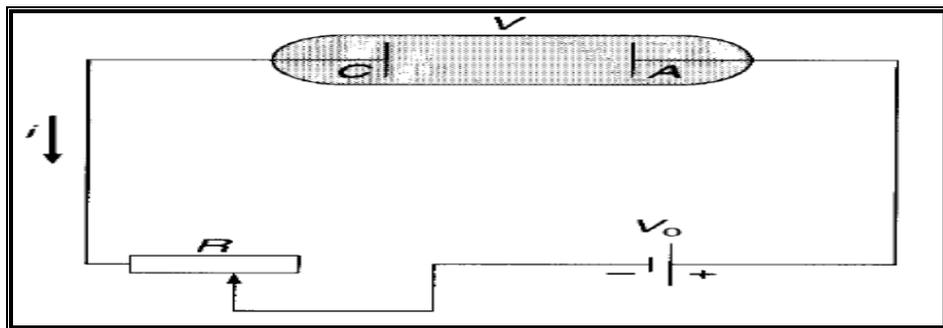


Figure I.5: Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu.

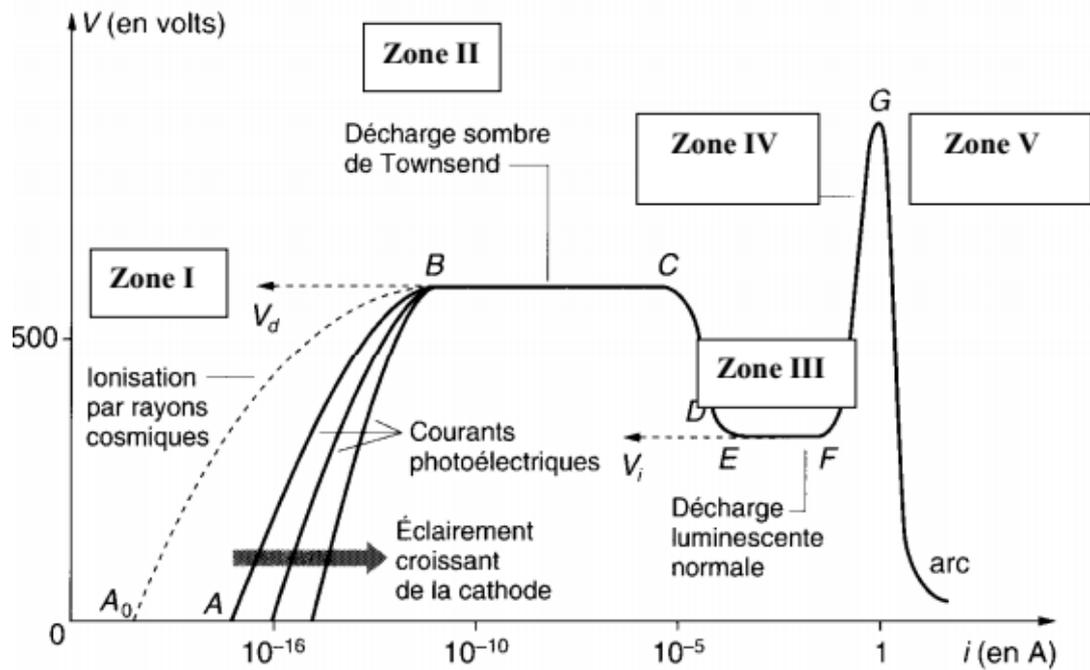


Figure I.6: Caractéristique courant tension continue (pointe positive à- tension alimentée par une la pression atmosphérique).

Les caractéristiques courant- tension de la figure (I.6) [7], 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 [7].

I.4. Décharge couronne :

La décharge couronne fait partie de la famille des plasmas froids non thermiques. 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). La polarité de la couronne dépend de la nature de la tension appliquée à l'électrode de faible rayon de courbure (voir figures I.7 et I.8) [7].

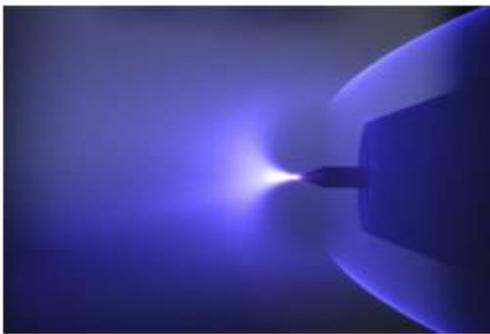


Figure I.7. Décharge couronne, polarité positive.

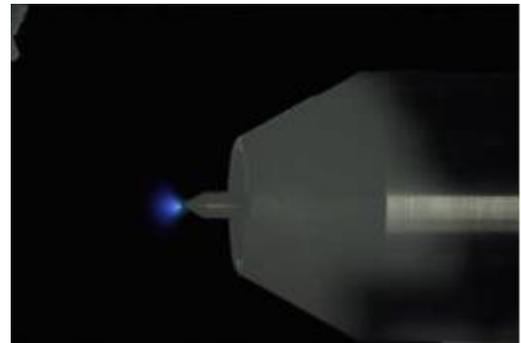


Figure I.8. Décharge couronne, polarité négative.

I.4.1. 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 a l'avantage de pouvoir isoler une décharge d'une part. Le système « multi pointes – plan » a 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.5. Applications industrielles :

L'énumération et la description des applications de plasma exigeraient des ouvrages complets. Il existe beaucoup des domaines d'applications industrielles du plasma tel que [8]:

- *Mécanique*: Couches dures, couches anti-usure, couches anti-frottement.
- *Métallurgique*: Films protecteurs, anticorrosion, métallisation sur isolant, passivation, oxydation, nitruration.
- *Décoration*: Préparation de la surface en vue de son traitement.
- *Optique*: Dépôt antireflet, couches protectrices, couches à conduction électrique contrôlée.
- *Textile*: Ennoblement de tissu, nettoyage, fonctionnalisation de surface, greffage.
- *Microélectronique*: Fabrication de circuits intégrés (succession d'étapes gravure/dépôt/dopage/encapsulation). Élaboration de motifs de très faible dimensionnalité, de facteur de forme élevé (rapport hauteur/largeur).
- *Micro technologies*: Élaboration de micro-dispositifs et microsystèmes: micro-capteurs, micro-actionneurs, micro pompes, grâce aux techniques utilisées en microélectronique.
- *Sources lumineuses*: Analyse quantitative, Ecran plat à plasma (micro-décharge de cellules de panneaux à plasma).
- *Détoxication*: Dépollution des gaz.
- *Stérilisation*: Stérilisation à température ambiante d'instruments, d'emballages.

Nous nous limiterons à quelques exemples d'applications [8].

I.5.1. Le nettoyage, la gravure:

La surface d'un matériau renferme à la fois des défauts et des impuretés qu'il faut éliminer avant tout traitement de surface. La figure montre un schéma descriptif de la surface de l'aluminium.

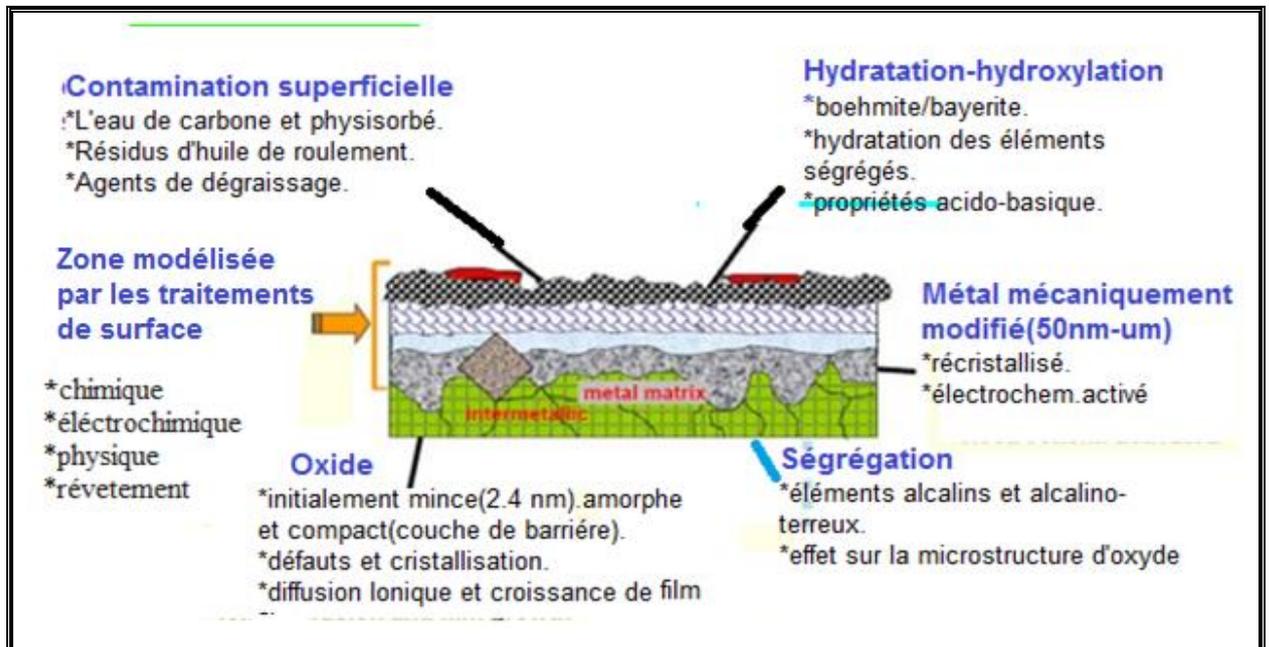


Figure I.9: Représentation schématique des couches superficielles d'un alliage d'aluminium.

Ce schéma peut être assimilé à d'autres métaux tels que l'acier, le titane le cuivre ou le magnésium. Les techniques de plasmas froids sont maintenant appliquées aux nettoyages de surface. Le procédé de décapage ionique est identique dans son principe à ce qui est fait dans le cas de la gravure (etching) largement développée en microélectronique. Le traitement plasma intervient au niveau des couches d'extrême surface. En fonction des éléments réactifs dans le plasma on peut décaper de quelques nano-couches à des couches de plusieurs micromètres. Le plus souvent, cependant, il vient en complément d'un traitement plus grossier chimique ou mécanique. Mais le traitement a aussi été proposé, à la sortie du laminage, pour accroître l'adhérence de couches de conversion chimique [9].

I.5.2. La stérilisation:

Les rayons Ultra-violet constituent depuis très longtemps une méthode de stérilisation bien établie notamment dans le domaine médical en raison de leurs propriétés germicides sur les micro-organismes. Dans le cas des spores (diamètre de l'ordre du μm) les rayons UV sont

inefficaces car leur effet reste limité aux couches externes. Dans ce domaine les travaux de Laroussi [10,11] ont largement démontré l'utilité des traitements par plasma froid.

La stérilisation peut être réalisée à l'intérieur de bouteilles ou de flacons comme l'ont montré les travaux de Koulik [9].

I.5.3. Les lampes à excimères:

Les excimères sont des complexes d'atomes ou de molécules à l'état excité qui, dans des conditions normales ne possèdent pas d'état fondamental stable. Des exemples typiques sont constitués par des associations entre deux atomes de gaz rare (par exemple XeXe^*) ou une association moléculaire électroniquement excitée entre un atome de gaz rare et un atome d'halogène (par exemple XeCl^*): il s'agit alors d'exciplexe. Cependant, pour plus de simplification, nous ne conserverons que le terme d'excimère. Parmi les principales caractéristiques de ces excimères, on peut citer leur courte durée de vie ($< 1 \text{ ps}$) et souligner que, lors de leur dissociation ils émettent, sous forme de rayonnement quasi monochromatique, l'énergie emmagasinée lors de la décharge électrique qui a provoqué leur formation.

