<u>République Algérienne Démocratique et Populaire</u> <u>Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique</u> <u>Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf</u>

Faculté des Sciences

Département de Physique

Spécialité: Physique

Option : Physique des Plasmas, des Matériaux

Mémoire présenté par :

Mlle SI SABEUR Habiba

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Thème :

Dépollution des effluents gazeux par plasma, application au traitement de la molécule NO_x

Soutenu publiquement le : 29 /06 / 2011

Devant le jury composé :

Président : Rapporteur : Examinateur : Examinateur : Membre invité: Mr Mostéfa KAMECHE Mr Ahmed BELASRI Mr Tewfik BABA HAMED Mr Mourad LOUNIS Mr Amir Aid Driss

Professeur	USTO-MB
Professeur	USTO-MB
Maitre de Conférence A	USTO-MB
Maitre de Conférence A	USTO-MB
Maitre de Conférence B	USTO-MB

Année universitaire

2010 / 2011

<u>République Algérienne Démocratique et Populaire</u> <u>Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique</u> <u>Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf</u>

Faculté des Sciences

Département de Physique

Spécialité: Physique

Option : Physique des Plasmas, des Matériaux

Mémoire présenté par :

Mlle SI SABEUR Habiba

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Thème :

Dépollution des effluents gazeux par plasma, application au traitement de la molécule NO_x

Soutenu publiquement le : 29 /06 / 2011

Devant le jury composé :

Président : Rapporteur : Examinateur : Examinateur : Membre invité: Mr Mostéfa KAMECHE Mr Ahmed BELASRI Mr Tewfik BABA HAMED Mr Mourad LOUNIS Mr Amir Aid Driss

Professeur	USTO-MB
Professeur	USTO-MB
Maitre de Conférence A	USTO-MB
Maitre de Conférence A	USTO-MB
Maitre de Conférence B	USTO-MB

Année universitaire

2010 / 2011

à

Mes très chers parents

Mes soeurs

Mes frères

Ma famille

Mes amis

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de la physique des plasmas, matériaux conducteurs et ces applications (L.P.P.M.C.A.) de l'Université des sciences de la technologie Mohamed Boudiaf, Oran (U.S.T.O.M.B), ALGERIE.

Je remercie avant tout Allah tous puissant de m'avoir procuré la force morale et le courage pour terminer cette thèse.

Je remercie chaleureusement mes précieux parents mes sœurs et mes frères de m'avoir soutenu et de m'avoir encouragé tout au long de ce travail, Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et toute ma reconnaissance.

Je remercie monsieur le professeur *Belasri Ahmed* qui a dirigé et encadré cette thèse avec dynamisme, détermination, lucidité et ambition scientifique.

Je tiens à remercier Mr le professeur *M. Kamache* pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ma soutenance de la thèse, Je remercie les membres du jury Mrs les Maitres de Conférence *T. Baba Hamed*, *Mr M. Lounis et Mr A. Driss* pour avoir accepté d'examiner ce travail, leurs volontés et pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir de participer à mon jury de thèse.

J'associe à mes remerciements à tous les personnes du laboratoire (L.P.P.M.C.A) : S.Bendella, A.D. Nadjet, B.Wafaà, G.fatiha, Berkahom, H.Zoheir, A.Driss, K.Mahi, A.Oukkas, B.Menad, B.Messani, B. Salim, Y. Rachide, K. Riade, Y. Houssin,

Je voudrais également remercier plus profondément tous mes amis K. Khadidja, T. Roukia, K. Soumia. H. Nadjet, A.H. Nawel, B. Mokhetaria, F.Belgoul, Chaherazade, L. Halima, H. Sihem, B. Fadila, S. Fatima, B. Noamane, B. Amer, B. Kamel, Hamza, et tous les gens qui m'ont idée de prés ou de loin d'accomplir ce travail.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Introduction générale	ix
<u>Chapitre I :</u>	
Généralités sur les décharges à barrière diélectrique.	
I.1 Le plasma	2
I.1.2 Formation du plasma	2
I.1.3 Différents types de décharge électrique	4
I.1.3.1 Décharge en courant continu	4
I.1.3.2 Décharge non autonome	6
I.1.3.3 Décharge sombre de Towsend	6
I.1.3.4 Décharges luminescentes	7
I.1.4 Temps de retard ou temps de claquage	8
I.2. Décharge à barrière diélectrique	8
I.2.1 Définition	8
I.2.2 Mécanismes de microdécharges dans les DBD	10
I.2.2.1 Avalanche électronique et transition en streamer	11
I.2.2.2 Propagation du streamer	12
I.2.2.3 Obstruction du canal de microdécharge	12
I.2.3 Différents régimes des DBD	13
I.2.3.1 Régime filamentaire	13
I.2.3.2 Régime homogène	14
I.2.4 Géométries de DBD	15
I.2.4.1 Décharge en volume	15
I.2.4.2 Décharge en surface	15
I.2.4.3 Décharge coplanaire	16

I.2.5 Applications des DBDs	16
I.2.5.1 Production d'Ozone	17
I.2.5.2 Traitement de surfaces	17
I.2.5.3 Eclairage et écrans à plasma	18
I.2.5.4 Traitement des gaz	20
<u>Chapitre II :</u>	
Les oxydes d'azotes NO_x	22
II.1 Introduction	23
II.2 L'air	23
II.3 Pollution et Politique	25
II.4 Apparition des normes anti-pollution	26
II.5 Les oxydes d'azote ($NO_x = NO + NO_2$)	27
II. 5.1 Le seuil de pollution au NO ₂	28
II.5.2 Caractéristiques des molécules d'oxydes d'azote	29
II.5.3 Impacts environnementaux	30
II.5.4 Sources d'émission	32
Les sources naturelles	32
 ERUPTIONS VOLCANIQUES 	32
 LA FOUDRE 	32
Les sources anthropiques	33
II.5.5 Effet des NO _x sur l'environnement et la santé :	33
Impacte sur la santé	33
Sur la végétation	34
 Sur Les bâtiments et les monuments, 	34
Eutrophisation	34
 Conséquence sur l'atmosphère 	35
II.5.6 Analyse des NO _x :	36
Principe de la chimiluminescence :	36
 Principe 	36
 Description 	36

 Caractéristiques 	37
Réalisation	38
 Dosage de NO : 	38
 Dosage de NO_x 	38
II.6- Traitement des effluents gazeux par procédés plasma non thermique	39
II.6.1- Intérêt de dépollution par plasma non-thermique	39
II.6.2- Les procédés de dépollution par plasma froid	39
II.6.2.1- Traitement de dépollution induit par faisceau d'électrons :	40
II.6.2.2- Traitement de dépollution induit par décharges électriques à haute pression	40
II.6.2.2.1- Les décharges luminescentes (décharges "glow")	41
II.6.2.2.3- Décharge couronne pulsée (p.p.c.p) et ses propriétés	43
II.6.2.2.4- Traitement par décharge de surface	44
II.6.2.2.5- Les décharges avec barrière diélectrique, ou décharges silencieuses	45
II.6.3 Limitation du procédé de dépollution par décharge	46
II.6.3.1 Limitations spatiale : l'inhomogénéité de la décharge haute pression	47
II.6.3.2 Limitation énergétique	47
II.6.4 Traitement Dé NO _X	47
<u>Chapitre III :</u>	49
Modèle cinétique et électrique de décharge à barrière diélectrique	
III.1 Introduction	50
III.2 coefficients de transport électronique d'un gaz faiblement ionisé	51
III.2.1. Section efficace totale et taux de réaction	52
III.3.2 coefficients de transport électronique	53
II.4 Modèle de calcul	56
II.4.1 Description de la géométrie de la décharge	56
II.4.2 Etude cinétique dans le mélange gazeux O ₂ -N ₂	57
II-4-3 Modèle de décharge	58
II-4-3-1 Rôle du modèle	58
II-4-3-2 Hypothèses du modèle	58
III-4-3-3 principe du modèle zéro-dimensionnel	59

III.5 Equation de Boltzmann	63
III-6 Equation de la température du gaz	66
III.7 Modèle de la cinétique chimique	67
<u>Chapitre IV</u>	72
Evolution temporelle des paramètres électriques et cinétiques d'une DBD	
IV.1 Introduction	73
IV.2 Conditions de calcul	74
IV-3 Evolution des paramètres électriques	74
IV-3-1 La variation temporelle des tensions	74
IV-3.2 La variation temporelle du courant électrique	75
IV-3.3 La variation temporelle de la puissance déposée	76
IV-3.4 Le champ électrique	77
IV.4 Evolution temporelle des espèces crées dans le plasma	78
IV.4.1 les espèces chargées	78
IV.4.2 les espèces excitées	80
IV.4.3 les espèces neutres	80
Interprétation de la molécules NO _x	81
IV-5 l'effluence de température des gaz	86
IV-5-1Variation de la température du gag_	86
IV-5-1 les tensions	87
IV-5-2 Le courant	88
IV-5-3 La puissance	88
IV-5-1 Les espèces	89
IV-5-1-1 le monoxyde d'azote	89
IV-5-1-2 le dioxyde d'azote	90
IV-5-1-2 le trioxyde d'azote (nitrate)	91
IV-6 conclusion	92
Conclusion Générale	xiii
Référence	XV

Liste des figures

Figure 1.1	Circuit d'alimentation d'un tube à décharge	4
Figure 1.2	Caractéristique courant tension d'une décharge électrique	5
Figure 1.3	Différentes régions dans une décharge luminescente	7
Figure 1.4	: Possibles configurations d'une DBD. Au moins un diélectrique intercalé entre les électrodes [DIEZ].	9
Figure 1.5	: Principales étapes de la formation d'une microdécharge. De gauche à droite : développement de l'avalanche primaire, transition en streamer puis formation du canal de décharge	10
Figure 1.6	: Différentes géométries possibles de décharges en volume.	15
Figure 1.7:	Décharge en surface.	16
Figure 1.8	: Décharge coplanaire.	16
Figure1.9 :	Schéma de principe d'un ozoniseur utilisé dans le traitement d'eau.	17
Figure 1.10): Utilisation d'une DBD dans le traitement surfacique de plastiques.	18
Figure 1.11	l: La DBD dans les écrans plats à plasma. DBD à électrodes parallèles (gauche). DBD à électrodes coplanaires (droite). Cellule élémentaire ou pixel (bas)	20
Figure 2.1	: Mauvaise qualité de l'air liée au trafic.	24
Figure 2.2	: En 1992, des gens du monde entiers (120 chefs d'état) se sont réunis à Rio et ont commencé à travailler ensemble pour susciter un développement positif pour préserver l'environnement de notre planète.	25
Figure 2.3	: Le parc national de Shenandoah souffre considérablement de la pollution atmosphérique de NO_x comprenant des dommages étendus à la végétation de la pollution.	31
Figure 2.4	: Répartition des émissions atmosphériques par secteur en France.	33
Figure 2.5	: Effets de la pluie acide sur la forêt.	34
Figure 2.6	: Action des pluies acides sur les monuments.	34
Figure 2.7	: Précurseurs NO _x et COV Ozone polluant secondaire.	35

Figure 2.8 : L'effet de serre.	36
Figure 2.9 : analyseur NO_x à chimiluminescence.	37
Figure 2.10 Dispositif plasma de traitement d'effluent gazeux par faisceau d'électrons	40
Figure 2.11 : Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges couronne	41
Figure 2.12 : photo du réacteur multipointes-plan	42
Figure 2.13 décharge de surface	44
Figure 2.14 : Réacteur à décharge couronne de type multipointe-plan avec barrière diélectrique	45
Figure 2.15 Réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre avec barrière diélectrique	46
Figure 2.16 : Réacteur à décharge couronne de type cylindre -cylindre avec barrière diélectrique	46
Figure 2.17 : Les trois fonctions d'un catalyseur dé NOx standard. HC : hydrocarbures.	48
Figure 2.18 : Réaction en température programmée (274 K/min.) sur un	48
catalyseur.	
Figure 3.1 : Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé de O_2 par impact électronique.	53
Figure 3.2 : Sections efficace des premiers états excités, dissociés et ionisé de N ₂ par impact électronique.	53
Figure 3.3 : Variation de l'énergie moyenne électronique en fonction de champ réduit E/N dans le mélange O ₂ -N ₂ (20%-80%).	54
Figure 3.4 : Coefficient de Townsend d'ionisation et d'attachement en fonction de champ réduit E/N dans le mélange O ₂ -N ₂ (20%-80% calculé).	55
Figure 3.5 : Coefficient de Townsend d'ionisation et d'attachement en fonction de champ réduit E/N dans le mélange O ₂ -N ₂ (20%-80%).	55
Figure 3.6 Circuit électrique équivalent	
Figure 3.7 : Schéma simplifié du modèle zéro dimension.	60
Figure 3.8 : configuration du notre programme de modélisation 0D.	61
Figure 4.1 : Variation temporelle de la tension du diélectrique V_d , de la tension du gaz V_p , la tension appliquée.	75

Figure 4.2 : Variation temporelle du courant électrique.	76
Figure 4.3 : L'évolution temporelle de la puissance	77
Figure 4.4 L'évolution temporelle du champ électrique	78
Figure 4.5 Evolution temporelle des espèces chargées	79
Figure 4.6 Evolution temporelle des espèces excitées	80
Figure 4.7 : Evolution temporelle des espèces neutres	81
Figure 4.8 Evolution temporelle de l'azote et de l'oxygène crées dans le mélange.	84
Figure 4.9 l'évolution temporelle de la température du gaz sans et avec l'effet du joule.	87
Figure 4.10 l'évolution temporelle de la tension du diélectrique	87
Figure 4.31 l'évolution temporelle du courant électrique	88
Figure 4.12 l'évolution temporelle de la puissance	89
Figure 4.13 Evolution temporelle du monoxyde d'azote (NO).	90
Figure 4.14 Evolution temporelle du dioxyde d'azote (NO ₂)	91
Figure 4.15 Evolution temporelle du trioxyde d'azote (NO ₃)	92

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Evolution des normes anti-pollution dans l'Union Européenne pour les voitures touristiques ayant une motorisation à allumage commandé.(Les données sur les particules concernent les moteurs Diesel).	27
Tableau 2.2 Formules, noms et caractéristiques des oxydes d'azote	29
Tableau 2.3 : Caractéristiques des NOx et acides correspondants	30
Tableau 3.1 : processus de collision dans un gaz monoatomique	51
Tableau 3.2 : la composition de l'air sec.	61
Tableau 3.4 : les espèces considères	67
Tableau 3.4 : Les réactions considérées.	70

Introduction Générale:

Cette thèse est consacrée au traitement des gaz toxiques « les oxydes d'azotes » à l'aide d'une décharge à barrières diélectriques. Ce travail a été réalisé au sien du laboratoire de physique des plasmas et ces applications L.P.P.M.C.A à l'université de la science et la technologie Mohamed Boudiaf Oran U.S.T.O.M.B.

Le terme plasma, appelé aussi "quatrième état de la matière", a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain *Irving Langmuir* en 1928. A l'origine, un plasma désignait un gaz totalement ionisé globalement neutre, puis cette définition a été étendue aux gaz partiellement ionises, toujours globalement neutres, dont le comportement diffère de celui d'un gaz neutre. C'est un mélange d'électrons, d'ions et d'espèces neutres.

Sur Terre, on rencontre le plasma à l'état naturel c'est dans la foudre et les aurores boréales. Cependant, il peut être généré dans une enceinte confinée en transférant l'énergie d'un gaz plasmagène par l'action d'une décharge électrique. Une décharge est une conversion rapide de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules du gaz. L'énergie électrique apportée au système est en partie convertie par les particules chargées ainsi formées (électrons, ions) en énergie cinétique.

Grace à leur faible masse, les électrons libres récupèrent en général l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collision avec les espèces lourdes du gaz, leur excitation ou leur dissociation. Un milieu chimiquement très réactif, compose d'espèces atomiques, radicalaires et métastables.

Dans notre vie quotidienne, les plasmas ont de nombreuses applications, dont les plus courantes sont le tube néon et certains écrans de télévision. Mais, nous le retrouvons dans de nombreux autres domaines tels que la stérilisation, le dépôt de couches minces, la gravure, la découpe, ... et la dépollution [Pac 07]. Cette dernière application consiste à éliminer les molécules polluantes. L'émission continuelle des gaz toxiques dans l'atmosphère a comme conséquence la dégradation progressive de l'environnement et de ceci, alternativement, a motivé des recherches sur de nouvelles méthodes pour réduire et, si possible, pour empêcher ces émissions nocives. La conscience croissant de ces émissions a comme conséquence la législation exigeant l'application rigoureuse de nouveaux règlements ayant le but d'améliorer la qualité de l'environnement.

Depuis 1970, l'agence de protection de l'environnement (APE) a dépisté des émissions de six polluants principaux d'air (CO, plomb, NO_x , SO_x , particules, COV). Les émissions de ces polluants ont sensiblement diminué sauf les oxydes d'azote qui ont augmenté environ 10% au-dessus de cette période. La réduction des émissions d'azote est donc critique pour améliorer la qualité d'air dans des régions urbaines. Des sources d'azote sont montrées dans la figure (2.4) : Le transport routier, l'agriculture, la résidentiel tertiaire, l'anergie manufacturière, la transformation énergie, et des autre transports.

NO_x en air peut poser des problèmes respiratoires. NO_x réagit également former la nitrate, les aérosols acides. NO_x contribue également à la formation des pluies acides. Indépendamment d'être un gaz de l'effet de serre, NO_x agit également en tant que précurseur pour la formation des particules atmosphériques qui causent la visibilité réduite. Ces implications économiques et sanitaires ont motivé la recherche des techniques pour réduire la pollution de NO_x. Un des méthodes développées pour le contrôle de NO_x est le traitement par plasma. La réduction des gaz toxiques par plasma est un domaine de recherche important dans l'industrie et dans le milieu universitaire. Le traitement des oxydes d'azote (en particulier NO et NO₂) par plasma, a été l'objet de beaucoup d'études. Le traitement de NO_x par plasma non-thermique est une méthode très efficace parce que le fonctionnement du réacteur est tel que l'énergie d'entrée entre la plupart du temps dans chauffer les électrons par opposition à augmenter la température de gaz. La technique de réduction est également faisable pour actionner un réacteur à la pression atmosphérique. Plusieurs types de réacteurs sont employés pour le traitement par plasma non-thermique, y compris le faisceau d'électrons (e-faisceau) ou les décharges électriques.

Les réacteurs de décharge électrique sont typiquement des décharges couronnes pulse et des décharges à barrière diélectrique. Les décharges couronnes utilisent les impulsions courtes (10 - 100 de ns) à haute tension (jusqu'à 30 kV) avec des taux de répétition de kilohertz, créant de ce fait des décharges de courte durée qui produit les radicaux responsables de la décomposition des molécules peu désirées. Ces réacteurs sont caractérisés par des basses températures de gaz (300 K) et températures élevées d'électron (3-6 eV). Plusieurs études ont été réalisées afin d'évaluer ces décharges pour le traitement des effluents gazeux par plasma. [Fuc 87] [Mok 98]

Les décharges à barrière diélectrique (DBD's), montrés schématiquement dans Figure 1.1, se compose des électrodes planaires ou les tubes cylindrique concentriques avec au moins un diélectrique intercalé entre les électrodes. DBDs sont connus pour leur efficacité de grande énergie, fiabilité, et d'une manière primordiale [Eli 91]. Les DBD ont également l'avantage supplémentaire du fonctionnement à la haute pression (atmosphérique et ci-dessus) ayant pour résultat des taux plus élevés de réaction.

Beaucoup d'études ont été réalisées pour analyser l'importance de la conception de la décharge, choix de composition de matériel d'emballage, de tension, de fréquence de composition de gaz sur le déplacement de NO_x des échappements des véhicules à moteur [Lar 98][Pen 98][Fran 01]. Les résultats indiquent que la tension et la fréquence n'affectent pas l'efficacité énergétique globale dans certaines gammes d'opération. Cependant, la composition de gaz et le choix du matériel d'emballage se sont avérés pour changer de manière significative les sorties de processus. La possibilité d'employer le couplage plasma-catalytiques pour le traitement a été étudiée. Les résultats indiquent qu'avec le réacteur de plasma d'amont du convertisseur catalytique, plus d'ozone conversion a été réalisé. La Modélisation du traitement des gaz toxiques par plasma a été intensivement effectuée, tout étudie le point vers le rôle positif joué par le processus de plasma

Nous avons employé un modèle zéro-dimensionnel, pour étudier la réduction des NO_x issus d'échappements véhicule par l'action d'un plasma hors équilibre. Il est basé sur une modélisation de la cinétique d'une décharge à barrière diélectrique dans un mélange N_2/O_2 . Cette étude permet le calcule de l'évolution temporelle des concentrations des espèces neutres, ionisées et excitées dans le plasma.

Dans le premier chapitre nous avons présente quelques généralités sur les décharges à barrières diélectriques, leurs géométries, leurs alimentations, et leurs applications industrielles.

