REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de **T**echnologie

Thèse de Doctorat en Sciences

Filière : génie des procédés

Option : génie des procédés

Sujet :

Étude thermodynamique, cinétique et hydrodynamique de la destruction des molécules CFC et HCFC dans un écoulement de plasma thermique

Présentée par

Mr. Amine BRAHIMI

Devant le jury composé de :

Mr. Mohamed NEDJHIOUI	MCA Université de Médéa	Président
Mr. Abdelatif TAHRAOUI	Prof à USTHB	Examinateur
Mr. Sidi Mohammed MERGHACHE	MCA Centre U Tissemsilt	Examinateur
Mr. Rafik BOUAKKAZ	MCA Académie Militaire de Cherchell	Examinateur
Mr. Mohamed ANNOUN	Prof Université de Médéa	Directeur de thèse

Année universitaire 2019-2020

Dédicaces

À la mémoire de mon père et mon frère.

À ma tendre mère qui m'a toujours aidée par ses conseils, ses prières et sa présence.

À ma très chère épouse pour son sacrifice au quotidien, son soutien et ses encouragements.

À mon fils Nadjib.

À ma sœur et mes chers frères.

Remerciements

Tout d’abord, je remercie "DIEU TOUT PUISSANT" de m’avoir montré le bon chemin à suivre et la bonne façon de mener à bien cette thèse de doctorat.

Mes sincères remerciements et ma gratitude à mon Professeur, également, mon directeur de thèse « Monsieur ***Mohamed ANNOUN*** », qui m’a aidé à mener à terme ce travail de recherche, pour sa confiance, ses encouragements et ses conseils avisés. J’ai eu l’honneur et le plaisir d’apprécier ses compétences scientifiques autant que ses qualités humaines. Ses conseils avisés et son esprit ouvert ont été essentiels à la réussite de ce travail. Je garderai un excellent souvenir de notre coopération.
Qu’il trouve en ses mots l’expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais remercier les responsables du Laboratoire Matériaux et Environnement pour leur aide substantielle, leurs commentaires et leurs conseils constructifs.

Je pense, en particulier, à Monsieur ***Mohamed NEDJHIOUI***, Maître de conférences (M.C.A) à l'Université de Médéa, qui m’a honoré en acceptant de présider mon jury de soutenance. Je le remercie profondément.

Je remercie, en outre, chaleureusement les membres du jury qui m'ont fait l’honneur d’examiner mon modeste travail et dont les remarques et observations me permettront, sans aucun doute, d'améliorer le contenu de cette thèse, notamment,

Monsieur ***Abdelatif TAHRAOUI***, Professeur à Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d’ALGER;

Monsieur *Sidi* ***Mohammed MERGHACHE***, Maître de conférences (M.C.A) au Centre Universitaire de TISSEMSILT ;

Et Monsieur ***Rafik BOUAKKAZ***, Maître de conférences (M.C.A) à l’Académie Militaire de CHERCHELL ;

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au développement de ce travail.

Étude thermodynamique, cinétique et hydrodynamique de la destruction des molécules CFC et HCFC dans un écoulement de plasma thermique

Résumé

Ce travail a pour objectif d'analyser par CFD la décomposition du dichlorofluorométhane (CCl_2F_2), en présence d'oxygène (O_2) et d'hydrogène (H_2), dans un réacteur de plasma thermique d'argon.

Dans la première partie, une étude thermodynamique du système Ar/C/Cl/F/O/H est effectuée, pour différentes valeurs de température allant de 300 à 6000 K, afin de déterminer les principales espèces et réactions chimiques dominantes issues de la décomposition de CCl_2F_2.

Dans la deuxième partie, les équations aux dérivées partielles décrivant les conservations de masses, de quantité de mouvement et de l'énergie combinées avec la cinétique des réactions chimiques, sélectionnées préalablement, ont été résolu numériquement en bidimensionnelle par le logiciel Fluent en adoptant le modèle de turbulence (K-ε).

L'analyse des résultats obtenus montre, non seulement que le CCl_2F_2 est complètement décomposé mais aussi, l'ajout d'hydrogène dans un rapport stœchiométrique est assez suffisant pour éliminer les radicaux de chlore, fluor et hydroxyle et favorisant ainsi la formation des molécules CO, CO_2, HCl, HF et H_2O à la sortie du réacteur.

Mots-clés: Plasma thermique, CCl_2F_2, décomposition, pollution, CFC, modèle de turbulence (K-ε).

دراسة الديناميكا الحرارية والحركية والهيدروديناميكية لتدمير مركبات الكربون الكلورية و مركبات الكربون الهيدروكلورية فلورية في تدفق البلازما الحرارية فلورية

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تحلل ثنائي كلورو فلورو ميثان (CCl_2F_2) في وجود الأكسجين (O_2) والهيدروجين (H_2) في مفاعل بلازما الأرجون الحراري، باستخدام تحليل CFD ثنائي الأبعاد.

في الجزء الأول، يتم دراسة ديناميكية حرارية للنظام Ar / C / Cl / F / O / H في درجة حرارة ذات قيم مختلفة تتراوح من 300 K إلى 6000 K، بغية تحديد الأنواع الرئيسية والتفاعلات الكيميائية السائدة الناتجة عن تحلل CCl_2F_2.

في الجزء الثاني وبواسطة برنامج ثنائي الأبعاد يجيد تبني نموذج الاضطرابات (K-ε)، يتم حل عددي للمعادلات التفاضلية الجزئية و الكتلية والزخم والطاقة جنبا إلى جنب مع حركية التفاعلات الكيميائية التي تم اختيارها مسبقا.

يظهر تحليل النتائج التي تم الحصول عليها، ليس أن CCl_2F_2 متحلل بالكامل فحسب، ولكن أيضًا أن إضافة الهيدروجين بنسبة متكافئة تكفي لإزالة جذور الكلور والفلور والهيدروكسيل وبالتالي تعزيز تكوين جزيئات CO و CO_2 و HCl و HF و H2O عند مخرج المفاعل.

كلمات البحث: البلازما الحرارية، CCl_2F_2، التحلل، التلوث، CFC، نموذج الاضطراب (K-ε).

Thermodynamic, kinetic and hydrodynamic study of the destruction of CFC and HCFC in a thermal plasma flow

Abstract

This work aims to investigate the decomposition of dichlorofluoromethane (CCl_2F_2) with O_2 and H_2 in a thermal argon plasma reactor through 2D CFD analysis.

Firstly, a thermodynamic study of the system consisting of Ar / C / Cl / F / O / H is carried out for different values of temperature ranging from 300 to 6000 K, in order to determine the main species and dominant chemical reactions resulting from the decomposition of CCl_2F_2.

Secondly, the set of partial differential equations of mass, momentum and energy conservations combined with the kinetics of chemical reactions selected previously, are numerically solved with fluent software by adopting the (K-ε) turbulence model.

The analysis of the results obtained shows, not only that the CCl_2F_2 is completely decomposed but also, the addition of hydrogen in a stoichiometric ratio is sufficient enough to remove the chlorine, fluorine and hydroxyl radicals and thus promoting the formation of CO, CO_2, HCl, HF and H_2O molecules at the outlet of the reactor.

Keywords: Thermal plasma, CCl_2F_2, decomposition, CFC, pollution, turbulence model $(K-\varepsilon)$.

Abréviations

Nom	Désignation
AFEAS	Alternative Fluorocarbon Environnement Acceptability Study
CFC	Chlorofluorocarbones
CFD	Computational Fluid Dynamics
DNS	Simulation numérique directe
DPA	Durée de présence atmosphérique
Fréon-12	CCl_2F_2
GWP	Global Warning Potentiel
HCFC	HydroChloroFluoroCarbures
HFC	HydroFluoroCarbures
ODP	Ozone Depletion Potentiel
PAFT	Programme for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing
PIC	Produits de Combustion Incomplète
R	Réfrigèrent
R11	CCl_3F
R22	$CHClF_2$
RANS	Reynolds Averaged Navier-Stokes
RF	Plasma radio fréquence
RSM	Reynolds Stress Model
SAO	Substances appauvrissant l'ozone
LES	Simulation des grandes échelles
UV	Ultra violé

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
a_i	Activité de l'espèce *i*	--
$A_{(i,j)}$	Coefficient de sociométrie de l'élément *i* dans *j*	--
A_{ff}	Constante d'Arrhenius	--
β_j	Température d'activation	K
g_i	Potentiel chimique de l'espèce *i*	$kg.m^2.s^{-2}$
g_i^0	Potentiel chimique à l'état standard de l'espèce *i*	$kg.m^2.s^{-2}$
G	Enthalpie libre du système	$kg.m^2.s^{-2}$
ΔG	Variation de l'enthalpie libre de formation	$kg.m^2.s^{-2}$
h	L'enthalpie moyenne de mélange	J/kg
K	Constante d'équilibre	--
M	Masse molaire moyenne du mélange	kg/mol
M_i	Masse molaire de l'espèce *i*	kg/mol
m	Mélange	--
n_i	Nombre de moles de l'espèce *i*	--
n_{pi}	Nombre de moles de l'espèce *i* dans la phase *p*	--
N_p	Nombre de moles total dans la phase *p*	--
P	Pression	bars
P_i	Pression partielle de l'espèce *i*	bars
P_{*i}	Pression équivalente de l'espèce *i*	bars
P_T	Pression totale	bars
T	Température	K
X_i	Fraction molaire de l'espèce *i*	--
Y_i	Nombre de mole de l'espèce *i* sur le nombre de mole des autres	--
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce *i*	--
ξ_i	Coefficient d'expansion relatif à la concentration de l'espèce *i*	--
i	Espèce	--
j	Espèce	--
c	Variable d'avancement de la réaction	--
C_p	Chaleur spécifique à pression constante du mélange	J/kg K
C_{pk}	Chaleur spécifique à pression constante de l'espèce *k*	J/kg K

Symbole	Désignation	Unité
D_k	Coefficient de diffusion de l'espèce k dans le mélange	m^2/s
e	Energie interne spécifique du mélange	J/kg
$C_\mu, C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}$	Constantes du modèle k-ε	--
σ_k , σ_ε	Constantes du modèle k-ε	--
$f_{k,j}$	Force de volume agissant sur l'espèce k dans la direction i	m/s^2
$h_{f,k}^0$	Enthalpie chimique spécifique de l'espèce k	J/kg
h_k	Enthalpie spécifique de l'espèce k	J/kg
$h_{s,k}$	Enthalpie sensible de l'espèce k	J/kg
k	Energie de turbulence	m^2/s^2
P	Pression	N/m^2
P	Puissance de la torche	Watt
$\dot{Q}$	Source de chaleur	W/m^3
Q	Débit d'argon,	l/min
Q_{H2}	Débit d'hydrogène	l/min
Q_{O2}	Débit d'oxygène	l/min
Q_{CCl2F2}	Débit du CFC-12	l/min
R	Constante universelle des gaz parfaits	J/Kg K
Re	Nombre Reynolds	--
Re_t	Nombre de Reynolds de la turbulence	--
s	Rapport stœchiométrique	--
Sc	Nombre de Schmidt	
T	Température	K
Te	Température d'électron	K
Ti	Température d'ion	K
T_0	Température en sortie de buse	K
U_0	Vitesse en sortie de buse	m/s
u_i	Vitesse dans la direction i	m/s
V	Volume	m^3
W_k	Masse molaire de l'espèce k	mole/kg
Y_k	Fraction massique de l'espèce k	--
Z	Fraction de mélange	--

Lettres grecques

Symbole	Désignation	Unité
ε	Taux de dissipation de l'énergie de turbulence	m^2/s^3
μ	Viscosité dynamique	kg/m s
μ_t	Viscosité turbulente	kg/m s
v'_k	Coefficient stœchiométrique de l'espèce réactive *k*	--
v''_k	Coefficient stœchiométrique de l'espèce produite *k*	--
ρ_k	Densité de l'espèce *k*	kg/m^3
σ_{ij}	Tenseur de la contrainte dans le plan *i* et les directions *j*	N/m^2
ρ	Masse volumique	Kg/m^3
ρ_a	Masse volumique d'argon	Kg/m^3
τ	Echelle intégrale de temps	s
τ_{ij}	Tenseur des contraintes visqueuses	N/m^2
α_{ir}	facteur d'efficacité du troisième corps	--

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation schématique des quatre états de la matière [15] 4
Figure I-2 : Principe d'une torche à plasma inductive[34,35] 6
Figure I-3 : Torche à plasma à arc transféré et à arc soufflé à cathode chaude[34,35] 7
Figure I-4 : Torche à plasma à arc soufflé (cathode froide tubulaire) [34,35] 8
Figure I-5 : Formation de l'arc électrique et du plasma[42] 9
Figure I-6 : Propriétés des principaux gaz utilisés en projection plasma [44] 10
Figure I-7 : Température et fraction d'air entraînée le long la torche obtenues par mesure enthalpique [46] 11
Figure I-8 : Profils radiaux de vitesse (a) et de température (b) obtenus pour un plasma d'argon [46] 12
Figure II-1 : Profil vertical de la concentration de l'ozone atmosphérique [64] 22
Figure II-2 : Cycles catalytiques à la destruction de l'ozone stratosphérique [64] 26
Figure II-3 : Mesures de l'ozone total à Halley Bay de 1955 à 1995 [64] 27
Figure II-4 : Destruction de CFC en torche RF alimentée en vapeur d'eau[73] 31
Figure II-5 : Equilibre thermodynamique du système C/Cl/F/H/O/Ar[72] 32
Figure II-6 : Profil de fractions molaire de décomposition de CCl_2F_2 [72] 32
Figure II-7 : Destruction du CFC-12 avec formation de CFC-13[76] 33
Figure II-8 : Calcul d'équilibre CF_4:1% et N_2:99%[77] 34
Figure II-9 : Domaines de calcul réacteur de décomposition [77] 34
Figure II-10 : Décomposition du CF_4. N_2:O_2:CF_4 = 97,5:1,5:1,0. [78] 35
Figure II-11 : Equilibre thermodynamique du $CFCl_3$/Ar [79] 36
Figure II-12 : Equilibre thermodynamique du $CFCl_3$/Ar/O_2 [79] 36
Figure II-13 : Equilibre thermodynamique du $CFCl_3$/Ar/H_2 [79] 37
Figure II-14 : Concentration des espèces en fonction du temps $CFCl_3$/Ar [79] 37
Figure II-15 : Concentration des espèces en fonction du temps $CFCl_3$/O_2 [79] 38
Figure III-1 : Interface du logiciel HSC Chemistry 48
Figure III-2 : Equilibre thermodynamique Ar/CCl_2F_2:0.952/0.048 52
Figure III-3 : Equilibre thermodynamique; Ar/CCl_2F_2/O_2:0,91/0,045/ 0,045 52
Figure III-4 : Equilibre thermodynamique Ar/CCl_2F_2/O_2/H_2 : 0.833/0.0417/0.0417/0.0833 (Stoechiométrique) 53
Figure III-5 : Equilibre thermodynamique Ar/CCl_2F_2/O_2/H_2 :0.8/0.04/0.04/0.08 (Excès d'hydrogène) 53

Figure IV-1 : Simulation numérique d'un jet turbulent[103] 66
Figure IV-2 : Maillage structuré [56] 67
Figure IV-3 : Maillage non structuré [56] 67
Figure IV-4 : Schéma de principe [2] 72
Figure IV-5 : Géométrie du réacteur et les conditions aux limitent. 72
Figure IV-6 : Schéma de principe du réacteur à plasma avec condition limite 75
Figure IV-7 : Maillage du réacteur 76
Figure V-1 : Réacteur à plasma thermique 83
Figure V-2 : Contour de la vitesse du flux 84
Figure V-3 : Profil axial de vitesse 84
Figure V-4 : Contour de température du flux 85
Figure V-5 : Profil axial de température 86
Figure V-6 : Contour de fraction massique de décomposition de CCl_2F_2 87
Figure V-7 : Profils radiaux des fractions de masse des radicaux CO_2, CO, HCl et HF à différentes positions axiales (X = 50, 150, 250 et 350 mm) 89
Figure V-8 : Fractions massiques calculées dans un réacteur à plasma; (a) CO_2, (b) CO, (c) HCl et (d) HF 90
Figure V-9 : Profils axiaux des fractions de masse de la décomposition de CCl_2F_2 avec O_2 et H_2 dans un rapport stœchiométrique. 91

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés physiques des gaz A_r, He et H_2 à température ambiante[44] 10
Tableau II-1 : Valeurs du GWP [63] 21
Tableau II-2 : Gaz à effet de serre : émission en 2002 (tonnes) [63] 22
Tableau III-1 : Espèces chimiques considérées pour la décomposition du CFC 49
Tableau III-2 : Espèce chimique dans les calculs de la décomposition CFC 50
Tableau IV-1 : Différents types de conditions limites utilisés[106]. 73
Tableau IV-2 : Conditions de fonctionnement du réacteur à plasma 74
Tableau IV-3 : T_0 et U_0 en sortie de torche dans la littérature 74
Tableau IV-4 : Mécanismes réactionnel de décomposition de CCl_2F_2 avec O_2 et H_2 78
Tableau V-1 : Conditions de fonctionnement du réacteur à plasma 82

Table des matières

Dédicaces **i**

Remerciements **ii**

Résumé **iii**

Abréviations **vi**

Nomenclature **vii**

Liste des figures **x**

Liste des tableaux **xii**

Table des matières **xiii**

Introduction générale

Introduction générale **1**

Chapitre I : Généralités sur les plasmas thermiques

I.1 Introduction **4**

I.2 Définition **4**

I.3 Classification des plasmas **5**

I.4 Applications industrielles de plasma thermique **5**

I.5 Caractéristiques d'un plasma thermique **5**

I.6 Les générateurs a plasma thermique **6**

I.6.1 Torche à plasma inductive 6

I.6.2 Torche à plasma à arc transféré 7

I.6.3 Torches à arc soufflé 7

I.6.4 Torches à arc non-transféré 7

I.7 Principe de fonctionnement d'une torche plasma d'arc souffle **8**

I.7.1 Génération de l'arc électrique 8

I.7.2 Nature des gaz plasmagènes 9

I.7.3 Grandeurs caractéristiques du jet plasma 11

I.8 Mesure de température et de vitesse dans un plasma thermique **12**

I.8.1 Mesure de température 12

I.8.2 Mesure de vitesse 13

I.9 Simulation du jet de plasma thermique **14**

I.9.1 Ecoulement du jet de plasma 15

I.10 Conclusion **16**

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les chlorofluorocarbones

II.1 Introduction **17**

II.2 Nomenclature **17**
II.3 Description de quelques fluides frigorigènes **18**
II.3.1 Fréon-12 (CCl_2F_2) 18
II.3.2 R22 ($CHClF_2$) 18
II.3.3 R11 (CCl_3F) 19
II.4 Protocole de Montréal **19**
II.5 Les CFC et l'environnement **21**
II.5.1 Global Warning Potentiel 21
II.5.2 L'effet de serre 21
II.5.3 Couche d'ozone et les CFC 22
II.5.4 Trou d'ozone 26
II.6 Solutions proposées pour les CFC **28**
II.7 Traitement de CFC **29**
II.7 Méthodes conventionnelles de traitement 29
II.7.1 L'enfouissement en décharge 29
II.7.2 Les systèmes de combustion 29
II.8 Procédés d'incinération par plasma thermique **30**
II.8.1 Procédé de TAKEUCHI 31
II.8.2 Procédé de SEKIGUCHI 31
II.8.3 Procédé PLASCON 33
II.8.4 Procédé de SOOSEOK CHOI 34
II.8.5 Procédé de CHERNUKHO 35
II.8-6 Procédé de KATALIN 35
II.9 Conclusion **38**