Dans les lampes à excimère, ce sont les décharges silencieuses ou décharges à barrières qui produisent les excimères. Ces lampes ont été développées par un groupe de recherche de la société Asea Brown Boveri (ABB) à Baden [12]. Ce groupe a combiné les techniques issues de la production d'ozone (décharges silencieuses) et les connaissances des lasers à excimère afin de mettre au point toute une gamme de lampes couvrant les domaines de l'UV (entre 200 et 400 nm) et du V-UV (entre 100 et 200 nm) (Tableau I.1).

Tableau I.1: Longueur d'onde d'émission de différentes lampes à excimère

Excimères ou exciplexe	Longueur d'onde d'émission (nm)
ArAr^*	126
XeXe^*	172
KrI^*	190
XeI^*	253
XeCl^*	308

La monochromaticité de ces sources lumineuses est également un grand avantage dans de nombreuses applications préparatives et facilite les mesures de flux et d'éclairement énergétique ainsi que les calculs nécessaires pour passer à l'échelle industrielle. Par ailleurs,

pour la première fois en génie photochimique, il est possible d'adapter la géométrie de la source au réacteur et non l'inverse comme c'était le cas jusqu'à présent. En effet, du point de vue géométrie, les lampes à excimère offrent une très grande flexibilité. La figure(I.12) donne le schéma de principe de ce genre de lampe ainsi qu'une coupe du type de réacteur que nous avons utilisé [13].

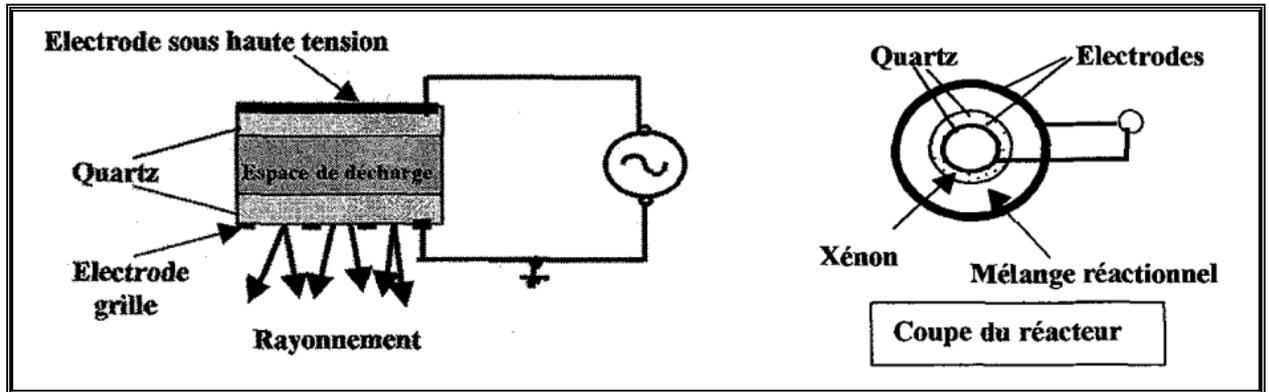


Figure I.10: Schéma de principe d'une lampe Electrodes à excimère et coupe du réacteur.

I.5.4. Dépollution des gaz :

La consommation d'énergie, les activités industrielles et automobiles produisent des rejets contenant des effluents nocifs en quantité importante. La réglementation impose des normes de plus en plus contraignantes sur la qualité des effluents rejetés. Il est nécessaire de traiter ces gaz avant leur rejet dans l'atmosphère [6].

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.

I.6. Conclusion :

Ce chapitre a été consacré à la revue bibliographique concernant le plasma, les décharges électriques et les applications industrielles de plasma. Dans cette partie, nous avons présenté aussi la décharge couronne. Cette décharge électrique, ayant lieu dans l'air et à pression atmosphérique, fait parties des plasmas froids pour lesquels les énergies mises en jeu sont faibles.

La décharge couronne est étudiée depuis longtemps, c'est un plan dont le but est de montrer son rôle efficace dans la dépollution des gaz et qui va être ensuite utilisée dans ce travail.

CHAPITRE II

Généralité sur la pollution atmosphérique et la dépollution

II.1. Introduction :

La pollution atmosphérique liée principalement à la croissance industrielle et à une consommation d'énergie perpétuelle augmentation est un problème majeur de ce siècle [14]. La qualité de l'air que nous respirons a toujours été une préoccupation importante aussi bien d'un point de vue sanitaire que pour le confort de vie. La pollution est une réalité très présente dans notre environnement, et ce, sous plusieurs formes complètement différentes. La pollution de l'air est possiblement le type de pollution le plus connu de tous. Elle est causée principalement par les gaz et particules rejetés dans l'atmosphère par les automobiles, les centrales thermiques, d'autres industries ou encore par certains phénomènes naturels (volcan). Les pluies acides et le smog (fumée dense au-dessus des villes) sont deux des résultats de la pollution de l'air et ils causent des problèmes de cœur et des problèmes de poumons chez tous les animaux, pas seulement chez l'être humain [14].

La pollution atmosphérique résulte principalement des gaz et particules rejetées dans l'air par les véhicules à moteur, les installations de chauffage, les centrales thermiques et les installations industrielles. De nombreuses disciplines scientifiques sont concernées par ce domaine. Chimistes et physiciens, météorologistes, médecins et épidémiologistes, entre autres, doivent collaborer pour connaître et lutter contre les effets de la pollution.

Les NO_x sont des composés chimiques qui constituent une source d'émission de polluants nocifs, Ils proviennent essentiellement de la combustion de combustibles de tous types (gazole, essence, charbons, fiouls, ...) et résultent de phénomènes tels que par exemple la pollution photochimique, la formation des pluies acides, l'effet de serre et la production d'ozone troposphérique qui ont un impact sanitaire et environnemental important [15].

La pollution automobile est produite par de nombreux gaz provenant des véhicules à moteurs. De nombreuses actions sont mises en place pour lutter contre la pollution automobile mais toutes ne sont pas à la portée de la majorité de la population pour des raisons budgétaires.

La pollution automobile doit être éradiquée car elle a des conséquences désastreuses sur la santé des citoyens et sur la planète. La pollution automobile comprend tout ce qui est rejeté par les pots d'échappements, les systèmes de climatisation, les moteurs des voitures...etc. La combustion de certaines matières premières comme le charbon ou les hydrocarbures (source d'énergie du moteur à explosion des voitures) engendre des produits de nature à polluer l'atmosphère [4].

II.2. La pollution atmosphérique :

II.2.1. Définition de la pollution atmosphérique :

La pollution atmosphérique est une dégradation ou une altération de la qualité et de la pureté de l'air, qui est due à une ou plusieurs substances ou particules présentes à des concentrations et durant des temps suffisants pour créer un effet toxique ou écotoxique.

Cette pollution résulte principalement des gaz et particules rejetés dans l'air par les véhicules à moteur, les installations de chauffage, les centrales thermiques et les installations industrielles. Il y a deux types de polluants :

1) Les polluants primaires sont directement émis dans l'atmosphère par une source de pollution naturelle ou humaine :

- la pollution soufrée issue de combustion des fiouls et charbon (SO₂).
- la pollution par les oxydes d'azote issue de la combustion des moteurs et des industries (NO₂).
- la pollution par les hydrocarbures, poussières et métaux issus de multiples activités.

On distingue trois niveaux de pollutions.

2) Les polluants secondaires ne sont pas émis directement mais proviennent de la transformation des polluants primaires : il s'agit surtout de la formation d'ozone.

a) Les polluants primaires :

Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution, qu'elles soient d'origine industrielle ou automobile. On y trouve des gaz tels que :

- ◇ Des oxydes de carbone (CO).
- ◇ Des oxydes de soufre (SO₂).
- ◇ Des oxydes d'azote (NO_x).
- ◇ Des hydrocarbures légers.
- ◇ Des composés organiques volatils (COV).
- ◇ Des particules contenant ou non des composés métalliques (plomb, mercure cadmium...) ou organiques PM(10) et PM (2.5).

Ces polluants primaires peuvent se transformer dans la basse atmosphère, sous l'action des rayons solaires et de la chaleur, en polluants dits secondaires tels que l'ozone et autres polluants photochimiques (les PAN ou nitrates de peroxyacétyle, aldéhydes, cétones, etc.).

Ces composés constituent le smog photochimique, donnant naissance à ce nuage brunâtre qui stagne parfois au-dessus des grandes villes.

Par exemple, l'ozone (O_3) résulte de la transformation chimique de l'oxygène au contact d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures, en présence de rayonnement ultra-violet solaire et d'une température élevée.

b) Les polluants secondaires :

La formation de polluants secondaires nécessite un certain temps durant lequel les masses d'air se déplacent. Ce qui explique pourquoi les pointes de polluants secondaires concernent des territoires souvent plus étendus que les pointes de polluants primaires.

La couronne rurale autour des grandes villes, lorsqu'elle se trouve sous le vent de l'agglomération, n'est pas épargnée par la pollution en ozone. Bien au contraire, on y observe des niveaux bien plus élevés qu'en plein Paris.

II.3. Les principaux polluants atmosphériques :**II.3.1. Dioxyde de soufre (SO_2) :**

Les émissions de dioxyde de soufre dépendent de la teneur en soufre des combustibles.

Les rejets de SO_2 sont dus en grande majorité à l'utilisation de combustibles fossiles soufrés (charbon, lignite, coke de pétrole, fuel lourd, fuel domestique, gazole). Tous les utilisateurs de ces combustibles sont concernés.

Elles sont principalement libérées dans l'atmosphère par les cheminées des usines (centrales thermiques...) ou par les chauffages.

Quelques procédés industriels émettent également des oxydes de soufre (production de H_2SO_4 , production de pâte à papier, raffinage du pétrole, etc.). Même la nature émet des produits soufrés (volcans). grandes installations de combustion, etc. Le gaz naturel, le GPL, le bois sont des combustibles pas ou très peu soufrés, le secteur automobile Diesel contribue dans une faible mesure à ces émissions [16].

II.3.2. Oxydes d'azote (NO_x) :

Les oxydes d'azote (communément définis comme $NO_x = NO$ (monoxyde d'azote) + NO_2 (dioxyde d'azote) proviennent comme le SO_2 (dioxyde de soufre) essentiellement dans toutes les grandes installations de combustions à hautes températures de combustibles fossiles

(charbon, fuel, pétrole...), de quelques procédés industriels (production d'acide nitrique, fabrication d'engrais, traitement de surfaces, etc.). Volcans, orages, feux de forêts contribuent aussi aux émissions d'oxydes d'azote.

Les oxydes d'azote proviennent surtout du secteur des transports automobiles qui sont responsables de plus de 60% des émissions de NO_x (il est à noter que les moteurs Diesel en rejettent deux fois plus que les moteurs à essence catalysés d'où une politique de réduction des NO_x au moyen de pots catalytiques).

Les oxydes d'azote interviennent également dans la formation des oxydants photochimiques et par effet indirect dans l'accroissement de l'effet de serre.

Quantités de NO_x émises à l'atmosphère :

◆ Valeurs limites : En moyenne annuelle (équivalent NO₂) : 30 µg/m³ (protection de la végétation).

Pollution photochimique :

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, peroxyacétyl, nitrate ou PAN) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) : oxydes d'azote et composés organiques volatils (COV) et d'énergie apportée par le rayonnement Ultra-Violet (UV) solaire.

La pollution photochimique est un phénomène caractéristique des situations estivales anticycloniques [16].

II.3.3. Monoxyde carbone (CO) :

Le monoxyde de carbone est produit par des combustions incomplètes généralement dues à des installations mal réglées (surtout le cas des toutes petites installations). Il est aussi présent dans les rejets de certains procédés industriels (agglomération de minerai, aciéries, incinération de déchets).