Une brève présentation sur les oxydes d'azotes ; le seuil de pollution, caractéristiques des molécules d'oxydes d'azote, sources d'émission, effet des NO_x sur l'environnement et la santé, méthode d'analyse des NO_x et le traitement des effluents gazeux par procédés plasma non thermique, a été présentée sur le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à une revue du modèles numérique utilisé dans notre étude, le modèle zéro-dimensionnel couplé au circuit extérieur. Nous avons aussi décrit les réactions de la cinétique chimique.

Enfin, le chapitre quatre décrit les résultats de la simulation d'une décharge à barrière diélectrique entamé une étude paramétrique en étudiant les variations temporelles des paramètres électriques et cinétiques de la décharge.

Chapitre I:

Généralités sur les décharges à barrière diélectrique.

I.1 Le Plasma :

On décrit souvent l'état "plasma" comme le "quatrième état de la matière". Il y a l'état solide, l'état liquide, et l'état gazeux. Lorsqu'un gaz possède un certain nombre de charges électriques, et que ces charges sont en nombre suffisant pour affecter son comportement et ses caractéristiques, on se retrouve en présence d'un plasma. L'importance des plasmas dans notre vie de tous les jours est considérable: 99% de l'univers visible est constitué de plasmas!!

Dans un gaz ordinaire, chaque atome contient un nombre égal de charges positives et négatives: les charges positives dans le noyau sont entourées d'un nombre égal d'électrons chargés négativement, de sorte que chaque atome est qualifié de "neutre". Un gaz devient un plasma lorsque l'addition de chaleur ou d'une autre forme d'énergie provoque l'expulsion d'un ou des électrons de plusieurs atomes. Les restes de ces atomes sont positivement chargés, et les électrons négatifs ainsi libérés sont libres de se déplacer. Ces atomes, ainsi que le gaz électriquement chargé qui est créé, sont dits "ionisés". Lorsque suffisamment d'atomes dans le gaz se retrouvent ionisés, les caractéristiques électriques de tout le gaz viennent à être affectées: voilà, l'état plasma est atteint.

Dans plusieurs cas, les interactions entre les particules chargées et les particules neutres sont aussi importantes. Car elles permettent de déterminer le comportement et l'utilité du plasma. Le type d'atomes présents dans un plasma, le ratio entre particules ionisées et particules neutres, ainsi que l'étendue des énergies des particules, permettent d'engendrer une large variété de plasmas de types, caractéristiques et comportements différents.

La science des plasmas croise plusieurs disciplines: physique atomique et moléculaire, chimie, science des matériaux. Il s'agit d'un véritable domaine multidisciplinaire qui se subdivise selon l'état d'ionisation du gaz: on dira d'un plasma qui est soit faiblement ou hautement ionisé, plasma froid ou plasma chaud.

I.1.2 Formation du plasma :

La décharge électrique est un phénomène physique se produisant dans gaz, lorsqu'en lui applique un champ électrique suffisamment intense, ce gaz devient conducteur. Les décharges dans les gazes sont dues à l'apparition d'électrons et d'ions libres.

La production d'un état plasma dans un gaz se fait à travers l'ionisation des molécules du gaz par les électrons libres accélérés grâce aux champs électriques, l'état de plasma disparaît car les particules chargées s'éliminent par recombinaison, diffusion sur les parois et par capture des électrons libres par les atomes ou molécules électronégatives.

Dans le cas d'une décharge continue entre deux électrodes des électrons sont accélérés par le champ électrique, et si la pression est suffisamment basse pour que le libre parcours moyen des électrons soit plus grande que la distance inter-électrodes, ils seront absorbés par l'anode avant d'avoir eu l'occasion de percuter les particules gazeuses, il n'y a donc pas d'ionisation au sein du gaz st seul le processus d'émission secondaire sur la note peuvent assurer l'entretien de la décharge, par contre au pression assez élevée et pour le libre parcours moyen soit petit par rapport à la distance inter- électrode les électrons effectueront de nombreux chocs ionisants à condition que le champ soit suffisamment intense, les électrons secondaires ainsi créés peuvent à leur tour ioniser et contribuer à l'entretien de la décharge. [Delcro].

On peut très bien comprendre les phénomènes se produisant dans une décharge électrique en prenant un tube à décharge classique, il est constitué d'un tube verre de quelques centimètres de diamètre, muni de deux électrodes à ces extrémités plane séparées d'une distance d et remplie de gaz sous une pression de quelque torrs, comme sur le circuit (figure.I.1), on peut appliqué sur les électrodes une différence de potentiel V, si elle est assez élevée, on observe un courant i dans le tube qui d'ailleurs plus ou moins lumineux, si on agisse sur la f.e.m V_0 et sur la résistance R, on modifie la valeur de i ce qui engendre la variation de V, d'où on obtient la caractéristique (v,i) du tube montré sur (figure.I.2), celle-ci nous permet d'observer différents régimes. [Ann 92]



(Figure. I.1) : Circuit d'alimentation d'un tube à décharge

I.1.3 Différents types de décharge électrique :

I.1.3.1 Décharge en courant continu

Le gaz peut devenir un conducteur, ce phénomène se produit par des fortes valeurs du champ électrique aussi pour des valeurs de pressions élevées, ce mécanisme de passage de courant est appelé décharge électrique. La décharge électrique s'établit généralement entre deux électrodes placées à l'intérieur d'une enceinte où il existe un gaz. Plusieurs régimes de fonctionnement peuvent distinguer en fonction de la caractéristique courant-tension de la décharge. (fig.I.2)



(figure.I.2) : caractéristique courant tension d'une décharge électrique.

Zone AB : espace cathodique

On a une chute de tension très importante et dite langueur de gaine, les électrons vont pouvoir gagner une grande énergie qui est proportionnelle à la tension, comme dAB est faible les électrons vont pouvoir échapper de la guerre sans subir de collision, on dit que les électrons sont très énergétiques ou bien électro-chauds.

Zone BD : lueur négative et espace sombre de Faraday

Les électrons perdent leurs énergies puisque le champ électrique est faible, ils effectuent des collisions avec les atomes du gaz ; si on a excitation on a une émission lumière et si on a ionisation on aura plus d'électrons est d'ions, cela explique l'importance luminescence dans cette zone. A la fin de la zone BC les électrons n'ayant plus d'énergie pour exciter les atomes, donc en aura plus de lumières dans cette zone.

Zone DF : colonne positive

Le champ électrique est constant, les densités électroniques et ioniques sont voisines ; le plasma est entretenu par les électrons qui sont accélérés par le champ local, c'est la différence fondamentale entre la zone BC et la zone DE.

Zone FG : région anodique

Cette région comprend l'espace sombre anodique, l'anode étant un collecteur d'électrons, est chargé d'espace négatif se forme où les ions seront repoussés, il se produit une chute anodique de potentiels et le champ électrique est plus important dans la colonne positive. Il se produit aussi quelques ionisations et excitations qui expliquent l'existence de quelques régions lumineuses.

I.1.3.2 Décharge non autonome

Au courant très faible, la décharge ne se produit que s'il existe une source extérieure produisant des décharges électriques dans le gaz. Si la cathode et dans l'obscurité, irisation extérieure est constituée par les rayons cosmiques, si la cathode et éclairée par de la lumière contenant des rayons ultraviolets, les courants obtenu sont plus intenses et grandi avec l'éclairement de la cathode. Ils sont dus à l'émission photoélectrique de la cathode. Dans les deux cas, si l'on supprime l'action d'ionisation externe en constate que le courant disparaît, la décharge ne s'entretient pas d'elle même on dit qu'elle est non autonome.

I.1.3.3 Décharge sombre de Towsend :

Dans celle-ci, les atomes et les électrons sont éjectés par la surface de la cathode. L'émission secondaire des électrons à la cathode est un processus nécessaire pour la maintenance d'une décharge électrique alors que l'émission des neutres (Atomes, Spoutrings) par la cathode est processus utilisés dans la déposition de la matière sur le substrat.

Ces espèces sont éjectées par la cathode après l'impact ionique, on considère émission électronique secondaire due aux bombardements de la cathode par les ions positifs qui ont été créé dans le milieu plasma. On définit ainsi un coefficient d'émission secondaire γ qui est le deuxième coefficient de Towsend après α (le premier coefficient de Towsend)

 γ représente le membre d'électrons éjectés par la cathode par ions. Il varie de 10^{-1} à 10^4 .

Les électrons accélérer à partir du plasma par le champ vont induire l'émission des électrons par la cathode par l'impact ionique, ces électrons sont accélérés eux-mêmes vers l'anode dans le champ de la gaine.

Dans ce type de décharge le potentiel se distribue linéairement de la cathode à l'anode, et l'intensité ionique et électronique sont faibles.

I.1.3.4 Décharges luminescentes

Si on augmente le courant on constate que le tube devient assez lumineux et que le potentiel V décroît, la luminosité n'est pas homogène, on remarque plusieurs régions différentes. (figure.I.3)



(Figure. I.3) : Différentes régions dans une décharge luminescente

I.1.4 Temps de retard ou temps de claquage

Dans une décharge électrique le claquage du gaz ne ce produit pas immédiatement après l'application de la tension, le claquage en réalité se produit toujours après un certain temps de l'ordre du nano seconde celui-ci est appelé temps de retard. Il est du en premier lieu à un retard statistique au claquage du au fait que le milieu doit dans tous les cas contenir des électrons libres pour qu'une décharge puisse s'amorcé après application d'une tension. L'autre composants du temps de retard au claquage est le temps nécessaire pour que l'ionisation en volume (proportionnelle au premier coefficient de Towsend α) et l'émission secondaire (proportionnelle au deuxième coefficient de Towsend γ) aient créé suffisamment de charges pour assurer l'auto entretien de la décharge. Le temps de claquage dépend de la pression et de la composition du mélange gazeux ainsi que de la tension appliquée.

I.2. Décharge à barrière diélectrique

I.2.1 Définition :

On appelle « décharge à barrières diélectriques », le type de décharge dans un gaz caractérisé par la présence d'au moins une épaisseur de matériau diélectrique dans le gap [Kog 02], comme le montre la figure 1.4. Initialement conçue par W. SIEMENS en 1857, elle avait comme objectif la génération d'ozone [Kog 03].



Figure 1.4 : Possibles configurations d'une DBD. Au moins un diélectrique intercalé entre les électrodes [DIEZ].

Il est possible de générer des DBD dans une gamme élevée de pressions et pour différentes natures de gaz. La capacité du diélectrique limite le courant électrique dans le système, permettant ainsi la génération d'un plasma froid même à pression atmosphérique. Dans ces conditions le régime de fonctionnement dominant des DBD est filamentaire. Les charges s'accumulant sur le diélectrique limitent l'extension des microdécharges, empêchant la formation d'arcs électriques, de plus le diélectrique permet la distribution des microdécharges de manière quasi uniforme sur la surface de décharge.

Si le régime filamentaire des DBD est majoritairement observé, il est toutefois possible d'obtenir une DBD homogène à haute pression. Des DBD homogènes ont été obtenues notamment par préionisation, permettant à la décharge de s'étendre spatialement au lieu de former une microdécharge. Une autre méthode consiste à utiliser les propriétés de diélectriques électrets, c'est-à-dire présentant un état de polarisation électrique quasi permanent, qui vont agir comme une source de charges transportées à travers le gap sur toute la surface de décharge. Les DBD ne peuvent être alimentées que par des signaux alternatifs, le couplage capacitif du diélectrique rendant le système électrode-diélectrique semblable à une capacité. Les signaux peuvent être de différentes formes : sinusoïdaux, carrés ou impulsionnels. [Bea 09]

I.2.2Mécanismes de microdécharges dans les DBD :

Dans une DBD, le régime de décharge luminescente homogène peut être atteint sous certaines conditions discutées dans la partie suivante. Sinon, le système à tendance à adopter un régime de type filamentaire, composé de multiples microdécharges. La présence du matériau diélectrique entraîne une limitation de la densité de courant dans le système et le dépôt de charges sur la surface diélectrique empêche la transition à l'arc rencontrée dans les décharges entre électrodes métalliques. Le déroulement d'une décharge filamentaire se fait en plusieurs étapes. La décharge est initiée par la présence d'électrons germes accélérés sous l'effet du champ électrique provoquant l'apparition successive d'électrons secondaires par ionisation directe, donnant ainsi naissance à une avalanche électronique (figure 1.5). Si la tension est suffisamment élevée, l'accumulation de charges provoquée par l'avalanche entraîne le développement d'un streamer. Un streamer est une onde d'ionisation locale se déplaçant rapidement de l'anode à la cathode (environ 10^8 cm/s). Lorsque le streamer rejoint la cathode, il reste un canal conducteur faiblement ionisé, les électrons du canal se déposant sur le diélectrique anodique provoquent une accumulation de charges qui empêche l'apparition d'autres avalanches ou de streamers au même endroit [Sub 07]. Lors de l'inversion de polarité, le dépôt de charges négatives facilite le développement de nouvelles avalanches et streamers à la même position.



Figure 1.5 : Principales étapes de la formation d'une microdécharge. De gauche à droite : développement de l'avalanche primaire, transition en streamer puis formation du canal de décharge

On définit une microdécharge comme l'ensemble des processus initiés par l'avalanche et leur développement jusqu'à la jonction du streamer à la cathode. Après extinction de la microdécharge, les charges déposées à la surface ainsi que les charges ioniques à l'intérieur de l'ancien canal de décharge créent un volume où les conditions sont sensiblement différentes de celles du reste du volume et est parfois qualifié de vestige de microdécharge. La présence d'un vestige de microdécharge va faciliter l'apparition de décharges au même point lors de l'inversion de polarité (dans le cas d'une tension alternative), ce phénomène est appelé « effet mémoire ». Une succession de microdécharges se produisant au même endroit de la surface à chaque inversion de polarité est souvent qualifiée de filament, le terme désignant l'observation macroscopique du phénomène. Cela se traduit par l'observation de points lumineux localisés spatialement au sein d'une décharge filamentaire. Dans la suite, nous détaillerons le déroulement des étapes constituant une microdécharge : transition d'une avalanche électronique en streamer, sa propagation puis l'obstruction de la décharge.

I.2.2.1 Avalanche électronique et transition en streamer :

La formation initiale de l'avalanche électronique (accélération d'électrons germes par application d'un champ électrique suffisamment intense) est similaire à une décharge de Townsend, cependant l'avalanche de DBD se propage de la cathode vers l'anode selon un mécanisme spécifique. L'avalanche primaire de la DBD se distingue par une forte charge d'espace, la répartition de ces charges au sein de l'avalanche donne à celle-ci une structure dipolaire : les charges négatives (électrons) sont en tête d'avalanche et les charges positives (ions) sont en queue du fait de leur différence de vitesse. Le champ de charges d'espace résultant de ce dipôle provoque une distorsion locale du champ électrique. L'amplification locale du champ appliqué accélère les électrons de tête qui se dirigent vers l'anode à haute vitesse, créant ainsi un canal constitué des charges d'espace positives de queue. L'arrivée des électrons à l'anode marque la fin de l'avalanche primaire et la transition en streamer.

Lorsque l'avalanche électronique arrive sur l'anode, elle provoque un dépôt de charges négatives qui s'étend sur la surface du diélectrique. Dans le même temps une charge positive créée par les ions issus de la queue d'avalanche se forme en regard de l'anode. L'accumulation de ces charges positives provoque une dégradation locale du champ électrique adjacent à la

barrière anodique et constitue la tête du streamer lorsque le champ électrique est suffisamment intense pour provoquer la transition.

I.2.2.2 Propagation du streamer :

Pour se propager, le streamer utilise comme point de départ la distorsion du champ électrique causée par les charges d'espace dans la région du plasma qui s'est établi près de la barrière anodique après l'obstruction de l'avalanche primaire. Ce plasma, constitué pour partie des électrons issus de l'avalanche et d'ions positifs issus du nuage de charges d'espace en cours d'accumulation, agit comme un milieu conducteur et amène une partie du potentiel anodique à l'intérieur de l'espace gazeux.

Quand la densité du nuage de charges d'espace augmente, le champ électrique local devient suffisamment amplifié pour générer des particules excitées émettant des photons, qui créent des électrons par photoionisation à la tête du nuage de charges. Le déplacement des électrons secondaires déclenche des avalanches secondaires, offrant de nouvelles zones de charge d'espace positive en regard de la tête du streamer. Cela conduit au renforcement du champ qui provoque la répétition du processus et la progression du streamer vers la cathode. Durant cette phase de propagation, la zone de plasma faiblement ionisée suivant le streamer s'étend. Le streamer est ainsi constitué d'une tête correspondant au front d'onde positive et laisse un sillage de plasma faiblement ionisé.

I.2.2.3 Obstruction du canal de microdécharge :

Lorsque le streamer parvient à la cathode, la charge d'espace positive est transférée sur la barrière cathodique et se transforme en charge de surface en s'étendant radialement.

À ce stade, les champs locaux sont renforcés au niveau des barrières, et sont répartis de manière relativement homogène à travers l'espace gazeux. A mesure que les densités surfaciques de charges se forment sur les barrières, le champ électrique dans l'espace de gaz décroît et devient inférieur au seuil d'ionisation.

Les électrons quittent le canal laissé par le streamer rapidement jusqu'à ce que la microdécharge disparaisse sous l'effet conjugué des charges accumulées à la surface des diélectriques et de la charge d'espace positive provoquée par les ions, qui mettent plus de temps à quitter l'espace de décharge. Cela marque la fin de la phase de claquage de la microdécharge.

Si les décharges à barrières diélectriques sont propices au développement de microdécharges amenant un régime filamentaire, d'autres formes de décharges peuvent être rencontrées.

I.2.3 Différents régimes des DBD

Dans cette partie, nous présenterons les caractéristiques des deux principaux régimes de décharges à barrières diélectriques.

I.2.3.1 Régime filamentaire

Le régime filamentaire est le régime dominant des DBD. Il se compose de multitudes de microdécharges désynchronisées spatialement et temporellement, c'est donc un régime non uniforme. Macroscopiquement, on peut alors observer un phénomène de répulsion des filaments entre eux. La densité de microdécharges est proportionnelle à l'amplitude de la tension appliquée. Pour des tensions proches de la valeur de claquage (et à fréquence élevée), les microdécharges on tendance à apparaître au même endroit les charges résiduelles sur le diélectrique facilitent l'apparition d'un nouveau filament en ces points de la surface après le changement de polarité. À l'inverse, à tension élevée (et fréquence faible) les microdécharges résiduelles étant dans ce cas quasi homogène.

Toutefois, les dépôts de charges sont également responsables de différents types d'interactions entre les microdécharges et notamment la génération de formes et les effets collectifs.

I.2.3.2 Régime homogène

Le régime homogène nécessite des conditions particulières. Il est atteint par génération d'une décharge de Townsend (dans l'azote par exemple) ou luminescente (pour les gaz rares). Différents moyens d'arriver à une décharge DBD homogène ont été proposés. L'aspect filamentaire étant lié à des dépôts de charges ponctuels sur la surface du diélectrique, un moyen d'accéder à une DBD homogène est de parvenir à une répartition homogène des charges sur la surface. C'est pourquoi, la préionisation de la décharge a été étudiée : la décharge homogène est possible si la densité d'électrons de préionisation est suffisante pour causer la synchronisation des têtes d'avalanches primaires aux étapes où des microdécharges isolées devraient autrement se produire.

La nature des diélectriques (par la valeur des coefficients d'émission secondaire selon le gaz), peut favoriser l'apparition d'une décharge homogène préférentiellement au mode filamentaire. De même les conditions de surface et les propriétés de polarisation influençant l'accumulation des charges peuvent stabiliser la décharge. La nature du mélange de gaz est également un facteur important, par sa capacité ou non à produire un nombre suffisant d'électrons germes entre chaque décharge permettant le rallumage de la décharge sur toute la surface et pour un faible champ. La présence d'impuretés ou d'espèces réactives et/ou électronégatives (comme l'oxygène), même en faible quantité peut amener la décharge dans un régime filamentaire.

Les signaux électriques, et notamment la tension appliquée et la fréquence influencent l'allure de la décharge. Du fait du dépôt de charges à la surface, une alimentation haute tension, faible fréquence générera une distribution des microdécharges sur toute la surface du diélectrique, alors qu'une opération en faible tension, haute fréquence se traduira par un rallumage des canaux des précédentes microdécharges à chaque demi-période.

Les propriétés des microdécharges sont globalement indépendantes de la forme des signaux appliqués, à l'exception des courts temps de montée de tension. Si le temps de montée de la tension est suffisamment court, il est possible d'initier un grand nombre de microdécharges simultanément, voire de synchroniser les microdécharges. On a alors une décharge quasi-homogène issue d'un claquage filamentaire.

I.2.4 Géométries de DBD :

S'il existe de nombreuses géométries permettant d'obtenir des DBD, elles peuvent être regroupées en trois catégories :

I.2.4.1 Décharge en volume :

Géométrie typique des DBD, constituées d'électrodes dont l'une au moins est recouverte de diélectrique, et séparées par un espace gazeux. Elles se caractérisent par une décharge de type filamentaire. Différentes possibilités de géométries de DBD en volume sont présentées dans la figure 1.6.



Figure 1.6: Différentes géométries possibles de décharges en volume.