Chapitre III : Approche thermodynamique

III.1 Introduction **39**
III.2 Méthode de calcul **39**
III.3 Calcul thermodynamique **40**
III.3.1 Méthode de minimisation de l'enthalpie libre 41
III.3.2 Méthode de la loi d'action de masse 44
III.3.3 Module de calcul 'Equilibrium Compositions' 46
III.4 Logiciel *HSC CHEMISTRY* **46**
III.5 Effet de la température sur la molécule de CCl_2F_2 **49**
III.5.1 Décomposition du CCl_2F_2 dans Ar 50
III.5.2 Décomposition du CCl_2F_2 dans Ar en présence de O_2 51
III.5.3 Décomposition du CCl_2F_2 dans Ar en présence de O_2 et H_2 51

III.6 Conclusion **54**

Chapitre IV : Modélisation

IV.1 Introduction **55**

IV.2 Écoulement réactif laminaire **55**

IV.2.2 Variables de la thermochimie 56

IV.2.3 Equations de conservation de masse et d'espèces 57

IV.2.4 Equations de la quantité de mouvement 58

IV.2.5 Equations de la conservation de l'énergie 58

IV.2.6 Cinétique chimique 59

IV.3 Modélisation de la turbulence dans les plasmas **60**

IV.3.1 Méthodes Reynolds Averaged Navier Stokes (RANS) 61

IV.3.2 Modèle k–ϵ 63

IV.3.3 Modèle RNG 64

IV.3.4 Modèle RSM 65

IV.3.5 Large Eddy Simulation (LES) 65

IV.4 Méthodes de discrétisation **66**

IV.4.1 Choix du maillage 67

IV.4.2 Méthodes de discrétisation 69

IV.4.2.1 Méthode des différences finies 69

IV.4.2.2 Méthode des éléments finis 69

IV.4.2.3 Méthode des volumes finis 70

IV.5 Outils et méthodes pour la simulation numérique **70**

IV.5.1 Code de calcul 71

IV.5.2 Description du problème 71

IV.5.3 Conditions limites et déroulement de simulation 72

IV.5.4 Bilan énergétique 73

IV.5.5 Géométrie et Maillage 75

IV.6 modèle de la cinétique chimique **76**

IV.6.1 Mécanisme réactionnel 77

IV.6.2 Réactions à trois corps 78

IV.6.3 Méthode de résolution numérique 79

IV.6.4 Modèle numérique 81

IV.7 Conclusion **81**

Chapitre V : Résultat et interprétations

V.1 Introduction **82**

V.2 Conditions opératoire **82**

V.3 Résultats de la simulation numérique **83**
V.3.1 Champs de vitesse 83
V.3.2 Champs de température 85
V.3.3 Champs de concentration 86
V.4 Conclusion **92**

Conclusion générale

Conclusion générale **93**

Références bibliographiques

Références bibliographiques **95**

Introduction générale

Introduction générale

Le dichlorodifluorométhane (CCl_2F_2), appartenant à la famille des CFC, et appelé aussi CFC-12, a été utilisé depuis 1830 comme réfrigérant dans les systèmes de réfrigération et de climatisation. Il a été aussi utilisé comme agent propulseur dans les aérosols et ce, jusqu'en 1974, lorsque de nouvelles recherches ont révélée que les CFC sont responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone qui par constitue une des causes du cancer de la peau. En outre, il a été récemment découvert que les CFC sont également responsables du réchauffement climatique car ils retiennent plus de chaleur que les gaz à effet de serre conventionnels [1].

Le Protocole de Montréal de 1987 ainsi que sa révision de 1997 à Kyoto appela à la nécessité d'adopter un programme à court et à moyen terme pour mettre fin à l'utilisation des CFC et depuis lors, de nombreux scientifiques se sont intéressés à la décomposition des CFC qui sont en cours d'utilisation et aussi des quantité stockés [2, 3].

Les procédés thermiques de décomposition des CFC sont relativement nombreux. Parmi ces procédés, la décomposition par voie de plasma thermique [4-9] semble très efficace pour la destruction totale des molécules de CFC, en raison de la température élevée du plasma. Aussi, il très important à signaler que les espèces chimiques issues de la décomposition des CFC tels que le chlore, le fluor et les radicaux hydroxyles sont également néfastes pour la santé et l'environnement et par conséquent, doivent être aussi éliminés. Le procédé de plasma thermique offre ainsi l'avantage de minimiser l'apparition de ces halogènes et radicaux par des combinaisons chimiques permettant la formation des molécules plus stables et moins nuisibles pour l'environnement. De plus, le mécanisme de fonctionnement du plasma thermique généré par décharge en arc DC est plus simple et plus facile à manipuler par rapport à d'autres processus [10, 11].

Toutefois, le processus de décomposition du CFC-12 par voie de plasma thermique est un procédé très complexe à maitriser car il dépend non seulement de la thermodynamique et de la cinétique chimique des réactions mises en jeux, mais aussi, des phénomènes en relation avec l'hydrodynamique et la thermique du réacteur chimique et les conditions opératoires.

Aussi, Il convient de signaler que mener une expérience pratique pourrait être extrêmement difficile et couteux et ce, en raison de la difficulté à effectuer des analyses quantitatives de toutes les espèces chimiques issues de la réaction de décomposition CFC-12 dans le réacteur de plasma. C'est pourquoi, la simulation numérique offre l'avantage à maîtriser le phénomène de décomposition, à moindre coût et sans passer par l'expérience, pour prédire la présence de toutes les espèces chimiques résultant de la décomposition du CFC-12.

Jusqu'à présent, un modèle simple en monodimensionnel (1D) décrivant la décomposition CCl_2F_2 avec O_2 et H_2 dans un réacteur tubulaire de plasma thermique à base d'argon a été réalisé par [2]. Dans ce modèle, les équations de conservation de l'énergie et de la masse, y compris la relation entre l'enthalpie et la cinétique des réactions pour toutes les espèces a été appliquée dans chaque volume de contrôle en régime laminaire et en écoulement isotherme. Cependant, les résultats de ce modèle ne sont pas concluants et sont loin d'être précis car il ne prend pas en considération les phénomènes thermiques et hydrodynamiques qui se produisent dans le réacteur, en raison du caractère multidimensionnel de l'écoulement, du phénomène de turbulence et aussi de la variation de température et de vitesse du mélange réactionnel dans la direction radiale et axiale du réacteur.

Grâce à la CFD, qui est un puissant outil informatique de calcul utilisé dans diverses conditions pratiques pour des systèmes très complexe qui tient en compte de plusieurs phénomènes physiques et chimique, on peut simuler la décomposition du CFC-12 dans des conditions opératoires imposées pour avoir une image claire de toutes les espèces issues de la décomposition le long du réacteur et qui ne peuvent pas être facilement collectées et mesurées expérimentalement.

Dans ce travail, une analyse en 2D de la décomposition de CCl_2F_2 avec O_2 en présence d'H_2 dans un réacteur de plasma thermique d'argon est effectuée numériquement à l'aide du logiciel FLUENT. L'ensemble des équations différentielles gouvernant le phénomène hydrodynamique et thermique, en régime turbulent de l'écoulement gazeux réactionnels, combinées avec le modèle de cinétique chimique, sont résolus numériquement en utilisant la méthode du volume finis, suggérée par [12], pour calculer la concentration de toutes les espèces chimiques résultantes de la décomposition de CFC-12.

Dans le but d'éviter les instabilités numériques et de minimiser le temps de calcul, une sélection judicieuse des réactions et espèces chimiques dominantes est

effectué, préalablement, par une analyse thermodynamique du système Ar/C/Cl/F/O/H sur la base de la minimisation de l'enthalpie libre.

Cette thèse est articulée en cinq chapitres distincts.

Dans le premier chapitre, des notions sur les plasmas thermiques sont exposées pour permettre d'identifier les propriétés thermiques ainsi que la variation de la température et de la vitesse du gaz plasmagène en fonctions des conditions opératoires.

Le second chapitre pose d'une part, la problématique des chlorofluorocarbones et les conséquences de leurs actions sur l'environnement, en présentant quelques techniques, disponibles dans la littérature, relatives aux traitements des CFC par procédés d'incinération et par plasma thermique.

La compréhension du procédé de décomposition de CFC par voie de plasma thermique s'appuis principalement sur une approche thermodynamique. C'est pourquoi, une analyse thermodynamique relatif à la décomposition du CFC-12 est présentée dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre traite de la simulation numérique par le code de calcul CFD. Dans un premier temps, nous présentons les modèles numériques utilisés dans le cadre de la simulation d'un écoulement de plasma thermique réactif en régime turbulent. Dans la seconde partie, une description bidimensionnelle de l'injection du mélange de gaz réactifs composé de CCl_2F_2, O_2 et H_2 dans le réacteur de plasma est exposée en détail.

Le chapitre cinq de ce manuscrit présente les résultats de la simulation de la destruction de CCl_2F_2 par plasma Ar en régime turbulent à la pression atmosphérique.

Pour finir, une conclusion générale reprend l'ensemble des principaux résultats.

Chapitre I : Généralités sur les plasmas thermiques

I.1 Introduction

Considéré comme le quatrième état physique de la matière, le plasma est un ensemble de particules suffisamment excitées pour ne pas pouvoir se combiner de manière stable et former les espèces observées dans l'état fondamental. Dans cette partie bibliographique, nous nous intéressons aux plasmas thermiques, nous décrivons les principales caractéristiques d'un écoulement de plasma et les problématiques liées à la maitrise de ce type d'écoulement.

I.2 Définition

Le plasma constitue le quatrième état de la matière après l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Le terme "plasma", introduit en physique en 1928 par le physicien Langmuir (prix Nobel)[13], désigne un gaz ionisé électriquement neutre. A l'état solide les molécules sont rapprochées les unes des autres, ce qui donne au solide son caractère indéformable. Si on fournit de l'énergie, sous forme de chaleur par exemple, les molécules tentent de s'éloigner les unes des autre sans adopter de forme propre ; c'est l'état liquide. Si la chaleur augmente encore, le liquide se transforme en gaz après sont surchauffé forme un plasma, 4eme état de la matière où les électrons sont excités ou arrachés des atomes [14]. L'ensemble des états cités est illustré sur la figure I-1.

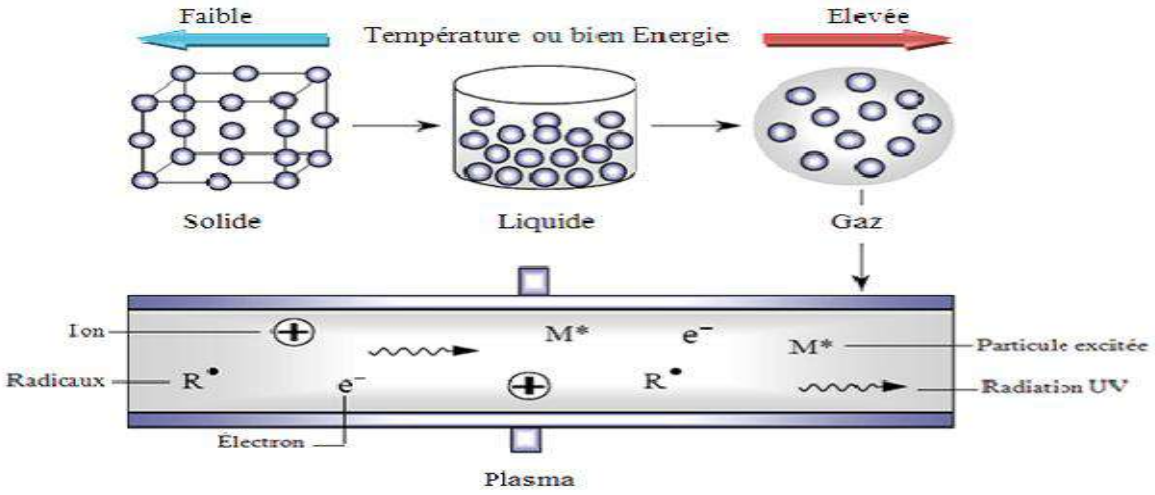


Figure I-1 : Représentation schématique des quatre états de la matière [15]

I.3 Classification des plasmas

Il est possible de distinguer deux grandes catégories de plasma, selon la température et leurs différentes composantes : plasma thermique c'est un plasma en équilibre, connu aussi comme plasma chaud et plasma non-thermique est un plasma en déséquilibre thermique, connu aussi comme plasma froid.

Les deux caractéristiques plus importantes du plasma thermique sont l'égalité entre la température des particules légères (électrons) et celle des particules lourdes (atomes et ions) ($T_e = T_i$) d'une part et l'existence d'un équilibre chimique d'autre part[15].

Par contre, le plasma non thermique est caractérisé par un grand écart par rapport à l'équilibre cinétique des particules $T_e \gg T_i$.

Dans notre étude, nous nous intéresserons uniquement aux plasmas thermiques.

I.4 Applications industrielles de plasma thermique

Les applications industrielles de plasma thermique sont nombreuses : soudage [16], découpage [17], revêtement par projection plasma[18], par dépôt chimique [19] ou physique[20] en phase vapeur assisté par plasma thermique, sphéroïdisation et densification de poudre [21], production de poudres par atomisation plasma [22], production de poudres fines [23], synthèse de matériaux [24], purification de métaux [25], métallurgie extractive [26], synthèse de gaz pour l'industrie chimique [27] ou pour l'énergie [28], réduction de volume des déchets [29], vitrification de déchets toxiques [30] ou encore simulation de rentrées atmosphériques [31].

I.5 Caractéristiques d'un plasma thermique

Les principales caractéristiques d'un plasma thermique sont :

Une densité de puissance élevée (10^6 à 10^7 J/m^3) [32] et des transferts thermiques et de matières accélérées :

- Les vitesses de chauffage atteignent 10^8 K/s pour les phases gazeuses et 10^4 K/s pour les phases solides,
- Les temps de réaction sont rapides : de 10^{-8} à 10^{-6} secondes en phase gazeuse et de 10^{-2} à quelques secondes en phase hétérogène[33].

- Une forte vitesse de trempe des produits : jusqu'à 10^6-10^8 K/s. [32]
- Le contrôle de l'atmosphère de réaction avec un large choix de gaz plasmagènes :
  - ✓ Réducteur, oxydant, inerte,
  - ✓ Une faible inertie thermique,
  - ✓ Un dispositif peu encombrant et complexe,
  - ✓ Une technologie basée sur l'énergie électrique comme source primaire.

I.6 Les générateurs a plasma thermique

Les torches à plasma sont généralement classées en quatre grandes familles [34, 35]:

I.6.1 Torche à plasma inductive

Le plasma est généré par l'application d'un champ magnétique sur un gaz s'écoulant à l'intérieur d'une bobine inductive. Selon l'application et la puissance de la torche inductive, les fréquences utilisées varient habituellement entre 0,2 et 4 MHz, pour le traitement de poudre (sphéroïdisation, production de nanoparticules) et entre 27 et 63 MHz pour les analyses chimiques de type ICP (Inductively coupled plasma). (Figure I-2)

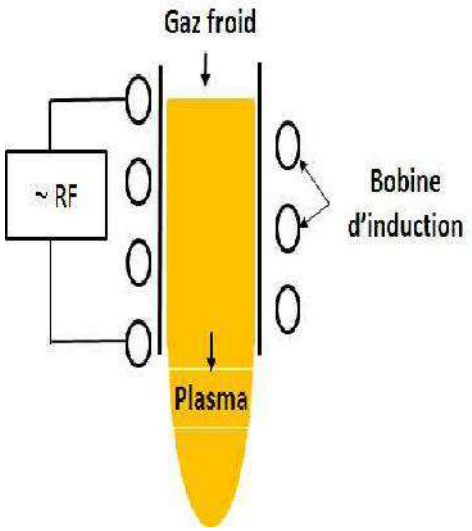


Figure I-2 : Principe d'une torche à plasma inductive [34,35]

I.6.2 Torche à plasma à arc transféré

L'arc électrique est généré entre une cathode en matériau réfractaire (tungstène, hafnium ou graphite) et une pièce métallique extérieure.

Les principales applications de ce type de générateur sont le soudage, le découpage de tôles et le rechargement de pièces pour les torches de petite puissance (<100kW) et la refusions-purification de métaux ou la métallurgie extractive pour les torches de grande puissance (>500 kW). (Figure 1-3)

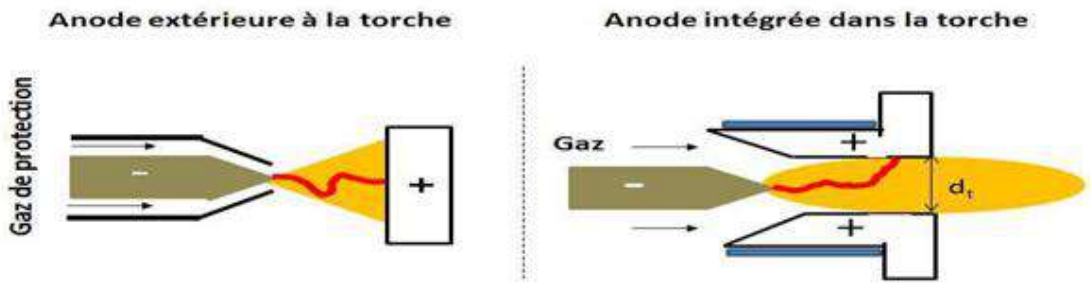


Figure I-3 : Torche à plasma à arc transféré et à arc soufflé à cathode chaude [34,35]

I.6.3 Torches à arc soufflé

Les torches à arc soufflé ou bien arc non-transféré à cathode chaude est illustré sur la figure I-3. Un arc électrique est établi entre deux électrodes concentriques et le gaz plasmagène est injecté entre les deux électrodes.

La principale application de ce type de torche est la projection plasma, qui permet de réaliser des revêtements de métaux ou de céramiques :

Barrières thermiques pour les turbines aéronautiques et anticorrosion, par exemple.

I.6.4 Torches à arc non-transféré

Les torches à arc non-transféré à cathode froide (Figure I-4), sont constituées de deux électrodes tubulaires refroidies, généralement en cuivre. Les mécanismes d'émission des électrons à partir de la cathode sont de type émission de champ et émission thermoïonique. L'arc est généralement stabilisé à l'aide d'un champ magnétique qui assure aussi la rotation de l'arc.

Les principales applications industrielles sont la destruction de déchets (inertage et vitrification de l'amiante ou des cendres volantes), la gazéification de la biomasse ou encore la simulation des rentrées atmosphériques.