Les émissions de monoxyde de carbone proviennent à 43% environ du trafic routier bien que ce polluant ne représente en moyenne que 6% des gaz d'échappement d'un véhicule à essence et qu'un véhicule Diesel en émet 25 fois moins.

Les quantités de CO émises à l'atmosphère :

◆ Valeurs limites : en moyenne sur 8 heures : 10.000µg/m³.

II.3.4. Composés organiques volatils (COV) :

Les COV regroupent une multitude de substances et ne correspondent pas à une définition très rigoureuse.

Ils sont émis majoritairement par le trafic automobile (34%), le reste des émissions provenant de processus industriels de combustion.

On notera également que la biomasse (forêts) est fortement émettrice de composés organiques volatils (COV).

Les composés organiques volatils sont libérés lors de l'évaporation des carburants (remplissage des réservoirs), ou par les gaz d'échappement [16].

II.3.5. L'ozone (O₃) :

A très haute altitude, dans la haute atmosphère, l'ozone protège les organismes vivants en absorbant une partie des rayons UV. Mais à basse altitude, là où nous vivons et respirons, c'est un polluant qui irrite les yeux et l'appareil respiratoire, et qui a des effets sur la végétation.

L'ozone est un polluant, qui pose problème essentiellement en été, car pour produire beaucoup d'ozone la chaleur et un ensoleillement suffisant sont nécessaires. En effet, ce polluant n'est pas directement émis dans l'atmosphère mais se forme par réaction chimique à partir d'autres polluants, en particulier les oxydes d'azote et des hydrocarbures, sous l'action des rayons UV du soleil [17].

Tableau II.1: Principaux polluants atmosphériques : sources et effets

Polluant	Sources anthropiques	Concentrations courantes	Risques pour l'homme	Risques pour l'Environnement	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
oxydes d'azote (NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O)	Toute forme de combustion dont 60% trafic	site rural : 15 à 30 µg/m ³ site urbain : 50 à 80 µg/m ³	irritations cutanéomuqueus	précurseur d'ozone troposphérique, pluies acides, dérive de l'effet de serre, destruction de la couche d'ozone,	N ₂ O : 150 ans NO, NO ₂ : 1 jour NO ₃ : quelques secondes
dioxyde de carbone (CO ₂)	chauffage, industrie, trafic	600 mg/m ³	tachypnée > tachycardie, hypotension... > perte de connaissance	participation à l'effet de serre et à sa dérive	15 ans
monoxyde de carbone (CO)	Chauffage, trafic (70%)	site urbain : < 20mg/m ³ site rural : < 0,23mg/m ³	céphalées, vertiges (effets réversibles), troubles cardiovasculaires	précurseur d'ozone troposphérique	2 mois
Ozone (O ₃)	Pollutant secondaire	site de fond : 60 à 100 µg/m ³ en moyenne	irritations oculaires, céphalées, problèmes ORL, en particulier chez les personnes sensibles	phytotoxique	1 à 2 mois
dioxyde de soufre (SO ₂)	industrie, centrale thermique, chauffage domestique, trafic	site rural : 5 à 15 µg/m ³ site urbain : 65 à 85 µg/m ³	irritations respiratoires, exacerbation des symptômes respiratoires aigus	pluies acides, pollution acido-particulaire	1 jour
Composés organiques volatils (COV)	Transport, industrie, chauffage,	Variables selon les composés	Irritants, céphalées, cancérigènes, mutagènes,	Variable selon les composés	Quelques heures à plusieurs jours

	agriculture		tératogènes... (selon les composés)		
particules en suspension (PM10; PM2,5)*	industries, trafic, centrales thermiques	site rural : 25 à 40 µg/m ³ site urbain : 40 à 60 µg/m ³	bronchites chroniques, bronchiolite, asthme + effet des substances adsorbées	impact sur le climat et sur la chimie hétérogène	Quelques heures à plusieurs jours

* PM10 (PM2,5) : particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (2,5 µm)

II.4. Sources d’émission des polluants atmosphériques :

Parmi tous les émetteurs potentiels de polluants, on a tendance à distinguer différentes catégories d’émetteurs :

II.4.1. Les sources non-anthropiques ou naturelles :

La pollution d’air naturelle, c’est une pollution qu’elle a toujours existé. Il s’agit des sources induisant des rejets de substances polluantes mais qui ne sont pas liées à l’activité humaine. L’émission de ces polluants dans l’atmosphère sont d’origine naturelle (volcans, érosion des roches, remise en suspension de poussières du sol, embruns marins, feux de brousse, ...) Elle généré par exemple du soufre, du dioxyde d’azote, du dioxyde de carbone,...etc. Ces sources naturelles de pollution sont responsables, selon les estimations du “United Nations Environnement Programme” de 1983 de l’émission 20 à 90 millions de tonnes d’oxydes d’azote par an (contre 22 millions pour les sources anthropiques) [18,19].

II.4.1.1. Le volcanisme :

L’éruption volcanique est une des sources importantes de la pollution atmosphérique, et est responsable du dégagement très important de produits soufrés, de produits carbonés, et de cendres. Ainsi, Chaque année, 30 millions de tonnes de poussières et d’aérosols sont émises dans l’atmosphère par les volcans. Les Feux accidentels dans les forêts et sur les prairies sont des sources naturelles, mais peuvent être aussi causé par l’activité humaine. La fumé émis par le feu sont des particules polluantes tel que les hydrocarbures imbrulés, les oxydes de carbone, les oxydes d’azote et cendre [4].

II.4.1.2. La foudre :

La foudre est un phénomène naturel de décharge électrostatique disruptive qui se produit lorsque de l'électricité statique s'accumule entre des nuages d'orage, entre un tel nuage et la terre. La foudre est la principale source d'émission d'oxydes d'azote dans la partie supérieure de la troposphère et est responsable de plus d'un quart de la production mondiale de NO_x [20,21]. Pour des pressions et des températures élevées ou gèle le long du canal cause une dissociation des molécules d'azote et d'oxygène dont les fragments se recombinaient pour former des oxydes d'azote. En générale quand la décharge est plus violente, la production de NO_x est importante.

II.4.2. Les sources anthropiques :

Les principales sources anthropiques sont d'origine humaine. Cependant, la frontière entre les sources anthropiques et naturelles n'est pas toujours bien délimitée. Le réchauffement climatique et la détérioration de l'environnement sont dus à l'activité humaine.

Parmi les sources anthropiques, sont les combustions, Des sources additionnelles de polluants sont dues à diverses activités telles que les industries, l'agriculture, l'élevage, le stockage et l'incinération des déchets.

La teneur en dioxyde de carbone, dont la valeur au cours des 400.000 dernières années avait oscillé entre 180 ppm et 280 ppm a brusquement dépassé 360 ppm [22]. D'après l'UNEP (United Nations Environment Programme), en 1992, les industries des 50 principaux pays émetteurs de CO_2 ont libéré plus de 20 milliards de tonnes de ce gaz dans l'atmosphère (Les Etats-Unis arrivent en tête avec 4,88 milliards de tonnes, la France est en 11^{ème} position avec 362 millions de tonnes). la pollution anthropique se trouve surtout dans les milieux urbains [4].

II.5. Généralité sur les oxydes d'azotes NO_x :

Le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO et NO_2), nommés NO_x , sont les principaux oxydes d'azote formés par la combustion. Ces NO_x proviennent de réactions entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air [23]. Le protoxyde d'azote N_2O est quant à lui un gaz comptabilisé à part des NO_x car il a une stabilité beaucoup plus grande. Ainsi toute combustion dans l'air émet des oxydes d'azote.

Une grande majorité d'oxydes d'azote émis provient des centrales thermiques et des véhicules à moteur. Le trafic routier représente plus de la moitié des rejets d'oxyde d'azote.

Le monoxyde d'azote NO en lui même est peu toxique, il est cependant connu pour avoir un impact sur la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine à partir de 15 ppm. En revanche, le NO est un précurseur du dioxyde d'azote qui est lui un gaz toxique. Le NO₂ inhalé peut être absorbé dans les alvéoles pulmonaires, il pénètre profondément dans le système respiratoire entraînant des altérations des structures alvéolaires. Les symptômes de l'action toxique du NO₂ sont l'insomnie, la toux, et une altération des muqueuses. Actuellement, on n'attribue pas de risque cancérogène au NO₂.

En dehors de leurs effets nocifs sur la santé, les composés azotés ont des répercussions sur l'environnement rejetés dans l'atmosphère, les NO_x peuvent former des acides nitriques. Les composés azotés jouent aussi un rôle en ce qui concerne l'équilibre atmosphérique [23]. Entre autres, ils créent de l'ozone dans la troposphère et détruisent l'ozone stratosphérique. La chimie atmosphérique en ce qui concerne la production et la destruction de l'ozone est complexe [23,24,25].

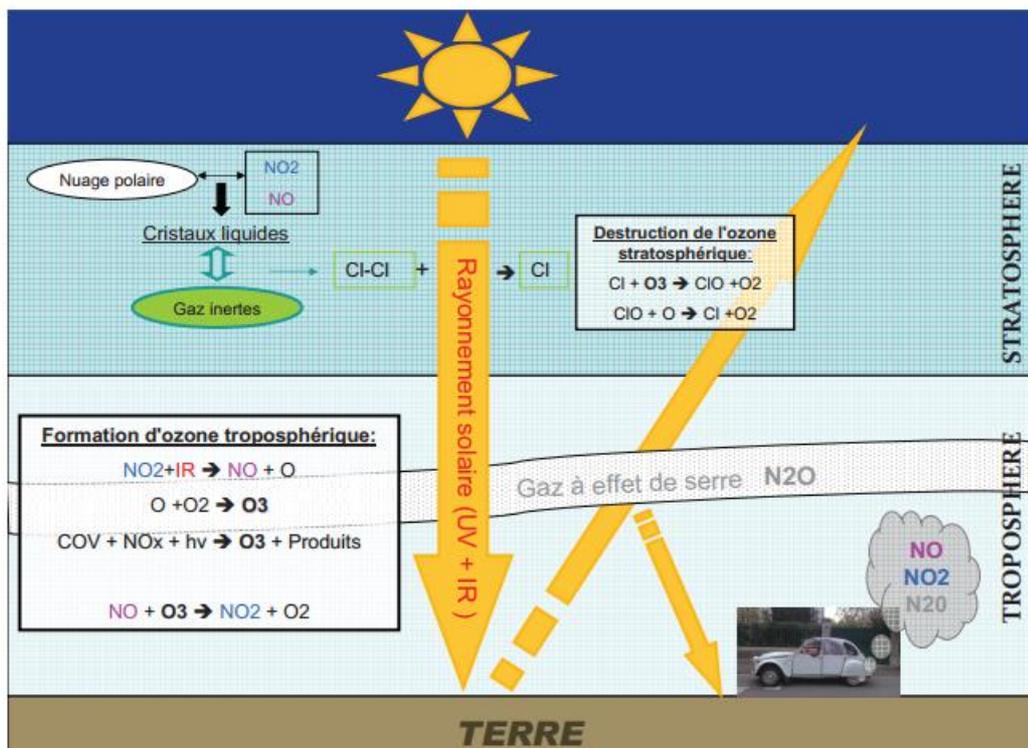


Figure II.1:Évolution schématique des NO_x dans l'atmosphère

La Figure II.1: représente de manière simplifiée les effets des oxydes d'azote sur l'atmosphère. Le protoxyde d'azote N_2O présent dans l'atmosphère provient en grande partie de la recombinaison du NO avec la molécule O_3 .