I.2.4.2 Décharge en surface :

Les décharges en surface, pour lesquelles une électrode longue et fine (ou plusieurs en parallèle) est placée sur une surface diélectrique, de l'autre côté de laquelle se trouve une contre-électrode. Elles sont caractérisées par une faible tension d'allumage et une extension graduelle à la surface du diélectrique. Contrairement aux décharges en volume, il n'y a pas d'espace de décharge clairement défini, le claquage se produit à la tension minimale de Paschen près de la zone de triple jonction (métal-diélectrique-gaz) figure1.7. La décharge se propage à la surface mais est comblée rapidement après allumage, limitant son extension radiale.



Figure 1.7: Décharge en surface

I.2.4.3 Décharge coplanaire

Les décharges coplanaires, composées de paires d'électrodes parallèles de polarités opposées dans un matériau diélectrique à proximité de la surface. Elle se développe entre les deux électrodes recouvertes de diélectrique. La configuration coplanaire permet d'obtenir une distance très faible entre les électrodes (quelques centaines de µm) sans passage à l'arc, un fort champ électrique apparaît dans la région de gaz entre les électrodes et la décharge comble cet espace très rapidement.

Cette configuration présente des propriétés de décharges similaires à la décharge en volume, notamment son caractère filamentaire, et bénéficie des mêmes avantages que la décharge en surface, comme sa propriété d'allumage à tension faible.



Figure 1.8 Décharge coplanaire

I.2.5 Applications des DBDs :

Dans cette section nous allons évoquer quelques usages des DBD, en commençant par la plus ancienne : la production d'ozone. La grande diversité d'applications offertes par les DBD est un point motivant.

I.2.5.1 Production d'Ozone :

L'ozone sert essentiellement au traitement de l'eau, en éliminant les bactéries, les virus et les odeurs désagréables. La production d'ozone « O_3 » à pression atmosphérique, est réalisée à partir de l'air (~ $4N_2 + O_2$), de l'oxygène (moléculaire à son état fondamental) « O_2 », ou d'autres mélanges gazeux composés d'oxygène et d'azote « N_2 » (moléculaire à son état fondamental). La figure 1.9 présente le schéma de principe d'un ozoniseur alimenté en oxygène. Ici la DBD est constituée de deux barrières diélectriques coaxiales, la décharge est effectuée dans le volume par lequel le gaz circule. Le courant électrique va convertir une partie du gaz entrant en ozone.



Figure1.9: Schéma de principe d'un ozoniseur utilisé dans le traitement d'eau.

I.2.5.2 Traitement de surfaces

Grace à la caractéristique « homogène » des DBDs, elles sont utilisées dans la modification de surfaces ; un exemple est le traitement des plastiques, pour leur permettre de coller facilement ou d'être réceptifs à l'encre d'impression. La DBD peut être facilement introduite dans le processus industriel de production de papier, en effectuant la décharge entre un rouleau qui fait tourner le papier et une électrode (parfois plusieurs) recouverte par un diélectrique, comme le montre la figure 1.10.

Les **DBDs** amplement étudiées pour l'industrie sont des composants microélectroniques ; elles peuvent être impliquées dans plusieurs étapes de la fabrication d'un circuit intégré. Avec les DBDs, il est possible de réaliser des dépôts de surfaces et des gravures, qui sont d'ailleurs très précises. Elles permettent de réaliser des gravures anisotropiques, caractéristique nécessaire pour la miniaturisation. Un intérêt de la DBD est la possibilité d'augmenter la pression du réacteur tout en obtenant, grâce à la structure plus homogène dans ce type de décharge, les mêmes résultats que ceux d'un procédé plasma actuel ; en conséquence les coûts de réalisation des puces peuvent chuter énormément, car le travail sous vide est très onéreux.



Figure 1.10: Utilisation d'une DBD dans le traitement surfacique de plastiques.

I.2.5.3 Eclairage et écrans à plasma :

Le contact entre l'électrode et le gaz dans les lampes, est la principale source de contamination du gaz et d'érosion des électrodes ; la DBD est une bonne solution à ce problème, et permet d'augmenter la durée de vie des lampes de nouvelle génération. Elles permettent aussi l'élimination du mercure, qui est un élément dangereux pour la santé.

En ce qui concerne l'éclairage, les lampes à DBD, ont également l'avantage de pouvoir produire un rayonnement homogène à travers la surface des électrodes; cette propriété est exploitée pour les lampes d'éclairage de fond dans les écrans LCD.

Les lampes DBD fluorescentes (en réalité il s'agit de lampes phosphorescentes) sont utilisées pour produire les pixels dans les écrans à plasma; elles ont une structure et un principe de fonctionnement similaire à celui des excilampes. Elles sont de plus dotées d'un revêtement de poudre phosphorescente à l'intérieur de la paroi externe. La décharge dans le gaz conduit à la production de photons dans la région UV; ces photons entrent en collision avec la substance phosphorescente, générant ainsi de la lumière visible.

Dans ces lampes DBD, le diélectrique externe (et parfois l'électrode externe qui est transparente) filtre l'UV, ne permettant que le passage de la couleur correspondante à une longueur d'onde visible. Cette longueur d'onde peut être choisie avec la substance fluorescente, ce qui est exploité dans la construction des écrans plats pour la télévision.

Un écran plat est constituée par un grand nombre de cellules ou « pixels » (par exemple 1280 en largeur par 1024 en hauteur), chacune constituée par trois mini-lampes phosphorescentes, l'une rayonnant dans le rouge, l'autre dans le vert et la troisième dans le bleu. La configuration de la cellule peut être avec des électrodes parallèles ou coplanaires, comme le montre la figure1.11.

Dans la réalité, chaque cellule est construite de manière beaucoup plus complexe, entre autres, avec un revêtement de MgO sur les électrodes. Ce matériau protège les diélectriques du bombardement ionique et augmente le coefficient d'émission secondaire, de telle sorte que la tension de claquage diminue. La tonalité finale de la couleur pour chaque DBD est obtenue, par le nombre de décharges effectuées pendant un cycle de rafraichissement de l'écran.



Figure 1.11: La DBD dans les écrans plats à plasma. DBD à électrodes parallèles (gauche). DBD à électrodes coplanaires (droite). Cellule élémentaire ou pixel (bas)

I.2.5.4 Traitement des gaz

La configuration de DBD mise au point pour la production d'ozone, est également appliquée à la décomposition des gaz toxiques (entrant dans « l'ozoniseur » au lieu de l'oxygène) comme le sulfure d'Hydrogène H₂S, par des collisions avec : des électrons, des radicaux, des ions ou des photons (rayonnement UV).

 $e + H_2S \longrightarrow H_2 + S + e$

Aujourd'hui, la DBD est objet d'étude dans la destruction des gaz d'échappement toxiques, comme le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azote NO_x et dans la réduction des émissions à effet de serre, comme le dioxyde de carbone CO_2 , responsables du réchauffement de la planète.
En outre, la DBD sert aussi (dans le domaine académique pour le moment) à produire de l'Hydrogène à partir d'hydrocarbures ou, afin de faciliter leur transport ; à faire la synthèse de combustibles liquides, comme le méthanol, à partir de gaz produits dans l'extraction pétrolière.

Le traitement des gaz toxiques « les oxydes d'azote » est développé plus en détail au cours de cette thèse.

Chapitre II:

Les oxydes d'azotes NO_x

II.1 Introduction :

Les oxydes d'azote (NO_x) sont des polluants atmosphériques émis surtout lors de la combustion de carburants et combustibles fossiles et de déchets. Précurseurs de l'ozone et des poussières fines, ils sont aussi nocifs pour la santé.

La technique du plasma froid pourrait aider à la dépollution des gaz d'échappement des voitures. De plus en plus la science des plasmas commence à migrer du domaine de recherche en laboratoire à celui des industries.

Le rôle du plasma dans les véhicules interviendrait dans la dépollution des gaz d'échappement, notamment pour les véhicules diesels. Les normes européennes en matière de rejets gazeux pour l'environnement sont de plus en plus sévères : de 0.05 g/km, le taux de rejet des particules métalliques est passé à 0.025 g/km en 2008. Les taux de rejets des hydrocarbures, des oxydes d'azote (NO_x) et du monoxyde de carbone suivent également cette tendance.

II.2 L'importance de l'air :

L'air est le premier des éléments nécessaires à la vie, et celui que nous consommons en plus grande quantité : en moyenne un adulte respire chaque jour 14 kg d'air, tandis qu'il consomme environ 1,5 kg de nourriture et 2 kg d'eau. L'atmosphère joue également un rôle majeur vis-à-vis de la régulation des climats et le maintien des conditions de vie de la biosphère. Cependant, la qualité de l'air n'a rien d'immuable dans le temps et dans l'espace, car sa composition résulte d'équilibres complexes entre d'une part des apports permanents de matière provenant de sources naturelles ou liés aux activités humaines et, d'autre part, l'élimination et le recyclage continu de cette matière par divers mécanismes physicochimiques (dépôts secs et humides de gaz et particules, transformations dans l'atmosphère, assimilation par la végétation, les océans...). Que le bilan de ces échanges soit perturbé – notamment sous l'effet de l'activité humaine – et la composition de l'air s'en ressent, avec pour risques des effets indésirables sur la santé et l'environnement.

L'atmosphère terrestre concernée par les problèmes de pollution s'étend jusqu'à 50 km d'altitude environ. Elle est classiquement subdivisée en deux grands domaines :

- la troposphère (du sol à 10 km d'altitude environ) ;
- la stratosphère (entre 10 et 50 km d'altitude environ), séparés par une zone de transition que l'on appelle la tropopause.

Ces régions se distinguent notamment par leur taux de variation de la température de l'air avec l'altitude.

La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 a défini la pollution de l'air comme l'introduction par l'homme, directement ou indirectement dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances présentant des risques pour la santé ou les écosystèmes, d'influer sur le climat, de détériorer les biens matériels, de provoquer des nuisances olfactives. Elle peut résulter de l'introduction de substances nouvelles dans l'air ou, plus fréquemment, du rejet de composés déjà émis par la nature (émissions liées au volcanisme, à l'activité biologique des sols, des océans, des végétaux, réactions photochimiques dans l'atmosphère, etc.).

La pollution de l'air résulte d'un grand nombre d'activités et d'installations schématiquement regroupées en deux catégories : les sources fixes de pollutions (chaudières et foyers de combustion, activités industrielles, domestiques, agricoles...) et les sources mobiles (trafic automobile, avions...) figure2.1.



Figure 2.1 : Mauvaise qualité de l'air liée au trafic

Les polluants émis par les activités humaines sont éminemment variables tant en nature qu'en proportions et se rencontrent à l'état de gaz ou de fines particules solides ou liquides en suspension.

Il peut s'agir de polluants directement émis dans l'air, ou polluants primaires, parmi lesquels on trouve notamment des composés du soufre et de l'azote (oxydes de soufre, oxydes d'azote...), des oxydes de carbone et des composés organiques volatils (solvants, hydrocarbures, etc.), des métaux (plomb, mercure, cadmium, arsenic...), des polluants organiques persistants (dioxines et furanes, pesticides...). Certains de ces polluants peuvent en outre évoluer chimiquement dans l'atmosphère, sous l'effet de réactions initiées par le rayonnement solaire notamment, pour former des polluants secondaires qui sont à l'origine de phénomènes tels que la pollution photochimique et les pluies acides.

II.3 Pollution et Politique :

La pollution atmosphérique est restée perçue, pendant plusieurs décennies, comme un phénomène limité à des zones restreintes, urbaines et industrialisées. Mais progressivement, il est venu à l'évidence qu'elle présente un caractère sournois et ne peut pas être considérée comme un problème local. La pollution atmosphérique concerne des régions entières (pollutions photochimiques, pluies acides, etc.), voire la planète dans son ensemble (dégradation de la couche d'ozone, accroissement de l'effet de serre, etc.) figure2.2.



Figure 2.2 : En 1992, des gens du monde entiers (120 chefs d'état) se sont réunis à Rio et ont commencé à travailler ensemble pour susciter un développement positif pour préserver l'environnement de notre planète [Hou].

Dés lors, la mobilisation mondiale pour préserver l'environnement a pris de plus en plus d'ampleur. Le sommet de Rio, en 1992, a permis de ratifier la convention cadre de l'ONU sur les changements climatiques, avec pour objectif la stabilisation des émissions en

25

l'an 2000 au même niveau qu'en 1990. Ces engagements ont été prolongés au sommet de Kyoto, en 1997, pour la période 2008-2012. L'industrie automobile mondiale s'investit alors activement et surtout positivement dans les tentatives de réduction draconienne de la pollution atmosphérique : les pays industriels s'engageant à réduire en moyenne de 5,2% leurs émissions de gaz à effets de serre, et en particulier l'Union Européenne de 8%.

Néanmoins, devant le refus des Etats-Unis de reconnaître et d'assumer leur majeure responsabilité dans la pollution de la planète, le sommet de La Haye, organisé en 2000, subît un échec incontestable. Heureusement, ceci n'a pas suffi pour anéantir les efforts internationaux afin de continuer la lutte dans l'objectif de préserver notre planète. Ainsi le sommet de Johannesburg (2002) était censé définir les modalités concrètes de mise en œuvre de l'Agenda 21 (Rio 1992), mais il s'est conclu sur un plan d'actions bien peu ambitieux. [Houc]

II.4 Apparition des normes anti-pollution :

Bien avant le déroulement du premier sommet de la terre et devant l'utilisation croissante de la combustion dans le domaine du transport ainsi que l'implication, de plus en plus accrue, de l'automobile dans la pollution atmosphérique (i. e. 40 % aux Etats Unis et 30 % en France, aujourd'hui), la CEE a élaboré, en 1970, à l'instar des Etats Unis, une réglementation anti-pollution en Europe contraignant les constructeurs automobiles à réduire les émissions polluantes et par la même la consommation de carburant de leurs véhicules. Ces normes se sont restreintes, au début, aux émissions d'oxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrûlés (HCI). Mais il s'est avéré indispensable de réglementer parallèlement les émissions d'oxydes d'azote : en effet, optimiser le fonctionnement d'un moteur pour certains polluants peut entraîner l'augmentation de l'émission d'autres espèces.

C'est ainsi que les émissions de NO_x ont été prises en compte dés 1977, dans la troisième réglementation européenne (tableau 2.1).

Normes		Limites d'émissions (g/km)						
Libellé	Date d'Apparition	Date d'Application	CO ₂	со	нсі	NO _x	HC + NO _x	Part
1ères Normes	1971	1972	/	60	15	/	/	/
Euro I	1991	1993	/	2.72	/	/	0.97	/
Euro II	1994	1997	/	2.2	/	/	0.5	0.08
Euro III	1998	2000	/	2.3	0.2	0.15	/	0.05
Euro IV	1998	2005	140	1	0.1	0.08	/	0.25

Tableau 2.1 : Evolution des normes anti-pollution dans l'Union Européenne pour les voitures touristiques ayant une motorisation à allumage commandé.(Les données sur les particules concernent les moteurs Diesel).

Avec l'aggravation croissante de la qualité de l'air et la mobilisation mondiale pour la préservation de l'environnement, l'Union Européenne mît en place, dés 1991, des normes plus draconiennes pour la réduction des polluants, appelés normes x (I, II, ... etc.). Ces mesures n'ont, cependant, pas pris en compte la réglementation du CO₂ (qui n'est pas toxique mais concourt considérablement à renforcer l'effet de serre) dans les trois premières normes, ce qui a suscité les inquiétudes des défenseurs de la nature. Ainsi, suite au protocole de Kyoto, les industriels automobiles européens se sont engagés, dés 1998, à réduire les niveaux d'émission de leurs moteurs en CO₂ jusqu'à 140 g/km en 2005, suivant les normes Euro IV, ce qui représente une baisse de presque 40% par rapport aux niveaux de 1993.

Grâce à ces normes, les véhicules mis en circulation en 2005 émettront globalement 85% (environ) moins de polluants que ceux fabriqués en 1991. Comme récapitulatif, le tableau 1.1 illustre bien les mesures sévères prises par l'Union Européenne depuis 1971, pour la lutte contre la pollution atmosphérique provoquée par les automobiles.

II.5 Les oxydes d'azote ($NO_x = NO + NO_2$)

L'abréviation NO_x représente consensuellement la somme du monoxyde et du dioxyde d'azote. Ces deux composés constituent en masse la très grande majorité des émissions d'oxydes d'azote dans la plupart des procédés, en particulier ceux relatifs à l'utilisation de combustibles fossiles et de la biomasse à des fins énergétiques. Il existe de nombreux autres

composés oxygénés de l'azote dont le protoxyde d'azote qu'il convient de considérer séparément au vu de sa contribution à l'accroissement de l'effet de serre

Les NO_x et, par suite, les facteurs d'émission doivent être exprimés en équivalent NO_2 quelle que soit la part de ce composé dans l'ensemble NO_x (même nulle). Cette convention est source d'erreurs importantes dans la détermination des émissions de NO_x .

Au regard de l'utilisation des combustibles, la formation des NO_x dépend de multiples paramètres (caractéristiques des combustibles, caractéristiques du foyer, conditions opératoires). Les facteurs d'émission s'efforcent de représenter une situation type ou très globale. La détermination des facteurs d'émission demande une attention particulière pour une bonne adéquation avec l'échantillon auquel on s'intéresse et notamment à la présence de dispositifs d'épuration (De-NO_x) primaire ou secondaire.

Certains procédés d'agglomération de minerai conduisent à des émissions significatives de NO_x (production d'acide nitrique, d'ammoniac...). Le petit nombre d'émetteurs conduit à examiner les rejets au cas par cas.

Les oxydes d'azote émis par les moteurs à combustion interne sont abordés séparément.

II. 5.1 Le seuil de pollution au NO₂:

La qualité de l'air dans les grandes villes est devenue une préoccupation constante. Ces capteurs mesurent la concentration dans l'air des principaux polluants tels que le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃), le dioxyde de soufre (SO₂).

Il existe deux niveaux de pollution au dioxyde d'azote : un seuil de recommandation à partir d'un taux de concentration de 200 micro grammes ($2 \times 10^{-7} \text{ kg}$) de NO₂ par mètre cube d'air ; un seuil d'alerte, fixé à 400 micro grammes ($4 \times 10^{-7} \text{ kg}$) de NO₂ par mètre cube d'air.

À noter que le seuil de recommandation correspond à la présence d'un seul gramme de NO₂ dans un volume équivalent à celui d'un immeuble de 5 étages !...

La recommandation entraîne un abaissement systématique de 20 km/h des limitations de vitesse applicables en dehors des agglomérations.

L'alerte au dioxyde d'azote entraîne un abaissement de 30 km/h des limitations de vitesse applicables en dehors des agglomérations et, si ça ne suffit pas, des restrictions de circulation ou même carrément des interdictions totales peuvent être imposées en cas de pollution persistante. [Ifrance].

II.5.2 Caractéristiques des molécules d'oxydes d'azote :

Le vocable NO_x est le terme générique désignant une sérié de composés contenant de l'azote et de l'oxygène à différents étages d'oxydation. On y retrouve ainsi les espèces protoxyde d'azote N_2O , monoxyde d'azote NO, dioxyde d'azote NO_2 , tétraoxyde d'azote N_2O_4 et trioxyde d'azote N_2O_3 (parfois aussi le N_2O_5), mais également, en présence de vapeur d'eau, les acides HNO₂ et HNO₃, respectivement nitreux et nitrique.

La tendance est généralement à « binariser » le système gazeux NO_x en ne considérant que les espèces NO et NO_2 . Néanmoins, il faut être conscient de la présence des autres espèces entre lesquelles existent diverses relations, rendant la chimie des NO_x relativement complexe. Entre les composés NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 , s'établissent ainsi divers équilibres. En présence d'oxygène (ce qui est souvent le cas dans un effluent industriel), le composé NO est de plus oxydé en NO_2 .

Formule	Nom(s)	Masse molaire (g/mol)	Pression de vapeur à 20 °C (kPa)
N ₂ O	Protoxyde d'azote Monoxyde de diazote Oxyde nitreux	44.0	5850
NO	Monoxyde d'azote Oxyde nitrique	30	3464
NO ₂	Dioxyde d'azote Peroxyde d'azote	46.0	96
N ₂ O ₃	Trioxyde de (di)azote	76.0	/
N ₂ O ₄	Tétraoxyde de (di)azote	92.0	/
N ₂ O ₅	Pentoxyde de (di)azote	108.1	/

Le tableau 2.2 présente les différentes espèces de NO_x avec leurs noms usuels, quelques-unes de leurs caractéristiques.

Tableau 2.2 Formules, noms et caractéristiques des oxydes d'azote.