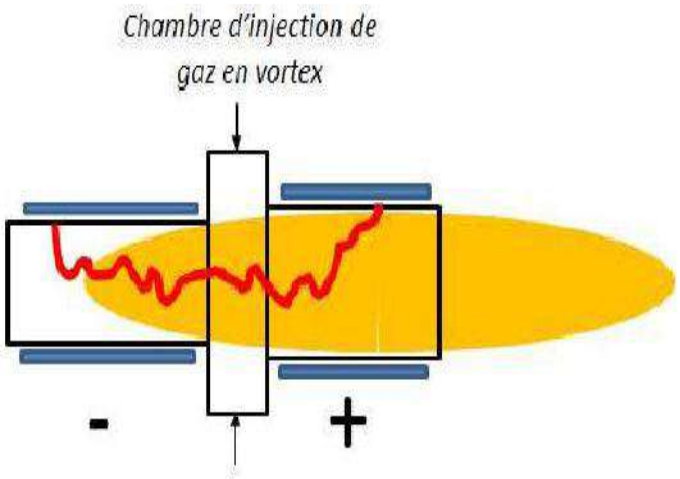


Figure I-4 : Torche à plasma à arc soufflé (cathode froide tubulaire) [34,35]

I.7 Principe de fonctionnement d'une torche plasma d'arc souffle

I.7.1 Génération de l'arc électrique

Une torche plasma comprend une anode et une cathode : une anode de forme cylindrique et une cathode de forme conique, qui forment un espace confiné. Entre les électrodes, une très haute tension électrique est exercée afin de créer un arc électrique.

L'arc est amorcé à la pointe de la cathode par une décharge électrique de haute fréquence et de haute tension, puis il s'accroche à la paroi de l'anode. La torche est refroidie par circulation d'eau.

Les gaz plasmagènes sont injectés autour de la pointe de cathode. Les gaz sont échauffés par effet Joule a cause de l'arc électrique, ils atteignent ainsi les très hautes températures nécessaires à leur ionisation (la température peut atteindre 30 000 K à la pointe de la cathode).

Ainsi échauffés, les gaz se dilatent et s'accélèrent, atteignant des vitesses de 2000 ms^{-1} en sortie de torche sous une pression de 1 bar .Le volume de plasma ainsi créé est appelé « colonne d'arc » et est illustré figure I-5. [42]

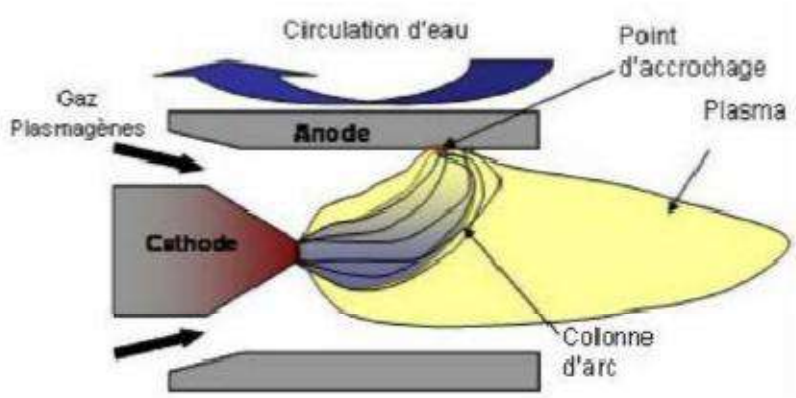


Figure I-5 : Formation de l'arc électrique et du plasma[42]

Un courant électrique circule à l'intérieur de cette colonne, depuis la pointe de la cathode et jusqu'à un point de l'anode, avec une différence de potentiel la plus faible possible.

Cette colonne est soumise à plusieurs phénomènes physiques : entraînement mécanique dû aux gaz plasmagènes, force de Lorentz due au courant d'arc et au champ magnétique induit, ainsi que des effets thermiques [43].

I.7.2 Nature des gaz plasmagènes

Les principaux gaz plasmagènes utilisés dans la torche plasma sont l'argon (Ar), d'hélium (He) et de dihydrogène (H_2). Les propriétés de chacun de ces gaz varient, en fonction de la température, de différentes façons. Des variations brusques des propriétés apparaissent, elles sont liées aux dissociations et à l'ionisation des gaz (figure I-6).

Le réglage des proportions du mélange de ces trois gaz permet d'obtenir un jet de plasma en sortie de torche aux propriétés d'utilisations souhaitées.

L'hydrogène présente un saut d'enthalpie vers 3500 K ce qui correspond à sa température de dissociation (phénomène de séparation des molécules à haute température). Puis, sous l'effet de l'ionisation, l'enthalpie varie fortement aux alentours de 14500 K [45]. L'hydrogène permet donc d'augmenter l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma

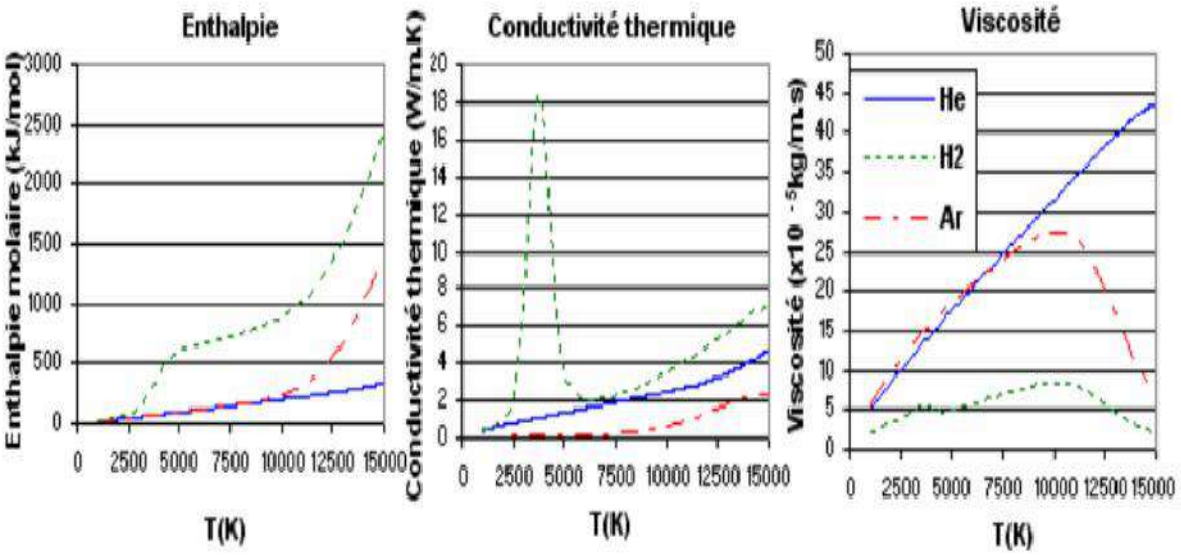


Figure I-6 : Propriétés des principaux gaz utilisés en projection plasma[44]

Tableau I-1 : Propriétés physiques des gaz A_r, He et H_2 à température ambiante[44]

	Symbole et unité	Ar	He	H_2
Masse volumique	$\rho(kg.m^{-3})$	1.670	0.170	0.090
Conductivité thermique	$\lambda(mW.m^{-1}.K^{-1})$	16.360	142.640	168.350
Capacité calorifique	$c_p(kJ.kg^{-1}.K^{-1})$	0.501	4.997	14.380
Viscosité dynamique	$\mu(Pa.s)$	$2.1.10^{-5}$	186.10^{-5}	$8.650.10^{-6}$

L'hélium apporte moins d'enthalpie que l'hydrogène et l'argon, cependant, son intérêt apparaît dans sa forte viscosité à température élevée. En effet, la viscosité de l'hydrogène et de l'argon décroissent fortement au-delà de 10 000 K, descendant à environ 5.10^{-5} -10.10^{-5}Pa.s alors que la viscosité de l'hélium augmente linéairement en fonction de la température, atteignant 45.10^{-5}Pa.s pour 15 000 K.

L'ajout d'hélium apporte de la viscosité au plasma le rendant laminaire sur une plus longue distance. Cette laminarisation entraîne une diminution de l'engouffrement d'air dans le jet de plasma.

L'argon seul agit peu sur la conductivité thermique mais, par sa masse volumique élevée, il apporte la quantité de mouvement au jet de plasma et donc, la stabilité dynamique de celu1-ci.

I.7.3 Grandeurs caractéristiques du jet plasma

En sortie de torche, au cœur du jet de plasma, la température est de l'ordre de 12 000 K. Jusqu'à 10 mm en aval de la torche, la température reste constante et l'écoulement est composé uniquement de plasma. Au-delà, le phénomène d'engouffrement d'air entraîne une diminution maximale de la température avec un gradient de 5 000 $K.cm^{-1}$.

Pour un plasma d'argon (35,4 slm),Fincke et al. [46]Ont mesuré les profils radiaux de température et de vitesse de l'écoulement de plasma à différentes abscisses le long de l'axe de la torche (figures I-7). A une position de 5 mm en aval de la torche, l'écoulement de plasma présente de forts gradients radiaux de température (jusqu'à 4.10^6 $K.m^{-1}$) et de vitesse (environ 3.10^5 (m. s^{-1}).m).

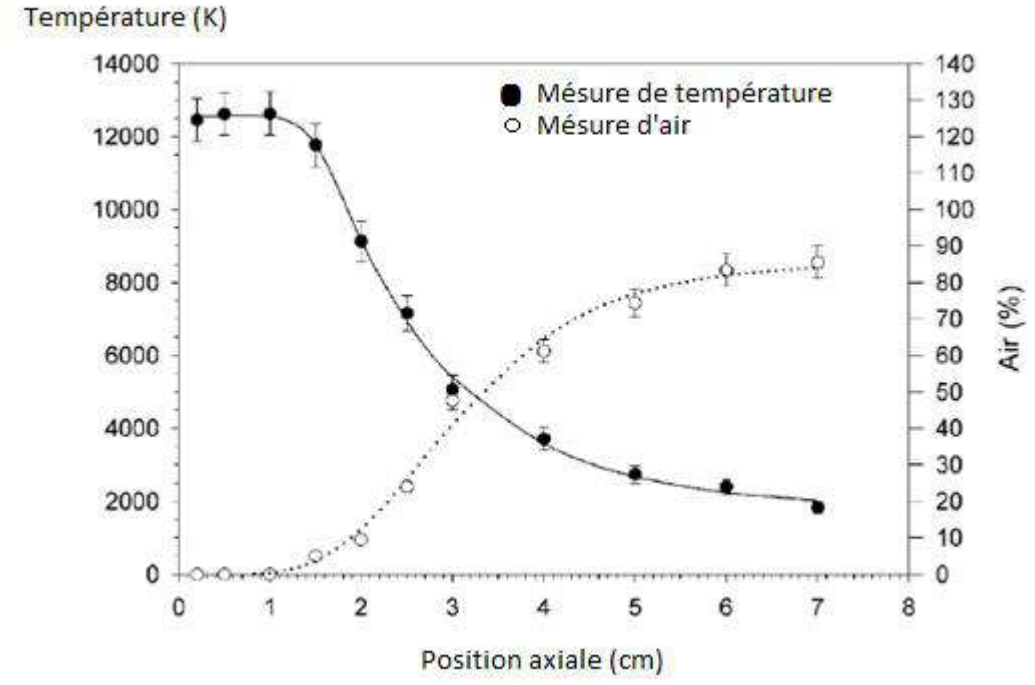


Figure I-7 : Température et fraction d'air entraînée le long la torche obtenues par mesure enthalpique[46]

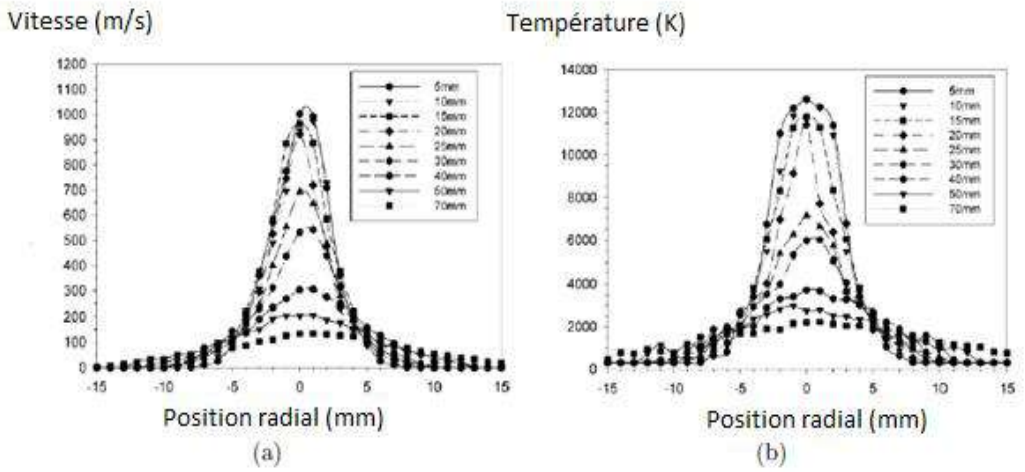


Figure I-8 : Profils radiaux de vitesse (a) et de température (b) obtenus pour un plasma d'argon **[**46]

I.8 Mesure de température et de vitesse dans un plasma thermique

I.8.1 Mesure de température

Les mesures de températures en plasma thermique sont difficiles. La plupart des gaz sont très lumineux dès que leur température dépasse 10000 K, leurs flux thermiques sont très élevés, ils peuvent atteindre 10^{11} à 10^{12} $W.m^{-2}$, ils possèdent de forts gradients de température et de vitesse qui peuvent atteindre respectivement 4000 $K.mm^{-1}$ et 500 $m.s^{-1}.mm^{-1}$[36].

Des méthodes de diagnostic ont été développées pour sonder les plasmas thermiques, et ainsi mesurer leur température. Les méthodes les plus utilisées sont :

Les méthodes basées sur la diffusion laser : Deux techniques sont particulièrement utilisées : la diffusion Rayleigh Thomson et la technique du CARS : Coherent Ant1-Stockes Raman Spectroscopy.

Ces techniques sont chères à mettre en place et nécessitent des modèles complexes pour interpréter les données.

Les sondes enthalpiques : Elles sont couramment utilisées dans des plasmas d'argon inférieur à 12000 K. Ces sondes sont maintenant couplées avec un spectromètre de masse et permettent de déterminer l'enthalpie, la température, la vitesse et la composition de l'écoulement.

Les méthodes optiques basées sur l'indice de réfraction du plasma : Ces méthodes sont utilisées sur des plasmas dont la température est comprise entre la température ambiante et 4500 K.

Plusieurs techniques existent :

L'interférométrie : permet de mesurer l'indice de réfraction d'un milieu en étudiant la différence de chemin optique de faisceaux lumineux provenant d'un laser. L'un est appelé faisceau sonde car il traverse le milieu à étudier et l'autre est appelé faisceau référence. À partir de l'indice de réfraction il est possible de déterminer la température du plasma[37].

L'ombrosocopie : est une technique simple qui consiste à éclairer par un faisceau lumineux un milieu présentant des gradients d'indices de réfraction causés par des gradients thermiques et à observer le résultat sur un écran. Le principe de l'ombroscopie repose sur une modification de la répartition de l'éclairement sur l'écran, modification provoquée par la convergence ou la divergence des faisceaux de lumière. L'intensité lumineuse recueillie sur l'écran sera d'autant plus importante que les gradients d'indice seront élevés [38]. Cette technique de mesure donne uniquement des résultats qualitatifs.

La strioscopie : est similaire en tout point à celle de l'ombroscopie. Cependant, plutôt que de s'intéresser à l'intensité lumineuse relative, la technique consiste à porter son attention sur l'angle de déflection des rayons lumineux ayant traversé un milieu contenant un gradient d'indice. À partir de la déviation des rayons lumineux, il est possible d'accéder à la température du milieu étudié [39].

La spectroscopie optique d'émission. Cette technique, basée sur l'émission lumineuse des éléments constituants le plasma a l'avantage d'être non intrusive et de pouvoir être utilisée pour mesurer la température d'un plasma sur de larges gammes.

I.8.2 Mesure de vitesse

Les techniques de mesure de vitesse d'un écoulement peuvent être divisées en deux catégories [40] :

- Les techniques de mesure intrusives.
- Les techniques de mesure non intrusives.

Les techniques de mesure de vitesse intrusives perturbent l'écoulement. Dans cette catégorie de techniques, on peut citer l'anémométrie à fil chaud ou les capteurs de Pitot.

D'autres techniques, non intrusives permettent de mesurer la vitesse sans perturber l'écoulement. Elles utilisent les techniques lasers.

Ces techniques nécessitent alors d'ensemencer l'écoulement en particules. On retrouve majoritairement trois méthodes :

La tomographie : Elle permet d'apporter des informations essentiellement qualitatives en enregistrant des photographies de l'écoulement ensemencé, éclairé par une nappe laser, avec une caméra rapide. Cette séquence d'images de l'écoulement donne une vision globale de l'évolution des structures tourbillonnaires.

La vélocimétrie par images de particules (PIV) : Le principe de cette technique est de mesurer le déplacement de particules jouant le rôle de traceurs dans l'écoulement afin de calculer les vitesses de celles-ci. En éclairant l'écoulement par une nappe laser, les particules peuvent être photographiées. Une caméra CCD détecte le signal de diffusion de Mie des particules ensemencées dans l'écoulement. En comparant deux photographies successives, séparées d'un intervalle de temps Δt, il est possible de déterminer le déplacement de chacune des particules présentes sur les deux photographies.

L'anémométrie Doppler laser (ADL) : Langlois-Bertrand, Emilie[41]commencé l'investigation du jet de plasma par cette technique. Elle mesurée localement la pression du panache par un tube de Pitot, afin d'en déduire sa vitesse. Ensuite développant une méthode de détermination de la vitesse axiale du jet de plasma basée sur une mesure de déphasage.

I.9 Simulation du jet de plasma thermique

L'évolution hydrodynamique et thermique d'un jet de plasma, considéré comme un milieu continu, est décrite par les équations classiques de la mécanique des fluides, i.e. les équations de Navier-Stokes, l'équation de conservation d'énergie et l'équation de transport d'espèces.

Plusieurs modèles de complexité différente sont proposés dans la littérature. La complexité dépend notamment de la prise en compte ou non de l'in stationnarité, des effets de compressibilité, de la turbulence et de l'équilibre thermique et chimique.

I.9.1 Ecoulement du jet de plasma

Dans les travaux de modélisation des jets de plasma, les hypothèses principalement utilisées sont les suivantes :

- Le milieu est considéré comme continu, les équations classiques de la mécanique des fluides sont donc applicables [54].
- Le plasma est à l'équilibre thermodynamique local (ETL) [55]. L'énergie transmise aux particules lourdes par les électrons est suffisamment importante pour assurer l'équilibre énergétique entre toutes les particules. Ainsi une température unique peut être définie pour les électrons et les particules lourdes.
- Le plasma est optiquement mince, c'est-à-dire que la majorité de la puissance rayonnée est émise sans être réabsorbée. Le plasma se refroidit donc par rayonnement vers l'atmosphère environnante [56].
- L'écoulement est supposé chimiquement équilibré. Il est ainsi possible de définir localement les grandeurs thermodynamiques et les coefficients de transport en fonction de la température locale. Le plasma est alors considéré comme un milieu mono espèce. Certaines études ne font pas cette hypothèse [57, 58], considérant le plasma comme le milieu mult1-espèces qu'il est rigoureusement, constitué potentiellement d'atomes, de molécules, d'ions et d'électrons.
- L'écoulement est souvent supposé incompressible [49, 59-61]. Cependant, certains auteurs prennent en compte les effets compressibles comme Trelles et al. [48] ou Williamson et al. [57] dans des travaux menés avec le code LAVA.