Dans la troposphère (couche de 15 km au dessus de la surface de la Terre) le NO_2 se dissocie produisant du NO et de l'oxygène atomique O, l'oxygène atomique réagit alors avec l'oxygène présent pour former de l'ozone. De même, sous l'effet du rayonnement solaire, les NO_x et les COV peuvent réagir ensemble pour former de l'ozone. Cette pollution à l'ozone explique la couleur brunâtre des couches d'air polluées dans les villes à forte circulation automobile.

Si l'ozone est nécessaire au niveau de la stratosphère (couche d'ozone), sa présence dans les basses couches de l'atmosphère est nocive pour l'homme et pour l'environnement. Les effets sur la santé (même à très basse concentration) sont divers : irritation des yeux et des muqueuses, maux de tête, réduction de la capacité pulmonaire... De plus, l'ozone affecte fortement les fonctions pulmonaires des asthmatiques.

Dans la stratosphère (15 à 50 km au dessus de la surface de la Terre) les oxydes d'azote sont des agents actifs d'attaque de la couche d'ozone. Au niveau des pôles la température en hiver peut très fortement chuter. Dans ces conditions, des nuages polaires composés de vapeur d'eau apparaissent et forment par association avec les NO_x des cristaux liquides.

Il existe dans la stratosphère des gaz inertes, comme le chlore (Cl) par exemple. Ces gaz inertes vont venir réagir avec les cristaux liquides pour former des molécules Cl-Cl. En été, le rayonnement solaire casse ces molécules formant des radicaux (Cl) qui peuvent réagir avec l'ozone stratosphérique, détruisant les molécules d'ozone au profit des molécules d'oxygène, entraînant la réduction de la couche d'ozone.

Enfin, le N_2O est une molécule qui a la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge provenant du rayonnement solaire, c'est donc un gaz à effet de serre. Par rapport au CO_2 , le N_2O a un pouvoir radiatif 150 fois supérieur, contribuant ainsi pour environ 10% de l'effet de serre global [26].

II.5.1.Mécanismes de formation des oxydes d'azote :

Les mécanismes de formation des NO_x durant la décomposition d'hydrocarbures sont complexes et certaines voies de formation sont encore mal comprises [27-28].

II.5.1.1. Formation du NO :

On distingue quatre voies principales de formation du NO (cf. Figure II.2) :

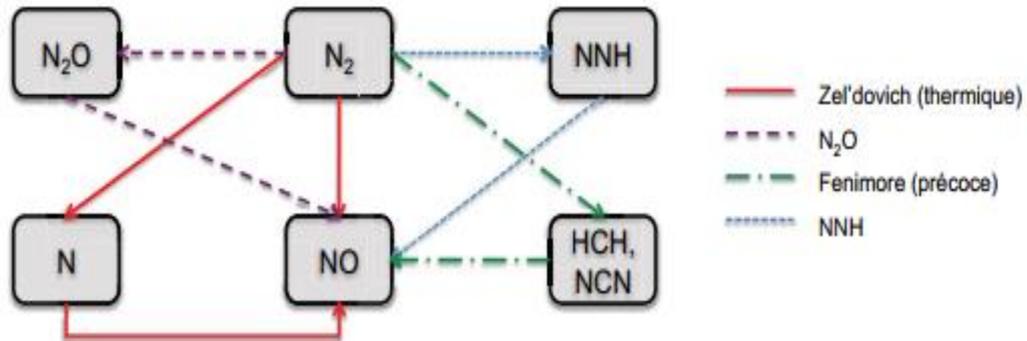


Figure II.2 : Principales voies de formation des NO_x

II.5.1.2. La voie thermique (mécanisme de Zel'dovich) :

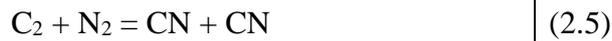
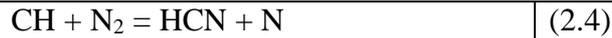
Le mécanisme de formation de NO à partir de l'azote moléculaire est celui de Zel'dovich. La vitesse de production de NO par cette voie devient significative à haute température et en présence d'oxygène (donc pour des mélanges pauvres ou stœchiométriques). Le mécanisme considéré est le suivant[29]:



Il s'agit de la principale voie de formation des oxydes d'azote dans les moteurs à combustion interne [30]. La réaction 3.1 constitue l'étape limitante du mécanisme car elle présente une énergie d'activation élevée (environ 320 KJ/mol) et n'est donc rapide qu'à haute température, ce qui justifie la dénomination de "mécanisme thermique".

II.5.1.3. La voie du NO précoce (mécanisme de Fenimore) :

Fenimore constate lors de travaux en flammes prémélangées que le profil de NO présente une pente beaucoup plus raide dans la zone de combustion que celle de la formation du NO dans les gaz brûlés. Il baptise le mécanisme de formation du NO correspondant "précoce". Fenimore explique ce phénomène par la rupture de la triple liaison du N₂ par des réactions moins endothermiques (donc plus raides) que la réaction 2.1 de Zel'dovich. Ce mécanisme s'écrit [31]:



De Soete [32] met en évidence la formation d'acide cyanhydrique HCN dans la zone d'oxydation de flamme riche, ce qui appuie la théorie de Fenimore. Le mécanisme de formation du NO est initié par des réactions entre le diazote de l'air et les radicaux hydrocarbonés CH_i

(avec $i = 1, 2, \dots$) pour former des HCN et des NCN menant au NO.

Les radicaux CH_i se forment dans le front de flamme et ont une durée de vie très courte, le NO précoce est donc produit uniquement lors de la conversion du carburant.

II.5.1.4. La voie de formation du NO via N₂O :

En 1966, Olszewski et al. [34] montrent que la rupture de la triple liaison N₂ peut s'effectuer selon la relation : [33]



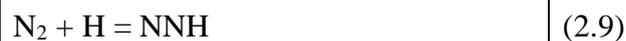
Malte et Pratt proposent alors le mécanisme de conversion de N₂O en NO suivant :



La formation de NO à partir du protoxyde d'azote intervient dans des zones de sur-équilibre d'espèces atomiques O et H et à forte pression.

II.5.1.5. La voie de formation du NO via NNH :

Dans les gaz brûlés de flammes riches, l'addition d'un atome d'hydrogène suivie d'une attaque de l'oxygène atomique sur l'espèce NNH conduit à la formation de NO: [35]



Une autre voie de formation du NO est la voie fuel-NO, cette dernière voie dépend fortement de la présence de fonction pyridine et pyrole dans le carburant étudié. Cette voie fait l'objet de nombreuses études [36, 37]. Au niveau du raffinage, le gazole contient très

peu d'azote, si ce n'est par l'addition de procepane (amélioration du rendement de combustion).

II.5.2. Formation du NO₂ :

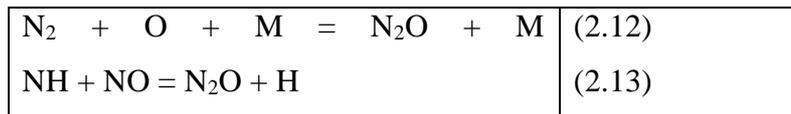
La réaction qui contrôle la formation du dioxyde d'azote (NO₂) est la réaction suivante [38] :



Le radical hydroperoxyde HO₂ est formé principalement dans les zones de fort gradient de température, c'est-à-dire dans le front de flamme. Il réagit avec le NO précédemment formé pour créer le NO₂.

II.5.3. Formation du N₂O :

Enfin le protoxyde d'azote N₂O est formé à partir des chemins réactionnels suivants [39] :



La formation de N₂O est liée à une réaction trimoléculaire (Eq. 2.12) très sensible à la pression et à la quantité d'oxygène atomique.

II.5.4. Les propriétés chimiques et physiques de (NO_x) :

Les oxydes d'azotes se trouvent en différents formes avec leurs propriétés physiques et chimiques qui se présentent dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Oxyde d'azote et ions d'oxyde d'azote

Oxydes d'azote			
Nom	Formule	Nombre d'oxydation	Remarque
Oxyde ntreux	N ₂ O	+1	Gaz sans couleur ; peut réactif
Oxyde nitrique	NO	+2	Gaz sans couleur ; peutréactif paramagnétique
	N ₂ O ₃	+3	Forme un solide bleu et se dissocie en NO

			et NO ₂ en phase gazeuse
Dioxyde d'azote	NO ₂	+4	Brun, gaz réactif paramagnétique
	N ₂ O ₄	+4	Liquide incolore en équilibre avec NO ₂ en phase gazeuse
	N ₂ O ₅	+5	Solide ionique coloré [NO ₂][NO ₃] instable
Ions d'oxyde d'azote			
Hyponitrite	N ₂ O ₂ ⁻²	+1	Réagit comme agent réducteur
Nitrite	NO ₂	+3	Base faible, réagit comme agent oxydant et réducteur
Cation nitrosyl	NO ⁺	+3	Agent oxydant
Nitrate	NO ₃	+5	Base très faible , agent oxydant
Cation nitronium	NO ₂ ⁺	+5	Agent oxydant et nitrant Acide de Lewis

Les oxydes d'azote peuvent être considérés comme donneurs de un, deux ou trois électrons et/ou comme accepteur d'électrons. Cependant, leur caractérisation lorsqu'ils sont adsorbés sur différentes surfaces fait encore l'objet de discussions [4]. Le NO₂ et le NO, sont les principales composantes de la famille des oxydes d'azote (NO_x), ils sont produits par les microorganismes anaérobies du sol, les éclairs et le volcanisme. NO est le produit primaire de la combustion et représente environ 95% du total des NO_x [40,41].

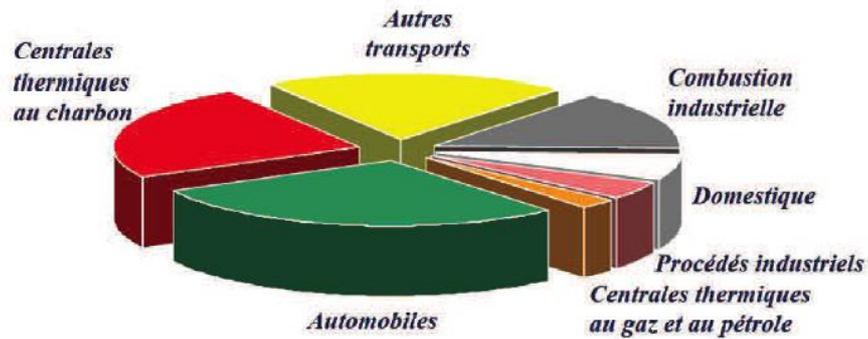


Figure II.3 : Sources d'émission des NO_x

II.6. Les techniques de dépollution des gaz :

II.6.1. Les techniques classiques pour la dépollution des gaz:

Les principales techniques classiques de dépollution des rejets gazeux sont [3]:

•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'absorption :

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

•Le piégeage cryogénique :

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

•La combustion :

Cette technique est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Ces derniers sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud obtenue à des températures comprises entre 900 et 1200 K. Il est nécessaire de connaître la teneur et la nature des polluants à détruire afin d'éviter d'enflammer les fumées en cours de traitement, et d'obtenir une température de travail suffisamment homogène de l'ensemble de la masse gazeuse [3].

II.6.2. Dépollution par procédés plasmas :

Le traitement de ces polluants au moyen des procédés dits « classiques » est souvent économiquement coûteux et peu efficace dans le cas où la concentration des polluants est faible (quelques centaines de ppm) dans le mélange gazeux. Dans ces conditions, l'utilisation des procédés plasmas est considérée comme un complément, voire une alternative aux procédés classiques de traitement des gaz pollués.