29

Le tableau 2.3 présente d'autres caractéristiques des oxydes d'azote relatives à leur stabilité, leur pouvoir d'oxydation, en rapport avec leur réactivité et leur comportement vis-à-vis des matériaux. [THOM]

Composé NOx	Caractéristiques physiques/stabilité	Pouvoir d'oxydation et réactivité	Corrosivité et action sur les matériaux
N ₂ O	Gaz incolore, d'odeur et de saveur légèrement sucrées	Oxydant puissant pouvant être à l'origine de réactions parfois violentes au contact de matériaux combustibles, de gaz combustibles	Pas corrosif pour les matériaux habituels mais pouvant l'être pour l'aluminium, le nickel et divers alliages. Peut également attaquer certains élastomères ou matières plastiques
NO	Gaz incolore. Le plus thermiquement stable.	 Agit à température élevée comme oxydant sur un grand nombre de produits Peut jouer le rôle de réducteur à des températures plus basses 	 Sous atmosphère inerte : métaux usuels non attaques par ces oxydes d'azote rigoureusement anhydres, exception faite du cuivre et de ses alliages pour le peroxyde d'azote En présence d'humidité : produits très agressifs vis-à-vis
NO2 et N2O4	Gaz brun-orange de couleur caractéristique et d'odeur piquante A température croissante, le monomère NO ₂ redevient prédominant vis-à -vis du dimère N ₂ O ₄	Corrosif et irritant Oxydant et comburant De très nombreux composés (réducteurs et les matières combustibles) peuvent réagir de manière explosive avec lui.	de nombreux métaux de s la température ordinaire
N ₂ O ₃	Instable à température ordinaire, se décomposant en NO + NO ₂ si la température augmente.	Assez réactif et explosif	/

II.5.3 Impacts environnementaux :

Les oxydes d'azote sont des polluants atmosphériques dans la mesure où l'on constate des effets sur la santé humaine et une contribution aux pluies et dépôts acides, au smog photochimique, à l'effet de serre et à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique.



Figure 2.3 Le parc national de Shenandoah souffre considérablement de la pollution atmosphérique de NO_x comprenant des dommages étendus à la végétation de la pollution. [Envi]

Ainsi, la pollution acide (par dépositions ou retombées acides) est en partie liée aux polluants acides de type NO_x , mais également aux composés SO_2 , NH_3 , HCl ou HF. Cette pollution se dépose en partie à proximité des sources émettrices, mais aussi des centaines, voire des milliers de kilomètres (pollution transfrontière).

Ces polluants précipitent sous forme sèche (aérosol) ou humide (sous forme de HNO₃) lorsque l'atmosphère est humide, avec des effets sur les matériaux (corrosion), sur les écosystèmes forestiers (provoquant directement ou via les sols des dégâts sur les végétaux et les arbres) ainsi que sur les écosystèmes d'eau douce.

Les NO_x sont également des polluants primaires (précurseurs et indicateurs de sources de pollution complexe) qui conduisent à la formation, dans la troposphère, d'ozone et d'autres composés oxydants en présence de l'énergie apportée par le rayonnement UV : ils sont ainsi à l'origine d'une pollution photochimique (photooxydante).

Les oxydes d'azote sont donc intimement impliqués dans les phénomènes les plus préoccupants de notre époque.

Au point de vue de leurs effets sur la santé humaine, les oxydes d'azote entraînent principalement une altération de la fonction respiratoire ainsi qu'une hyperréactivité bronchique chez les sujets sensibles. De plus, le monoxyde d'azote qui passe dans les alvéoles pulmonaires, se dissout dans le sang ou il limite la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine : les organes sont alors moins bien oxygénés.

En termes de toxicité chronique, il est montré que le dioxyde d'azote est quatre fois plus toxique que le monoxyde d'azote et dix fois plus toxique que le monoxyde de carbone.

II.5.4 Sources d'émission

Les sources responsables d'émissions des polluants ; peuvent être naturelles ou liées à l'activité humaine.

> Les sources naturelles :

Ces sources naturelles de pollution sont responsables, selon les estimations du "United Nations Environment 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).

• **ERUPTIONS VOLCANIQUES :**

L'activité volcanique est responsable du rejet dans l'atmosphère de quantités importantes de cendres, d'oxydes de carbone (CO, CO₂) ou de soufre (H₂S, SO₂). Ainsi, Chaque année, 30 millions de tonnes de poussières et d'aérosols sont émises dans l'atmosphère par les volcans.

• LA FOUDRE :

La foudre est la principale source d'émission d'oxydes d'azote dans la partie supérieure de la troposphère. Elle est responsable de plus d'un quart de la production mondiale de NOx. Les hautes pressions et les hautes températures qui règnent le long du canal provoquent la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène dont les fragments se recombinent pour former des oxydes d'azote. Généralement, plus la décharge est violente, plus la production de NO_x est importante. Comme l'apparition de la foudre est souvent associée à la pluie, le NO₂ produit peut réagir avec l'eau pour former de l'acide nitrique (HNO₃). Chaque décharge nuage-sol produit en moyenne 10^{26} molécules de NO (environ 30 kg) Si l'on considère que dans le monde, la foudre frappe le sol entre 50 et 100 fois par seconde, la production de NO_x qui en résulte représente chaque année plus de 100 millions de tonnes.

> Les sources anthropiques :

Ces sources sont le fait de l'activité humaine. Les sources principales sont les véhicules à moteurs qui sont les plus grands pollueurs en ce qui concerne le CO, les NO_x , les COV [Bou 06], les installations de combustion (centrales thermiques, dispositifs de chauffage [Kha-07].



Figure 2.4 : Répartition des émissions atmosphériques par secteur en France (source CITEPA 2003)

II.5.5 Effet des NO_x sur l'environnement et la santé :

Impacte sur la santé :

Les expérimentations ont montré que le NO_2 est quatre fois plus toxique que le NO et dix fois plus toxique que le CO. Le mécanisme de l'intoxication par le NO repose sur la réduction de l'oxyhémoglobine en un composé stable (méthémoglobine) et qui n'est plus capable de fixer l'oxygène. Il s'ensuit une diminution de la capacité du sang à transporter l'oxygène ce qui entraîne des cas d'hypoxie. Les doses élevées de méthémoglobine se manifestent par une cyanose dès que 10 à 15% de l'hémoglobine totale est atteinte (les sujet ont alors une coloration bleuâtre caractéristique). Le NO_2 provoque quant à lui une modification des tissus spécifiques de la structure des poumons. Cette modification est réversible mais peut être un facteur d'emphysème pulmonaire si l'agression est répétée. Les concentrations moyennes annuelles de dioxyde d'azote dans les zones urbaines sont généralement comprises ente 10 et 45 ppb.

> Sur la végétation :

Les NO_x ont aussi un effet nocif sur les végétaux et réagissent [Axe 02] avec l'humidité de l'air pour créer de l'acide nitrique (HNO₃), se sont les plus grand responsable après les SO₂ des pluies acides (pluies acides : est un terme utilisé pour décrire toute forme de précipitation acide (pluies, neige, grêles, brouillard)) figure 2.5 [Bou 06].



Figure 2.5 : Effets de la pluie acide sur la forêt [Hube].

Sur Les bâtiments et les monuments, dont les façades sont érodés plus rapidement (Comme le Parthénon à Athènes, par exemple) figure 2.6.



Figure 2.6 : Action des pluies acides sur les monuments.

> Eutrophisation :

Excès d'azote dans les sols et eaux, développement limité des plantes, espèces végétales menacées.

> Conséquence sur l'atmosphère : les smogs et les effets de serre :

Les NO_x engendre une pollution photochimique puisque ils jouent le rôle de précurseurs dans la génération des polluants secondaires tel que l'ozone à travers un ensemble très complexe de réactions chimiques suivant le cycle de chapman.



Smog= concentration smok et fog



Los angeles times 1943



Figure 2.7 : Précurseurs NO_x et COV Ozone polluant secondaire.

Le N₂O puissant gaz à effet de serre: phénomène naturel de piégeage par l'atmosphère du rayonnement de chaleur émis par la terre sous l'effet des rayons solaires. Il permet une température sur terre bien supérieure à celle qui régnerait en son absence.



Figure 2.8 : L'effet de serre [mer-06]

II.5.6 Analyse des NOx:

> Principe de la chimiluminescence :

Les oxydes d'azote NO_x, constitués essentiellement de NO et de NO₂, sont analysés dans l'air ambiant par chimiluminescence.

Principe :

La chimiluminescence est une émission d'énergie lumineuse résultant d'une réaction chimique avec l'ozone.

<u>Description</u>

C'est une méthode utilisée pour le dosage de NO qui réagit avec l'ozone:



Figure 2.9 : analyseur NO_x à chimiluminescence.

On analyse les oxydes d'azote NO_x , constitués essentiellement de NO et de NO_2 . En fait, seul NO donne la réaction de chimiluminescence; NO_2 doit donc être préalablement réduit en NO pour être dosé. Cette réduction se fait dans un four métallique chauffé qui réduit quantitativement NO_2 et les autres oxydes d'azote éventuellement présents en NO, sans que le NO présent ne soit modifié. On mesure la concentration totale des oxydes d'azote.

On fait alors un premier dosage directement de NO. Puis, on dose les NO_x après passage dans le four en molybdène. On calcule la concentration en NO_2 en faisant la différence des concentrations NO_x - NO.

Il existe aussi des analyseurs à deux chambres: une chambre NO et une chambre NO_x.

<u>Caractéristiques</u>

Cette méthode convient en particulier pour mesurer les concentrations assez faibles. Elle est par ailleurs très spécifique (sauf en présence d'HC éthyléniques).

La méthode s'applique pour des concentrations en NO ou NO_x (la teneur $NO_x = NO + NO_2$ est obtenue par une voie indirecte mettant en jeu la somme des oxydes) allant de quelques 10^{-3} ppm-volume à quelques ppm-volume.

La précision des mesures dépend de la maintenance de l'appareil, de la qualité et de la fréquence d'étalonnage des appareils et des conditions d'utilisation.

Réalisation

Dosage de NO :

L'air ambiant préalablement filtré est directement envoyé dans une chambre de réaction où il est mélangé à de l'air ozoné grâce à un ozoneur interne à l'appareil. Il règne dans la chambre une pression inférieure à la pression atmosphérique afin d'obtenir un bon rendement lumineux de la réaction de chimiluminescence.

Le rayonnement produit est mesuré par un photomultiplicateur refroidi muni d'un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde caractéristique de la réaction. Après mises-en forme, on obtient la concentration de NO, généralement en ppb, présentée sur un afficheur numérique. Le schéma de principe est celui de la figure 1.18.

Dosage de NO_x

A l'aide d'une électrovanne, l'air ambiant est cette fois envoyé dans un four tubulaire généralement en molybdène chauffé où les oxydes d'azote (essentiellement NO₂) sont transformés en NO ; seul NO n'est pas transformé dans ces conditions.

A la sortie du four, l'air ne contenant plus que du NO est envoyé dans la chambre de réaction où il est mélangé à l'ozone. Le rayonnement émis est maintenant proportionnel à la quantité totale NOx (\approx NO₂ + NO) d'oxydes d'azote présents dans l'air et après mise en forme, la concentration en NO_x est affichée, l'appareil calcule NO₂ = NO_x - NO et affiche la concentration en NO₂, généralement en ppb.

Cette description correspond à des appareils de type "monocanal" où l'on dose successivement NO et NO_x .

La tendance est au développement d'appareils de type "bicanal" avec deux circuits indépendants, un circuit NO qui conduit l'air directement à une chambre équipée de son détecteur, un circuit NO_x qui conduit l'air, via un four de conversion, à une autre chambre équipée d'un deuxième détecteur.

L'appareil mesure donc simultanément NO et NO_x et affiche en permanence les concentrations en NO, NO_2 et NO_x .

II.6- Traitement des effluents gazeux par procédés plasma non thermique

II.6.1- Intérêt de dépollution par plasma non-thermique

L'efficacité du procédé de dépollution par plasma non thermique est optimale lorsque la majorité de l'énergie électrique appliquée est consommée non pas pour chauffer le gaz mais pour créer un grand nombre d'électrons dont l'énergie, comprise entre 1 et 20 eV (soit 10000 et 200000 °C), est considérablement supérieure à celle des composants du gaz qui restent froids (de la température ambiante à quelques centaines de °C). La suppression du chauffage des ions est une condition nécessaire au développement du procédé de plasma froid qui si elle n'était pas satisfaite, laisserait libre cours aux réactions d'ionisations thermiques précurseurs des décharges d'arcs qui représenteraient la principale source de consommation de l'énergie appliquée et du chauffage du gaz. Dans ces conditions de plasmas thermiques, la densité d'énergie fournie est si élevée que les principaux processus physico-chimiques possibles sont se de dissociation et d'ionisation de toutes les espèces du mélange, et par conséquent, qu'aucune sélection sur la nature chimique des composes traites n'est effectuée. [Roz 97]

Autrement dit l'avantage principal de cette technique réside dans le fait que l'essentiel de l'énergie introduite est utilisée pour la génération d'électrons hautement énergétiques conduisant à la production d'espèces réactives, ce qui minimise l'énergie perdue dans le chauffage du volume gazeux. Les plasmas froids ont par ailleurs l'avantage d'être générés à des pressions de fonctionnement inférieures ou égales à la pression atmosphérique, d'être stables être productibles. [martin-05]

II.6.2- Les procédés de dépollution par plasma froid

Des sources électriques puissantes doivent être utilisées pour produire des électrons suffisamment rapides pour produire, par impact électronique, les espèces actives. Les moyens technologiques les plus efficaces pour préparer des plasmas très réactifs et contrôler la production d'électron énergiques sans chauffer le gaz sont : le faisceau d'électron mono énergétiques et la décharge électrique. Les procédés de dépollution développés par chacune de ces techniques sont pratiquement identiques, seules les natures des radicaux qui vont réagir avec les polluants peuvent être différentes.

II.6.2.1- Traitement de dépollution induit par faisceau d'électrons :

L'utilisation de faisceaux d'électrons pour le traitement plasma d'effluents gazeux est apparue au Japon dans les années 70 et par la société EBARA, puis s'est développée dans les années 80 en Allemagne et aux Etats-Unis [Guaït-06], et s'est développée avec notamment la dépollution des oxydes de soufre, d'azote et des COV (HAP, toluène, méthanol, éthylène. Ce type de plasma utilise des électrons de haute énergie qui permettent d'obtenir de grandes quantités d'espèces actives et donc de traiter de forts débits de gaz.



Figure 2.10 Dispositif plasma de traitement d'effluent gazeux par faisceau d'électrons [Guaït-06] Sortie

A la différence des techniques plasmas par décharge couronne ou avec barrière diélectrique, la nature des électrodes n'a pas d'influence sur la réactivité dans le cas des techniques RF, micro-ondes et par faisceau d'électrons. : [Axel-02]

II.6.2.2- Traitement de dépollution induit par décharges électriques à haute pression :

II.6.2.2.1 - Les décharges luminescentes (décharges "glow") : [Axel-02]

Les décharges luminescentes sont le plus souvent générées à basse pression (inférieure à 10 torrs) entre deux électrodes planes avec des tensions d'alimentation d'une centaine de volts tandis que l'intensité varie de 10^{-4} à 10^{-1} ampère. Ces décharges peuvent aussi être obtenues à pression atmosphérique avec d'autres géométries de réacteur .Les tensions

d'alimentation sont alors beaucoup plus importantes (plusieurs kV). Le régime de décharge luminescente, notamment utilisé dans les tubes d'éclairage (tubes néon, tubes fluorescent), est aussi employé pour le traitement de polluants comme les COV (Chloro Fluoro Carbone méthan) ou les NO_x . Ces décharges sont caractérisées par un plasma homogène. A basse pression, la technique permet l'utilisation de faibles champs électriques (de l'ordre de 10 V.cm⁻¹) mais ne doit pas occulter le problème de la limitation du débit massique de gaz à traiter.

I I.6.2.2.2 - Les décharges couronne

Les décharges couronnes sont des décharges électriques pré-disruptives qui se développent dans l'intervalle gazeux entre deux électrodes fortement asymétriques [Axe 02] en renforçant le champ électrique [roz 97]. Parmi les configurations très variées de systèmes d'électrodes utilisés, les plus courantes sont les systèmes pointe/plan, multipointe/plan, couteau/cylindre, fil-plan, fil/cylindre ou cylindre/cylindre. La distance inter électrodes est habituellement inférieure au centimètre.



couronne



(a) photographie des micro décharges

dans une décharge couronne type fil cylindrique

[Kha 07]



(**b**) structure d'un réacteur a décharge type fil Cylindrique



Figure 2.12 : (c) photo du réacteur multipointes-plan [martin-05]

Du fait de cette dissymétrie, le champ entre les deux électrodes est hétérogène. Les décharges couronne peuvent s'appliquer à des milieux gazeux variés à des pressions allant de quelques centaines de pascals à quelques atmosphères. En revanche, à ces mêmes pressions, les plasmas de gaz rares exempts d'impuretés évolueront pratiquement instantanément en arc.

En outre, les décharges couronnes ont pour avantage d'être faciles à produire dans de bonnes conditions de stabilité et de reproductibilité. Suivant les applications envisagées, la haute tension, qui est généralement appliquée à l'électrode active, peut être pulsée, alternative ou continue de polarité positive ou négative. L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts (typiquement 500 A pendant 100 ns) et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement de certains polluants. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques Kilovolts à une trentaine de kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques kilowatts. [Roz 97] Dans ce type de décharge, l'excitation maximale du volume de gaz se produit par convection des radicaux actif du plasma crées dans le volume étroit de propagation du streamer vers l'extérieur de celui-ci.

De nombreuses applications des décharges couronne ont vu le jour pour le traitement des effluents gazeux, notamment dans le cas des COV (méthane, acétaldéhyde du CO₂, des NO_x ou du SO₂ .Les géométries de réacteur permettant d'obtenir simultanément plusieurs décharges (système multi-impulsionnel) semblent les plus adaptées puisqu'elles autorisent des débits de gaz à traiter plus importants.

II.6.2.2.3 - Décharge couronne pulsée (p.p.c.p)

Par rapport a la décharge couronne alimentée par une tension 'ac) celle pulsée induisant des processus chimiques par plasmas, provoque une accélération plus rapide des électrons qui par conséquent transfert plus vite au gaz l'énergie fournie, par contre les ions ne peuvent pas suivre la courte durée de l'impulsion a cause de leur trop grande inertie et restent immobile. Le caractère hors d'équilibre thermodynamique du plasma est augmenté et les pertes d'énergie par le chauffage des ions réduites.

L'application de la haute tension pendant une durée très courte a d'autres effets substantiels sur les performances atteintes.

Entre deux impulsion de tension le traitement physico-chimique de poste décharge a lieu alors que l'énergie thermique acquise par les molécules est dissipée sur les parois des électrodes et de la cellule du réacteur 30.

- La tension crête peut être supérieur a celle appliqué dans le cas du déclenchement de la décharge par une source de tension DC ou AC ce qui permet d'accroître la concentration électronique
- La production d'électron plus rapide est obtenue sans augmenter d'avantage la température des ions et des molécules du gaz.
- La croissance du nombre d'électron entraîne celle des charges d'espace qui dispersent de façon plus uniforme l'énergie électrique a travers un plus grand volume de gaz traité.

Les conditions électriques générales de fonctionnement des décharges ppcp :

- Temps de la monté de la tension 10-100 ns
- Demi-période 100-500 ns
- ➤ La fréquence : 20-200 Hz

II.6.2.2.4- Traitement par décharge de surface :

Un autre type de réacteur à décharge de surface est forme d'un système isolant (céramique) plan ou cylindrique sur lequel est incorporée une série d'électrodes parallèles fines espacées régulièrement. La contre électrode formée d'un film métallique est incorporée dans la céramique, sur une surface qui couvre celle occupée par toute la série d'électrodes.



Figure 2.13 décharge de surface

Une chaîne intermittente d'impulsions nanosecondes produit des décharges impulsion nelles (du type couronne) qui se propagent des bords de bandes d'électrodes scellées sur la céramique diélectrique vers toute la surface de cette céramique. La production importante des radicaux se situe alors dans la fine région de plasma (décharge de surface) juste au-dessus de la surface diélectrique.

Les conditions électriques générales de fonctionnement des décharges SPCP sont :

- Haute tension crête / 5-10KV
- ➢ Fréquence : 1-10 KHZ

Les décharges SOCP ont des propriétés similaires à celles rencontrées dans les décharges couronnes. Toutefois, elles apparaissent plus stables lorsqu'on désire travailler à très haute fréquence, de l'ordre de 1 kHz. [roz 97]

II.6.2.2.5- Les décharges avec barrière diélectrique, ou décharges silencieuses

Ce type de décharges est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaine de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. Les deux électrodes peuvent être planes (géométrie "plan-plan") ou présenter une configuration dissymétrique (décharge couronne). Le système le plus simple pour obtenir des décharges couronne avec barrière diélectrique est le système pointe plan, qui a largement été décrit dans la littérature. Toutefois, le traitement d'importants débits de gaz contenant des COV, des NOx, requiert le passage à des géométries plus adaptées comme les configurations multipointes-plan, multifils-plan, fil-cylindre ou cylindre-cylindre.



Figure 2.14 : *Réacteur à décharge couronne de type multipointe-plan avec barrière diélectrique* [Penet-97]



Figure 2.15 *Réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre avec barrière diélectrique*[Penet-95]



Figure 2.16 : *Réacteur à décharge couronne de type cylindre -cylindre avec barrière diélectrique* [Eliasson-98]

II.6.3 Limitation du procédé de dépollution par décharge :

Il est apparu que les décharges électriques appliquées au traitement de dépollution des effluents gazeux étaient efficaces et plus économique, facilement mise en œuvre que le faisceau d'électrons. Toutefois, leur aspect filamentaire et leurs conditions de fonctionnement semblent être à l'origine du coût énergétique encore élevé du traitement physico chimique des polluants; La limitation du procédé de dépollution par décharge peut être spatiale ou énergétique.