I.10 Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les principaux aspects du plasma thermique. La nature du gaz plasmagène et les conditions opératoires qui influent sur la température et la vitesse du plasma thermique. La modélisation et la simulation est un outil d'analyse rapide et moins couteux qui consolide l'approche expérimentale lorsque l'on fait varier les conditions de fonctionnement.

.

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les chlorofluorocarbones

II.1 Introduction

Les Chlorofluorocarbones (CFC) sont des composés contenant les éléments C, F et Cl à l'état gazeux à température et pression normales.

Dans ce chapitre, nous donnons une notion générale sur les CFC, les conséquences de leurs actions sur l'environnement, par la suite nous présentons brièvement quelques techniques conventionnelles du traitement des CFC et en fin, nous décrivons les travaux disponibles dans la littérature relatifs à la décomposition des CFC par la nouvelle technique, notamment, le plasma thermique.

Cette technique semble flexible et très efficace capable d'assurer la destruction totale des CFC. Avec le deuxième chapitre nous rentrons dans la partie essentielle de notre travail.

II.2 Nomenclature

Pour caractériser les (CFC), une nomenclature a été établie. On utilise la notation suivante : R-WXYZ [62]**.**

Les significations des lettres sont :

- R : signifie Réfrigérant ou fluide frigorigène
- W : représente le nombre de doubles liaisons
- X : représente le nombre d'atomes de carbone – 1
- Y : représente le nombre d'atomes d'hydrogène +1
- Z : représente le nombre d'atomes de fluor

Nomenclature	Composition chimique du (CFC)
R12	CCl_2F_2
R22	$CHClF_2$
R134a	CF_3CH_2F
R1234yf	$CF_3CF=CH_2$

II.3 Description de quelques fluides frigorigènes

II.3.1 Fréon-12 (CCl_2F_2)

C'est le fluide frigorigène le plus répandu de la catégorie des Fluorochlorocarbures. Il est incolore et est pratiquement inodore. Sa température normale d'ébullition est de -29.8°C. Il est assez stable et n'attaque ni les lubrifiants, ni les matières plastiques employées comme joints. Il est aussi miscible en toutes proportions avec les huiles minérales ou de synthèse et peut se décomposer, dans un circuit frigorifique à une température avoisinant 120°C.

Ses vapeurs, plus lourdes que l'air, peuvent avoir un effet d'extinction du type à action chimique, sur le feu même. Des vapeurs de R12 avec une concentration de 20% en volume, peuvent être supportées pendant plusieurs heures, sans causer de dommages à part quelques légers symptômes désagréables temporaires.

D'ailleurs ce gaz étant environ quatre fois plus lourd que l'air, reste au sol. Pas d'action sur les métaux constituant les systèmes frigorifiques.

Ce fluide n'est ni toxique, ni inflammable. Cependant, si des mélanges à fortes concentrations en R12 sont exposés à une flamme vive, il en résulte une décomposition avec production d'un gaz dangereux : le phosgène. (La production de R12 a été stoppée à partir de 1995 pour la CEE, (ODP = 1 et GWP = 8500)).

II.3.2 R22 ($CHClF_2$)

C'est un liquide incolore, à odeur très légèrement éthérée, inodore en mélange avec l'air, il est inflammable même sur le feu et inexplosible. Il est très stable aux températures usuelles d'utilisation, non toxique et non corrosif.

Il ne peut provoquer de troubles graves qu'après un séjour de 2 heures en atmosphère polluée pour une concentration de 10% en volume. Il est inerte vis-à-vis des métaux couramment utilisés dans l'industrie frigorifique.

A température égale et à l'état liquide le R22 dissout 10 à 12 fois plus d'eau que le R12. Les risques de formation de bouchons de glace aux pointeaux des organes de détente sont rares.

La température des vapeurs refoulées est, pour des conditions de fonctionnement identiques, supérieure à celle du R12. Vis-à-vis des huiles minérales

il présente la particularité d'être totalement ou partiellement soluble à haute et basse température, respectivement.

La température de séparation des deux liquides dépend de la concentration et des caractéristiques des huiles du mélange. La miscibilité du R22 est plus élevée avec les huiles de synthèse. Il peut se décomposer à des températures de 150°C.

II.3.3 R11 (CCl_3F)

C'est un fluide incolore à odeur très faiblement éthérée, et est stable aux températures d'utilisation, mais libère par décomposition du phosgène, gaz très dangereux. Il est neutre vis-à-vis des métaux usuels mais le magnésium et les alliages à plus de 2% sont à éviter.

Il est aussi utilisé dans les compresseurs centrifuges pour conditionnement d'air et est sélectif comme solvant d'atelier pour dégraisser des pièces mécaniques ou des petits appareillages frigorifiques. Il peut aussi remplacer le trichloréthylène, dont les vapeurs sont nocives pour le personnel, et peut être également utilisé pour la fabrication des mousses de résines synthétiques.

II.4 Protocole de Montréal

Le Protocole de Montréal a eu pour objectif de réduire de 50% à l'horizon 1999 la production et la consommation des cinq CFC les plus utilisés (R11, R12, R113, principalement) et de trois composés bromés (halons) par rapport au niveau de 1986. Cet accord constituait le premier accord de coopération internationale en matière de protection de l'environnement. Les mesures préconisées par cet accord s'étant avérées insuffisantes, le Protocole de Montréal fut ajusté et amendé par les réunions de Londres (1990), Copenhague (1992) et Vienne (1995). Sur le plan de la communauté Européenne, des textes réglementaires relatifs à la production et aux utilisations des CFC et HCFC sont promulgués en 2000. (Règlement n° 2037/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 29 juin 2000, modifié par les règlements n° 2038/2000 et 2039/2000 du 28 septembre 2000. Le règlement communautaire n° 2037/2000 concernant les CFC utilisés comme fluides frigorigènes a fixé :

- Au 1er octobre 2000, l'interdiction de production, de mise sur le marché et d'utilisation (sauf à des fins de maintenance), d'importation et de mise sur le marché d'équipements, d'exportation d'équipements contenant des CFC, ainsi

que l'obligation de récupérer et de détruire les CFC contenus dans tout équipement de réfrigération, climatisation et pompes à chaleurs (sauf ménagers).

- Au 1er janvier 2001, l'interdiction d'utilisation des CFC aux fins de maintenance et d'entretien (réfrigération et conditionnement d'air),
- Au 1er janvier 2002, l'obligation de récupérer et de détruire les CFC contenus dans les réfrigérateurs et congélateurs ménagers. Le règlement n° 2037/2000 a également fixé le devenir des HCFC. A titre d'information, citons quelques dates limites prévues, concernant :
- Leur production (gel basé sur la production de 1997 au 1er janvier 2000, arrêt total au
- 1er janvier 2026),
- Leur mise sur le marché par les producteurs et importateurs (gel sur la base de 1989 depuis 1995 ; interdiction de mise sur le marché.
- leur utilisation comme fluide frigorigènes (interdiction d'utilisation de HCFC dans les équipements de froid et de conditionnement d'air fabriqués après 1996 et récupération obligatoire des HCFC dans ces équipements au 1er janvier 2000 ; interdiction d'utilisation de HCFC pour la production de tout équipement de froid ou de conditionnement d'air au 1er janvier 2004 ; enfin interdiction d'utilisation de HCFC vierges pour la maintenance et l'entretien de tout équipement au 1er janvier 2010.
- Leur utilisation comme solvants (interdiction d'utilisation des HCFC pour la production de toutes les mousses au 1er janvier 2004),
- Leur utilisation comme solvants (interdiction d'utilisation des HCFC dans tous les usages de solvants sauf les applications aérospatiales et aéronautiques au 1er janvier 2002, interdiction dans tous les usages de solvants au 1er janvier 2009).

Toutes ces mesures réglementaires ont entrainé une diminution drastique de la production des CFC, au profit à court des termes des HCFC, et à long terme des HFC.

II.5 Les CFC et l'environnement

II.5.1 Global Warning Potentiel

Le GWP (Global Warning Potentiel) exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone. Le GWP est fonction de deux paramètres: la durée de présence atmosphérique (DPA) de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives. Le GWP absolu s'exprime en Watt/ an par m^2 par ppm. En général les industriels utilisent un GWP relatif par rapport au GWP du dioxyde de carbone fixé à 1.

Quelques valeurs de GWP relatifs :

Tableau II-1 : Valeurs du GWP [63]

CO_2	1
CH_4	21
N_2O	310
HFC	140-11700
PFC	6500-9200
SF_6	23900

II.5.2 L'effet de serre

L'effet de serre est le réchauffement de l'atmosphère sous l'effet des rayons solaires en présence de certains gaz. C'est le GWP qui permet de mesurer le potentiel d'un gaz à effet de serre.

Cependant, il est important de prendre en considération la durée de vie du gaz dans l'atmosphère (DPA) et ses quantités produites.

Exemples de DPA :

CO_2 : plus de 5 siècles ; Difluorométhane : 6 ans ; 1,1,1,2-tetrafluorométhane : 14 ans.

Les quantités émises sont aussi un facteur très important.

Le tableau II.2 indique quelques valeurs des émissions de gaz à effet de serre.

Tableau II-2 : Gaz à effet de serre : émission en 2002 (tonnes) [63]

CO_2	30800000000
CH_4	350000000
N_2O	11000000
HFC	140000
PFC	20000
SF_6	6000

Ainsi, le CO_2 s'avère être le principal responsable de l'effet de serre. En effet, pour mesurer l'impact d'un gaz sur le climat, il convient de prendre en considération l'indice GWP et de le multiplier par les quantités produites.

II.5.3 Couche d'ozone et les CFC

L'atmosphère terrestre est subdivisée en plusieurs couches dont le passage de l'une à l'autre est caractérisé par une inversion de température. Ainsi, du sol à 12 km environ d'altitude (à notre latitude) est définie la troposphère, séparée de la stratosphère (12-50 km d'altitude) par une zone d'inversion de température appelée tropopause Figure (II.1).

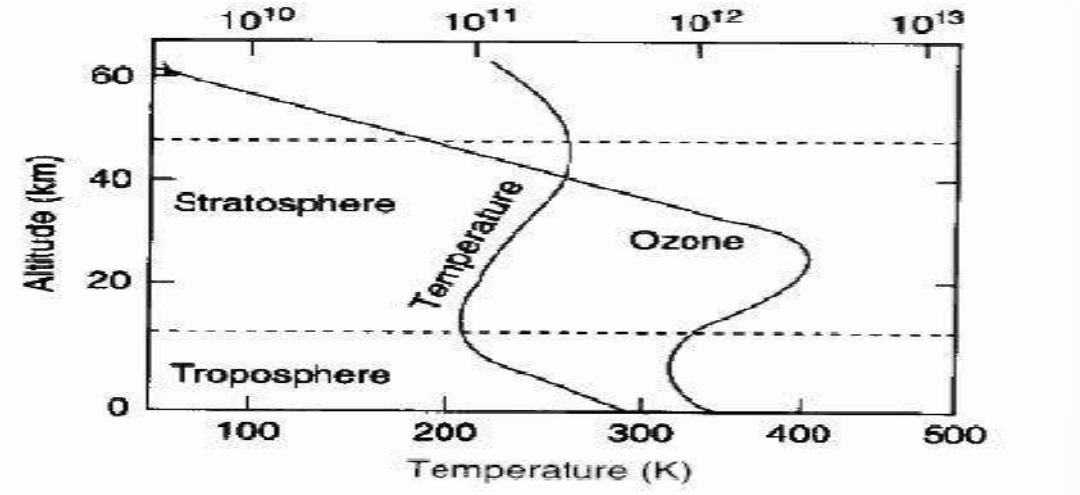


Figure II-1 : Profil vertical de la concentration de l'ozone atmosphérique [64]

Quand on examine la répartition de l'ozone dans l'atmosphère, on constate que la concentration la plus élevée se situe entre 25 et 30 kilomètres d'altitude dans la stratosphère : c'est la couche d'ozone. En fait, la concentration de l'ozone dans l'atmosphère est soumise à une très grande variabilité spatio-temporelle aussi bien en fonction de l'altitude qu'en fonction de la latitude du point terrestre considéré. Ainsi, si l'on s'attend à une production photochimique maximale de l'ozone à l'équateur, les phénomènes de transport impliqués dans la distribution spatiale de l'ozone conduisent en fait à une augmentation de la concentration de l'ozone stratosphérique de l'équateur aux pôles. De fait, la concentration de l'ozone à un instant et à une coordonnée fixés résulte de couplages de phénomènes complexes de type radiatif, chimique, climatique et hydrodynamique.

La concentration de l'ozone dans la colonne atmosphérique s'exprime en unités Dobson, du nom de G.M.B DOBSON qui fut l'un des premiers scientifiques à étudier (de 1920 à 1960) l'ozone stratosphérique [64].Pour quantifier l'ozone à partir du sol, il conçut un spectromètre d'absorption permettant de mesurer les intensités des rayons UV solaires à quatre longueurs d'onde différentes, deux longueurs d'onde étant absorbées par l'ozone, deux ne l'étant pas. Le spectromètre « Dobson » continue à être une référence pour toutes les mesures de l'ozone total. Le principe de mesure est le suivant : il s'agit de définir une colonne d'air de section 5°×10° de latitude et longitude. Si l'on apporte la quantité d'ozone contenue dans cette section au sol, on définit alors une couche uniforme d'ozone d'une certaine épaisseur dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1013 hPa).

Par définition, une unité Dobson représente la quantité d'ozone contenue dans une couche d'épaisseur de 0.01 mm. Ainsi, au niveau du Labrador, si l'épaisseur est de 3 mm, la concentration de l'ozone total sera de 300 unités Dobson.

L'ozone (O_3) est formé dans la stratosphère par recombinaison des molécules de dioxygène avec les atomes d'oxygène résultant de la photolyse du dioxygène initiée par les rayons UV solaires :

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 240\ nm) \rightarrow O\ (^3P) + O\ (^3P) \qquad (II\text{-}1)$$

$$O\ (^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M\ (M = O_2 \text{ ou } N_2) \qquad (II\text{-}2)$$

A ces processus de formation s'opposent des processus de destruction par photolyse et attaque radicalaire de l'ozone lui-même :

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 310\ nm) \rightarrow O\ (^1D) + O_2 \qquad (II\text{-}3)$$

$$O_3 + O\ (^1D) \rightarrow O_2 + O_2\ (lente) \qquad (II\text{-}4)$$

Ces quatre réactions définissent le cycle proposé par S. CHAPMAN **[**64] en 1930.

Pour rendre compte de la concentration réelle de l'ozone stratosphérique, il est nécessaire de supposer l'intervention d'autres processus chimiques de destruction que ceux imaginés par CHAPMAN. Ainsi, il existe des composés moléculaires minoritaires, d'origine naturelle et/ou anthropogénique, qui a un temps de résidence dans la troposphère suffisamment long et qui contribuent à la destruction de la couche d'ozone (CH_4, N2O, RX [X = Cl, Br ou I], CFC).

Le méthane, l'oxyde nitreux et les composés halogénés, CFC ont une durée de vie suffisamment longue dans la troposphère pour y subir un brassage important et, par un processus d'éjection, entrer dans la stratosphère où les rayons UV du soleil sont particulièrement énergétiques. Ces composés vont alors être photo-dissociés et libérer des espèces radicalaires très réactives telles que OH, NO et Cl qui vont à leur tour donner naissance à des nouveaux processus chimiques et de nouvelles espèces radiculaires (HO_2, ClO,..) ou moléculaires (NO_2, HO_2NO_2, HOCl,.). Molécules et radicaux peuvent interagir et former deux types d'espèces moléculaires :

- Des espèces dites « réservoirs » telles que (HO_2NO_2, $ClONO_2$, HOCl,..), qui en stockant certains radicaux, limitent leurs capacités à détruire l'ozone,
- Des espèces dites « puits » telles que HCl, HNO_3, H_2O_2, très solubles dans l'eau, sont lessivées et retombent dans la troposphère (et disparaissent ainsi de la stratosphère).

Le CFC (R11) libéré dans la troposphère par les activités humaines, ce composé a une réactivité dans la troposphère avec les radicaux OH si faible que sa durée de vie moyenne dans la troposphère est évaluée à 60 ans.

Le temps de séjour et les processus dynamiques agissant dans la troposphère lui permettent de parvenir à la stratosphère et y subir l'action des rayons UV. Deux

réactions de photodissociation peuvent avoir lieu, avec des rendements quantiques relativement importants :

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl \qquad \text{(II-5)}$$

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl + 2Cl \qquad \text{(II-6)}$$

Le rendement quantique est défini comme étant le nombre d'atomes de chlores libérés par quantum d'énergie absorbé. A 214 nm, le rendement quantique de la réaction (II-5) est usaient égal à 1. Cette capacité à libérer des atomes de chlores qui vont par la suite initier de nouveaux cycles de destruction de l'ozone est exploitée pour définir le potentiel de destruction de l'ozone ou ODP (Ozone Depletion Potentiel).

L'appauvrissement de la couche d'ozone observé aux latitudes moyennes est attribué aux cycles catalytiques de destruction de l'ozone suivants :

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \qquad \text{(II-7)}$$

$$XO + O \rightarrow X + O_2 \qquad \text{(II-8)}$$

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \qquad \text{(II-9)}$$

Avec X = Cl, NO ou OH.

Ces réactions de catalyse homogène vont donc renforcer la destruction de l'ozone. En effet, les atomes de chlore impliqués dans ces cycles étant régénérés, peuvent détruire plusieurs centaines de milliers de molécules d'ozone tant qu'ils n'ont pas réagi avec une autre molécule pour donner un composé « puits » qui sera lessivé. Bien entendu, l'appauvrissement de la couche d'ozone ne peut être réduit qu'en limitant les émissions de polluants d'origine anthropogénique. C'est le cas des CFC qui sont les sources principales d'atomes de chlore.

Par ailleurs, **[**64] observa que la contribution relative des différents cycles sur la destruction de l'ozone variait en fonction de l'altitude.

Ainsi, le traitement des modèles chimiques correspondant aux différentes cycles catalytiques impliquant les couples NO/NO_2 (NOx), OH/HO_2 (HOx) et Cl/ClO

(ClOx), montre une contribution plus importante des NOx à basse altitude, des ClOx aux altitudes moyennes (cycle d'oxydation), et des HOx aux altitudes élevées (photolyse).