Les techniques de dépollution par plasmas [42,43] peuvent être divisées en deux groupes. Le premier groupe utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) pour augmenter la température du gaz (500 K à 1200 K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Le second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour générer dans le milieu gazeux pollué différentes espèces excitées et radicalaires de préférence dans le rapport stœchiométrique du polluant à éliminer. Ce sont ces espèces actives qui vont initier une série de réactions chimiques aboutissant à la transformation des polluants.

II.6.2.1. Procédés de dépollution à températures élevées :

Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont:

- **La Réduction Catalytique Sélective (SCR):** cette technique est basée 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 De NO_x ») :** qui n'utilise pas de catalyseur mais demande une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des additifs 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 RAPRE NO_x :** qui fonctionne de la même manière que le procédé « Thermal De NO_x » mais qui implique l'injection de l'acide isocyanique comme additif.

II.6.2.2. Les procédés de dépollution par plasmas non thermiques:

Le rendement de ces techniques précédentes n'est pas toujours optimal pour 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 différents procédés à la pression atmosphérique comme l'irradiation par faisceaux d'électrons, les décharges couronnes, les décharges à barrières diélectriques, les décharges de surface et les décharges glidarc [3].

• 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.

1-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 [3].

2-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 [44].

3-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 [45].

4-Les décharges couronnes:

Le rôle des décharges électriques de type couronne est de produire des électrons libres suffisamment énergétiques pour exciter, ioniser et dissocier les molécules majoritaires du gaz pollué (N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O). Certains radicaux (espèces chimiques très réactives) formés durant cette phase de décharge amorcent ensuite une série de réactions chimiques qui transforment les polluants en espèces inoffensives ou plus facilement traitables par des procédés classiques. 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).

II.7. Autres techniques de génération des plasmas pour applications à la dépollution :

II.7.1. Les plasmas radio-fréquence :

Les décharges radio-fréquence fonctionnent avec une alimentation électrique sinusoïdale dont la fréquence est de 13,56 MHz (fondamental) ou une de ses harmoniques (27,12 et 40,68 MHz). Ces systèmes comportent, outre le générateur, un système d'adaptation d'impédance et le réacteur. Les générateurs utilisés sont de type amplificateurs (technologie transistorisée pour des puissances restituées jusqu'à 5000 W, utilisation de tubes à vide pour des valeurs supérieures), tandis que l'horloge est pilotée par quartz (grande précision et stabilité de la tenue en fréquence). La géométrie du réacteur dépend quant à elle du procédé de traitement envisagé. Le couplage entre le réacteur et l'alimentation électrique peut être de type capacitif (le gaz à ioniser est situé entre deux électrodes planes ou cylindriques) ou inductif (le réacteur est placé dans l'axe d'un solénoïde). L'adaptation en impédance permet, de son côté, d'optimiser le transfert d'énergie au milieu ionisé en égalisant les impédances de sortie du générateur (50 Ω) et d'entrée du réacteur (qui dépend de la pression, du type de gaz excité ou du type de couplage utilisé). Les décharges "RF" sont souvent utilisés à basse processus pour les procédés de traitement de surface mais la pression atmosphérique elles peuvent être utilisés pour générer des jets de plasmas [46]. Par exemple, la décontamination et aussi pour des traitements directs pour notamment être appliqués à la dépollution de certains gaz polluants comme les CFC [47].

II.7.2. Les plasmas micro-ondes :

Les techniques plasmas micro-ondes (MO) ont recours à des générateurs délivrant l'énergie sous la forme de pulses haute tension hyperfréquence (généralement 2,46 GHz). La puissance impulsionnelle peut aller de quelques watts à quelques kilowatts dans le cas des générateurs MO de laboratoire. Plusieurs choix de réacteurs peuvent être faits suivant l'utilisation envisagée (plus la pression est basse, plus le volume du plasma est étendu). Les plasmas MO peuvent être obtenus à des pressions allant du mTorr à la pression atmosphérique. Dans ce dernier cas, on peut trouver des applications plasma MO dans le domaine du traitement de polluants comme les gaz perfluorocarbonés et les NO_x [48].

II.8.Conclusion:

Ce chapitre a été consacré à la revue bibliographique concernant la pollution atmosphériques (les principaux polluants atmosphériques) et les techniques de dépollutions.

Bien que les différents techniques classiques de dépollution soient connus depuis très longtemps, la dépollution par « plasma froids, non thermique » constitue un domaine recherche et d'application très ouvert.

Dans le prochain chapitre nous présentons les équations qui vont nous permettre de modéliser la décharge couronne.

CHAPITRE III

Modèle physique et cinétique

CHAPITRE IV

Simulation numérique et résultats

IV.1 Introduction :

L'étude de traitement des molécules polluantes par plasma froid dans le mélange gazeux $N_2/O_2/NO_x$ conduit à une étude complexe et variée. Il est important d'explorer en détail et tenter de maîtriser pour mieux comprendre les phénomènes physiques qui interviennent dans des domaines aussi divers que la physico-chimie des plasmas.

Dans la physique, le mot modèle permet de simuler les conditions physiques (température, densité, onde, vitesse, ...etc). Ces modèles physiques sont très utilisés dans les domaines où la géométrie, la thermodynamique et la mécanique des fluides.

Les modèles sont utilisés pour décrire les interactions. L'invention de l'ordinateur, qui est un outil excellent pour la résolution des équations numériques, a permis d'accroître la possibilité de modéliser.

Dans ce chapitre, nous allons construire notre modèle géométrique à partir du mélange gazeux d'une décharge coronne cylindrique, et à partir du modèle cinétique, nous avons obtenu les résultats de simulation de la décharge par le logiciel COMSOL ce que nous a permis d'étudier les changements de la densité du mélange en fonction du rayon de la décharge.

On s'intéresse à la simulation d'une mixture $N_2/O_2/NO$. La figure (IV.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 [61-65]

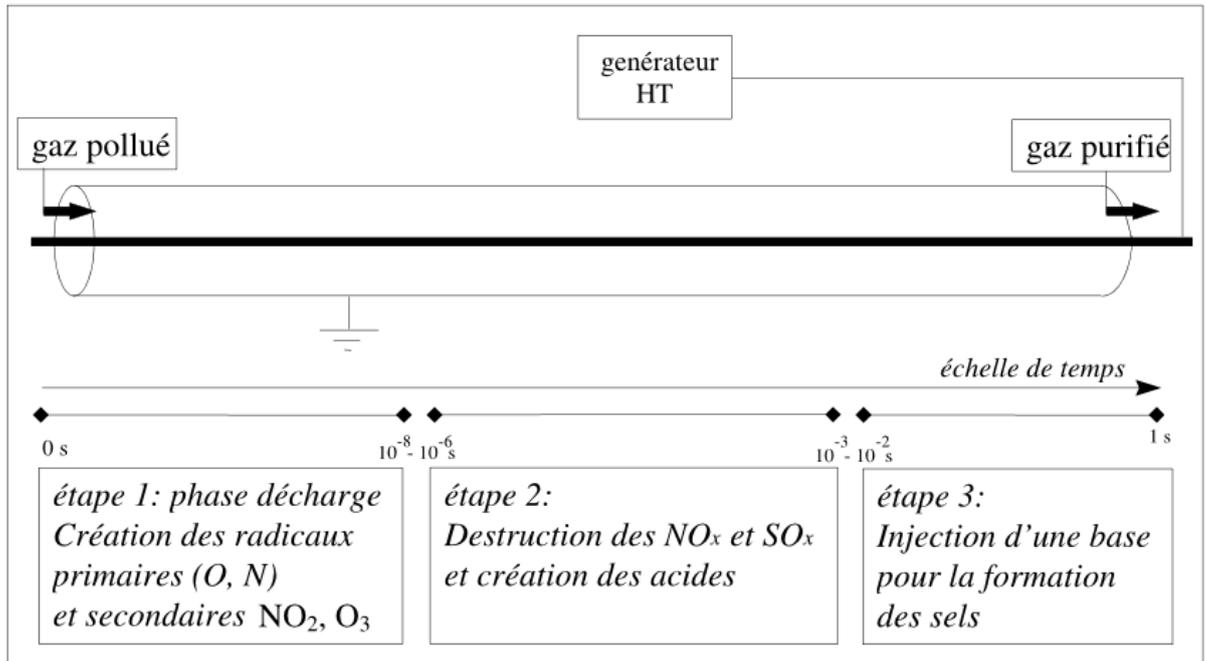


Figure IV.1. Principales étapes de la destruction des oxydes d'azote

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 [66]. 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 [67].

La modélisation du gaz neutre réactif doit donc inclure l'ensemble de ces phénomènes.

Toutefois, et par un souci de simplification, nous supposons que le gaz n'a pas de mouvement convectif initial. Ces hypothèses sont valables dans le volume de la décharge loin de l'anode [62-68]. 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.

IV.2. COMSOL multiphasiques

IV.2.1. Définition:

Le logiciel COMSOL et la société correspondante ont été créés en 1986 par des étudiants de Germund Dahlquist, dans la suite de son cours consacré à la simulation numérique au Institut Royal de Technologie (KTH) à Stockholm en Suède. La première version de COMSOL Multiphysics est sortie en 1998[69].

La version initiale (avant 2005) de COMSOL Multiphysics s'appelait FEMLAB.

Le COMSOL Multiphysics est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie, et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques.

IV.2.2. Physique du modèle

a. Définition du matériau

On définit pour chaque volume le matériau utilisé et aussi on utilise une bibliothèque permettant de définir simplement toutes les constantes physiques du matériau.

b. Définition des conditions aux limites

Cette étape importante permet de signaler aisément les valeurs connues de certaines variables du système dans des endroits précis.

c. Maillage

Cette étape sert à définir les volumes élémentaires pour permettre la discrétisation du système continu. La dimension de la maille peut être modifiée afin de diminuer le nombre d'éléments, de réduire l'utilisation de la mémoire et d'augmenter la vitesse de calcul.

d. Simulation

La simulation correspondante au module sélectionné.

IV.2.3. Modules de COMSOL:

Liste des modules complémentaires pour COMSOL Multiphysics :



Figure IV.2 : Modules de COMSOL

IV.2.4. Interface graphique :