II.6.3.1 Limitations spatiale : l'inhomogénéité de la décharge haute pression

La majorité des décharges électriques haute pression utilisées se développe suivant le régime de streamers. Leur expansion radiale dans le sens perpendiculaire au champ appliqué est faible à cause du ralentissement des électrons et des radicaux par collisions avec de fortes concentrations de molécules de gaz. La décharge ne traite qu'une faible partie du volume de gaz passant entre les deux électrodes. Toutefois, les caractéristiques de la décharge (valeur du champ d'auto-entretien, développement spatio-temporel, stabilité, etc.) sont très affectées par la composition chimique du mélange, l'accumulation des produits de décomposition provenant des décharges successives dans le même gaz peut modifier la fonction de distribution des électrons et, par conséquent, l'ensemble des réactions physico chimiques d'élimination des polluants. Notamment, les processus d'attachement de l'électron avec certains composés tendent à diminuer le taux d'ionisation, tout en réduisant, de façon favorable dans certain cas, le risque de passage à l'arc électrique. La décharge qui traverse ce milieu en continuelle évolution peut perdre de sa stabilité et de sa reproductibilité. De plus, les produits de réactions risquent d'être à nouveau dissocier par collisions avec les électrons. Cela pourrait recréer les polluants initiaux ou générer de nouvelles espèces intermédiaires plus ou moins polluantes. Cela provoquerait une stagnation, voire une diminution du taux de destruction et par conséquent, une baisse de l'efficacité de dépollution.

II.6.3.2 Limitation énergétique

L'inhomogénéité de la décharge réduit aussi sévèrement l'énergie appliquée pour éviter une trop forte croissance du courant qui provoquerait la formation d'un arc électrique très localisé et, par conséquent la thermalisation du système, c'est-à-dire un équilibre entre la température des électrons et les molécules neutres du gaz. [Roz 97]

II.6.4 TRAITEMENT Dé NOx

On considère qu'un procédé est purement « Dé NO_x » s'il transforme les oxydes d'azote en azote et oxygène. Dans le domaine automobile, le respect des nouvelles normes européennes et internationales sur les taux admissibles de polluants dans les gaz d'échappement des véhicules a conduit les constructeurs à développer de nouveaux moteurs dont les rejets contiennent une quantité importante d'oxygène (moteurs à mélanges pauvres) et ne peuvent plus être traités par les méthodes catalytiques conventionnelles. Le respect des normes futures sur les taux admissibles de polluants conduit donc à la recherche de nouveaux

47

moyens de réduction de la teneur en NO_x de ces effluents gazeux. Les technologies mettant en œuvre des plasmas froids peuvent être utilisées : les décharges couronnes et les DBD sont les plus adaptées. Bien souvent, le plasma seul ne peut pas transformer les oxydes d'azote en oxygène et azote. Dans les mélanges riches en oxygène, son rôle principal est l'oxydation de NO en NO_2 et l'oxydation partielle des hydrocarbures non brûlés.



Figure 2.17 : Les trois fonctions d'un catalyseur dé NOx standard. HC : hydrocarbures.

La figure 2.17 illustre le fonctionnement d'un catalyseur standard utilisé dans l'industrie automobile avec ses trois fonctions principales. Les expériences ont montré que le plasma permettait de modifier favorablement les propriétés du mélange gazeux (figure 2.18) sur une plage étendue de température. Les deux premières fonctions du catalyseur standard peuvent être remplacées par le plasma. Il est ainsi possible d'atteindre une réduction de NO en N2 (Dé NOx) pouvant dépasser 60 %. La perspective d'accroître l'activité catalytique par un plasma à température ambiante est donc particulièrement intéressante, car cela permet au catalyseur de fonctionner dès le démarrage du moteur.



Figure 2.18 : Réaction en température programmée (274 K/min.) sur un catalyseur.

Chapitre III :

Modèle cinétique et électrique de décharge à barrière diélectrique

III.1 Introduction :

Les modèles numériques représentent un outil de recherche dont l'intérêt et les avantages sont bien connus. En effet, ils sont complémentaires aux expériences, en permettant d'approfondir ou d'élargir l'étude, de plus, lorsque l'expérience à mettre en place est lourde financièrement ou matériellement, une étude numérique peut lui être substituée. Ainsi, grâce aux modèles numériques, nous pouvons obtenir des données de bases mais également des résultats physiques qui pourront être exploités.

Dans la physique, le mot modèle est utilisé pour décrire ou indiqué le système d'équations, données, et supposition qui donne une représentation mathématique de tout les trait majeurs de certain phénomène physiques. Par la résolution du modèle d'équations, le modèle physique est simulé.

Les modèles sont utilisés pour l'interprétation théorique et président es observations expérimentales. 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 le passé, quelques modèles numériques de décharges sont développés dans les groupes de plasma dans le monde. Deux approches de modélisation ont pu être distinguées : l'approche fluide et l'approche particulaire.

Dans l'approche fluide, les espèces de particules de plasma (électron, ions, neutres excités) sont représenté par des quantités macroscopiques, tel que le nombre de densité de particules, le flux, l'énergie moyenne, la variation dans l'espace et le temps de ces quantités est décrit par des équations fluides, qui dérive de l'équation de Boltzmann. Les processus de surface sont pris en compte dans les conditions aux limites des équations fluides. En utilisant les équations fluides telles que l'équation de Poisson, qui décrit l'effet des charges d'espaces sur le champ électrique. Dans ces lois, une complète description d'auto entretien de la décharge est obtenue.

La modélisation mathématique d'une décharge électrique reste relativement complexe à cause des nombreux phénomènes mis en jeu et leurs fort couplage, par exemple, celui entre la variation du champ électrique et celle de densités de particules. L'importance relative de chaque interaction est directement proportionnelle au produit des densités des particules entrant en jeu. Puisque le degré d'ionisation étant faible, les collisions entre particules chargées peuvent être négligées, dans ce cas les interactions sont coulombiennes c'est-à-dire à longue portée. Ainsi le problème est simplifié et seules les collisions entre particules chargés et neutres sont retenues. De plus, elles sont considérées comme ponctuelles et instantanées car issues d'interaction à courte portée.

Notre travail est basé sur un modèle zéro dimension, il inclut l'ionisation, l'attachement, et d'autres processus physiques aussi bien que les réactions chimiques principales, mais ignore des processus spatiaux tels que la diffusion et l'écoulement, dans un mélange gazeux d'oxygène et azote.

III.2 coefficients de transport électronique d'un gaz faiblement ionisé

Ce travail est basé sur la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons d'un gaz faiblement ionisé, dans le cas stationnaire et pour un champ électrique uniforme. En tenant compte de tous les processus de collision possibles : collision superélastique, collision électron-électron, collision électron-ion, et les processus libre-libre (tableau 3.1), on détermine les fonctions de distribution électroniques. La connaissance de ces fonctions de distributions permit de calculer les coefficients de transport électronique et les taux de toutes les réactions considérées dans le gaz.

La modélisation d'une décharge électrique dans l'air nécessite principalement la connaissance de la section efficace de collision électron-atome ou molécule relative aux constituants du mélange gazeux, en effet, un jeu fixé de sections efficaces, correspondant, pour un gaz particulier (le cas de mélange typique O₂-N₂) et via la résolution numérique de l'équation de Boltzmann, un jeu de paramètres de transport (vitesse de dérive, coefficient de diffusion, coefficient d'ionisation, etc....), lesquels sont en plus ou moins bon accord avec les valeurs expérimentales. Cela est possible grâce au développement de nouvelles techniques de calcul (lié au progrès de l'informatique).

Tableau 3.1 : processus de collision dans un gaz monoatomique [Fau Pi].

Processus :	Nom :	Effet macroscopique :
e, A / e, A	Collision élastique électron-atome	Mobilité électronique
e, A / e, A [*]	Excitation par collision électronique	Production des métastables

Chapitre III	Modèle cin	étique et électric	ue de décharg	e à barri	ère diélectrique
--------------	------------	--------------------	---------------	-----------	------------------

I

e, A /e, e, A*Ionisation directe par choc électroniqueMultiplication électroniquee, A* /e, ADésexcitation (quenching)Destruction des métastablese, A* /e, AInteraction coulombienneDiffusion ambipolairee, A* / e, A*Interaction coulombiennePlasmas fortement ionisése, A* /e, A*Recombinaison radiativePlasmas fortement ionisése, A* /e, A*Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése, A*_ / e, A2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A*_ / A, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A*_ / A*, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A, A', A, ARecombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése, A, A', A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A /A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion das les mélangesA*, A /A*, ACollision de PenningIonisation dans les mélangesA*, A /A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A /A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA*, A/A, A*Formation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A /e, A*_aRéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A /e, A*_aIonisation associativeFormation d'ions			
e, A* / e, ADésexcitation (quenching)Destruction des métastablese, A* / e, A*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A* / e, A*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A*/h v , A*Recombinaison radiativePlasmas fortement ionisése, A,*/e, A*Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése, A*_ / e, A2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A*_ / A*, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A,2*/e, A2Recombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A,A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A, ACollision élastique atome-métastableDiffusion dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA*, A / A, A*Formation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A / e, A*Réaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A / e, A*Ionisation associativeFormation d'ions	e, A /e, e, A⁺	Ionisation directe par choc électronique	Multiplication électronique
e, A* / e, A*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A* / e, A*Recombinaison radiativePlasmas fortement ionisése, A* / e, A*Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése, A2* / e, A2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A2* / e, A2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A2* / A*, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A2* / e, A2*Recombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A2* / e, A2Recombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A, A*, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A*, ACollision élastique résonnantMobilité ioniqueA*, A / A, A, A*Formation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A / e, A*_Réaction de Penning croiséeDestruction des métastables	e, A [*] / e, A	Désexcitation (quenching)	Destruction des métastables
e,A*/h v , A*Recombinaison radiativePlasmas fortement ionisése,e,A*/e,A*Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése,A_2*/e,A_2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A_2 / A*, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése,e,A_2*/e,A_2Recombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése,e,A_2*/e,A_2Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése,e,A_2*/e,A_2Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisésA, A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A /A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion des métastablesA*, B/ e, A,B*Réaction de PenningIonisation dans les mélangesA*, A /A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A /A, A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA, A, A/A_2*, AFormation de A_2* par collisionProduction d'ionsA*, A / e, A*, ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastables	e, A ⁺ / e, A ⁺	Interaction coulombienne	Diffusion ambipolaire
e,e,A*/e,A*Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése, A2*/e,A2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A2*/e,A2*Recombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A2*/e, A2Recombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A2*/e, A2Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisésA, A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion des métastablesA*, B/ e, A, B*Réaction de PenningIonisation dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA*, A / A2*, AFormation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A/e, A*Réaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A/e, A*Réaction de Penning croiséeDestruction des métastables	e,A ⁺ /h \vee , A [*]	Recombinaison radiative	Plasmas fortement ionisés
e, A2* / e, A2*Interaction coulombienneDiffusion ambipolairee, A*2 / A*, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, A*2 / A*, ARecombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisése,e,A2*/e, A2Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisésA, A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion des métastablesA*, B/ e, A,B*Réaction de PenningIonisation dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA*, A / A, A*Formation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A / e, A*, ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastables	e,e,A⁺/e,A [*]	Recombinaison à trois corps	Plasmas fortement ionisés
e, A*2 / A*, ARecombinaison dissociativePlasmas fortement ionisése, e, A2*/e, A2Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisésA, A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion des métastablesA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA, A, A/A2*, AFormation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A/e, A*Réaction de Penning croiséeDestruction des métastables	e, A ₂ ⁺ / e, A ₂ ⁺	Interaction coulombienne	Diffusion ambipolaire
e,e,A2*/e, A2Recombinaison à trois corpsPlasmas fortement ionisésA, A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion des métastablesA*, B/ e, A,B*Réaction de PenningIonisation dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Collision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA, A, A/A2*, AFormation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A/e, A*, ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A / e, A*, AIonisation associativeFormation d'ions	e, A [*] ₂ / A [*] , A	Recombinaison dissociative	Plasmas fortement ionisés
A, A / A, ACollision élastique atome-atomeViscosité, conductivitéA*, A / A*, ACollision élastique atome-métastableDiffusion des métastablesA*, B/ e, A, B*Réaction de PenningIonisation dans les mélangesA*, A / A*, ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Collision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA*, A / A, A*Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA, A, A/A2*, AFormation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A*/ e, A*, ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A / e, A*2Ionisation associativeFormation d'ions	e,e,A ₂ */e, A ₂	Recombinaison à trois corps	Plasmas fortement ionisés
$A^*, A / A^*, A$ Collision élastique atome-métastableDiffusion des métastables $A^*, B/e, A, B^+$ Réaction de PenningIonisation dans les mélanges $A^*, A / A^+, A$ Collision élastique ion-atomeMobilité ionique $A^+, A / A, A^+$ Echange de charge résonnantMobilité ionique $A^+, A / A, A^+$ Echange de charge résonnantProduction d'ions $A, A, A/A_2^+, A$ Formation de A_2^+ par collisionProduction d'ions $A^*, A^*/e, A^+, A$ Réaction de Penning croiséeDestruction des métastables $A^*, A / e, A^+_2$ Ionisation associativeFormation d'ions	A, A / A, A	Collision élastique atome-atome	Viscosité, conductivité
$A^*, B/e, A, B^+$ Réaction de PenningIonisation dans les mélanges $A^+, A/A^+, A$ Collision élastique ion-atomeMobilité ionique $A^+, A/A, A^+$ Echange de charge résonnantMobilité ionique $A, A, A/A_2^+, A$ Formation de A_2^+ par collisionProduction d'ions $A^*, A'/e, A^+, A$ Réaction de Penning croiséeDestruction des métastables $A^*, A/e, A^+_2$ Ionisation associativeFormation d'ions	A [*] , A /A [*] , A	Collision élastique atome-métastable	Diffusion des métastables
A ⁺ , A /A ⁺ , ACollision élastique ion-atomeMobilité ioniqueA ⁺ , A / A, A ⁺ Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA, A, A/A ₂ ⁺ , AFormation de A ₂ ⁺ par collisionProduction d'ionsA [*] , A [*] /e, A ⁺ , ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA [*] , A / e, A ⁺ ₂ Ionisation associativeFormation d'ions	A [*] ,B/ e, A,B⁺	Réaction de Penning	Ionisation dans les mélanges
A ⁺ , A / A, A ⁺ Echange de charge résonnantMobilité ioniqueA, A, A/A2 ⁺ , AFormation de A2 ⁺ par collisionProduction d'ionsA [*] , A [*] / e, A ⁺ , ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA [*] , A / e, A ⁺ _2Ionisation associativeFormation d'ions	A ⁺ , A /A ⁺ , A	Collision élastique ion-atome	Mobilité ionique
A, A, A/A2*, AFormation de A2* par collisionProduction d'ionsA*, A*/ e, A*, ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A / e, A*2Ionisation associativeFormation d'ions	A ⁺ , A / A, A ⁺	Echange de charge résonnant	Mobilité ionique
A*,A*/e, A+, ARéaction de Penning croiséeDestruction des métastablesA*, A/e, A+2Ionisation associativeFormation d'ions	A, A, A/A ₂ ⁺ , A	Formation de A_2^+ par collision	Production d'ions
A [*] , A / e, A ⁺ ₂ Ionisation associative Formation d'ions	A [*] ,A [*] / e, A ⁺ , A	Réaction de Penning croisée	Destruction des métastables
	$A^{*}, A / e, A^{+}_{2}$	Ionisation associative	Formation d'ions

III.2.1. Section efficace totale et taux de réaction :

Chaque processus inélastique est associé à une section efficace. Cette grandeur est définie comme étant le rapport du nombre de particules incidentes pouvant subir la réaction, sur le produit du nombre de particules cibles par l'épaisseur de la tranche de plasma traversée. La section efficace dépend de l'énergie des particules incidentes ainsi que de la nature des particules entrant en jeu. Il est possible d'obtenir expérimentalement ces grandeurs. La gamme d'erreur reste tout de même élevée et il souvent préférable de chercher à obtenir une grandeur qui nous permette d'avoir une description de la réaction au niveau macroscopique. Ces grandeurs sont les taux de réaction.

Les sections efficaces de l'oxygène et d'azote sont représentées sur les figures (3.1), (3.2) respectivement.



Figure 3.1 : Sections efficace des premiers états excités, dissociés et ionisé de O₂ par impact électronique. [Roz 97]



Figure 3.2 : Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé de N₂ par impact électronique.

III.3.2 coefficients de transport électronique :

Nous présentons ici dans cette partie quelques coefficients de transport électronique tel que l'énergie moyenne et la vitesse de dérive électronique pour le mélange typique de 80 % de N₂ et 20 % de O₂ calculés à la base du logiciel BOLSIG [Kin 96] [Mor 90].

La variation de l'énergie moyenne électronique en fonction de champ réduit E/N est indiqué sur la figure (3.3), Cette énergie est calculée à partir de la relation (3.17).



Figure 3.3 : Variation de l'énergie moyenne électronique en fonction de champ réduit E/N dans le mélange O₂-N₂ (20%-80%).

A fin de mieux connaître la part apportée par chacune des espèces N_2 et O_2 dans l'ionisation totale du mélange d'air (80% de N_2 + 20% de O_2), nous avons présenté sur la figure (3.4) les variations des coefficients d'ionisation des molécules N_2 et O_2 calculés à la base du logiciel BOLSIG.

Dans ce mélange d'air, le coefficient d'ionisation de l'azote devient supérieur à celui de l'oxygène pour un champ supérieur 150 Td environ et s'éloigne d'avantage au fur et à mesure que le champ appliqué augmente. Ce résultat confirme qu'à partir de 150 Td l'ionisation des molécules d'azote est majoritairement responsable de la production des électrons dans le gaz.



Figure 3.4 : Coefficient de Townsend d'ionisation et d'attachement en fonction de champ réduit E/N dans le mélange O_2-N_2 (20%-80% calculé).

Nous avons vérifié que, dans un mélange d'air (80% $N_2 + 20\% O_2$), le coefficient de Townsend relatifs 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, étaient égaux à ceux trouvés dans la littérature c'est le cas de travail de Rozay M [Roz 97] (Figure 3.5). ce résultat a permis de valider une fois de plus les jeux de sections efficaces utilisés dans le calcul et le seuil d'ionisation pour les deux molécules : l'azote et l'oxygène.



Figure 3.5 : Coefficient de Townsend d'ionisation et d'attachement en fonction de champ réduit E/N dans le mélange O₂-N₂ (20%-80%) [Roz 97]

III.4 Modèle de calcul :

III.4.1 Description de la géométrie de la décharge :

La décharge électrique utilisé dans notre model est schématisé sur la figure 3.6, dans lequel la barrière diélectrique (2 alumines) équivalente à une capacité C_d .



Figure 3.6 Circuit électrique équivalent

Avant la décharge : la résistance du milieu gazeux isolant est infinie. A partir de l'injection des électrons de pré-ionisations : la résistance du gaz qui devient conducteur tombe à quelque dixième d'Ohms.

La tension totale appliquée :

$$\mathbf{V}_{tot} = \mathbf{V}_{p} + \mathbf{V}_{d} \tag{3.1}$$

 V_p : la tension aux bornes du plasma :

$$V_p = R_p I \tag{3.2}$$

$$R_p = \frac{a}{e r_e \mu_e} \tag{3.3}$$

 V_d : la tension aux bords de la capacité équivalente.
$$V_{a} = \frac{1}{C_{a}} \int I(t) dt \tag{3.4}$$

Le courant dans le plasma est déduit de la densité électronique à l'instant t par la formule :

$$I(t) = \frac{A}{d} e n_{e}(t) \mu_{e}(t) V_{p}$$
(3.5)

La densité des électrons est obtenue par la résolution de l'équation de continuité de type :

$$\frac{dn_s}{dt} = S_i^+(t) + S_i^-(t)$$
(3.6)

Où $S_i^+(t) + S_i^-(t)$: est le terme source de l'équation de continuité qui tient compte de tous les processus de création et de perte des électrons par unité de volume et unité de temps, sous l'effet des collisions avec les différentes espèces.

II.4.2 Etude cinétique dans le mélange gazeux O₂-N₂ :

Nous avons établi notre modèle cinétique en sélectionnant les réactions cinétiques prises en compte par la majorité des simulations numériques ou des travaux expérimentaux pour l'étude de traitement des oxydes d'azotes.

Dans plusieurs recherches sur les NO_x , schéma cinétique d'une décharge horséquilibre contient de nombreuse réactions, c'est le cas d'un mélange $N_2/O_2/NO$ qui contient presque 300 équations étudié par Kossyi en 1992 [Kos 92] ; et même le mélange $N_2/O_2/NO_x$ dans une décharge DBD en 2001 [**Sté 01**]. Aux quelles nous nous sommes principalement référés pour crées notre modèle cinétique et de nombreuses réactions de ce travail sont aussi prises en compte dans des différent programmes de simulations de décharge électrique [Raj 02].