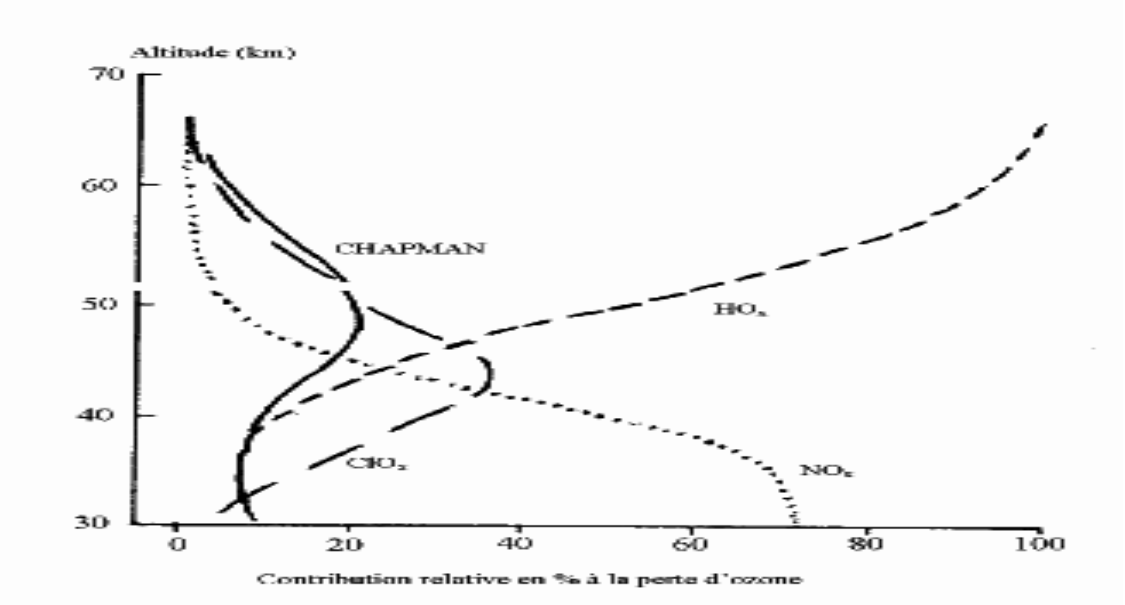


Figure II-2 : Cycles catalytiques à la destruction de l'ozone stratosphérique [64]

II.5.4 Trou d'ozone

Ce phénomène est observé périodiquement au-dessus de l'Antarctique, dès la réapparition du soleil annonçant le printemps austral. Il se traduit par une décroissance significative des valeurs moyennes de l'ozone total :

Ainsi, les valeurs moyennes mesurées au sol à la station HALLEY BAY au cours du mois d'octobre de 1955 à 1995 (Figure II.3), passent d'un niveau équivalent de 300 à 100 unités Dobson. En septembre 2000, le trou d'ozone couvrait une surface trois fois plus importante que celle de 1998. Il s'étala sur un secteur important de l'atlantique et jusqu'à la pointe de l'Amérique du Sud.

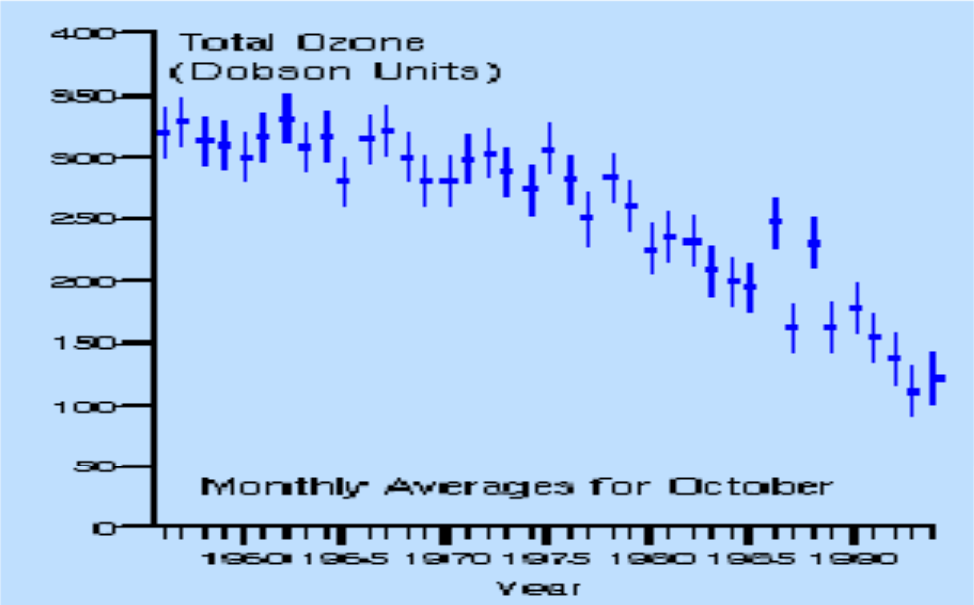


Figure II-3: Mesures de l'ozone total à Halley Bay de 1955 à 1995 [64]

L'apparition du trou d'ozone a permis de mettre en lumière le rôle particulièrement néfaste des émissions d'espèces chlorées telles que les CFC dans la troposphère. Sous la pression de la communauté scientifique internationale, amplifiée par les médias, des mesures réglementaires sont alors prises pour programmer à terme l'arrêt définitif de toute utilisation des CFC. Mais comment remplacer ces composés dont les utilisations comme agents gonflants (mousses plastiques isolantes), solvants (électroniques, industriels mécaniques, dégraissage-nettoyage), agent propulseurs d'aérosols dans les bombes (laque, parfum, déodorant, mousse à raser,…) et comme fluides frigorigènes (réfrigérateurs, congélateurs, chambre froides, climatiseurs) étaient si nombreuses et appréciées sur le plan industriel ?

Compte tenu de la très grande variété des utilisations des CFC, de nouveaux composés adaptés à chaque utilisation devaient être mis au point pour les remplacer. Afin d'évaluer les impacts potentiels des composés proposés comme substituts de CFC sur l'environnement, la santé humaine et la sécurité des utilisateurs, 17 sociétés chimiques productrices de CFC se sont alors regroupées pour promouvoir et financer sur le plan international deux programmes d'études et de recherche intitulés respectivement :« Alternative Fluorocarbon Environnement Acceptability Study » (AFEAS) et « Programme for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing (PAFT)». Ces deux programmes, lancés à partir de 1988, mobilisèrent de nombreux laboratoires de recherches universitaires et industriels pendant plusieurs années et l'objet de réunions internationales au sein desquelles les résultats furent confrontés et discutés.

Sur le plan scientifique, le choix des nouvelles molécules a été guidé d'une part, par la nécessité de réduire voire d'éliminer totalement les atomes de chlore de leur composition chimique et d'autre part, de favoriser leur transformation chimique dans la troposphère afin qu'ils ne puissent pas atteindre la couche d'ozone. La durée de vie des polluants gazeux émis dans la troposphère étant déterminée par rapport à leur réactivité avec des radicaux OH, la solution la plus simple a consisté à fragiliser leur structure par rapport aux radicaux OH en remplaçant les atomes de chlore par des atomes d'hydrogène. Deux grandes familles de composés ont alors été proposées comme substituts des CFC : les HydroFluoroCarbures (HFC) et les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) [*64*]

II.6 Solutions proposées pour les CFC

Le Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone est un traité international qui a été adopté le 16 septembre 1987. Il avait pour objectif initial de réduire la production et la consommation des substances appauvrissant l'ozone (SAO) afin de réduire leurs émissions dans l'atmosphère et ainsi, protéger la couche d'ozone qui entoure la Terre.

Les chlorofluorocarbures (CFC) et les halons ont été les premiers produits chimiques à être réglementés. Néanmoins, le Protocole a été amendé à plusieurs reprises :

• La production et la consommation de chlorofluorocarbures et de halons doivent être totalement éliminées.

• Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les hydrofluorocarbures (HFC), produits chimiques souvent utilisés comme frigorigènes, ont été ajoutés à la liste initiale. Les HCFC et les HFC ont été utilisés pour remplacer les CFC car ils n'appauvrissent pas l'ozone, mais comme ils contribuent au réchauffement climatique, ils sont devenus la cible du Protocole de Montréal en 2016, avec l'Amendement de Kigali. Signé initialement par 46 pays, le Protocole de Montréal compte près de 200 signataires en 2017. Il prévoit un calendrier d'actions jusqu'à la moitié du 21e siècle, étant donné que l'élimination des HCFC dans les pays en développement est prévue en 2040.

II.7 Traitement de CFC

Le traitement de CFC de notre environnement concerne non seulement l'élimination de leur source, mais aussi la destruction des stocks déjà existant [65].

Les technologies de destruction doivent être évaluées avec soin afin de s'assurer qu'aucun sous produit nocif à la santé et à l'environnement ne soit généré par le procédé de destruction lui-même [66].

Ces procédés peuvent être jugés selon leur habilité à remplir les attentes suivantes :

- ✓ Efficacité de destruction des produits concernés de 100% [65].
- ✓ Génération d'aucun résidu solide, liquide ou gazeux [65].

La disponibilité et les coûts sont aussi des facteurs crutiaux pour le choix de la technologie appropriée.

II.7 Méthodes conventionnelles de traitement

Les CFC dont la destruction est délicate, ont été jusqu'à présent managés par enfouissement en décharge et / ou l'incinération [67].

II.7.1 L'enfouissement en décharge

Pour les CFC, l'enfouissement en décharge n'est pas une technologie de destruction, il s'agit seulement d'une méthode de confinement. De plus, les décharges ne sont relativement pas efficaces comme méthode de confinement. Les constituants des déchets enfouis s'échappent dans l'environnement ; on les retrouve dans les nappes phréatiques via la lixiviation et dans l'air par leur volatilisation. Après des décennies de recherche, d'innovations et d'importantes dépenses, l'enfouissement en décharge est encore décrit comme une 'bombe à retardement' [68].

II.7.2 Les systèmes de combustion

Brûler a longtemps été considéré comme une méthode efficace de destruction de matériaux indésirables. Avec l'industrialisation, la nature des déchets anthropogéniques (déchets et produits émanant de l'activité humaine) a radicalement changé. En conséquence, des systèmes de combustion extrêmement complexe ont été mis en place pour la destruction.

Un des aspects les plus séduisants de la combustion est sa capacité à transformer un volume de matériaux en un plus petit volume de cendres [69].

Mais depuis quelques dizaines d'années, les émissions gazeuses, les rejets aqueux et les résidus solides ont fait l'objet d'une considérable prise de conscience publique et scientifique.

Dans certains cas, et en particulier lorsqu'il s'agit de traiter des matériaux fortement chlorés, l'incinération est source de grandes quantités de résidus.

La combustion génère un volume de cendres et de sels plus important que le volume de déchets à incinérer. Le problème que posent ces incinérations est le fait qu'elles puissent générer ce que l'on appelle des Produits de Combustion Incomplète (PIC) [69].

II.8 Procédés d'incinération par plasma thermique

Parmi Les procédés d'incinération on cite la technique à haute température par plasma thermique. Utilisant un plasma thermique dont le premier avantage est d'apporter un degré de liberté supplémentaire. La température devient indépendante de la composition chimique des entrants ; en outre le niveau élevé de température, associé à la présence de radicaux particulièrement réactifs, va permettre de réduire le temps de séjour nécessaire pour une oxydation complète ; par conséquent, à débit masse comparable, le volume du réacteur plasma sera réduit [70].

Comme les flammes, les plasmas possèdent une enthalpie très élevée pouvant être utilisée pour le chauffage ou pour des réactions chimiques. En revanche, ils peuvent fonctionner sans oxygène puisque leur énergie n'est pas chimique mais électrique. Si l'électricité utilisée est produite de manière écologique, les procédés peuvent être parfaitement propres. Les plasmas peuvent donc remplir certains des rôles attribués aux flammes, sans les conséquences négatives sur l'environnement. Ils présentent par ailleurs d'autres avantages spécifiques par rapport aux flammes : pas de limites en température, des densités d'énergie très élevées, des réactions spécifiques et des cinétiques plus rapides [4-7].

Comme la cinétique plus rapide cette technologie à l'avantage de décomposer la molécule de CFC [10,11,71,72].

II.8.1 Procédé de TAKEUCHI

Un procédé de destruction de CFC, de HCFC et d'halons fondé sur une torche à plasma RF fonctionnant avec de la vapeur d'eau jouant le rôle d'oxydant (Figure II-4) ; la puissance plaque atteint 180 kW pour des débits de charge de l'ordre de 50 kg/h, la pression est comprise entre 20 et 40 kPa [73] ; le taux de destruction serait de 4/9 ce qui est le minimum exigé par le protocole de Montréal.

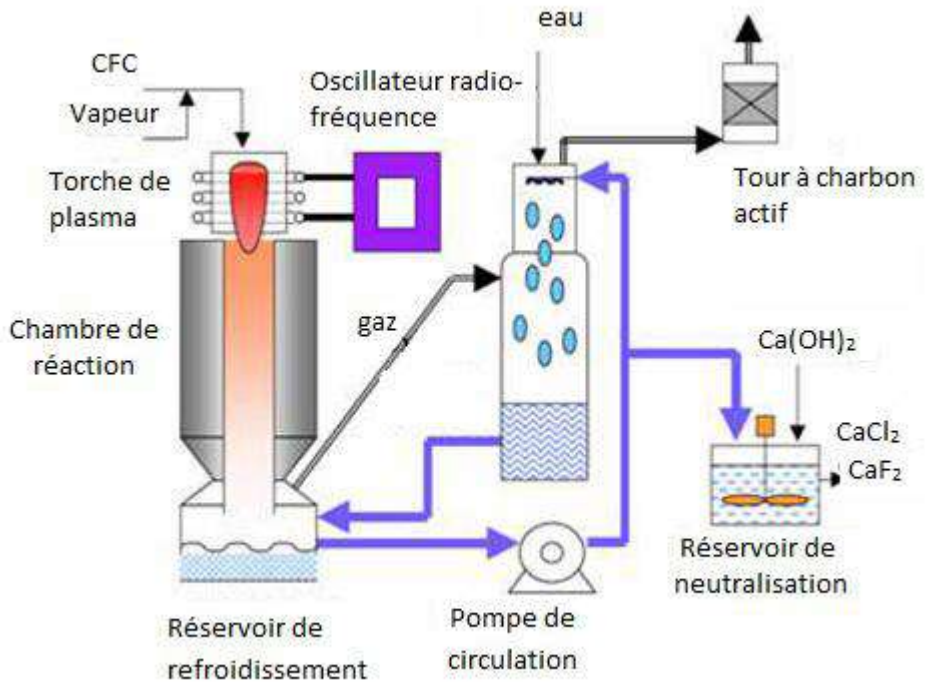


Figure II-4 : Destruction de CFC en torche RF alimentée en vapeur d'eau[73]

II.8.2 Procédé de SEKIGUCHI

SEKIGUCHI [72] ont étudié la décomposition de CCl_2F_2 dans un réacteur équipé d'une torche à arc non transféré fonctionnant avec de l'argon comme gaz plasmagène (la puissance effective est de l'ordre du kW pour un débit de charge de l'ordre du NL/min). Le CFC à détruire est introduit dans le jet de plasma d'argon en mélange avec de l'hydrogène et de l'oxygène. Les auteurs ont étudié l'influence des concentrations respectives en H_2, O_2 et CCl_2F_2, de la géométrie du réacteur, sur les taux de conversions ; ils ont comparés leurs résultats expérimentaux avec ceux d'un modèle prenant en compte l'hydrodynamique, la thermodynamique et la cinétique chimique à travers 60 réactions.

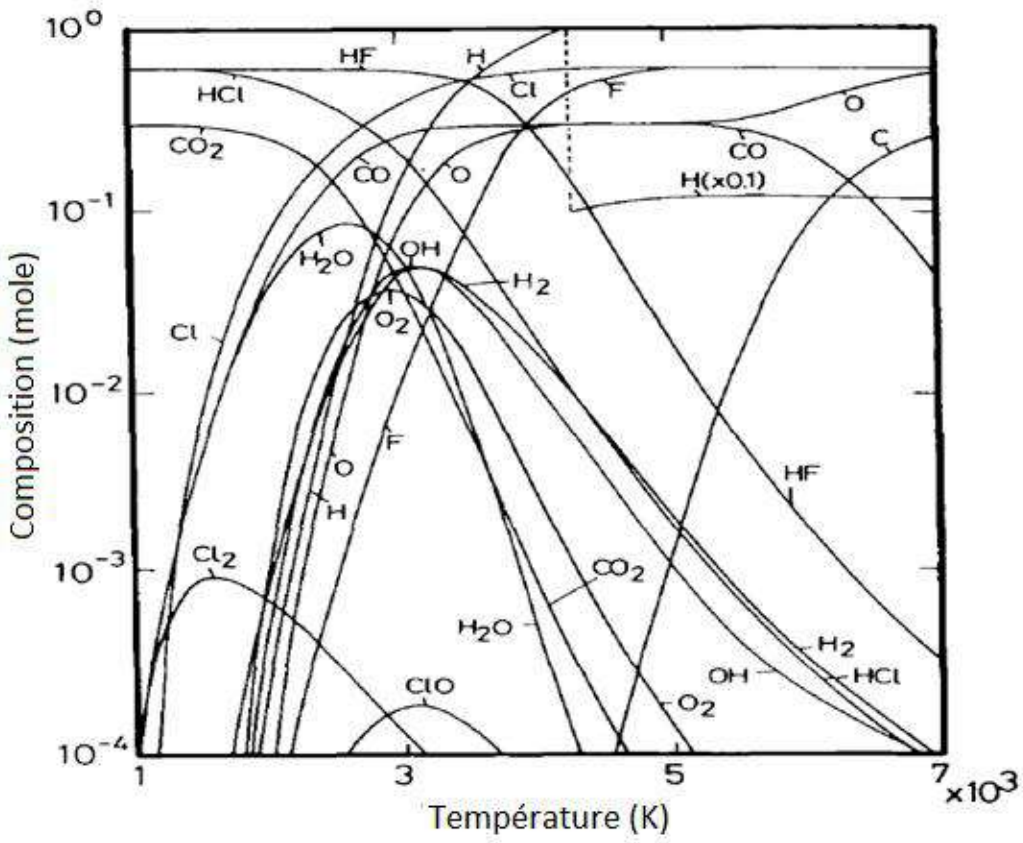


Figure II-5 : Equilibre thermodynamique du système C/Cl/F/H/O/Ar

C:Cl:F:H:O:Ar = 0.3 :0.6 :0.6 :1.2 :0.6:10 [72]

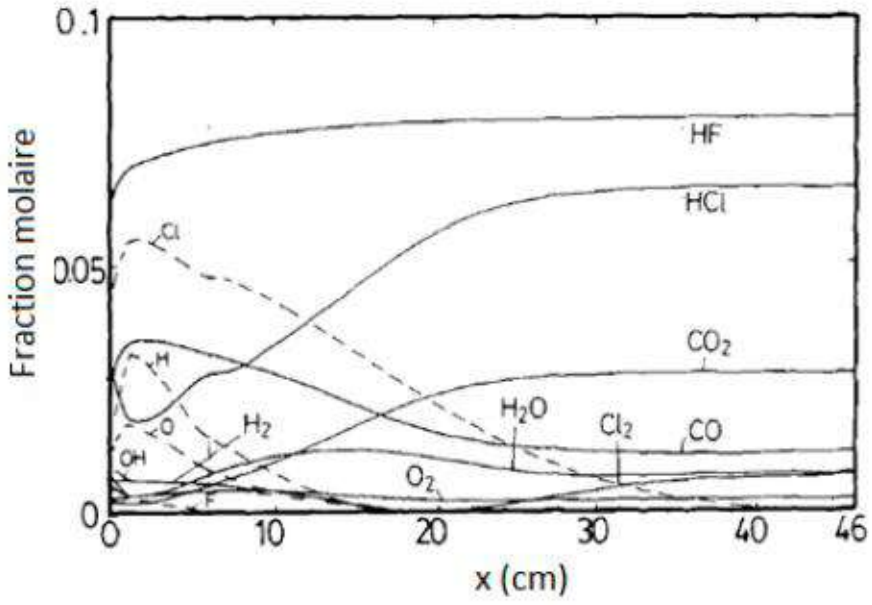


Figure II-6 : Profil de fractions molaire de décomposition de CCl_2F_2 [72]

II.8.3 Procédé PLASCON

MURPHY A.B [74] a modélisé la destruction du CFC-12 et la formation concomitante de CFC-13 (Figure II-7) ; la géométrie du réacteur a peu d'influence sur les taux de conversion. DAYAL A.R. [75] en faisant varier le diamètre de 100 à 200 mm a montré qu'un diamètre de 150 mm donnait les meilleurs résultats quand on utilisait du CO_2 pour atomiser une charge de dichlorophénol. Les autres paramètres étudiés sont l'usage de vapeur d'eau en place de l'oxygène, le temps, le rapport entre le débit de charge et la puissance fournie (entre 4 et 16 moles/kWh) [76].