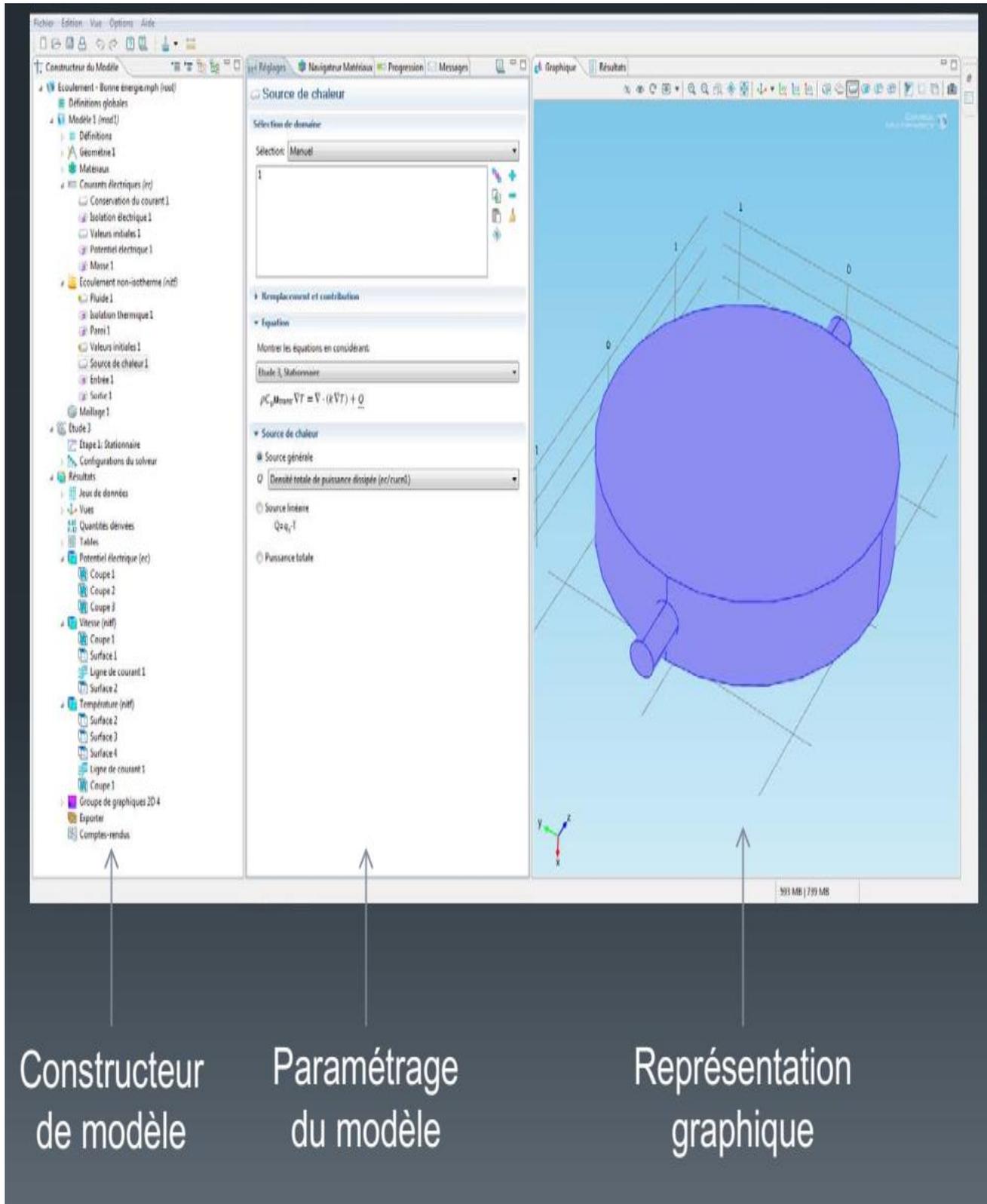


Figure IV.3 : Interface graphique de COMSOL

IV.2.5. Conditions de simulation :

Ce modèle présente une étude d'une décharge couronne DC coaxiale dans l'air sec à la pression atmosphérique. L'électrode de fil interne a un rayon de 100 μm et l'écart entre les électrodes est de 10 cm.

Le modèle résout les équations de continuité et de quantité d'électrons et d'ions dans l'approximation de dérive-diffusion, auto-cohérente couplée à l'équation de Boltzmann.

L'approximation de champ local est utilisée, ce qui signifie que les coefficients de transport et de source sont supposés être bien paramétrés à travers le champ électrique réduit. Les simulations présentées sont pour des régimes en régime permanent, avec une décharge soutenue et des 12 de kV appliqués à l'électrode interne tandis que l'électrode externe est mise à la terre. L'accent est mis sur la création et le transport des particules chargées et comment cela se traduit par la caractéristique courant-tension de la décharge.

Nous nous proposons de simuler la réactivité chimique dans un mélange par une décharge couronne dont les conditions sont résumées dans le tableau (IV.1)

Tableau IV.1: Tableau récapitulatif des conditions de simulation

Caractéristiques de la décharge					
Distance inter-électrode	Intensité maximum	Tension appliquée	Puissance maximum	Rayon D'injection	Transfert de quantité de mouvement
10mm	1 mA	12KV	12watts	100 μm	10 ⁵ Kgm ⁻² s ⁻²
Caractéristiques du gaz					
Compositions		Pression initiale		Température du gaz	
75% de N ₂ , 13% de CO ₂ , 5% de H ₂ O, 7% de O ₂ et 400ppm de NO		760 Torr		300 K	
Configuration					
Décharge couronne fil-cylindre (fil=anode, cylindre = cathode)					

La décharge couronne étudiée est de type fil-cylindre (avec une distance inter électrode 10mm, des électrodes métalliques, un potentiel appliqué à l'anode de 12 KV et une intensité maximum aux environ 1 mA). Elle traverse un gaz composé de 75% N₂, 13% de CO₂, 5% de H₂O, 7% d'O₂ et 400 ppm de NO. La pression initiale du gaz est de 1 Atm (760 Torr) et sa température initiale de 300 K. la figure rappelle la géométrie du dispositif de dépollution (coordonnées cylindriques (r) étudiée ainsi que sa dimension.

Variables sur l'interface de COMSOL:

Tableau IV.2: Tableau récapitulatif des conditions de simulation sur COMSOL

Nom	Expression	Unité	Description
mueN	$3.74e24 * (plas.Erd * 1e21)^{-0.22} [1 / (V * m * s)]$		Reduced electron mobility
muiN	$6e21 [1 / (V * s * m)]$	1/(V.m.s)	Reduced ion mobility
mp	$2e-6 [cm^3/s]$	m ³ /s	ion-ion recombination
rei	$5e-8 [cm^3/s]$	m ³ /s	electron-ion recombination
Vapp	$-V0 * ramp$		Applied Voltage
ramp	$tanh(1e5 * t)$		
p0	760[torr]	Pa	Gas pressure
t0	300[K]	K	Gas temperature
ni0	$1e17 [m^{-3}]$	1/m ³	Initial ion number density
ne0	$1e10 [m^{-3}]$	1/m ³	Initial electron number d...

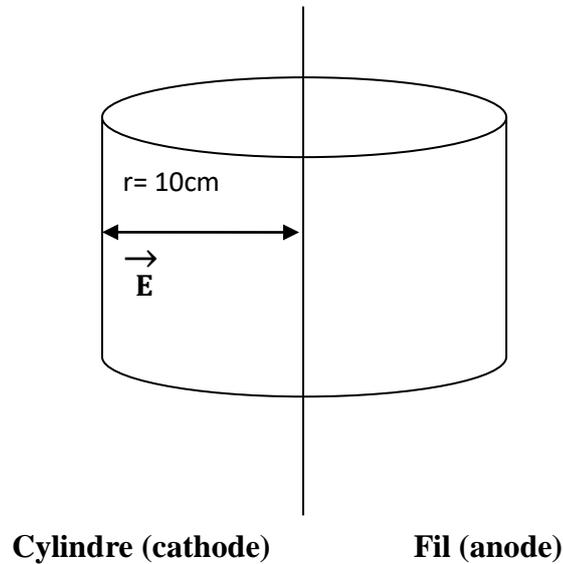


Figure IV.4 : Configuration fil-cylindre

Géométrie sur l'interface COMSOL :



Figure IV.5 : Géométrie de cylindre de la décharge

Propriétés du plasma:

Utiliser des propriétés de transport électronique réduites.

Énergie électronique moyenne: Approximation de champ local.

Chimie de surface:

Concentration de sites de surface totale: $\Gamma_{\text{tot}}=2.2 \cdot 10^{-5}(\text{mol}/\text{m}^2)$.

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

leur influence sur la cinétique de réduction des oxydes d'azote en un point donné de la décharge.

IV.3. Résultats et interprétation :

Le modèle est basé sur les hypothèses et conditions suivantes :

- La première hypothèse consiste à supposer la décharge homogène dans tout le volume de gaz compris entre les électrodes et, par conséquent, à considérer, à instant donnée, que chaque paramètre électrique et chimique a une valeur identique en tout point du volume de plasma. Elle nous permet de ne prendre en compte que les variations temporelles des diverses grandeurs et de négliger la présence et les effets de gradients spatiaux qui pourraient apparaître durant l'application du champ et détruire localement l'homogénéité de la décharge.

- La deuxième hypothèse du modèle est de supposer que l'approximation du champ local, notée A.C.L., cela signifie que la relaxation de fonction de distribution en énergie des électrons vers un état d'équilibre stationnaire est le processus de relaxation le plus rapide.

Cette approximation est valable pour les décharges effectuées dans les milieux gazeux à haute pression. En développant ce modèle, le but sera donc de décrire simplement la cinétique en la découplant du modèle électrique et on ne prenant en compte que les réactions de la cinétique des neutres, excités et ionisés dans un mélange gazeux d'oxygène et d'azote et la cinétique des deux gaz dans une décharge.

Ceci est rendu possible par le fait que les collisions électrons neutres à l'état fondamental, sont les phénomènes largement majoritaires de l'ionisation et de l'excitation dans la décharge. La croissance des densités de particules chargées et d'espèces excités est très rapide. Nous avons vérifié que, dans un mélange l'air, le champ électrique réduit conduit à l'ionisation totale des molécules N_2 et O_2 et d'attachement sur O_2 calculée par le COMSOL de résoudre l'équation de Boltzmann (voir Figure IV.6)

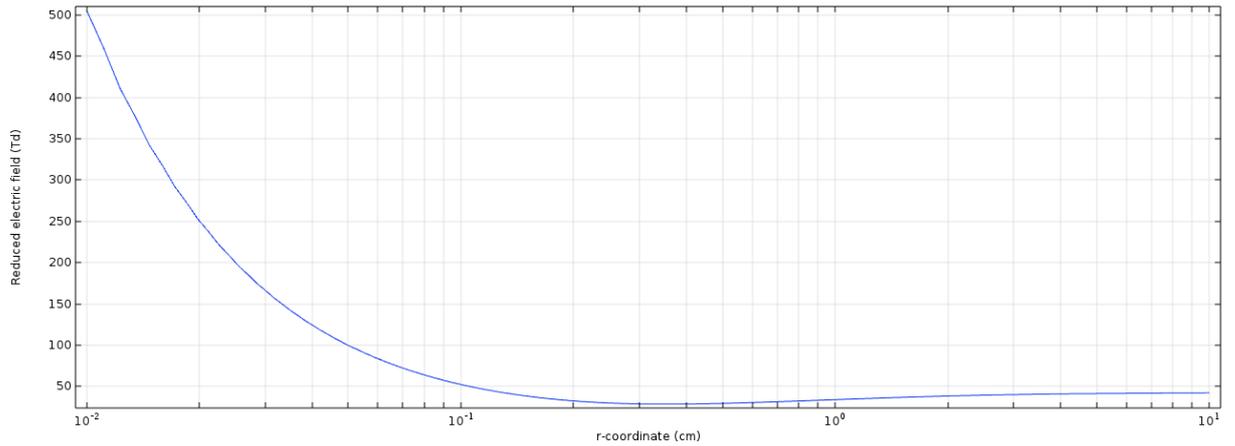


Figure IV.6 : Champ électrique réduit dans le mélange gazeux $N_2/O_2/NO$

Sur la figure IV.7 nous avons tracé le potentiel électrique et durant l'impulsion de la décharge, pour une pression de 1 atm (760 torrs). Il y a une augmentation linéaire par effet de la décharge.

Sur la figure IV.8, nous constatons une diminution de la température des électrons du plasma froid et ceci dû à la dilatation du gaz et la formation du plasma.