Nous avons aussi pris soin de définir des processus inverses de destructions afin de maintenir un équilibre réactionnel entre toutes les espèces considérées.

Dans l'air la cinétique est plus compliquée. La présence des atomes d'azote, les atomes excités, les espèces atomiques et moléculaires aussi bien que les ions d'azote N^+ , N_2^+ , ces espèces compliquent le système de réaction. Sachant que l'air est un mélange de plusieurs constituants. Le manuel de CRC de la chimie et de la physique (édition 1997)

énumère la composition suivante pour l'air sec (en % en volume à la température de 15°C et à la pression de 101325 Pa):

Nitrogène	78.084 %
Oxygène	20.9476 %
Argon	0.934 %
Dioxide de Carbon	0.031 %
Neon	0.001818 %
Méthane	0.0002 %
Helium	0.000524 %
Krypton	0.000114 %
Hydrogène	0.00005 %
Xenon	0.0000087 %

Tableau 3.2 : la composition de l'air sec.

II-4-3 Modèle de décharge :

II-4-3-1 Rôle du modèle

L'avantage du modèle temporel est sa simplicité et sa rapidité d'exploitation. Ainsi il est possible de comparer des réactions entre elles et de comprendre l'influence de chacune sur la décharge.

II-4-3-2 Hypothèses du modèle

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. [Kus 91] La seconde 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. [Kus 90]

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, excitées et ionisées dans un mélange gazeux d'oxygène et d'azote la cinétique des deux gaz dans une décharge à barrière diélectrique. 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 excitées est très rapide. Par contre, la décroissance de ces derniers est beaucoup plus lente. Le modèle cinétique est développer à zéro dimension est on ne prend en compte que l'évolution temporelle des densités.

III-4-3-3 principe du modèle zéro-dimensionnel :

Dans un modèle cinétique zéro-dimensionnel, le plasma est considéré comme un milieu homogène, uniforme, dont la conductivité est variable et liée à l'évolution de la densité électronique dans le plasma. Le modèle est constitue donc du circuit extérieur, chargé par une résistance variable en temps R_g représente la décharge. La résolution des équations différentielles décrivant le circuit ainsi constitué (circuit extérieur et résistance plasma) permet d'obtenir à chaque instant la tension aux bornes du plasma, donc le champ électrique dans le plasma. Donc, le modèle zéro-dimension le plus général est constitué de trois systèmes d'équations couplées suivants :

- 1- Equations du circuit extérieur.
- 2- Equation de Boltzmann.
- 3- Système d'équation cinétique pour les espèces lourdes.

En introduisant les taux de réactions des électrons, les parties (2) et (3) servent à obtenir la densité et la mobilité des électrons, qui sont utilisées pour déterminer la résistance du plasma intervenant dans la partie (1). Ces trois parties du modèle sont fortement liées et relatives.



Figure 3.7 : Schéma simplifié du modèle zéro dimension.

Le modèle zéro-dimensionnel étudier dans ce mémoire, se place dans l'approximation du champ local, les électrons sont en équilibre avec le champ électrique. Il est divisé en trois parties fortement couplés relatifs à l'équation de Boltzmann électrique (EBE), les équations de circuit électrique (CE), et les équations de la cinétique chimique (CC) comme il est indiqué dans la figure ci-dessous.



Figure 3.8 configuration du notre programme de modélisation 0D.

L'équation de Boltzmann électronique (EBE) joue un rôle central, car elle nous permit de calculer, d'un coté, la mobilité électronique qui est nécessaire pour le modèle électrique (CE) pour calculer une nouvelle valeur de l'évolution temporelle du champ électrique réduit E/N (t), et d'autre part, les taux de réactions électronique K_e nécessaire pour le modèle de la cinétique chimique (CC). Par ailleurs, pour prendre en compte certains processus (les interactions électronélectron, la recombinaison électron-ion, l'ionisation, etc...), la densité électronique de certaines espèces ionisées et excitées calculée à partir de modèle de la cinétique chimique (CC) est nécessaire pour la résolution de EBE. Le profil de champ électrique réduit nécessaire pour résoudre l'équation de Boltzmann (EBE) provient de la solution des équations de circuit électrique (CE).

Le plasma est représenté par une résistance dont la conductivité est liée à la densité électronique (densité du plasma). Les variations temporelles de la densité de plasma sont obtenues par intégration des équations de transport électronique couplées à la cinétique des espèces lourdes et au circuit extérieur.

Le model est donc constitue du circuit électrique extérieur RLC, chargé par une résistance variable en temps $R_p(t)$ représentant la décharge. Cette résistance peut s'écrire sous

la forme :

$$R_p(t) = \frac{d}{A e n_e \mu_e}$$
(3.7)

Ou A est la surface des électrodes (section efficaces de décharge), d est la distance interélectrode, e la charge d'électron, $n_{e_{1}}$ et μ_{e} sont la densité électronique et la mobilité électronique.

La densité électronique est obtenue par résolution d'une équation de continuité de type:

$$\frac{\mathrm{dn}_{\mathrm{e}}}{\mathrm{dt}} = \mathbf{S}_{\mathrm{e}}^{+} \left[\mathbf{E}/\mathbf{N} \right] - \mathbf{S}_{\mathrm{e}}^{-} \left[\mathbf{E}/\mathbf{N} \right]$$
(3.8)

Où E/N est le champ électrique réduit, n_e est la densité électronique et $(S_e^+ - S_{\bar{e}})$ est le terme source de l'équation de continuité qui tient compte de tous les processus de perte et de création (ionisation par étape, effet Penning, excitation, formation des ions dimères, recombinaison, échange de charges, cinétique des neutres, émission spontanée, diffusion ambipolaire pour les espèces chargées et diffusion des métastables vers les parois) [Car 01]. Le plasma d'oxygène est décrit par un système d'équations de continuité de la densité électronique et de la densité des espèces lourdes [Sal 84].

Il faut donc adjoindre à l'équation de continuité électronique précédente l'ensemble des équations décrivant l'évolution des populations des espèces lourdes dans le milieu et qui traduisent les réactions cinétiques. Ces équations s'écrivent d'une manière générale sous la forme :

$$\frac{d[X_m]}{dt} = \mathbf{S}_m^+ - \mathbf{S}_m^-$$
(3.9)

Avec $[X_m]$ est la concentration de l'espèce i à l'instant t, S_m^+ et S_m^- sont respectivement les taux de production et de disparition de cette espèce, par unité de volume et par unité de temps, sous l'effet de collisions avec les électrons et les autre espèces lourdes $[X_k]$. La résolution de ce système d'équations différentielles couplées, décrivant le circuit extérieur et la cinétique du milieu, permet d'obtenir à chaque instant la tension aux bornes du plasma donc le champ électrique dans le plasma.

III.5 Equation de Boltzmann :

Il est évidemment impossible de décrire dans une décharge le mouvement de chaque particule. Pour éviter cela, on introduit la notion de fonction de distribution pour chaque espèce, l'équation de Boltzmann qui permet d'obtenir la fonction de distribution de chaque espèce $f_s(r,v,t)$ avec $f_s(r,v,t)d^3rd^3v$ le nombre d^3rd^3v autour du point (r,v) au temps t, est résolue en simulant les trajectoires d'un ensemble de particules dans l'espace des phases :

L'équation de Boltzmann utilisée pour déterminer la fonction de distribution des vitesses des électrons s'écrit [Hua 63]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_r + \frac{\vec{F}}{m}.\vec{\nabla}_v\right).\mathbf{f}\left(\vec{r},\vec{v},t\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions}$$
(3.10)

ou : $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ est soi-disant la fonction de distribution(réellement la fonction du densité de probabilité) pour les électrons à l'instant t et à la position \vec{r} avec la vitesse \vec{v} .le LHS est la dérivé hydrodynamique habituelle(usual hydrodynamic dérivative) et la forme LHS dépend sur les détails des processus de collision considérées.

Les simplifications suivantes sont faites:

$$\succ f = f(\vec{v}, t) \tag{3.11}$$

$$\succ \quad \vec{F} = q. \, \vec{E} \tag{3.12}$$

F(v) = f₀(v) +
$$\frac{v}{v}$$
. $f_1(v)$
 (3.13)

Avec q est la charge électrique (-e pour un électron) et \vec{E} est le champ électrique appliqué (constant).

La dernière supposition est le développement au premier ordre en harmonique sphérique de la fonction de distribution utilisé premièrement par Lorentz [Lor 16], dans l'étude de la circulation des électrons à travers un conducteur. Le raisonnement derrière cette procédure du développement implique l'hypothèse que le champ électrique est suffisamment faible et que la vitesse orientée des électrons causée par le champ (vitesse de dérive) est beaucoup petite de leurs vitesse aléatoire (vitesse thermique).

Avec ces suppositions et en introduisant seulement les processus de transfert de vitesse, inélastique et super-élastique présent, on peut mettre l'équation de Boltzmann sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_{f}}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{eL}}{\partial \varepsilon} + \sum_{s,j} N_{s}^{0} \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \cdot \left[\left(\varepsilon + \varepsilon_{sj}\right)^{1/2} \cdot \sigma_{sj}\left(\varepsilon + \varepsilon_{sj}\right) n\left(\varepsilon + \varepsilon_{sj}\right) - \varepsilon^{1/2} \cdot \sigma_{sj}\left(\varepsilon\right) n(\varepsilon)\right] - \sum_{s,j} N_{s}^{j} \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \cdot \left[\frac{\left(\varepsilon + \varepsilon_{sj}\right)}{\varepsilon^{1/2}} \cdot \sigma_{sj}\left(\varepsilon + \varepsilon_{sj}\right) n(\varepsilon) - \frac{\varepsilon}{\left(\varepsilon - \varepsilon_{sj}\right)^{1/2}} \cdot \sigma_{sj}\left(\varepsilon\right) n(\varepsilon + \varepsilon_{sj})\right]$$
(3.14)

$$\mathbf{J}_{\mathbf{f}} = \frac{2Ne^2 (E/N)^2 \varepsilon}{3m(\frac{2\varepsilon}{m})^{1/2} \cdot \sum_s \delta_s \sigma_s(\varepsilon)} \left[\frac{n}{2\varepsilon} - \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \right]$$
(3.15)

et

Aunci

$$\mathbf{J}_{\mathsf{el}} = -\mathbf{N} \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2} \cdot \sum_{s} \delta_{s} \cdot \frac{2m}{M_{s}} \sigma_{s} \left(\varepsilon\right) \left[n\left(\frac{KT}{2} - \varepsilon\right) - KT_{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right]$$
(3.16)

N : est le nombre de densité totale du gaz qui égale à $\sum_{s} \left(N_{s}^{0} + \sum_{j} N_{s}^{j} \right)$ avec l'indice s indique la

nature de la particule et l'indice j indique l'état de la particule.

 $\sigma_{\scriptscriptstyle s}$: section efficace de transfert de vitesse.

 $\sigma_{sj,}$ ε_{sj} : section efficace d'excitation et la perte d'énergie respectivement.

$$\sigma_s = \frac{N_s}{N}.$$

L'équation (3.14) est en faite indépendante de la densité électronique, dans l'état stationnaire on a :

$$\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial t} = n_{e} \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f_{0}(\varepsilon)}{\partial t} = 0$$

Lorsque les processus tel que l'ionisation et l'attachement sont inclus dans le calcul, le nombre de la densité d'électrons libres n'est pas conservé et la fonction de distribution peut atteindre l'état stationnaire et par conséquent le LHS de l'équation (3.14) est différent de zéro.

En résolvant cette équation numériquement, on peut déterminer $n(\varepsilon)$ à l'équilibre $(t \rightarrow \infty)$

Et on utilise la relation n (ε) = $n_e f_0(\varepsilon) \varepsilon^{1/2}$, on détermine $f_0(\varepsilon)$ pour chaque valeur de ε avec $n_e = \int_0^\infty n(\varepsilon) d\varepsilon$ la connaissance de $f_0(\varepsilon)$ permit de calculer les coefficients de transport électronique tel que:

* l'énergie moyenne électronique :

$$\overline{\varepsilon} = \int_{0}^{\infty} f_0(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \qquad (eV)$$

* la vitesse de dérive :

$$\mathbf{v}_{\rm d} = -\frac{1}{3} \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{N}\right)_0^{\infty} \frac{1}{\sum_s \delta_s \sigma_s(\varepsilon) d\varepsilon} \frac{df_0}{d\varepsilon} \varepsilon \, d\varepsilon \, (\rm Cm/s) \tag{3.18}$$

* le taux de réaction :

$$\mathbf{K}_{sj} = \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \int_{0}^{\infty} \boldsymbol{\sigma}_{sj}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) \varepsilon \, d\varepsilon \qquad (Cm^3/s)$$
(3.19)

Les coefficients sont calculés numériquement et les σ_{sj} sont connues pour chaque gaz. L'équation de Boltzmann couplée à celle de Poisson forme un modèle électrique auto cohérent de la décharge. Les seules données nécessaires sont les sections efficaces pour chaque type de collisions.

III-6 Equation de la température du gaz :

Le dépôt de l'énergie dans le gaz se traduit d'une part, par son chauffage par effet joule et 'autre part, par l'activation de réactions chimiques exothermique et endothermique qui sont respectivement, un gain et une perte de température pour le gaz. L'évolution de la température du gaz est importante à prendre en compte car la plupart des coefficients cinétiques de réaction dépendent de la température du milieu.

M. J. Kushner [Kus 90] à démontré que pour des durées de décharge inférieur à la microseconde, la diffusion et la conduction de la chaleur sont négligeable. Dans ce cas, l'évolution de la température du gaz T_g est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{JE_d}{\frac{2}{3}K_BN_g} + \sum_i f_i \Delta H_i N_i$$
(3.20)

Le premier terme de droite de l'équation (3.20) correspond à l'énergie dissipée par effet joule, ou J et E_{d} sont respectivement la densité de courant et le champ électrique de décharge, N_g la densité totale du gaz et K_B le constante de Boltzman. Le second terme, représente la puissance consommée pour former les divers états excités définis dans le fichier d'entrée avec une fraction molaire f_i , ΔH_i étant la chaleur de formation de chacune des espèces i de concentration N_i . Puisque, sur des temps inférieurs à la μ s, la diffusion et la conductivité pendant la décharge, la densité totale de particules reste constante à celle définie initialement.

III.7 Modèle de la cinétique chimique:

L'ensemble des processus physico-chimique du mélange gazeux 20% O_2 et 80% N_2 dans notre décharge est explicité dans le *tableau (3.4)* en termes détaillé de réactions chimiques entre les différentes espèces. Chacune d'elle est accompagnée d'un coefficient cinétique appelé taux de réaction qui peut dépendre de la température du gaz ou des électrons. Le mélange gazeux utilisé dans notre étude a été largement étudié [kos 92] [Ste 01] [Roz 97]. Les taux de réactions se produisant dans ce mélange sont bien connus dans la littérature.

les espèces considérées dans le modèle		
Electrons	é	
lons	O ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁺ , N ₂ ⁺ , O ⁻ ₂ , NO ⁺ , NO ₂ ⁺	
Neutres	O, O ₂ , O ₃ , N, N ₂ ,NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O	
Excités	O [*] , N [*] , N ₂ [*] , O ₂ [*]	

Tableau 3.3 : les espèces considères

Nous avons considéré 66 réactions (tableau (3.4) qui engendrent 21 espèces (tableau (3.3) : neutre, excitées, et ionisées avec considération des 24 réactions d'impact électronique.

Réa	ctions	Constantes des réactions	Ref.
1.	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A)$	Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
2.	$e + N_2 \rightarrow e + 2N$	$K_2 = 2.8 \times 10^{-9}$	[Kos 92], [Raj 02]
3.	$e + N_2 \rightarrow 2e + N_2^+$	Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
4.	$e + N_2(A) \rightarrow 2e + N_2^+$	Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
5.	$e + N_2(A) \rightarrow e + N_2$	Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
6.	$e + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta) + e$	Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]

K ₇ = 4.2*10 ⁻⁹ *exp(-5.6/Te)	[Kos 92], [Raj 02]
Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
K ₉ = 8.8*10 ⁻¹¹ exp(-4.4/Te)	[Kos 92], [Raj 02]
K ₁₀ = 1.9*10 ⁻³⁰	[Kos 92], [Raj 02]
Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
Bolsig	[Kos 92], [Raj 02]
K ₁₃ = 4.2*10 ⁻⁹ exp(-2.25/Te)	[Kos 92], [Raj 02]
K ₁₄ = 9.10 ⁻⁹ *T _e ^{0.7} exp(-3.6/Te)	[Kos 92], [Raj 02]
K ₁₅ = 8*10 ⁻⁹	[Kos 92], [Raj 02]
K ₁₆ = 9.10 ⁻⁹ *T _e ^{0.7} exp(-11.6/Te)	[Kos 92], [Raj 02]
K_{17} = 2.10 ⁻⁷ . $T_e^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
$K_{18} = 4,2*10^{-9}*(300/T_e)^{1.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
$K_{19} = 2.10^{-7} * T_e^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
$K_{20}=2.10^{-7}*T_e^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
$K_{21}=2.10^{-7}*T_e^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
$K_{22}=2.10^{-7}*T_e^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
K ₂₃ =6.10 ⁻⁵ *(1/T _e)	[Kos 92], [Raj 02]
K ₂₄ =4*10 ⁻¹¹	[Kos 92], [Raj 02]
K_{25} =4.4*10 ⁻¹⁰	[Kos 92], [Raj 02]
K ₂₆ =8.8*10 ⁻⁹	[Kos 92], [Raj 02]
K ₂₇ =1.2*10 ⁻¹²	[Kos 92], [Raj 02]
$K_{28}=1.7*10^{-12}$	[Kos 92], [Raj 02]
K ₂₉ =1.6*10 ⁻⁹	[Kos 92], [Raj 02]
K ₃₀ =1.9*10 ⁻¹¹	[Kos 92], [Raj 02]
	$K_7=4.2*10^{-9}*exp(-5.6/Te)$ Bolsig $K_9=8.8*10^{-11}exp(-4.4/Te)$ $K_{10}=1.9*10^{-30}$ BolsigBolsigBolsig $K_{13}=4.2*10^{-9}exp(-2.25/Te)$ $K_{13}=4.2*10^{-9}exp(-2.25/Te)$ $K_{14}=9.10^{-9}*T_e^{-0.7}exp(-3.6/Te)$ $K_{15}=8*10^{-9}$ $K_{16}=9.10^{-9}*T_e^{-0.7}exp(-11.6/Te)$ $K_{17}=2.10^{-7}.T_e^{-0.5}$ $K_{19}=2.10^{-7}*T_e^{-0.5}$ $K_{20}=2.10^{-7}*T_e^{-0.5}$ $K_{22}=2.10^{-7}*T_e^{-0.5}$ $K_{23}=6.10^{-5}*(1/T_e)$ $K_{23}=6.10^{-5}*(1/T_e)$ $K_{26}=8.8*10^{-9}$ $K_{27}=1.2*10^{-12}$ $K_{29}=1.6*10^{-9}$ $K_{30}=1.9*10^{-11}$

{

31. $N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2$	$K_{31}=3.3*10^{-10}$	[Kos 92], [Raj 02]
32. $N_2^+ + NO_2 \rightarrow NO_2^+ + N_2$	$K_{32}=3.3*10^{-10}$	[Kos 92], [Raj 02]
33. $N_2^+ + NO_2 \rightarrow NO^+ + N_2O$	K ₃₃ =5*10 ⁻¹¹	[Kos 92], [Raj 02]
$34. O_2^- + N_2^+ \rightarrow N_2 + O_2$	$K_{34}=2*10^{-6}(T_g/300)^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
35. $0^{-} + 0_{2}^{+} \rightarrow 0 + 0_{2}$	$K_{35}=2*10^{-7}(300/T_g)^{0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
36. $O^{-} + N \rightarrow NO + e$	K ₃₆ =0.24*10 ⁻⁹	[Kos 92], [Raj 02]
37. $O^{-} + NO \rightarrow NO_2 + e$	K ₃₇ =0.24*10 ⁻⁹	[Kos 92], [Raj 02]
$38. O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	K ₃₈ =2*10 ⁻¹¹ exp(-2300/T _g)	[Kos 92], [Raj 02]
$39. \text{ O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	K ₃₉ =6,5*10 ⁻¹² *exp(120/T _g)	[Kos 92], [Raj 02]
40. $O + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_3$	K ₄₀ =10 ⁻¹¹	[Kos 92], [Raj 02]
41. $N^* + NO_2 \rightarrow NO + NO$	K ₄₁ =1,5*10 ⁻¹²	[Kos 92], [Raj 02]
42. $N + NO_2 \rightarrow NO + NO$	K ₄₂ =0,9*10 ⁻¹¹	[Kos 92], [Raj 02]
43. $N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$	K ₄₃ =0,7*10 ⁻¹²	[Kos 92], [Raj 02]
44. $N+O_3 \rightarrow NO + O_2$	K ₄₄ =10 ⁻¹⁶	[Kos 92], [Raj 02]
45. $0^* + 0_3 \rightarrow 20 + 0_2$	K ₄₅ =1,2*10 ⁻¹⁰	[Kos 92], [Raj 02]
46. $O^* + NO \rightarrow N + O_2$	K ₄₆ =8,5*10 ⁻¹¹	[Kos 92], [Raj 02]
47. $O^* + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	K ₄₇ =2,5*10 ⁻¹⁰	[Kos 92], [Raj 02]
48. NO+NO ₃ →2NO ₂	K ₄₈ =0,2*10 ⁻¹⁰	[Kos 92], [Raj 02]
49. $N + O_2 \rightarrow NO + O$	$K_{49}=1,1*10^{-14}*T_g*exp(-3150/T_g)$	[Kos 92], [Raj 02]
50. N + NO \rightarrow N ₂ + O	K ₅₀ =0.3*10 ⁻¹⁰	[Kos 92], [Raj 02]
51. $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	K ₅₁ =4.3*10 ⁻¹² exp(-1560/T _g)	[Kos 92], [Raj 02]
52. $NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$	$K_{52}=1.2*10^{-13}exp(-2450/T_g)$	[Kos 92], [Raj 02]
53. $N^* + O_2 \rightarrow NO + O$	$K_{53}=6.8*10^{-12}$	[Kos 92], [Raj 02]
54. $N^* + NO \rightarrow N_2 + O$	$K_{54}=6.3*10^{-11}$	[Kos 92], [Raj 02]