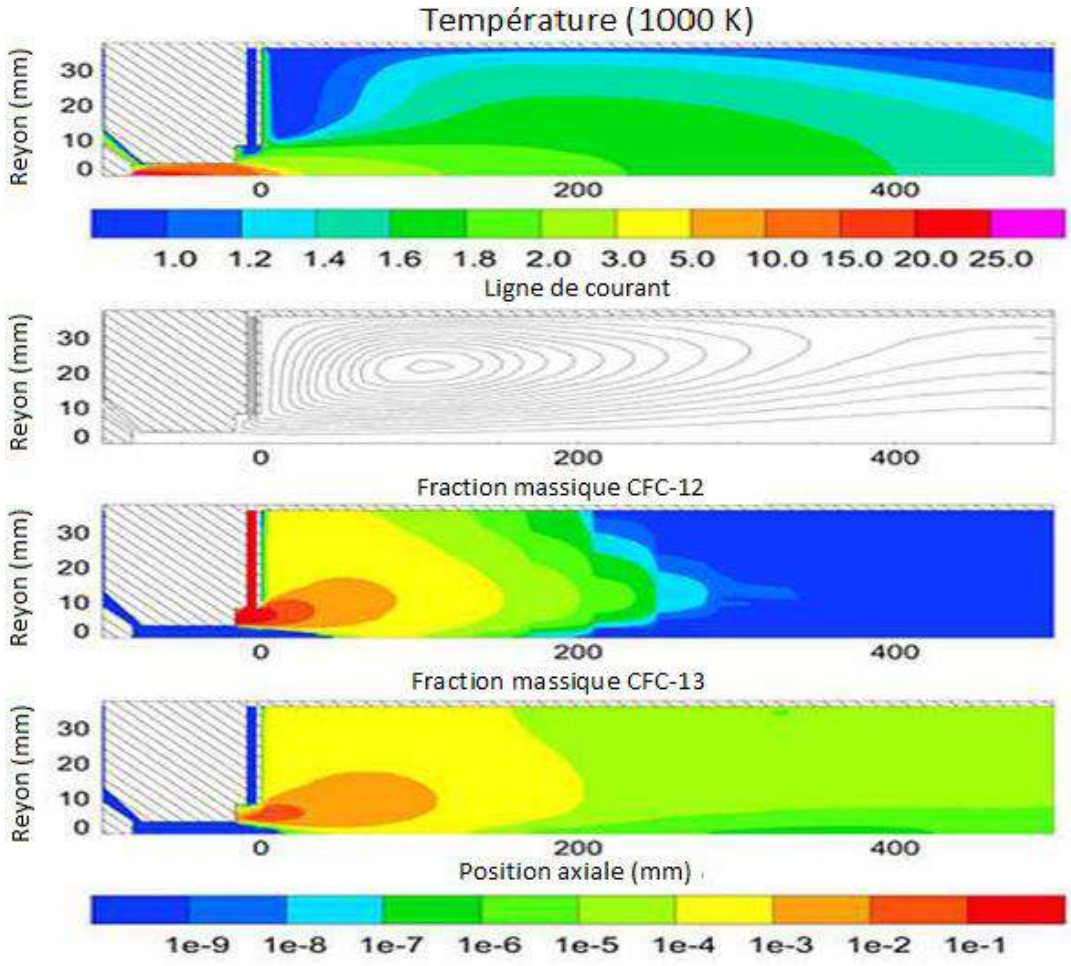


Figure II-7 : Destruction du CFC-12 avec formation de CFC-13[76]

II.8.4 Procédé de SOOSEOK CHOI

SOOSEOK CHOI [77] a modélisé la destruction du HFC-134a par plasma thermique prenant en compte une étude thermodynamique basé sur la minimisation de GIBBS et le code de calcul FLUENT (ANSYS), qui a été largement utilisé pour résoudre des écoulements hydrodynamiques complexe.

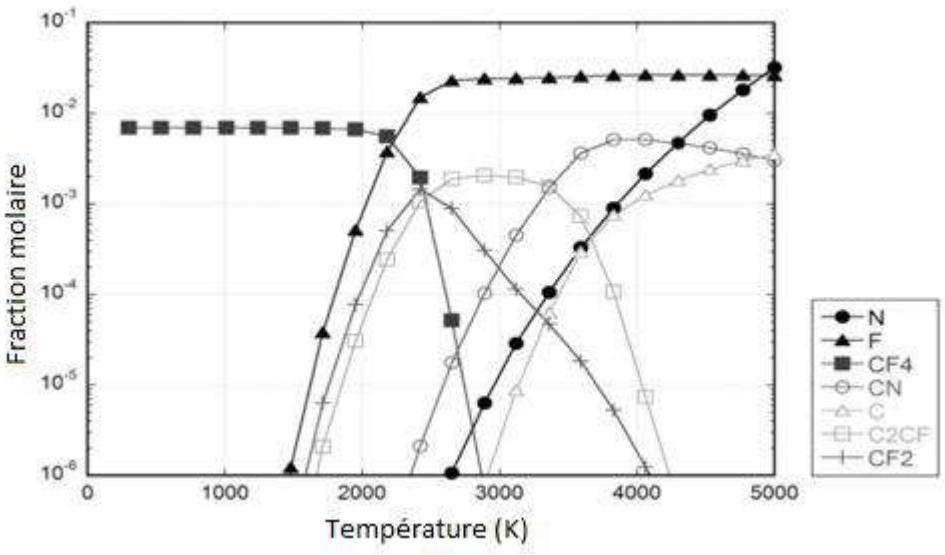


Figure II-8 : Calcul d'équilibre CF_4:1% et N_2:99% [77]

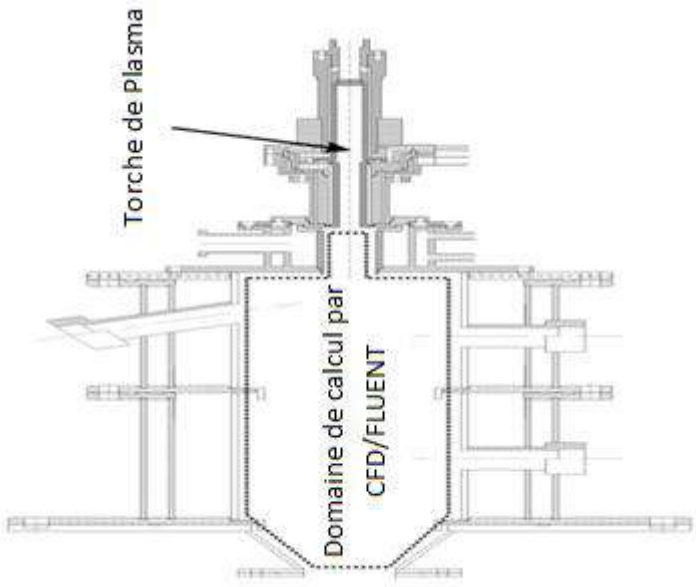


Figure II-9 : Domaines de calcul réacteur de décomposition [77]

II.8.5 Procédé de CHERNUKHO

CHERNUKHO [78] a étudié la cinétique chimique en tenant compte de 172 réactions de transformation des hydrocarbures perfluorés dans le système d'éléments C/F/N/O. Un bon accord entre les données expérimentales et théoriques a été obtenu à travers un modèle stationnaire bidimensionnel d'un réacteur pour la décomposition du perfluorométhane dans les conditions caractéristiques d'une décharge plasma thermique de micro-ondes à la pression atmosphérique.

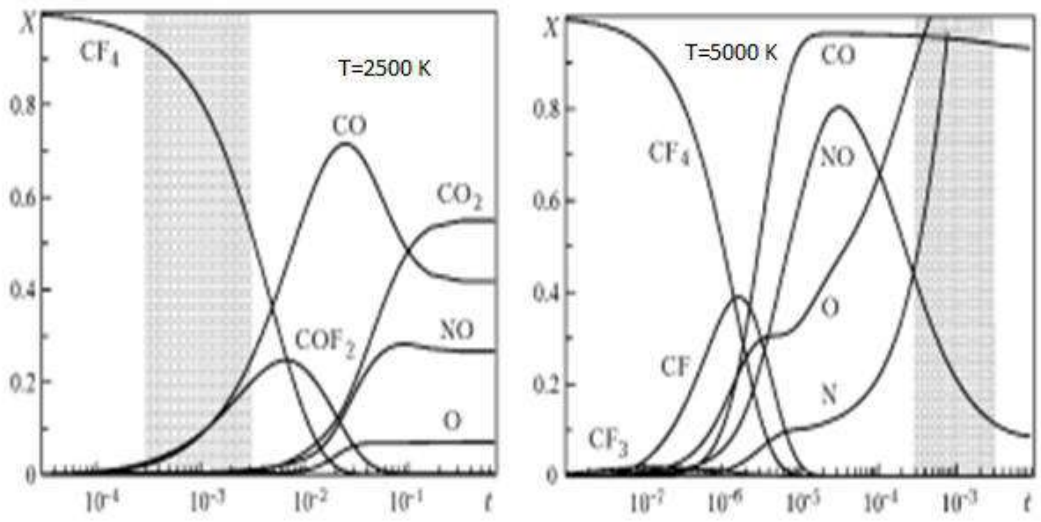


Figure II-10 : Décomposition du CF_4. N_2:O_2:CF_4 = 97,5:1,5:1,0.[78]

II.8-6 Procédé de KATALIN

KATALIN [79] a étudié la décomposition thermique de $CFCl_3$ dans un plasma thermique RF, la formation de carbone solide et de chlore serait attendue. La comparaison des résultats des calculs thermodynamiques avec les données collectées expérimentalement renvoie à l'importance des conditions de transfert de chaleur et de masse pour le chauffage des réactifs et le refroidissement des produits de pyrolyse

En présence d'oxygène, les principaux produits de la décomposition thermique $CFCl_3$ sont des CFC, du dioxyde de carbone et des composés contenant du chlore et de l'oxygène.

L'oxygène réduit la formation de dioxyde de carbone en tant que produit principal. En présence d'hydrogène gazeux, la formation de suie et d'HCl est favorisée.

En raison de la formation de HCl, la concentration de chlore dans le système est considérablement réduite. La décomposition du $CFCl_3$ dans le plasma froid dans des conditions neutres conduit à la formation de différents composés de méthane chloro-fluorés et de Cl_2 et CCl.

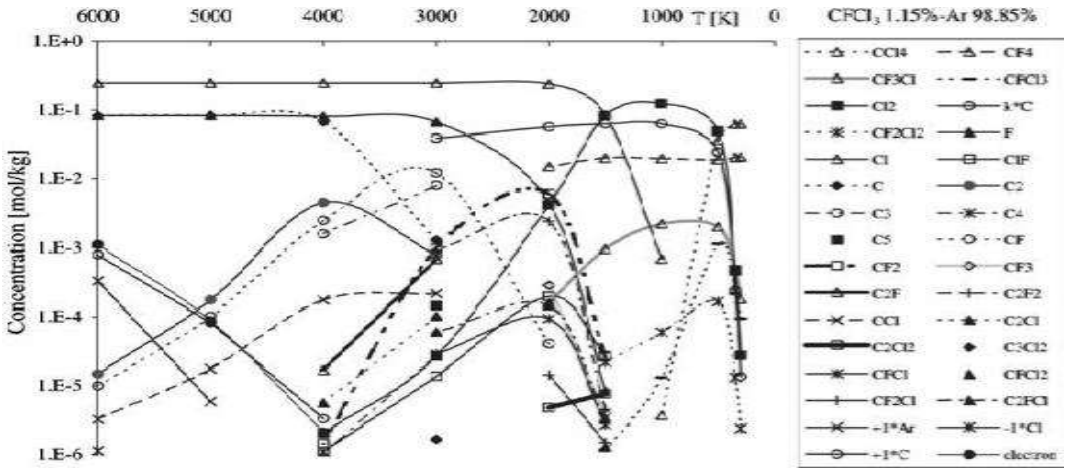


Figure II-11 : Equilibre thermodynamique du $CFCl_3$/Ar [79]

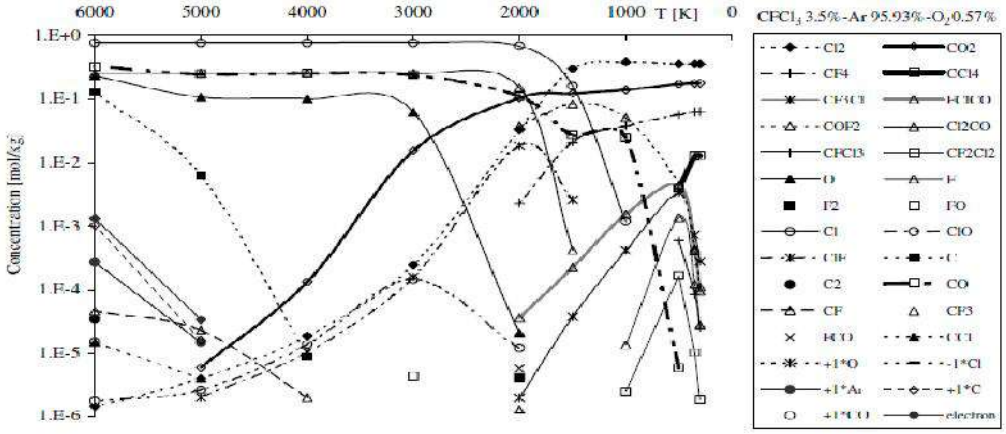


Figure II-12 : Equilibre thermodynamique du $CFCl_3$/Ar/O_2 [79]

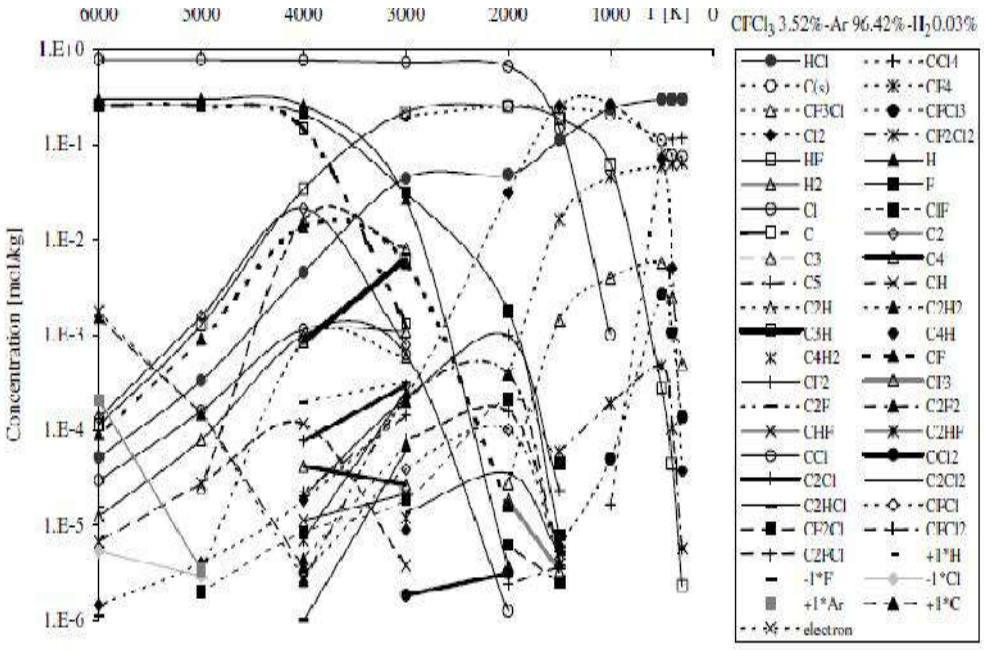


Figure II-13 : Equilibre thermodynamique du $CFCl_3/Ar/H_2$ [79]

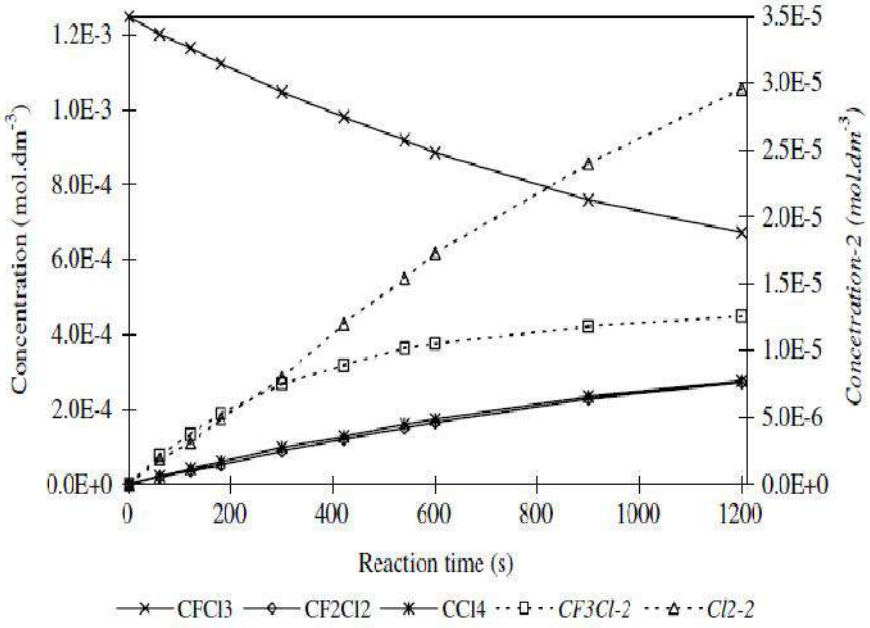


Figure II-14 : Concentration des espèces en fonction du temps $CFCl_3/Ar$ [79]

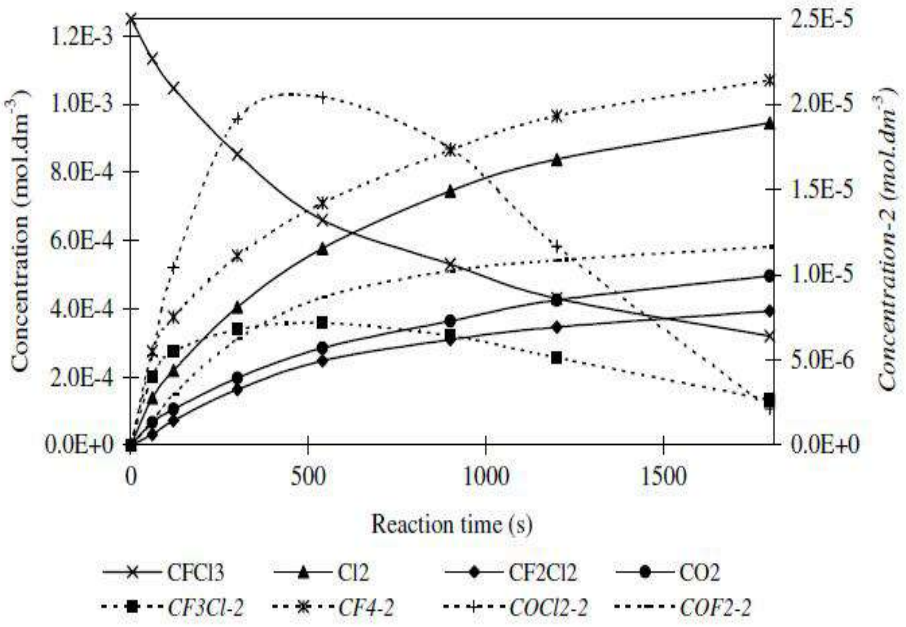


Figure II-15 : Concentration des espèces en fonction du temps $CFCl_3/O_2$ [79]

II.9 Conclusion

Le procédé de traitement par plasma thermique a pour avantage d'obtenir un milieu caractérisé par de très hautes températures. La présence d'oxygène et de l'hydrogène dans le plasma permet une décomposition quasi instantanée de CFC. L'approche thermodynamiques appliquée aux plasmas thermiques est une partie très importante permettant d'identifier les espèces et réactions dominantes lors de la décomposition des CFC. Ces espèces et réactions seront introduites dans le code de calcul pour simuler la décomposition du CFC-12 dans le réacteur de plasma thermique dans des conditions opératoires imposées.