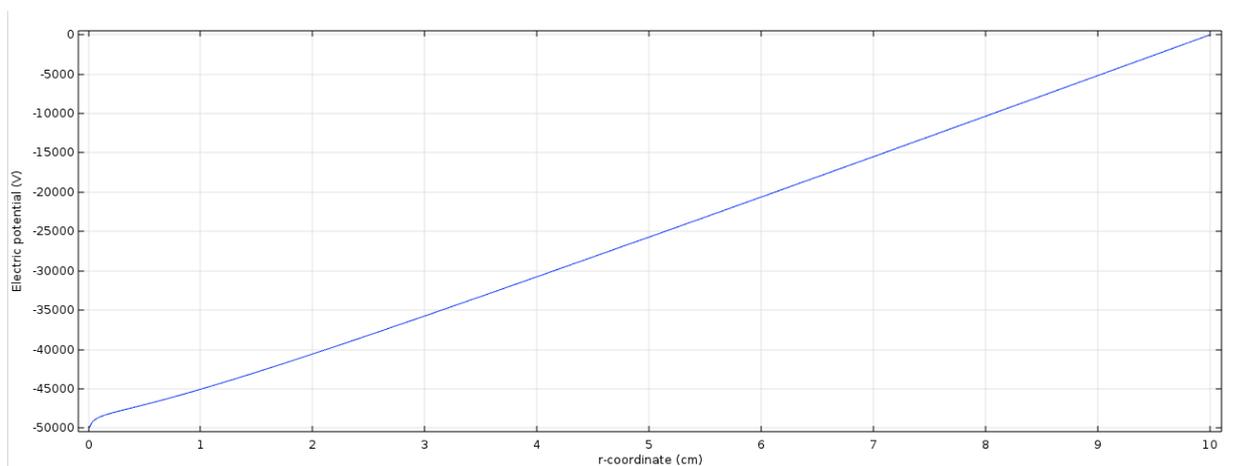


Figure IV.7: Potentiel électrique dans la décharge électrique

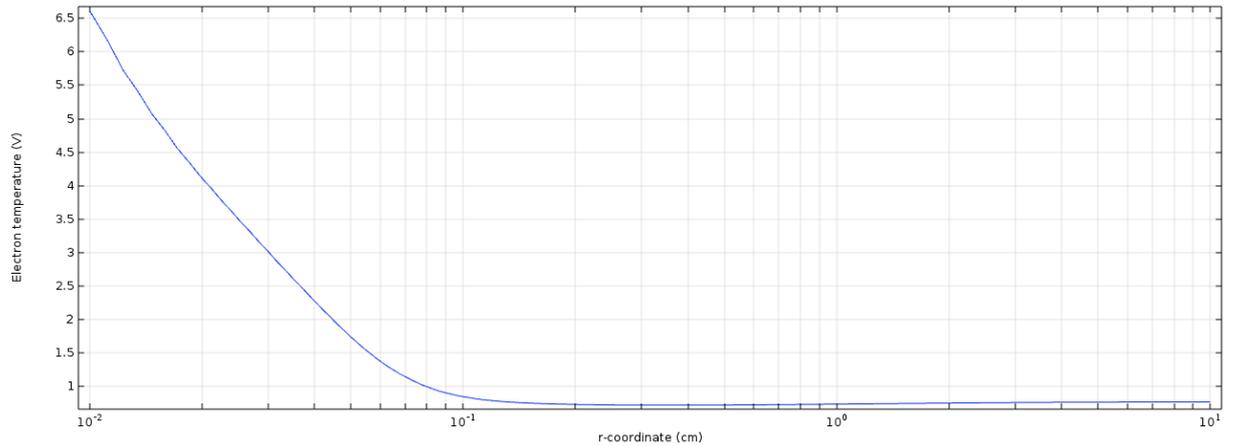


Figure IV.8 : Température des électrons dans le mélange

La variation de la densité de courant ionique totale de la décharge est présentée sur la figure IV.9. Lorsqu'on applique une tension aux bornes des électrodes, le gaz ne dilate pas immédiatement, il faut naturellement un temps de l'ordre des 6 ns , avant que le gaz devienne conducteur. Ce temps correspond à celui nécessaire pour que l'ionisation et l'émission secondaire aient créé suffisamment de charge pour assurer l'auto-entretien de la décharge et est appelé temps de retard ou temps de dilatation, ce temps est défini comme le temps au bout duquel le courant atteint 5% de sa valeur maximale.

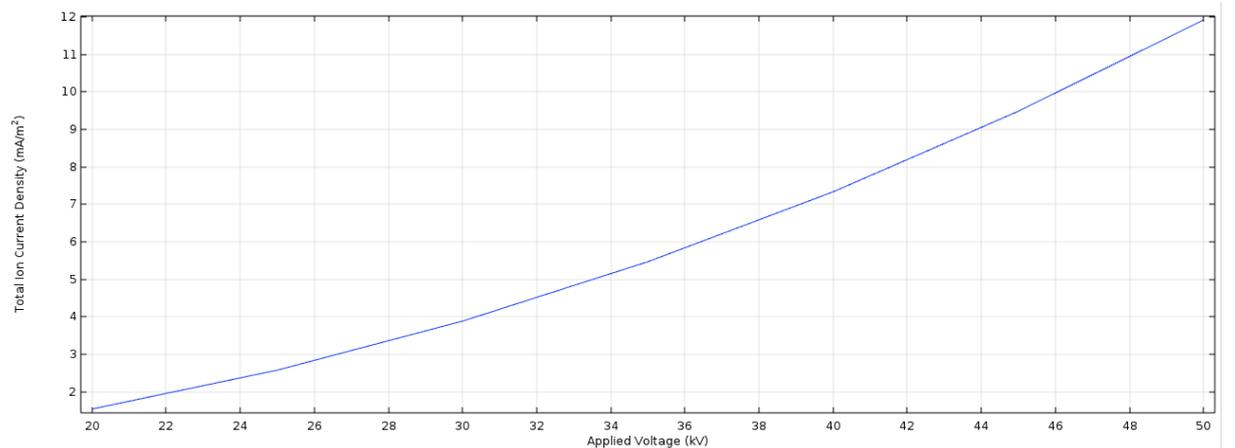


Figure IV.9 : Densité totale de courant ionique en fonction de la tension appliquée

Durant cette phase les électrons ont des énergies suffisantes pour exciter et ioniser les atomes neutres. Beaucoup d'espèces sont créés pendant l'impulsion de courant par impact électronique à partir de l'état fondamental. Aussi, les densités d'atomes excités augmentent rapidement pendant cette période. Ce qui nous laisse constater que la recombinaison ne joue

pas un rôle significatif en comparaison avec les ionisations et autres excitations directes à partir de l'état fondamental.

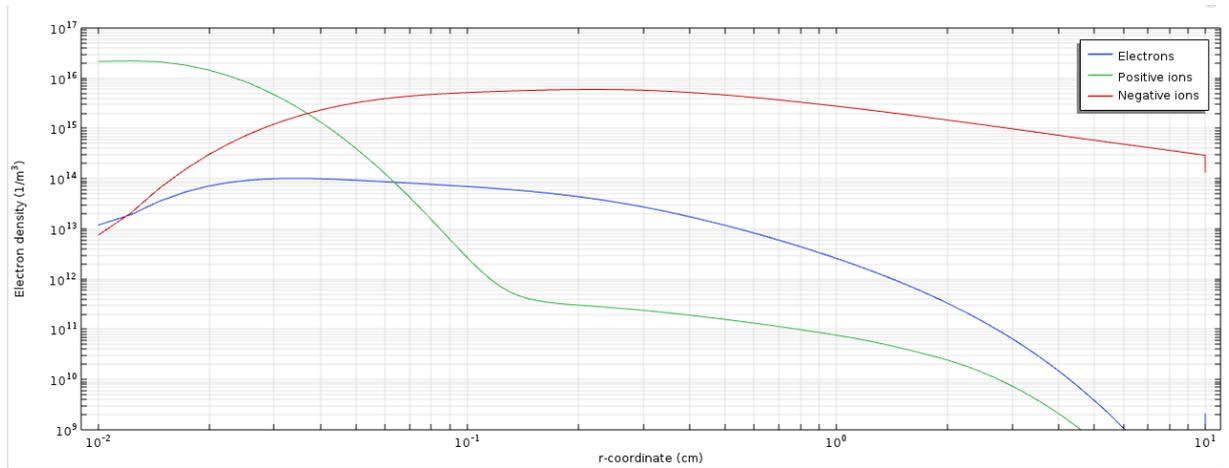


Figure IV.10: Densités des différentes espèces dans le mélange $N_2/O_2/NO$

Sur la figure IV.10, nous avons tracé les densités des différentes espèces dans le mélange $N_2/O_2/NO$. Nous remarquons une augmentation de la densité des ions négatifs dans le mélange gazeux, par contre nous constatons une diminution des électrons en plus une diminution remarquable des densités des ions positifs.

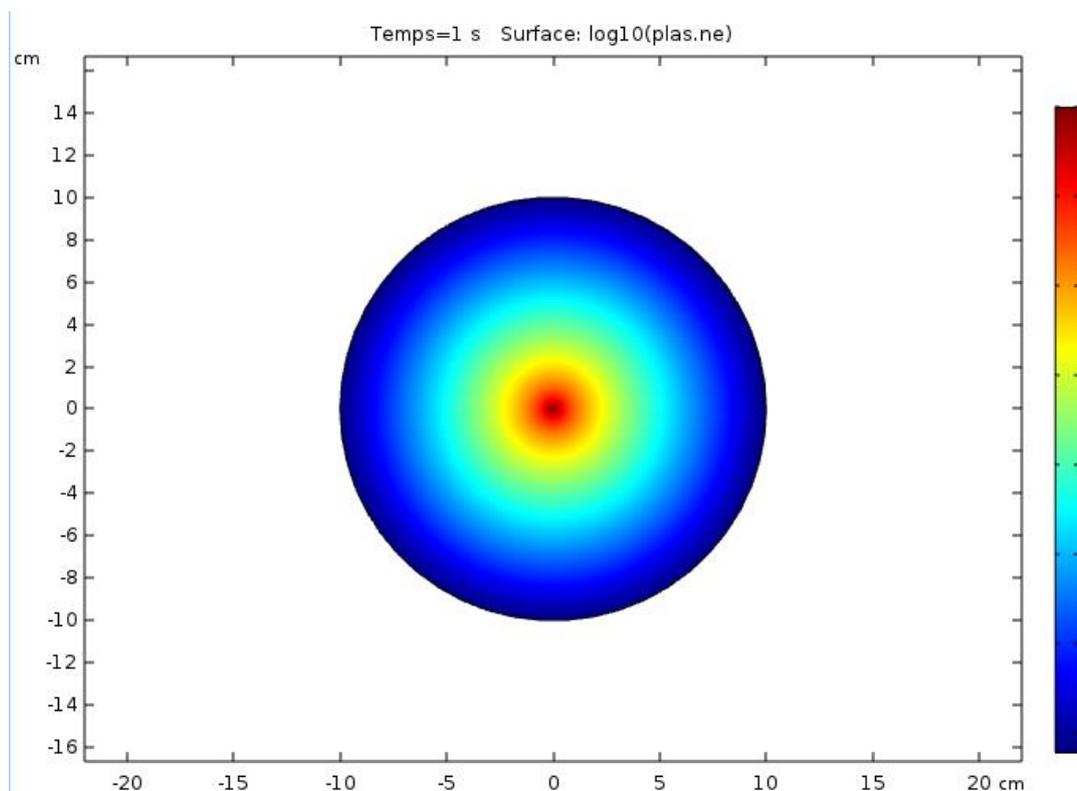


Figure IV.11 : Thermographie de la densité des électrons dans le mélange $N_2/O_2/NO$

D'après la figure IV.11, nous présentons une thermographie de la densité des électrons dans le mélange gazeux, la vitesse est énorme dans le centre de décharge électrique, par contre une diminution remarquable de cette vitesse aux cotés de la décharge.

La même description de thermographie pour les ions négatifs (voir figure IV.12), sauf que la vitesse des ions négatifs est inférieure à celle des électrons.