{

55. $N_2^* + O_2 \rightarrow O + O + N_2$	$K_{55}=1.5*10^{-12}$	[Kos 92], [Raj 02]
56. $N_2^* + NO_2 \rightarrow NO + O + N_2$	K ₅₆ =10 ⁻¹²	[Kos 92], [Raj 02]
57. $0 + 0_2 + 0_2 \rightarrow 0_2 + 0_3$	$K_{57}=6.9*10^{-34}*(300/T_g)^{1,25}$	[Kos 92], [Raj 02]
58. $O + O_2 + N_2 \rightarrow N_2 + O_3$	$K_{58}=6.9*10^{-34}*(300/T_g)^{1,25}$	[Kos 92], [Raj 02]
59. $O+NO+O_2 \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{59}=2.4*10^{-27}*T_g^{-1.8}$	[Kos 92], [Raj 02]
60. $O+NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$	$K_{60}=9.1*10^{-28}*T_g^{-1.6}$	[Kos 92], [Raj 02]
61. $O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$K_{61}=2.76*10^{-34}*exp(720/T_g)$	[Kos 92], [Raj 02]
$62. 0+0+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	$K_{62}=2.41*10^{-31}*T_g^{-0.63}$	[Kos 92], [Raj 02]
63. $N + O + N_2 \rightarrow NO + N_2$	K_{63} = 1.7*10 ⁻³¹ * $T_g^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
64. $N + O + O_2 \rightarrow NO + O_2$	K_{64} = 1.7*10 ⁻³¹ * $T_g^{-0.5}$	[Kos 92], [Raj 02]
65. $O+NO_2+N_2 \rightarrow NO_3+N_2$	$K_{65} = 8*10^{-27}*T_g^{-2}$	[Kos 92], [Raj 02]
66. $O+NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{66}=8*10^{-27}*T_g^{-2}$	[Kos 92], [Raj 02]

Tableau 3.4 : Les réactions considérées.

Les équations cinétiques correspondantes sont faites pour seize espèces chimiques différentes: tableau 1 sont respectivement les densités : électronique, du oxygène ionisé, de l'ion moléculaire du oxygène et de l'azote, du monoxyde d'azote ionisé, du dioxyde d'azote ionisé, de l'état métastable et résonnant, de l'oxygène (l'atome et la molécule), de l'ozone, de l'azote (l'atome et la molécule), du monoxyde d'azote, du dioxyde d'azote, de la nitrate, du protoxyde d'azote, de l'oxygène excité, de l'azote excité, de la molécule de l'oxygène et de l'azote excité. Les coefficients de transport (k_1 , $k_3 \sim k_6$, k_8 , k_{11} et k_{12}) sont tabulés en fonction du champ électrique réduit, à l'aide du logiciel BOLGIG développé par J.P. Boeufet L.C. Pitchford [Bolsig].

En ce qui concerne k_7 , k_9 , k_{13} , k_{14} et $k_{16} \sim k_{23}$ ils sont en fonction de la température électronique, donc on peut les calculer en introduisant la formule de $E_{\mathbb{N}} = \frac{3}{2} k_B T_{\mathfrak{S}}$ (tableau (III.1)).

• Equations cinétiques correspondantes

Les équations cinétiques correspondantes à la liste des réactions chimiques considérées dans le tableau (2.1) sont indiquées comme suit :

$$\frac{d[N]}{dt} = K_2 \times n_e \times [N] + K_{17} \times n_e \times [N_2] + K_{18} \times n_e \times [NO^+] + K_{20} \times n_e \times [NO^+] + K_{27} \times [O^+] \times [N_2] + K_{46} \times [O^*] \times [NO] - K_{42} \times [NO] \times [N] - K_{43} \times [NO] \times [N] - K_{44} \times [N] \times [O_3] - K_{49} \times [N] \times [O_2] - K_{50} \times [N] \times [NO] - K_{63} \times [N] \times [O] \times [N_2] - K_{64} \times [N] \times [O] \times [O_2].$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = K_{21} \times n_{e} \times [NO_{2}^{+}] + K_{22} \times n_{e} \times [NO_{2}^{+}] + K_{36} \times [O^{-}] \times [N] + K_{39} \times [O] \times [NO_{2}] + 2$$

$$\times K_{41} \times [N^{*}] \times [NO_{2}] + K_{42} \times [N^{*}] \times [NO_{2}] + K_{44} \times [N] \times [O_{3}] + K_{47} \times [O^{*}] \times [NO_{2}] + K_{49} \times [N] \times [O_{2}] + K_{53} \times [N^{*}] \times [O_{2}] + K_{56} \times [N_{2}^{*}] \times [NO_{2}] + K_{63} \times [N] \times [O] \times [N_{2}] + K_{64} \times [N] \times [O] \times [O_{2}] - K_{25} \times [O_{2}^{+}] \times [NO] - K_{28} \times [O^{+}] \times [NO] - K_{31} \times [N_{2}^{+}] \times [NO] - K_{37} \times [O^{-}] \times [NO] - K_{46} \times [O^{*}] \times [NO] - K_{48} \times [NO] \times [NO_{3}] - K_{50} \times [N] \times [NO] - K_{51} \times [NO] \times [O_{3}] - K_{54} \times [N^{*}] \times [NO] - K_{59} \times [O] \times [N] \times [O_{2}] - K_{60} \times [O] \times [N] \times [N_{2}].$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = K_{37} \times [O^{-}] \times [NO] + K_{40} \times [O] \times [NO_3] + 2 \times K_{48} \times [NO] \times [NO_3] + K_{51} \times [NO] \\ \times [O_3] + K_{59} \times [O] \times [N] \times [O_2] + K_{60} \times [O] \times [N] \times [N_2] - K_{24} \times n_e \times [NO_2] - \\ K_{26} \times [O_2^{+}] \times [NO_2] - K_{29} \times [O^{+}] \times [NO_2] - K_{32} \times [N_2^{+}] \times [NO_2] - K_{33} \\ \times [N_2^{+}] \times [NO_2] - K_{39} \times [O] \times [NO_2] - K_{41} \times [N^*] \times [NO_2] - K_{42} \times [N] \times [NO_2] - \\ K_{43} \times [NO_2] \times [N] - K_{47} \times [O^*] \times [NO_2] - K_{52} \times [NO_2] \times [O_3] - K_{56} \times [N_2^{*}] \times [NO_2] \\ - K_{65} \times [O] \times [NO_2] \times [N_2] - K_{66} \times [O] \times [NO_2] \times [NO_2] \times [O_2]$$

CHAPITRE IV

Evolution temporelle des paramètres électriques et cinétiques d'une DBD

IV.1 Introduction :

Les oxydes d'azotes (NO_x) sont intimement impliqués dans tous les phénomènes les plus préoccupants de notre temps : retombées acides, effet de serre, smog photochimique, destruction de l'ozone stratosphérique, etc [Jac TI]. Leurs émissions doivent donc être limitées à tout prix [Goo 06]. En se basant sur la composition de l'air, on a pris pour notre calcul un pourcentage de 20% d'oxygène et 80% d'azote, nous avons établi notre modèle cinétique en sélectionnant les réactions cinétiques prises en compte par la majorité des simulations numériques actuelles étudiées dans l'air sec [Kos 92]. Nous avons aussi pris soin; de définir des processus inverses de destructions afin de maintenir un équilibre réactionnel entre toutes les espèces considérées; n'importe qu'elle modélisation doit inclure un nombre suffisant d'espèces et de réactions, a fin de prévoir les distributions d'espèces crées par une décharge dans un gaz et chaque réaction doit être accompagnée d'un coefficient cinétique appelé taux de réaction qui peut dépendre de la température du gaz ou des électrons.

En toute rigueur, tous les coefficients de réactions devraient être affectés d'une dépendance en température. Malheureusement cette dépendance n'est pas connue pour toutes les réactions cinétiques et nous nous sommes donc limités à l'introduction des dépendances en température pour lesquelles des données étaient disponibles dans la littérature et par une affectation d'une valeur fixe correspondante à la température électronique.

Dans une décharge hors d'équilibre thermodynamique appliquée à la dépollution d'effluents gazeux, les électrons créés par les mécanismes de la décharge (avalanche électronique accélérées sous l'effet du champ électronique appliqué) vont produire par collision inélastique les radicaux qui vont ensuite interagir, dans la phase de post-décharge, avec les polluants et les transformer en différents produits.

Afin de savoir l'effet du chauffage du gaz, ou bien l'effet de Joule, sur la création et la disparition des espèces, nous avons fait les calcules dans les deux cas : sans effet de Joule (température du gaz constante 300 °k), avec effet de Joule une température du gaz variable.

IV.2 Conditions de calcul

Le calcule des paramètres de la décharge à barrière diélectrique dans le mélange N_2/O_2 , ont été effectués sous les conditions suivantes :

- Composition du gaz Ne-80%, O₂-20%.
- Une tension appliquée de 5 kV.
- Une pression de 380 torrs.
- Une distance inter-électrode de 0.2 cm.
- Surface de l'électrode $A = 1 \text{ cm}^2$
- Une densité de pré-ionisation $n_e = 10^9 \text{ cm}^{-3}$.
- Température du gaz $T_g = 300$ °K.

IV-3 Evolution des paramètres électriques :

Les électrons germes injectés au temps t = 0s se multiplient sous l'effet du champ électrique et provoque l'amorçage de la décharge au bout de 4 ns qui est caractérisé par la chute de la tension de charge et la production des états excités de N_2 et O_2 , des ions et des atomes N et O_P . Les électrons disparaissent par recombinaison avec les ions positifs du plasma plus rapidement qu'ils ne sont crées par ionisation des molécules d'azotes et d'oxygène. Ceci entraine alors une chute de courant de décharge qui finit par s'annuler avec la tension appliquée, c'est-à-dire, quand toute l'énergie stockée sur le banc de condensateur est transférée au gaz. Les électrons, qui ne subissent alors plus de force électrique induite par le champ E appliqué entre les électrodes, ne se multiple plus mais disparaissent par recombinaison avec les ions positifs associés aux molécules d'oxygène (O_2^+) puis de monoxyde d'azote (NO^+) .

IV-3-1 La variation temporelle des tensions :

Sur la figure *fig* 4.1 nous avons tracé la tension du diélectrique V_d , la tension du plasma V_p , et la tension appliquée V_T (5 kV), durant l'impulsion de la décharge, pour une pression de 380 torrs. La tension V_d commence à augmenter par effet du chargement des

diélectriques, tandis que la tension du plasma V_p décroît après le claquage du gaz et la formation du plasma.



Figure 4.1 : Variation temporelle de la tension du diélectrique V_d , de la tension du gaz V_p , la tension appliquée.

IV-3.2 La variation temporelle du courant électrique :

La variation temporelle du courant de la décharge *I* est présentée sur la *fig 4.2*. Lorsqu'on applique une tension aux bornes des électrodes, le gaz ne claque pas immédiatement, il faut naturellement un temps de l'ordre des *6 ns*, avant que le gaz devient conducteur. Ce temps correspond à celui nécessaire pour que l'ionisation et l'émission secondaire aient crée suffisamment de charge pour assurer l'auto entretient de la décharge et est appelé temps de retard ou temps de claquage, ce temps est défini comme le temps au bout du quel le courant atteint 5% de sa valeur maximale [Bel 93].



Figure 4.2 : Variation temporelle du courant électrique.

Avec nos conditions de calcul la durée de l'impulsion de courant est de 200 ns et le courant atteint un maximum $6.3 \ 10^4 \ mA/cm^2$ à $t=12 \ ns$. Le temps de claquage calculé correspond à $t=4 \ ns$. C'est le temps nécessaire pour que le gaz devienne conducteur et le plasma comment à se forme.

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.

IV-3.3 La variation temporelle de la puissance déposée:

L'évolution temporelle de la puissance déposée par les électrons est tracée sur la figure fig.4.3. On remarque le profile de la puissance est identique à celui de l'impulsion du courant de la décharge. Le pic de la puissance atteint $1.4 \ 10^8 \text{ W/m}^3$ à 12 ns.



Figure 4.3 : L'évolution temporelle de la puissance.

IV-3.4 Le champ électrique :

Sur la figure 4.4 nous avons présenté l'évolution temporelle du champ électrique. A l'amorçage de la décharge le champ va prendre une valeur maximale de *204 Td*, après il va diminuer.



Figure 4.4 L'évolution temporelle du champ électrique.

IV.4 Evolution temporelle des espèces crées dans le plasma :

La variation temporelle des concentrations de différentes espèces est calculée a partira des variations des gains (production), moins la somme des variations sur les pertes (destruction). De la même méthode que celle calculer pour l'ensemble des équations différentielles données dans le 3^{ème} chapitre on obtient un système d'équations. La résolution de ces équations différentielles permet d'obtenir à chaque instant l'évolution des espèces crées dans la décharge à barrière diélectrique.

IV.4.1 les espèces chargées :

Nous avons tracé sur la figure (4.5) l'évolution temporelle des densités des espèces chargées : la densité électronique (n_e) , l'ion négative de l'oxygène atomique $[O^-]$, l'ion positive de l'oxygène atomique $[O^+]$, de l'ion positive de l'oxygène moléculaire $[O_2^+]$, de l'ion négative de l'oxygène moléculaire $[O_2^-]$, de l'ion positive de l'azote moléculaire $[N_2^+]$, du monoxyde d'azote ionisé $[NO^+]$, du dioxyde d'azote ionisé $[NO_2^+]$. Nous remarquons sur

ces courbes que la densité des espèces présente une croissance jusqu'au moment de l'amorçage 14 ns.



Figure 4.5 Evolution temporelle des espèces chargées.

La densité électronique diminuée rapidement car les électrons sont accélérés, sous l'effet du champ électrique, vers l'anode et ils vont subir des interactions avec les particules du gaz.

L'ion positif de l'azote moléculaire est crée par l'ionisation de la molécule d'azote et de l'azote moléculaire excité par impacte électronique suivant les réactions :

- $e + N_2 \rightarrow 2e + N_2^+$
- $e + N_2(A) \rightarrow 2e + N_2^+$
- $e + N_2(A) \rightarrow e + N_2$

La densité de N_2^+ est très importantes car l'azote moléculaire se trouve initialement dans le mélange, le $N_2(A)$ est produit par la réaction

 $e + N_2 \rightarrow e + N_2(A)$

on voit que l'évolution temporelle de l'ion positive de l'oxygène moléculaire (O_2^+) atteindre une valeur maximale égale 10^{13} cm⁻³, cette augmentation à cause d l'ionisation de la molécule de l'oxygène (O₂). Puis il y a une diminution de la densité due à l'interaction avec les électrons. La recréation de O₂⁺ est produit par la réaction entre O⁺ et O₂.

IV.4.2 les espèces excitées :

L'évolution temporelle des densités des espèces excitées de l'oxygène atomique excité $[O^*]$, de l'azote atomique excité $[N^*]$, de l'oxygène moléculaire excité $([O_2^*])$ et de l'azote moléculaire excité $[N_2^*]$, crées lors de la décharge DBD dans le mélange de 20% d'oxygène et de 80% d'azote, calculés pour les conditions : pression de 380 torr, température de 300 °K, densité électronique initiale de 10^9 cm^{-3} , ont été présentés sur les figures (4.6)



Figure 4.6 Evolution temporelle des espèces excitées

La densité des espèces excitées augmente au cours de la décharge. Ils sont crées par des réactions entre l'espèce et l'impacte électronique. Dans le poste décharge la densité diminue, à cause des interactions entre les états métastables et les électrons.

IV.4.3 les espèces neutres :

L'évolution temporelle des densités des espèces neutres de l'oxygène (l'atome [O] et la molécule $[O_2]$), de l'ozone $[O_3]$, de l'azote (l'atome [N] et la molécule $[N_2]$), du monoxyde

d'azote [NO], du dioxyde d'azote [NO₂], de la nitrate[NO₃], ont été présentés sur les figures (4.7).



Figure 4.7 : Evolution temporelle des espèces neutres.

> Interprétation de la molécules NO_x

L'interprétation des résultats observés si dessus peut se résumé comme suit :

L'application d'un champ électrique mène a l'accélération des électrons qui vont acquérir une énergie moyenne, ces électrons vont dissocier des molécules d'azote et d'oxygène pour générer d'autres radicaux dans le mélange gazeux qui vont par la suite contribuer soit à la formation soit a l'élimination du NO, NO₂ et NO₃.

Les espèces considérées dans ce modèle sont énumérées dans tableau 3.3 et les réactions sont dans tableau 3.4. Les mécanismes des réactions impliquent 21 espèces et 61 réactions. L'énergie est absorbée principalement par l'excitation et l'ionisation électronique de N_2 et O_2 , la dissociation de N_2 et l'excitation vibrationnelle de N_2 [Ros 98];

$\mathbf{C} + 112 \rightarrow \mathbf{C} + 112(\mathbf{A}) \tag{114.1}$	$e + N_2 \rightarrow$	$e + N_2(A)$	(R4.1)
---	-----------------------	--------------	--------

 $e + N_2 \rightarrow e + 2N$ (R4.2)

$$\mathbf{e} + \mathbf{N}_2 \rightarrow 2\mathbf{e} + \mathbf{N}_2^+ \tag{R4.3}$$

$$e + N_2(A) \rightarrow 2e + N_2^+$$
 (R4.4)

$$e + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta) + e$$
 (R4.5)

Dans les réactions (R4.1) et (R4.5), N_2 et O_2 représentent la somme d'états excitées de N_2 et de O_2 Nous avons employé $N_2(A)$ et O_2 (¹ Δ) pour leurs caractéristiques.

La plus part du N_2^* se transforme en N_2 par des collisions avec O_2 tandis que certains se heurtent avec NO_2 pour produire les molécules NO et les atomes de O,

$$N_2^* + O_2 \rightarrow O + O + N_2 \tag{R4.6}$$

$$N_2^* + NO_2 \rightarrow NO + O + N_2 \tag{R4.7}$$

La majeure partie du N_2^+ réagit avec O_2^- pour forme N_2 et O_2^- tandis qu'un certain nombre des ions N_2^+ subit l'échange de la charge avec du NO et le NO₂ pour produire NO⁺ et NO₂⁺

$$\mathbf{O_2}^- + \mathbf{N_2}^+ \rightarrow \mathbf{N_2} + \mathbf{O_2} \tag{R4.8}$$

$$N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2 \qquad (R4.9)$$

$$N_2^+ + NO_2 \rightarrow NO_2^+ + N_2 \qquad (R4.10)$$

Les oxydes d'azote est réduit principalement par deux canaux :

- Réduction :

 $N + NO \rightarrow N_2 + O$ (R4.11)

 $\mathbf{N} + \mathbf{NO}_2 \rightarrow \mathbf{N}_2 + \mathbf{O}_2 \tag{R4.12}$

- Oxydation :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (R4.13)$$

$O+NO+O_2 \rightarrow NO_2+O_2$	(R4.14)
$O+NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$	(R4.15)
$\mathbf{O} + \mathbf{NO}_2 \rightarrow \mathbf{NO} + \mathbf{O}_2$	(R4.16)
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	(R4.17)
$O{+}NO_2{+}N_2 \rightarrow NO_3 + N_2$	(R4.18)
$O+NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	(R4.19)
$\mathbf{O} + \mathbf{NO}_3 \rightarrow \mathbf{NO}_2 + \mathbf{O}_3$	(R4.20)

Les réactions (R.4.11) et (R4.12) sont plus propres car elles conduisent à la formation de N_2 stable et inerte. Par contre les autres réactions correspond simplement à une conversion de NO_x en NO_x , et par conséquent ne réduit pas le nombre de NO_x . Dans le mélange la voix de réduction ou d'oxydation que peut suivre le traitement des NO_x dépend donc du nombre de radécaux crées au cours de la décharge.