Chapitre III : Approche thermodynamique

III.1 Introduction

Le calcul d'équilibres chimiques est très utile pour la maitrise des procédés de transformations chimiques où les réactions chimiques qui interviennent dans le système sont nombreuses.

Les problèmes d'équilibres chimiques sont étudiés depuis longtemps, la littérature témoigne des nombreuses recherches à ce sujet. Les différentes réactions chimiques et espèces issues da la décomposition des CFC dans un plasma thermique en présence de l'oxygène et l'hydrogène sont présentées dans cette partie.

La composition chimique permet d'exprimer la proportion dans laquelle se trouve chacune des espèces dans le milieu ; elle est définie par l'ensemble X_i, N_i respectivement fraction molaire et densité de chaque espèce i du mélange. Les propriétés thermodynamiques, les coefficients de transport et la densité de rayonnement sont dépendantes de la composition.

III.2 Méthode de calcul

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la composition d'un plasma. On peut citer la loi d'action de masse [80, 81], la méthode pseudo-cinétique [82, 83], méthode d'estimation d'état d'équilibre appelée méthode de relaxation[84] et la minimisation de l'enthalpie libre [4, 85]

La loi d'action de masse est basée sur la loi des gaz parfaits, la loi de la neutralité électrique, les lois de Saha-Eggert, les lois de Guldberg et Waage et les équations de proportionnalité des espèces en présence. Le nombre d'équations correspond au nombre de processus chimiques indépendants dans le plasma.

Quant à la méthode pseudo-cinétique, elle est basée sur la conservation des noyaux, la neutralité électrique et la conservation de la pression. Cette méthode nécessite la connaissance et l'utilisation de taux de réactions des différentes espèces présentes dans le mélange [82, 83]

La minimisation de l'énergie libre de Gibbs a été développée par White [85]. Les multiplicateurs de Lagrange sont utilisés pour minimiser l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) ; ce qui entraîne une convergence très rapide.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

III.3 Calcul thermodynamique

L'état d'équilibre d'un système peut être déterminé, soit en appliquant la loi d'action de masse aux réactions indépendantes possibles dans le système, soit en recherchant par le calcul la situation du système pour laquelle son enthalpie libre acquiert une valeur minimale [86-88].

Cette dernière méthode est bien adaptée aux systèmes chimiques complexes. Elle a été particulièrement développée par ERIKSSON G. [4, 85].

Nous rappelons donc les grandes lignes qui permettent de décrire le principe général de calcul effectué par ERIKSSON G. [86-88].

On considère un système complexe comportant :

- une phase gazeuse ;
- q phases constituées par des mélanges (solution) liquides ou solides ;
- s phases pure .

L'enthalpie libre G d'une phase du système peut s'exprimer sous la forme :

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^0 + RTln(a_i)) \qquad \text{(III-1)}$$

L'enthalpie libre de l'ensemble du système complexe peut alors s'écrire :

$$\frac{G}{RT} = \underbrace{\sum_{p=1}^{1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi} + ln(P_t) + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p}\right)\right)}_{+\sum_{p=2}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi}^{Gaz} + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p}\right)\right)}$$

Mélanges solides ou liquides

$$\underbrace{+\sum_{p=q+2}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi}}_{\text{Phases pures}} \qquad \text{(III-2)}$$

Le calcul de l'équilibre des phases et constituants d'un système complexe par la Méthode d'ERRIKSSON nécessite que le système soit initialement défini par :

- Sa température T;

- Sa pression totale P_T ;
- La nature de l'ensemble des constituants et des phases présentes dans le système ;
- Les valeurs thermodynamiques de chaque constituant (enthalpie libre, coefficient d'activité …) ;
- Le nombre total de moles de chacun des éléments.

Il faut noter que l'état de référence pris en compte pour le calcul des données thermodynamiques des différents composés, correspond à l'état des éléments simples qui forment chaque composé sous leur forme la plus stable dans les domaines de température et de pression considérés.

La conservation du nombre de moles entre l'état initial fixé et l'état final d'équilibre thermodynamique calculé, peut être exprimée sous la forme :

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{np} A_p(i,j)\, n_{pi} = b_j \qquad (j = 1,2,\ldots..l) \tag{III-3}$$

La solution du système d'équation :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{G}{RT}\right) = 0 \\ \sum_i A(i,j) n_i - b_j = 0 \end{cases} \tag{III-4}$$

Permet d'obtenir les valeurs des variables définissant l'état d'équilibre thermodynamique du système chimique.

Pour résoudre ce système d'équations, on procède par la méthode des *multiplicateurs de LAGRANGE*. Le système est ensuite linéarisé à l'aide d'un développement de *TAYLOR* limité du *1 er* ordre autour des valeurs des $n_i$estimées.

III.3.1 Méthode de minimisation de l'enthalpie libre

Soit un système constitué par une phase gazeuse, *q* phases liquides et solutions solides et *s* phases pures, l'enthalpie du système s'écrit :

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^0 + RT ln(a_i)) \tag{III-5}$$

Où a_i : activité de l'espèce i ;

l : nombre total d'éléments simples dans le système ;

i : Nombre de moles de l'espèce$i$.

En remplaçant dans cette équation les expressions donnant l'activité de chaque espèce dans la phase où elle existe (III-1) et (III-4), l'enthalpie libre totale du système s'écrit alors :

Le calcul de l'équilibre des phases et constituants d'un système complexe par la Méthode

$$\frac{G}{RT} = \underbrace{\sum_{p=1}^{l}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi} + ln(P_t) + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p}\right)\right)}_{\text{Gaz}} + \underbrace{\sum_{p=2}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi} + ln\left(\frac{n_{pi}}{N_p}\right)\right)}_{\text{Mélanges solides ou liquides}} + \underbrace{\sum_{p=q+2}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{mp} n\, p_i \left(\frac{g_i^0}{RT}\right)_{pi}}_{\text{Phases pures}} \quad \text{(III-6)}$$

Où N_p est le nombre total de mole dans une phase p.

mp est le nombre d'espèce dans une phase p.

En rajoutant à cette équation la condition de conservation du nombre de moles de chaque élément dans toutes les phases du système, cette équation s'écrit :

$$\sum_{p=1}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{np} A_p(i,j)\, n_{pi} = b_j \qquad (j = 1,2,\ldots..l) \qquad \text{(III-7)}$$

Le système à résoudre devient alors

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{G}{RT}\right) = 0 \;\; (i = 1,2,\ldots\ldots M_S) \\ \sum_i A(i,j) n_i - b_j = g_j = 0 \;\; (j = 1,2,\ldots\ldots l) \end{cases} \qquad \text{(III-8)}$$

Où Ms est le nombre d'espèces à considérer dans le système.

La résolution de ce système est effectuée en utilisant la méthode des multiplicateurs de *LAGRANGE* :

$$L(n_i, \prod_i) = \frac{G}{RT} n_i - \sum_j \prod_i g_i \qquad \text{(III-9)}$$

$$L(n_i, \prod_i) = \sum_{i=1}^{Ms}\left(\left(\frac{g_i}{RT}\right)_i + ln\left(Y_i \frac{n_i}{N}\right)\right) - \sum_{j=1}^{L} \prod_j A(i,j) n_i - b_j \qquad \text{(III-10)}$$

Où $\prod_j$ est un multiplicateur de LAGRANGE

La fonction d $L(n_i, \prod_j)$ doit être minimisée à la fois par rapport aux n_i et aux $\prod_j$.

Le système d'équation (17) s'écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial n_i} = \frac{g_0^i}{RT} + \ln\left(Y_i \frac{n_i}{N}\right) - \sum_{j=1}^{l} A(i,j) \prod_j = 0 & (i = 1,2,\dots . Ms) \\ \frac{\partial L}{\partial n_i} = -\left(\sum_{i=1}^{Ms} A(i,j) n_i - b_j\right) = 0 & (i = 1,2,\dots . L) \end{cases} \quad \text{(III-11)}$$

La résolution de ce système aboutit aux valeurs de n_i pour lesquelles la valeur de G est minimale. Pour cela, on utilise un développement limité de *TAYLOR* au 1° ordre autour des Y_i, valeurs estimées des n_i.

Ce développement permet de linéariser le système d'équation ; ainsi les termes en ln s'écrivent :

$$ln \frac{n_i}{n_P} \approx \ln \frac{Y_i}{Y_P} + \frac{n_i}{Y_P} - \frac{\sum_p n_i}{\sum_p Y_i} \quad \text{(III-12)}$$

Où $N_P = \sum_p n_i$ et $Y_P = \sum_p Y_i$

Le système d'équation (III-11) devient après linéarisation :

$$\begin{cases} \frac{g_0^i}{RT} + lny_i + ln \frac{Y_i}{Y_P} + \frac{n_i}{Y_P} - \frac{N_P}{Y_P} - \sum_{j=1}^{L} A(i,j) \prod_j = 0 & (3-13) \\ \sum_{i=1}^{Ms} A(i,j) Y_i + \sum_{i=1}^{Ms} A(i,j) Y_i (n_i - Y_i) + b_j = 0 & (3-14) \end{cases}$$

L'équation (III-9) devient après changement de variable :

$$n_i = -f_i + Y_i \left(\frac{N_P}{Y_P} + \sum_{j=1}^{l} A(i,j) \prod_j\right) (i = 1,2,\dots . M_s) \quad \text{(III-15)}$$

Où

$$f_i = Y_i^g \left(\frac{g_0}{RT} + lnP + ln \frac{Y_i}{Y_P}\right) \quad \text{(III-16)}$$

En effectuant une sommation sur toutes les espèces i de chaque phase dans l'équation (III-15), on obtient $s + q + 1$ équations du type :

$$\sum_{j=1}^{l} \prod_j \sum_{i=1}^{m} A(i,j) Y_i = \sum_{i=1}^{m} f_i \quad \text{(III-17)}$$

L'équation (III-14) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\sum_{i=1}^{m} A(i,j) Y_i - b_j = C_i \quad \text{(III-18)}$$

Où C_i est une correction qu'il faut réduire à 0 pour satisfaire la loi de conservation du nombre des moles initial de chaque élément.

A partir des équations (III-15) et (III-18) on peut déduire la relation suivante :

$$\sum_{p=1}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp}\prod_k + \sum_{p=1}^{q+1}\left(\frac{N_P}{Y_P}-1\right)\sum_{i=1}^{mp}A_p\,(i,j)\,Y_{pi} + \sum_{p=q+2}^{mp}A_p\,(i,j)n_{pij}()$$

$$= \sum_{p=1}^{q+1}\sum_{i=1}^{mp}A_p(i,j)\left(\varphi_{pi}-Y_{pi}\right) + b_j \qquad (j = 1,2,\ldots..l) \qquad \text{(III-19)}$$

Où :

$$r_{pjk} = \sum_{i=1}^{mp}\left[A_p(i,j)A_p(i,k)\right]Y_{pi}$$

$$\varphi_{pi} = Y_{pi}\left[\frac{gp^0}{RT} + \ln\,(P) + ln\frac{Y_{pi}}{Y_p}\right] \qquad p = 1$$

$$\varphi_{pi} = Y_{pi}\left[\frac{gp^0}{RT} + ln\frac{Y_{pi}}{Y_p}\right] \qquad (p = 2,3,\ldots q+1)$$

Les équations (III-17) et (III-19) forment un système d'équations qui d'écrit l'état d'équilibre.

Ce système d'équations est résolu par la méthode d'élimination de *GAUSS* avec *pi votation*, les valeurs des n_{pi} sont calculées par la relation (III-16) à partir des valeurs Y_i estimées.

Les valeurs de n_i trouvées sont prises comme estimation pour la résolution du système à l'itération qui suit et ainsi de suite jusqu'à convergence du système.

Le critère de convergence pris en compte est le suivant :

$$\prod_j^k \approx \prod_j^{k+1} \approx \prod_j \quad \left|\frac{N_P}{Y_P}-1\right| \leq 10^{-8} \qquad \text{(III-20)}$$

A chaque itération, des tests sont effectués pour s'assurer que toute les valeurs de n_i calculées sont positives, sinon on attribue la valeur 0 aux Y_i des espèces dont les n_i sont négatives.

III.3.2 Méthode de la loi d'action de masse

Le calcul de la composition chimique d'un système à l'équilibre par cette méthode, consiste à appliquer la loi d'action de masse pour toutes les réactions indépendantes possibles dans le système [80, 81]

Cette loi s'exprime par une relation directe entre la constante d'équilibre et le degré d'avancement de la réaction.

D'une façon générale, une réaction chimique peut être écrite de la façon suivante :

$$\sum_i \nu_i\ A_i \quad \rightleftharpoons \quad \sum_i \nu_j\ A_j \qquad \text{(III-21)}$$

Dans ce cas, le degré d'avancement de cette réaction set décrit comme suit :

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi \qquad \text{(III-22)}$$

Ou encore :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \qquad \text{(III-23)}$$

Dans ce cas, la constante d'équilibre K d'une réaction a s'écrit :

$$K_a = \frac{\prod_p a_i^{\nu}}{\prod_r a_i^{\nu}} \qquad \text{(III-24)}$$

Où a_i est l'activité de l'espèce i. Elle s'écrit différemment suivant que i est un gaz ou une espèce condensée de la façon suivante :

- Pour les gaz $a_i = \frac{Y_i P}{f_i^0}$ (III-25)
- Pour les espèces condensée $a_i = Y_i X_i$ (III-26)

Si on replace les valeurs de a_i dans l'expression (33) la constante d'équilibre s'écrit alors :

Dans la phase gazeuse : $K_a = \prod_{i=1}^{c} X_i^{Vi} \prod_{i=1}^{c} f_i^{Vi} \left(\frac{P}{f_i^0}\right)^{\sum Vi}$

$$= K_y \quad . \quad K_f \quad . \quad K_p \qquad \text{(III-27)}$$

Dans la phase condensée :

$$K_a = \prod_{i=1}^{c} X_i^V \prod_{i=1}^{c} Y_i^V$$

$$= K_X \quad . \quad K_V \qquad \text{(III-28)}$$

On obtient alors, un système d'équations dont le nombre d'inconnues (ξa) est égal au nombre d'équations. $K_a = f(\xi a)$

Les valeurs de K_a sont déduites de la loi d'action de masse appliquée aux réactions de type (3-21) :

$$\Delta G_a = -RT \ln(K_a) = \left(\sum_j \nu_j G_{Bj}\right) - \left(\sum_j \nu_j G_{Aj}\right) \qquad \text{(III-29)}$$

Une fois les ξa déterminés et à l'aide de l'équation (III-22) on déduit facilement la composition du système à l'équilibre.

La résolution du système d'équation est effectuée par une des méthodes numérique classiques (NEWTON - RAPHSON, REGULA – FALSI ou par une méthode ITERATIVE).

Plusieurs logiciels / bases de données thermodynamiques avec applications en science des matériaux et en traitement des matériaux ont été développés au cours des 30 dernières années.

Ces packages contiennent tous de grandes bases de données évaluées de manière critique pour des milliers de composés et des centaines de phases de solutions, ainsi que des interfaces utilisateur plus ou moins conviviales. Ces logiciel contient des module qui calcul la composition d'équilibre.

Parmi les plus connus de ces packages, citons Thermo-Calc , GEMINI (Gibbs Energy MINImizer) , HSC Chemistry et FactSage , ……..

III.3.3 Module de calcul 'Equilibrium Compositions'

Avec ce module de calcul, nous pouvant calculer la composition d'équilibre. La procédure de calcul utilisée consiste à définir le système à l'étude (réactifs, conditions de température et de pression), de même que l'ensemble des produits possibles. Les coefficients d'activité peuvent être donnés, si nécessaire, en tant que constantes ou en fonction de la température et de la composition, il est possible d'utiliser des modèles d'activité prédéfinis.

Les calculs peuvent être répétés par intervalles des températures afin de visualiser l'effet de ces variables de processus.

Les calculs sont effectués à l'aide de la méthode de minimisation d'énergie de Gibbs, la composition d'équilibre du système chimique, qui peut être tracée en fonction de la température, de la pression partielle, etc.

Nous pouvons sélectionner une échelle linéaire ou logarithmique et définir des valeurs maximales et minimales pour les axes x et y.

Les données numériques tabulaires utilisées pour dessiner les graphes (X, T) peuvent être sauvegardées sous forme de fichier texte normal. Ces fichiers peuvent être lus, par origine ou Excel.

Thermo-Calc https://www.thermocalc.com/
GEMINI (Gibbs Energy MINImizer) http://thermodata.online.fr/gem1ang.html
HSC Chemistry https://www.hsc-chemistry.com/
FactSage http://www.factsage.com/

III.4 Logiciel *HSC CHEMISTRY*

HSC CHEMISTRY est un logiciel de calcul innovant qui contient un module de simulation avec des organigrammes et une base de données étendue d'environ 20

000 espèces. Le programme comporte 14 modules de calcul et 12 bases de données de support. Le module de simulation permet d'optimiser les performances des processus chimiques et de minimiser le gaspillage de matériaux. HSC peut être utilisé pour étudier rapidement les modifications et les améliorations des processus industriels et rechercher les conditions idéales dans les installations industrielles traitant des minéraux, des métaux ou des agents chimiques.