Pour la figure IV.13, la distribution des ions positifs est presque uniforme dans le centre de la décharge électrique

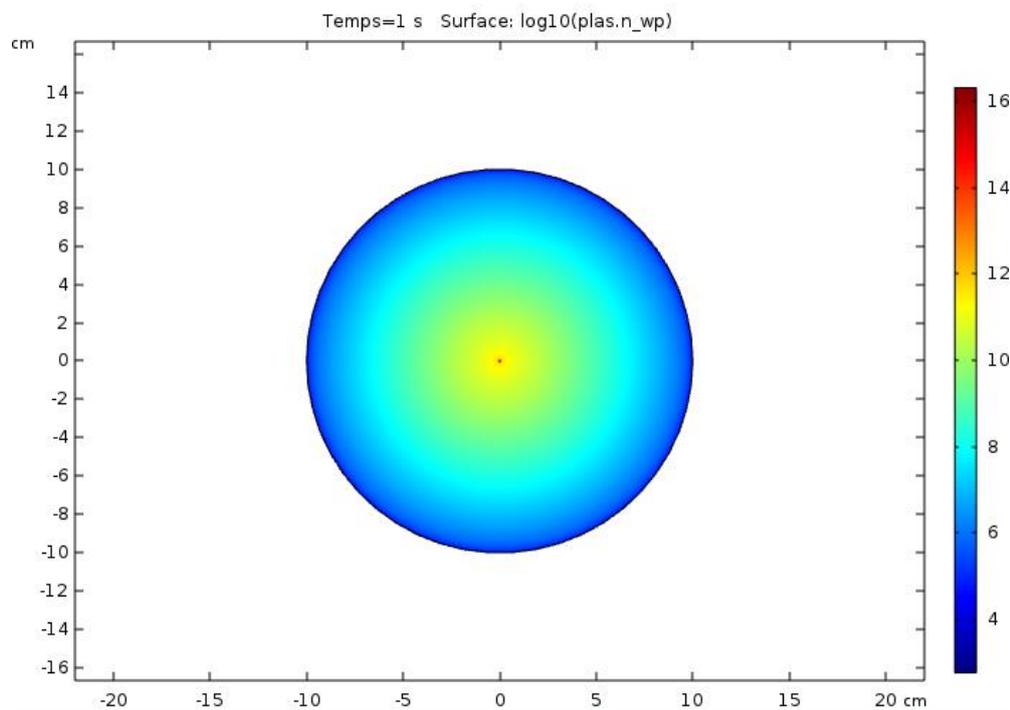


Figure IV.12: Thermographie de la densité des ions négatifs à travers le mélange $N_2/O_2/NO$

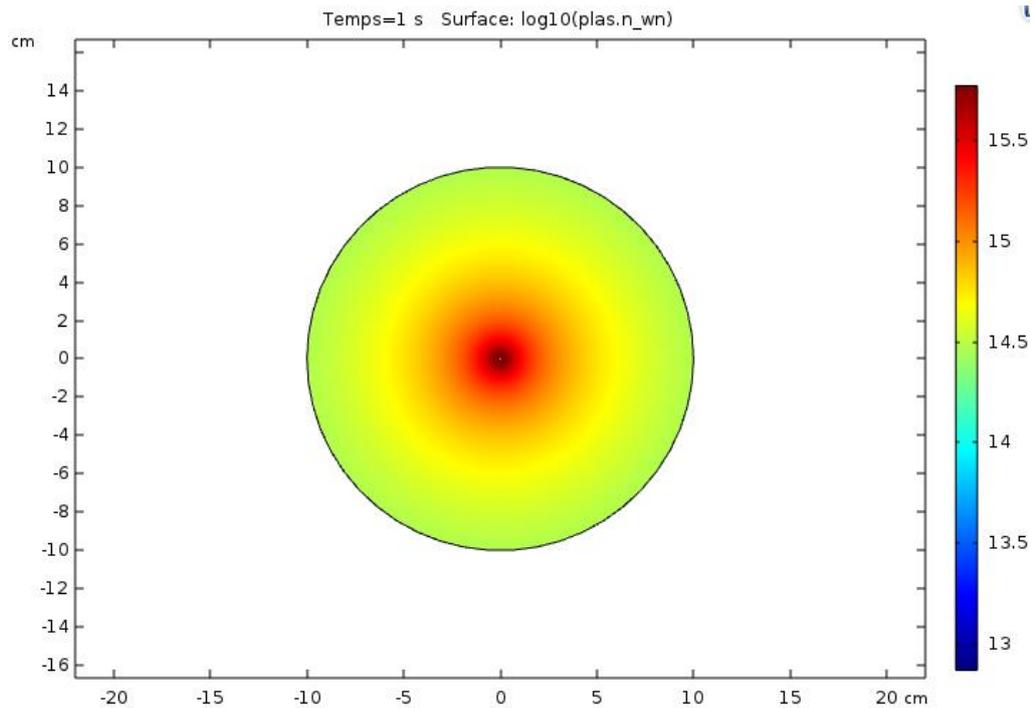


Figure IV.13: Thermographie de la densité des ions positifs à travers le mélange $N_2/O_2/NO$

IV.4.Conclusion:

Dans ce chapitre, le but visé est tout d'abord la simulation numérique du mélange gazeux dans un plasma froid de la phase poste décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante; les résultats de la simulation ont été élaborés par le logiciel COMSOL multiphasiques. Les résultats obtenus montrent le rôle significatif joué par le champ électrique. En effet, dans presque toutes nos simulations nous remarquons que la décroissance de la densité des deux espèces majoritaires dans les gaz pollués, le monoxyde et le dioxyde d'azote dépend fortement de l'augmentation du champ électrique.

Nous avons résulté que :

- dans un mélange d'air, le champ électrique réduit conduit à l'ionisation totale des molécules N_2 et O_2 et d'attachement sur O_2 calculée par le calcul numérique à partir de la résolution de l'équation de Boltzmann;
- les électrons ont des énergies suffisantes pour exciter et ioniser les atomes neutres.
- beaucoup d'espèces sont créés pendant l'impulsion de courant par impact électronique à partir de l'état fondamental;
- On constate que la recombinaison ne joue pas un rôle significatif en comparaison avec les ionisations et autres excitations directes à partir de l'état fondamental.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé. Il se compose ainsi d'électrons, d'ions, ainsi que d'espèces neutres (atomes ou molécules). Pour le créer, il suffit d'appliquer un champ électrique suffisamment fort pour ioniser le gaz. Il y a naturellement de grandes différences entre les régions proches du cœur des étoiles qui sont extrêmement chaudes et denses, et la matière interstellaire, froide et diluée. Ces différences se retrouvent dans les plasmas créés par l'homme, séparés en deux grandes catégories: les plasmas froids et les plasmas chauds.

Les plasmas froids, appelés aussi plasma de décharge, Ces plasmas faiblement ionisés, sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique. Le rôle des décharges électriques de type couronne est de produire des électrons libres suffisamment énergétiques pour exciter, ioniser et dissocier les molécules majoritaires du gaz pollué (N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O). Certains radicaux (espèces chimiques très réactives) formés durant cette phase de décharge amorcent ensuite une série de réactions chimiques qui transforment les polluants en espèces inoffensives ou plus facilement traitables par des procédés classiques. 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).

Ce travail représente une étude des paramètres électriques et cinétique chimique d'un mélange de gaz $N_2/O_2/NO$ dans une DC en utilisant le modèle 2D. Dans notre travail nous avons opté la méthode directe pour résoudre le modèle A.C.L l'aide d'un logiciel éléments finis, générateur d'équations, COMSOL Multiphasiques. Pour accomplir ce but, nous avons effectué une recherche bibliographique approfondie sur le plasma, leur caractérisation et leur application.

Le modèle 2D, qui inclue le circuit électrique de la décharge; la cinétique chimique du mélange $N_2/O_2/NO$ et l'équation de Boltzmann, est basé sur la décharge homogène dans tout le volume de gaz compris entre les électrodes, chaque paramètre électrique et chimique a une valeur identique en tout point du volume de plasma.

A partir de ce travail, on peut conclure que :

- la densité d'électrons, est plus élevée dans le centre de décharge et elle diminue progressivement dans les cotes;

- la température est une des grandeurs particulièrement pertinente à analyser, car elle est d'une part un élément de contrôle du bon déroulement des processus, et d'autre part un paramètre clé dans la connaissance des propriétés des plasmas;
- diminution de la tension du plasma froid et ceci dû à la dilatation du gaz et la formation du plasma.

Il est important de signaler que logiciel COMSOL est un logiciel de simulation par éléments finis (FEM) permettant de simuler tout type de problème pouvant être décrit par des équations aux dérivées partielles.

La cinétique chimique d'un mélange gazeux $N_2/O_2/NO$ dans un plasma froid "Application à la dépollution atmosphérique"

Auteurs: Segmane Imane ; Bouhicha Wafa

Résumé

Ce travail de recherche rentre dans le cadre général de modélisation de la cinétique chimique des oxydes d'azote. L'utilisation des réacteurs à plasma froid non-thermique généré par des décharges couronnes est utilisée comme une des techniques les plus prometteuses pour la création ou la destruction des oxydes d'azote. Pour cette raison, nous avons effectué la simulation pour un mélange gazeux $N_2/O_2/NO$ initialement pollué par 400 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 ; nous avons obtenus les résultats de simulation de la décharge par le logiciel COMSOL ce que nous a permis d'étudier le profil de la densité des particules chargées, des molécules, des atomes excités et des photons.

Mots clés : Cinétique chimique, Plasma froid, Décharge couronne, Mixture $N_2/O_2/NO$, Gaz pollué.

The chemical kinetics of a gaseous mixture $N_2 / O_2 / NO$ in a cold plasma "Application to the atmospheric deppollution"

Authors: Segmane Imane ; Bouhicha wafa

Abstract :

This research work falls within the general framework of modeling the chemical kinetics of nitrogen oxides. The use of non-thermal cold plasma reactors generated by crown discharges is used as one of the most promising techniques for the creation or destruction of nitrogen oxides. For this reason, we performed the simulation for a $N_2 / O_2 / NO$ mixture initially polluted by 400 ppm NO. The mathematical model used is based on the classical equations of hydrodynamics of a fluid assuming that only diffusive transport phenomena are predominant; we obtained the results of simulation of the discharge by COMSOL software which allowed us to study the profile of the density of charged particles, molecules, excited atoms and photons.

Key words: Chemical kinetics, Cold plasma, Corona discharge - Nitrogen oxides - Polluted gas

الحركية الكيميائية لخليط غازي $N_2 / O_2 / NO$ في البلازما الباردة، "تطبيق على تطهير الغلاف الجوي"

الكتاب: سقمان ايمان ; بوهيشة وفاء
ملخص:

يندرج هذا البحث ضمن الإطار العام لنمذجة حركية كيميائية لأكاسيد النيتروجين. يستخدم استخدام مفاعلات البلازما الباردة غير الحرارية الناتجة عن الشحن الكهربائي كورونا (décharge couronne) كواحدة من أكثر التقنيات الواعدة لإنشاء أو إتلاف أكسيد النيتروجين. لهذا السبب، أجرينا المحاكاة لمزيج الغاز $N_2 / O_2 / NO$ المسبب للتلوث في البداية بـ 400 جزء في المليون NO يعتمد النموذج الرياضي المستخدم على المعادلات الكلاسيكية الهيدروديناميكية للسوائل على افتراض أن الظواهر الانتقالية هي فقط الغالبة. حصلنا على نتائج محاكاة التفريغ بواسطة برنامج COMSOL الذي سمح لنا بدراسة ملامح كثافة الجزيئات المشحونة والجزيئات والذرات المثارة والفوتونات.

الكلمات المفتاحية: حركية كيميائية، بلازما باردة، تفريغ كورونا، خليط $N_2 / O_2 / NO$ ، غاز ملوث