O et N sont produits par des réactions entre l'impact électronique et O_2 et N_2 respectivement.

La consommation de NO_x se produit principalement par le canal d'oxydation. C'est dû au fait que les taux de produire O sont plus hauts comparés à N, à cause de l'énergie petite de dissociation de O_2 comparé à N_2 [Raj 02].

La destruction peut aussi être assurée par la réaction (R4.21), mais la durée de cette réaction est trop court car les atomes excitées O* tend vers l'état fondamental réaction (R4.16)

$$\mathbf{O}^* + \mathbf{NO} \longrightarrow \mathbf{O}_2 + \mathbf{N}_2 \tag{R4.21}$$

$$O^{*}+NO_{2} \rightarrow NO + O_{2}$$
 (R4.22)

 $e + O^* \longrightarrow O + e$ (R4.23)

Les réactions de réduction du **NO** (voir R4.11) et **NO**₂ (voir R4.12) s'avèrent efficaces, mais qui dépendent étroitement de la production des radicaux **N** crée au cours de la décharge, générés par les réactions d'impact électronique direct :

$$e + N_2 \longrightarrow e + 2N$$
 (R4.24)

Qui sont de loin la voie la plus importante de production des atomes N dans les mélanges (N_2 / O_2) puisque ses concentrations atteignent un maximum de 7.5×10^{15} cm⁻³ qui est inférieur par rapport à la concentration d'oxygène O (2.2 10^{16} cm⁻³) (figure (4.8)) sachant qu'il favorise les réactions d'oxydation qui mènent a la formation d'oxydes d'azote.



Figure 4.8 Evolution temporelle de l'azote et de l'oxygène crées dans le mélange.

Les réactions qui mènent à la génération des radicaux ${\bf O}$ par collision direct avec les molécules ${\bf O}_2$ sont :

$e + O_2 \longrightarrow$	e + 20	(R4.25)
$e + O_2 \longrightarrow$	e + O + O*	(R4.26)
$e + O_2 \longrightarrow$	$e + O + O^-$	(R4.27)

Les densités de NO sont important dues à la régénération de NO₂ par la réaction :

$$O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$$
 (R4.28)

 O_3 est produit par la réaction du O avec O_2 et N_2 :

$$\mathbf{O} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{O}_2 + \mathbf{O}_3 \tag{R4.29}$$

$$O + O_2 + N_2 \rightarrow N_2 + O_3$$
 (R4.30)

La consommation de l'ozone se produit principalement par le canal d'oxydation (R4.12). C'est dû au fait que le taux de produire O est plus important comparé à celui de N en raison de l'énergie basse de dissociation de O_2 comparé à N_2 .

✤ Le calcule de la densité de NO se fait à laide de l'équation suivante :

$$\frac{d[NO]}{dt} = K_{21} \times n_{e} \times [NO_{2}^{+}] + K_{22} \times n_{e} \times [NO_{2}^{+}] + K_{36} \times [O^{-}] \times [N] + K_{39} \times [O] \times [NO_{2}] + 2 \times K_{41} \times [N^{*}] \times [NO_{2}] + K_{42} \times [N^{*}] \times [NO_{2}] + K_{44} \times [N] \times [O_{3}] + K_{47} \times [O^{*}] \times [NO_{2}] + K_{49} \times [N] \times [O_{2}] + K_{53} \times [N^{*}] \times [O_{2}] + K_{56} \times [N_{2}^{*}] \times [NO_{2}] + K_{63} \times [N] \times [O] \times [N_{2}] + K_{64} \times [N] \times [O] \times [O_{2}] - K_{25} \times [O_{2}^{+}] \times [NO] - K_{28} \times [O^{+}] \times [NO] - K_{31} \times [N_{2}^{+}] \times [NO] - K_{37} \times [O^{-}] \times [NO] - K_{46} \times [O^{*}] \times [NO] - K_{48} \times [NO] \times [NO_{3}] - K_{50} \times [N] \times [NO] - K_{51} \times [NO] \times [O_{3}] - K_{54} \times [N^{*}] \times [NO] - K_{59} \times [O] \times [N] \times [O2] - K_{60} \times [O] \times [N] \times [NO] \times [N] \times [NO] - K_{51} \times [NO] \times [N] \times [NO] - K_{59} \times [O] \times [N]$$

C'est la somme des gaines (production) et des pertes (destruction) de la molécule NO. Pour éliminer la molécule il faut que la destruction soit dominante, ou bien ; le facteur A sera important.

$$A = K_{25} \times [O_2^+] \times [NO] + K_{28} \times [O^+] \times [NO] + K_{31} \times [N_2^+] \times [NO] + K_{37} \times [O^-] \times [NO] + K_{46} \times [O^*] \times [NO] + K_{48} \times [NO] \times [NO_3] + K_{50} \times [N] \times [NO] + K_{51} \times [NO] \times [O_3] + K_{54} \times [N^*] \times [NO] + K_{59} \times [O] \times [NO] \times [O_2] + K_{60} \times [O] \times [NO] \times [N_2].$$

On compare les taux en trouvant que K_{25} , K_{31} , K_{37} sont les plus important, de l'ordre de 10^{-10} , les taux K_{46} , K_{54} , K_{50} , K_{48} , K_{28} sont de l'ordre 10^{-11} , le reste des taux sont moins

efficaces. Donc pour favoriser l'élimination de NO il faut que la densité des espèces corresponde aux taux cités précédemment soit importante.

♦ Le calcule de la densité de NO₂ se fait à laide de l'équation suivante :

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = K_{37} \times [O^{-}] \times [NO] + K_{40} \times [O] \times [NO_3] + 2 \times K_{48} \times [NO] \times [NO_3] + K_{51} \times [NO] \times [O_3] + K_{59} \times [O] \times [N] \times [O_2] + K_{60} \times [O] \times [N] \times [N_2] - K_{24} \times n_e \times [NO_2] - K_{26} \times [O_2^+] \times [NO_2] - K_{29} \times [O^+] \times [NO_2] - K_{32} \times [N_2^+] \times [NO_2] - K_{33} \times [N_2^+] \times [NO_2] - K_{39} \times [O] \times [NO_2] - K_{41} \times [N^*] \times [NO_2] - K_{42} \times [N] \times [NO_2] - K_{43} \times [NO_2] \times [N] - K_{47} \times [O^*] \times [NO_2] - K_{52} \times [NO_2] \times [O_3] - K_{56} \times [N_2^*] \times [NO_2] - K_{65} \times [O] \times [NO_2] \times [NO_2] - K_{66} \times [O] \times [NO_2] \times [O_2] \times [O_2] \times [O_3] - K_{56} \times [N_2^*] \times [NO_2] - K_{65} \times [O] \times [NO_2] \times [NO_2] - K_{66} \times [O] \times [NO_2] \times [O_2] \times [O_2] \times [O_3] - K_{56} \times [O_2] - K_{65} \times [O] \times [NO_2] \times [NO_2] - K_{66} \times [O] \times [NO_2] \times [O_2] \times [O_2] \times [O_3] - K_{56} \times [O] \times [NO_2] - K_{65} \times [O] \times [NO_2] \times [NO_2] - K_{66} \times [O] \times [NO_2] \times [O_2] \times [O_2] \times [O_3] - K_{56} \times [O] \times [O_2] \times [O_3] - K_{56} \times [O] \times [O_3] - K_{$$

L'élimination du dioxyde d'azote sera importante si le facteur de destruction est considérable. Les taux les plus importants sont K_{47} , K_{33} , K_{42} , K_{41} , K_{56} et K_{43} .

✤ La densité de NO₃ est calculée à laide de l'équation suivante

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = K_{65} \times [O] \times [NO_2] \times [N_2] + K_{66} \times [O] \times [NO_2] \times [O_2] + K_{52} \times [NO_2] \times [O_3] - K_{40} \times [O] \times [NO_3] - K_{48} \times [NO] \times [NO_3].$$

IV-5 l'effluence de température des gaz :

IV-5-1Variation de la température du gag :

Sur la figure (4.9) nous avons présenté la variation temporelle de la température du gaz pour les deux cas ; avec et sans l'effet du chauffage du gaz. La température du gaz, dans le cas avec l'effet de Joule, augmente jusqu'à atteindre un maximum de 1400 °K.



Figure 4.9 l'évolution temporelle de la température du gaz sans et avec l'effet du joule.

IV-5-1 les tensions :

La figure 4.10 représente l'effet du chauffage du gaz sur l'évolution temporelle des tensions, la tension de diélectrique V_d et la tension du plasma V_p . L'influence de l'augmentation de la température du gaz sur les tensions est négligeable.



Figure 4.10 l'évolution temporelle de la tension du diélectrique

IV-5-2 Le courant :

Sur la figure (4.11) nous avons présenté l'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du courant électrique. On distingue que la le chauffage de gaz n'influe pas sur la variation temporelle du courant électrique.



Figure 4.11 l'évolution temporelle du courant électrique.

IV-5-3 La puissance :

L'effet du chauffage de gaz sur la puissance déposée est représente sur la figure (4.12). L'effet joule n'a aucune influence sur la puissance.



Figure 4.12 l'évolution temporelle de la puissance.

IV-5-1 Les espèces :

Sur les figures (4.13)(4.14)(4.15) nous avons présenté la densité des oxydes d'azote. On remarque que les densités des NO_x augmentent plus rapide dans le cas du chauffage; ce résultat confirme que le chauffage du gaz favorise l'ionisation en augmentant l'énergie cinétique des molécules présentes dans le mélange.

IV-5-1-1 le monoxyde d'azote

Sur la figure (4.13) nous avons tracé l'effet du chauffage de gaz sur la molécule polluante le monoxyde d'azote NO. Dans les deux cas les courbes prennent la même allure mais des grandeurs déférentes. On remarque que la densité du NO crée dans le cas sans effet de joule et plus petite à celle avec l'effet de joule. A l'instant t=100 ns, la densité du NO calculée sans prendre en considération l'effet de Joule est 2.5 10^{12} cm⁻³, tandis que celle corresponde à sans effet de Joule est 1.6 10^{15} cm⁻³, un rapport de l'ordre 10^3 cm⁻³. Le chauffage du gaz favorise la production du monoxyde d'azote.



Figure 4.13 Evolution temporelle du monoxyde d'azote (NO).

IV-5-1-2 le dioxyde d'azote :

L'effet du chauffage de gaz sur dioxyde d'azote NO_2 est présenté sur l figure 4.14. A l'instant t=100 ns, la densité du NO_2 calculée sans prendre en considération l'effet de Joule est 1.1 10^9 cm⁻³, tandis que celle corresponde à avec effet de Joule est 1.9 10^{11} cm⁻³, un rapport de l'ordre 10^2 cm⁻³.



Figure 4.14 Evolution temporelle du dioxyde d'azote (NO₂)

IV-5-1-2 le trioxyde d'azote (nitrate) :

Nous acons présenté sur la figure 4.15 l'influence de chauffage du gaz sur la variation temporelle de la densité de nitrate dans le mélange. A l'instant t=100 ns, la densité du NO₃ calculée sans prendre en considération l'effet de Joule est 4.87 10^5 cm⁻³, tandis que celle corresponde à l'effet de Joule est 4.52 10^6 cm⁻³, un rapport de l'ordre 10 cm⁻³



Figure 2.15 Evolution temporelle du trioxyde d'azote (NO₃)

IV-6 conclusion

Ce chapitre représente une étude de la cinétique des NO_x pour un mélange gazeux de 20% d'oxygène et 80% d'azote dans une décharge à barrière diélectrique a haute pression, cette étude a été effectuée par un modèle zéro-dimensionnel dans lequel on a un couplage entre le plasma, la cinétique des espèces lourdes et le circuit électrique extérieur. Le plasma générée par décharge DBD a été représente par une résistance. La cinétique des espèces lourdes a été représentée à l'aide d'un jeu de réactions qui tient compte des espèces neutres, excité, et ionisés. Ce modèle nous a permis, d'étudier l'influence de la température du gaz sur la cinétique et les caractéristiques électriques du plasma.

Le model zéro-dimensionnel peut être considérer comme un outil efficace pour l'investigation de l'homogénéité des décharges DBD car il peut être adapté à toute configuration de système. En plus, à cause de la spécificité des méthodes numériques utilisées pour la résolution de l'équation de Boltzmann d'une part, et d'autres part pour les équations de la cinétique chimique. Ce pendant, des améliorations supplémentaires sont nécessaire
concernant le schéma de la cinétique réactionnel pour mieux comprendre les réactions les plus réalistes gouvernant la décharge de plasma sous les conditions expérimentales typiques.

Conclusion Générale

Par rapport aux décharges filamentaires, les décharges couronnes et les décharges a barrière électrique, majoritairement utilisés à l'heure actuelle pour le traitement des effluents gazeux et l'ozone.

Un modèle (zéro-dimensionnel) puissant a été utilisé pour l'étude des caractéristiques électriques et cinétiques d'un plasma pour la réduction des NO_x issus d'échappements véhicule par l'action d'un plasma hors équilibre. Il est basé sur une modélisation de la cinétique d'une décharge à barrière diélectrique dans le mélange N_2/O_2 . Ce modèle inclut trois parties fortement couplées ; les équations du circuit électrique, l'équation de Boltzmann électrique et les équations chimiques (modèle de la cinétique chimique). A partir de ce modèle, la cinétique et les paramètres électrique de la décharge pour un gaz de mélange oxygène-azote à différents pourcentages sont discutés et analysés. Ce modèle peut être considéré comme un outil efficace pour l'étude de l'homogénéité de la décharge pour le traitement des gaz nocifs. Cette étude permet le calcule de l'évolution temporelle des concentrations des espèces neutres, ionisées et excitées dans le plasma.

Les résultats obtenus permettent de voir l'évolution temporelle des paramètres électrique tel que le courant électrique, la tension de décharge, la tension du gaz et du diélectrique, la puissance déposée, et des paramètres tel que les densités des particules neutres, ionisées et excitées. Nous avons observé dans cette étude l'influence du chauffage de gaz (l'effet de joule) sur la réduction des NO_x dans le mélange gazeux 20% O₂-80% N₂.

Un des avantages fondamentaux du modèle est l'homogénéité du mélange. Ce n'est pas le cas dans les systèmes en temps réel où la dépendance spatiale existe. Les futures améliorations prendront en considération ces dépendances spatiales en particule au voisinage de la gaine. Une autre amélioration au modèle inclura des chimies hétérogènes de réaction et la formation particulaire.

L'efficacité du procédé de dépollution par plasma non-thermique est optimale lorsqu'une part importante de l'énergie électrique déposée dans le mélange de gaz est consommée non pour chauffer mais pour créer un grand nombre d'électrons dont l'énergie est supérieure à quelques eV.

Références Et Bibliographié

- [Ann 92] ANN CATHRINE JENTILE, «Kinetic processes and plasma remediation of toxic gases», These Doctorat-University of Illinois, 1992.
- [Axe 02] Axel VINCENT « Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope ». Thèse de doctorat de l'université PARIS VI Pierre et Marie CURIE, 2002.
- [Bea 09] Tristan BEAUDETTE « Caractérisation et optimisation de lampes planes sans mercure : décharges à barrières diélectriques et luminophores » Université de Toulouse, 2009.
- [Bel 93] A.Belasri, Modélisation dimensionnelle d'un laser XeCl; contribution à l'étude des instabilités, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse III, (1993).
- [Bolsig] BOLSIG. KINEMA. Software. http://www.siglo-kinema.com
- [Bou 06] BOUAFIA NASSIRA « Etude de l'influence de la dynamique des neutres sur la réduction des oxydes d'azote d'un plasma froid traversé par une décharge couronne », magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2006.
- [Car 01] R.J.Carman and R.P.Mildren, "Visible and VUV image of dielectric barrier discharge in Xe", J.Phys.D, 34, 3378-3382 (2001).
- [Delcro] J.L. DELCROIX, « Physique es plasmas », Inter Edition/CNRS Edition

- [**Die 08**] Rafael DIEZ MEDINA, « Alimentation de puissance d'une lampe exciplexe à décharge à barrière diélectrique, en vue du contrôle du rayonnement » Université de Toulouse, 2008.
- [Eli 91] Eliasson, B. and Kogelschatz, U. (1991), "Non-equilibrium volume plasma chemical processing," IEEE Transactions on Plasma Science 19, 1065-1077.
- [Env 03] Nitrogen Oxides Air Pollution, A Far-Reaching Threat To Our National Parks and Wilderness Areas, Environmental Defense, November 2003.
- [Fang] « Nitric Oxide and Infection », Edited by Ferric C. Fang, University of Colorado Health Sciences Center Denver, Colorado
- [Fau Pi] Pierre Fauchhais, sciences des procédés céramique et traitement de surface, Université de limoges_ Faculté des Sciences.
- [Fuc 87] Fuch, P., et al. (1987), "Removal of SO₂ and NO_x by electron beam process", presented at the 6th International Meeting on Radiation Processing, Ontario, Canada.
- [Gran 07] "PAST AND PRESENT IN DENOX CATALYSIS, From Molecular Modelling to Chemical Engineering », Edited by: P. Granger and V.I. Pârvulescu, 2007 Elsevier
- [Goo 06] Sang Goo Jeon[†], Kwang-Ho Kim, Dae Hyun Shin, Nam-Sun Nho and Kyong-Hwan Lee "*Effective combination of non-thermal plasma and catalyst for removal of volatile organic compounds and NOx*" Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea (November 2006).
- [Hou 04] Houcem TRAD ; « Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2004.

- [Hua 63] K. Huang (Willey, New York, 1963), «Statistical Mechanics"
- [Hubert] Prof. Hubert Van den Bergh « ACIDIFICATION DE L'ATMOSPHÈRE : PHÉNOMÉNOLOGIE, CAUSALITÉS ET MESURES ».
- [Ifrance] association adilca <u>www.ifrance.com/adilca</u>
- [Jac TI] Isidore JACUBOWIEZ « *Dénitrification des gaz de combustion* » Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés.
- [Kha-07] AHMED KHACEF « Plasmas hors équilibre thermodynamique et applications : développement de sources UV-X, dépollution (DéNOx, DéCOV), et production de gaz de synthèse », HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES, 2007.
- [Kin 96] Code Bolsig, the siglo series of discharge modelling, software, 1996 by kinema software
- [Kog 02] U. Kogelschatz. Filamentary, patterned barrier discharges. IEEE Trans.Plasma Sci., 30(4) :1400_1408, August 2002.
- [Kog 03] U. Kogelschatz « Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications ». Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No. 1, March 2003.
- [Kos 92] I A Kossyi, A Yu Kostinsky, A A Matveyev and V P Silakov
 "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures" Plasma Sources Sci. Technol. 1 (1992) 207-220.
- [Kus 91] M.J. Kushener, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-19, 387 (1991)
- [Kus 90] M.J. Kushener, "non equilibrium process in partially ionized gases", Eds M. Capitelli and J. N. Bardsley (plenum press, New york), 425_432 (1990)
- [Lar 98] McLarnon, C.R., and Penetrante, B.M., "Effect of Reactor Design on the Plasma Treatment of NOx", SAE Paper 982434 (1998).
- [Lor 16] A. Lorentz (B. G. Teubner, Leipzig, 1916), "Theory of Electrons".

- [METH] Methodes spectroscopiques d'analyse de caractérisation.
- [Mok 98] Y.S.Mok and S.W.Ham, "Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process," Chem. Eng. Sci., vol. 53, no. 9, pp. 1667-1678, 1998.
- [Mor 90] W. L. Morgan et B. Penetrante, computer phys, communications 58, 127, (1990)
- [Pac 07] M. PACHECO-PACHECO, J. PACHECO-SOTELO, H. MORENO-SAAVEDRA, J. A. DIAZ-GOMEZ, A. MERCADO-CABRERA, M. YOUSFI "DBD-Corona Discharge for Degradation of Toxic Gases", Plasma Science and Technology, Vol.9, No.6, Dec. 2007
- [Pen 98] McLarnon, C.R., and Penetrante, B.M., "Effect of Gas Composition on the NO_x Conversion Chemistry in a Plasma", SAE Paper 982433 (1998).
- [**Raj 02**] Rajesh Dorai, Ph.D. Department of Chemical and Biomolecular Engineering University of Illinois at Urbana-Champaign. (2002)
- [Roz 97] Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air. Application au traitement d'effluents gazeux, Myriam Rozoy, thèse de doctorat, Université Paris XI-Orsay, décembre 1997.
- [Sub 07] A. Sublet. « Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches de silicium » Thèse de doctorat, École Polytechnique fédérale de Lausanne, 2007.
- [Ste 01] I. Stevanović, N.K. Bibinov, A.A. Deryugin, I.P. Vinogradov, A.P. Napartovich, K. Wiesemann, Plasma Sources Sci. Technol, 10, 406-416, (2001).
- [Sal 84] Y. Salamero, A. Birot, H. Brunet, J. Galy, and P. Millet, "Kinetic Study of the VUV Xenon Emissions using Selective Multiphoton Excitation," J. Chem. Phys. 80, 4774 (1984).

[**THOM**] Diane THOMAS «*NOx (oxydes d'azote)*» ». Les techniques de l'ingénieur, G 1 805.