HSC contient 14 Modules de Calcul et 12 Data Base :

A- Modules de Calcul

Reaction Equations	Elements	Heat Loss Calculations
Equilibrium Compositions	Electrochemical Equilibria	Formula Weights
Composition Conversions	H, S, C and G Diagrams	Mineralogy Iterations
Phase Stability Diagrams	Water (Steam Tables)	Eh - pH - Diagrams
Heat and Material Balances	Units	

b- Data base

H, S and Cp Thermochemical Database	Water Steam/Fluid Database	Heat Conduction Database
Heat Convection Database	Surface Radiation Database	Gas Radiation Calculator
Particle Radiation Calculator	Elements Database	Measure Units Database
Minerals Database with 3581 minerals	Aqueous Solution Density Database	Pitzer parameter databas

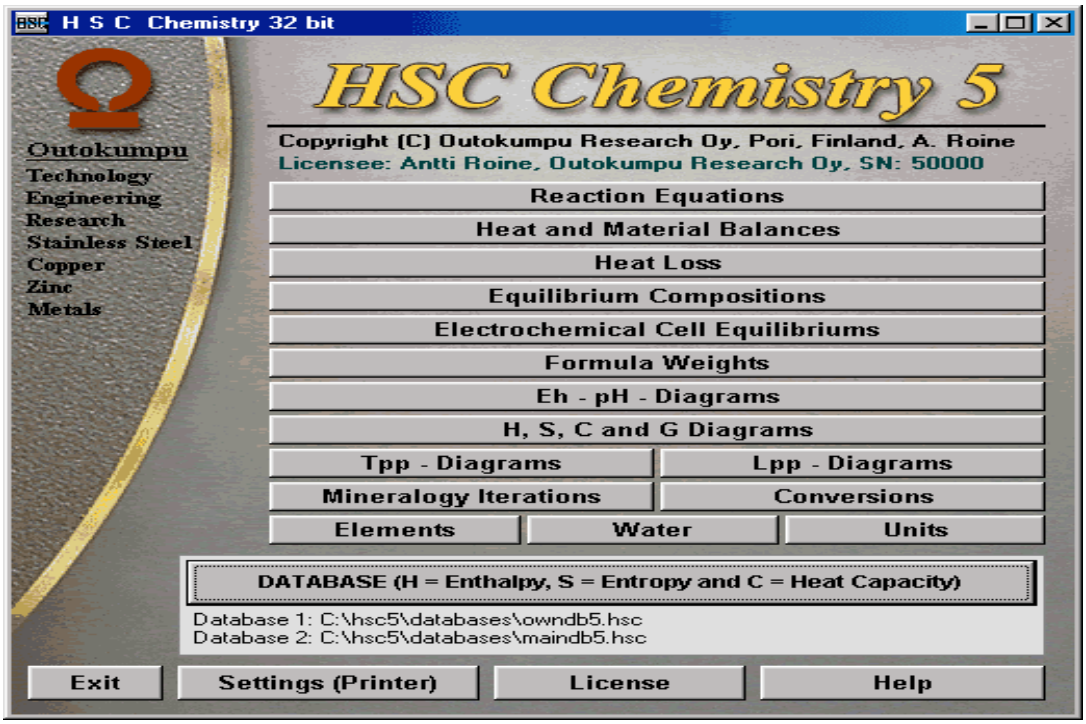


Figure III-1 : Interface du logiciel HSC Chemistry

III.5 Effet de la température sur la molécule de CCl_2F_2

Grace au module ' Equilibrium Compositions' nous avons étudié l'effet de la température sur la décomposition de la molécule d eCCl_2F_2en phase gazeuse sous une pression totale de 1 atm et des températures comprises entre $298\ K$et$6000\ K$ pour trois systèmes $Ar/C/Cl/F$ ($CFC-12$ dans Argon), $Ar/C/Cl/F/O$ ($CFC-12$ avec de l' oxygène dans l'argon) $Ar/C/Cl/F/O/H$ ($CFC-12$ en présence de l'oxygène et de l' hydrogène dans Argon)

Avant de commencer la minimisation, il est important de connaître les espèces qui sont susceptibles de se retrouver dans ces trois systèmes $Ar/C/Cl/F$,$Ar/C/Cl/F/O$,et $Ar/C/Cl/F/O/H$ sur la plage de température allant de 298 K à 6 000 K (voir Tableau III-1)

Tableau III-1 : Espèces chimiques considérées pour la décomposition du CFC

Ar(g)	CF(g)	CH_4(g)	H_2(g)	HCO(g)
C(g)	CF_2(g)	C_2H(g)	Cl(g)	HCl(g)
C_2CF(g)	CF_3(g)	CO(g)	Cl_2(g)	HClO(g)
CCl(g)	CF_4(g)	CO_2(g)	ClF(g)	HF(g)
C_2Cl(g)	C_2F(g)	COCl(g)	ClO(g)	HO(g)
$CClF_3$(g)	CH(g)	COClF(g)	F(g)	HO_2(g)
CCl_2F_2 (g)	CH_2(g)	COF(g)	F_2(g)	H_2O(g)
CCl_3F(g)	CH_3(g)	COF_2(g)	H(g)	O(g)
O_2(g)	OH(g)	C(s)		

Les espèces chimiques considérées dans le calcul thermodynamique de la décomposition du CFC-12 sont résumés dans le tableau III-2

Tableau III-2 : Espèce chimique dans les calculs de la décomposition CFC

Éléments chimiques	Espèces chimiques	Fractions molaires
Ar/C/Cl/F	Ar(g),Cl(g),F(g),C(g),Cl_2(g),C(s),CCl_3F(g),CF_4(g),CF_2(g),CF(g),$CClF_3$(g),ClF(g), CF_3(g)CCl(g), CCl_2F_2 (g)	Ar/CCl_2F_2 : 0.952/0.048
Ar/C/Cl/F/O	Ar(g),Cl(g),F(g),O(g),Cl_2(g),CO(g),CO_2(g),O_2(g),CF_4(g),COF_2(g),ClF(g) C(g), CCl_2F_2 (g)	Ar/ CCl_2F_2 /O_2 :0.91/0.045/ 0.045
Ar/C/Cl/F/O/H (Stoichiometric)	Ar(g),HF(g),Cl(g),HCl(g),H(g), CF(g),HO(g),F(g),CO_2(g),CO(g), C(g),H_2(g),Cl_2(g), CCl_2F_2 (g)	Ar/ CCl_2F_2 /O_2/H_2 :0.833/0.0417/ 0.0417/0.083
Ar/C/Cl/F/O/H (Excess Hydrogen)	Ar(g),HF(g),Cl(g),HCl(g),H(g), HO(g)F(g),CO_2(g),CO(g),C(g),H_2(g),Cl_2(g) CF(g), CCl_2F_2 (g)	Ar/CCl_2F_2/O_2/H_2 :0.8/0.04/0.04/ 0.12

III.5.1 Décomposition du CCl_2F_2 dans Ar

La figure III-2 représente la composition à l'équilibre du mélange gazeux pour le système $Ar/C/Cl/F$, le mélange gazeux est constitué de 0,048 mole de $CFC-12$ et de 0,952 mole d'Ar à la pression atmosphérique.

Cette figure montre la variation du nombre de moles des espèces chimiques en fonction de la température. Surla base des calculs, le $CFC-12$ se décompose totalement à partir 5000 K en espèces atomiques C,F et Cl. Cependant, on note la présence du CFC-12 pour des températures inférieures 1500 K. Le carbone solide devient stable à 3500 K. Le Cl_2 et les hydrocarbures halogènes tels que CF_4 se forment à partir des températures inférieures à 2000 K.

III.5.2 Décomposition du CCl_2F_2 dans Ar en présence de O_2

Le résultat du calcul pour un mélange composé de 0,91 mole, de 0,05 mole de $CFC-12$ et de 0,045 mole de O_2sous la pression totale de 1 bar est présenté à la figure III-3.Le $CFC-12$ est détruit complètement. Cette Figure montre aussi l'existence de la molécule de CO sur une large plage de température.Au environ 2500 K sa concentration diminue considérablement pour se transformer enCO_2 et COF_2. Pour des températures inferieures à 2000 K, l'espèceFse combine avec de l'oxygène et du carbone pour favoriser la formation du COF_2et du CF_4, tandis que leCl_2 est stable dans la même plage de température.

III.5.3 Décomposition du CCl_2F_2 dans Ar en présence de O_2 et H_2

Dans cette partie nous avons présenté les résultats de calcul thermodynamique pour le système $Ar/C/Cl/F/O/H$ pour deux différentes compositions du mélange réactionnel sous la pression de 1 bar : mélange stœchiométrique caractérisé par 0,0417 mole de $CFC-12$, 0,0417 mole d' O_2, 0,0417 mole de H_2et de 0,833 mole d'Ar (figure III-4) et mélange avec excès d'hydrogène caractérisé par 0,04 mole de $CFC-12$, 0,04 mole de O_2, 0,08 mole de H_2et 0,8 mole de Ar (figure III-5).

Les figures III-4 et III-5 montrent que la molécule de CFC-12 est complètement décomposée dans les deux cas de composition. Dans le cas du mélange stœchiométrique les espèces CO_2, HF, HCl et H_2O deviennent dominantes dans le domaine de température en dessous de 2000 K (figure III-4). Alors pour le mélange avec excès d'hydrogène et dans la même plage température on note en plus la présence de CO et de Cl_2.

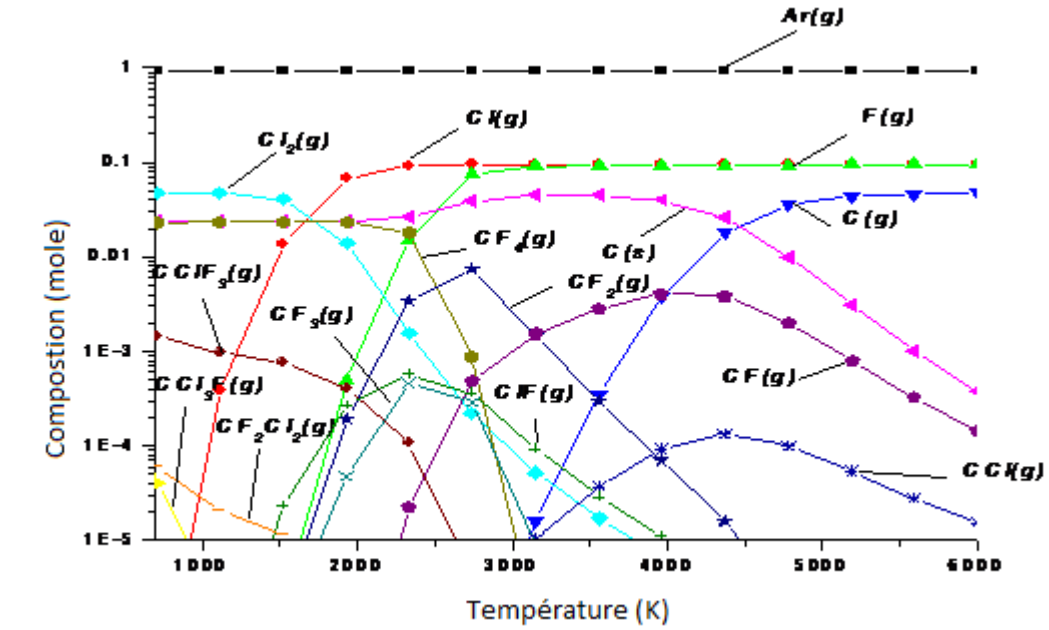


Figure III-2 : Equilibre thermodynamique Ar/CCl_2F_2:0.952/0.048

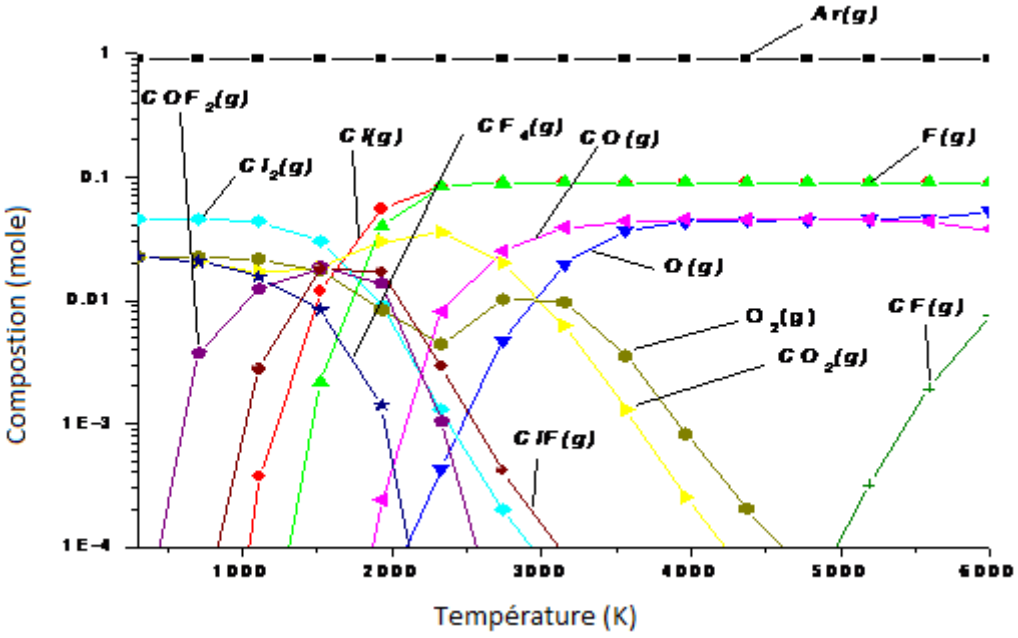


Figure III-3 : Equilibre thermodynamique; $Ar/CCl_2F_2/O_2$:0,91/0,045/ 0,045

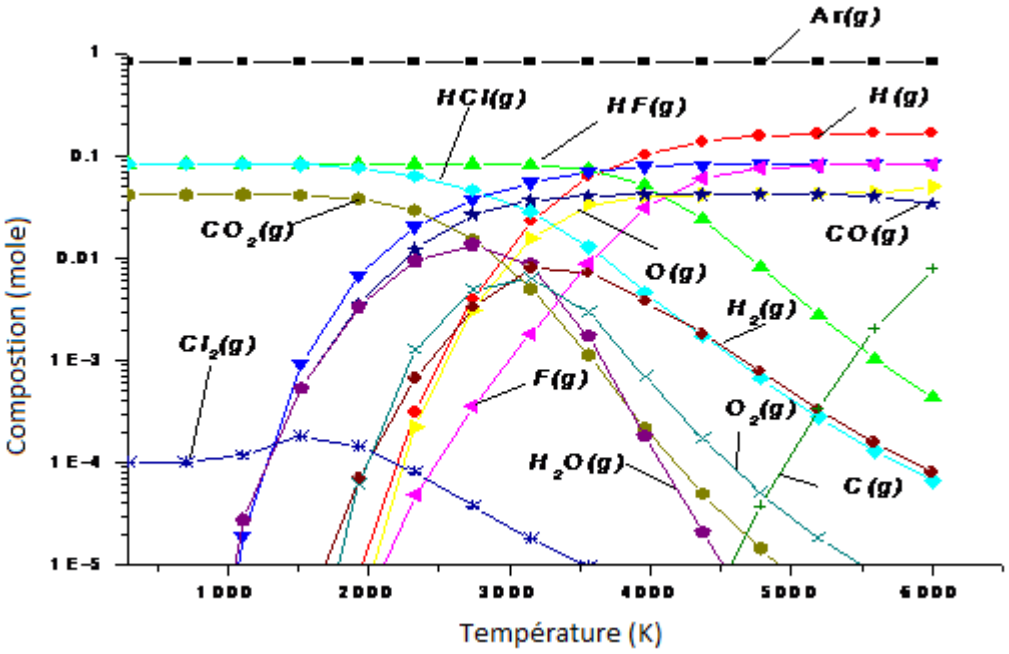


Figure III-4 : Equilibre thermodynamique $Ar/CCl_2F_2/O_2/H_2$: 0.833/0.0417/0.0417/0.0833 (Stoechiométrique)

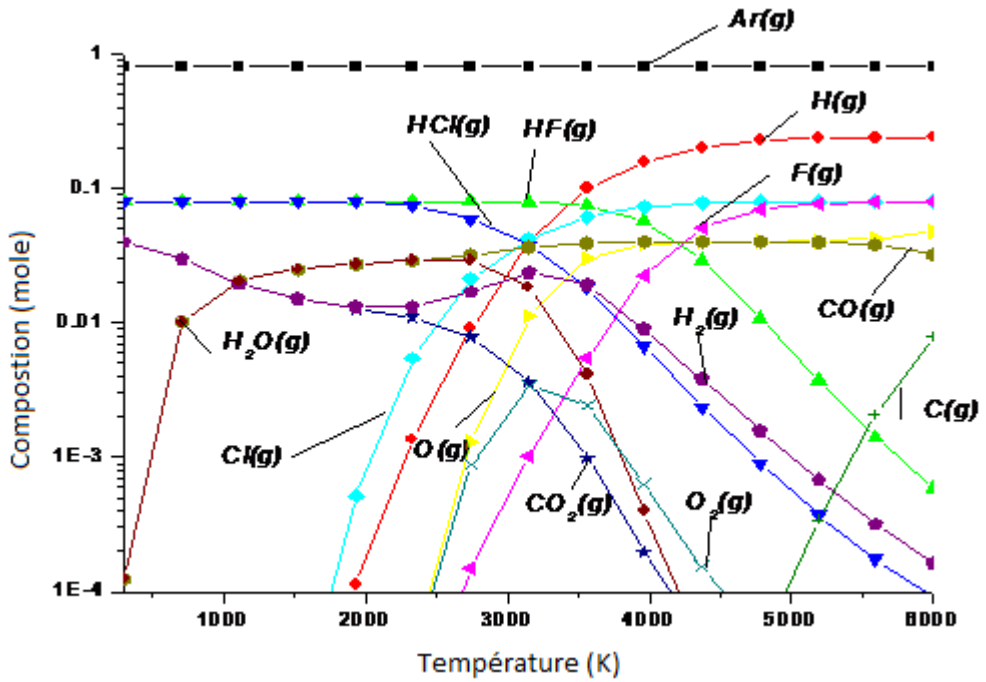


Figure III-5 : Equilibre thermodynamique $Ar/CCl_2F_2/O_2/H_2$:0.8/0.04/0.04/0.08 (Excès d'hydrogène)

III.6 Conclusion

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude thermodynamique de la décomposition de CFC en étudiant trois systèmes respectivement $Ar/C/Cl/F$ ($CFC-12$ dans Argon), $Ar/C/Cl/F/O$ ($CFC-12$ avec de l'oxygène dans argon) et $Ar/C/Cl/F/O/H$ ($CFC-12$ en présence de l'oxygène et de l'hydrogène dans Argon) sous la pression atmosphérique dans une plage de température allant de 298K à 6000K.Le calcul thermodynamique a été effectué par le logiciel HSC Chemistry.

Les résultats de la simulation thermodynamique montrent que la présence de l'hydrogène et l'oxygène conduit à la destruction totale de la molécule CFC-12. De plus, l'introduction de H_2 en tant que réactif limite la production d'espèces dangereuses tel que le Cl_2 et les hydrocarbures halogénés, résultants de la réaction de décomposition , pour données de la vapeur d'eau et des espèces moins nuisibles, HCl, HF et CO_2, qui peuvent être piégés et traités.

Chapitre IV : Modélisation

IV.1 Introduction

En se basant sur l'étude bibliographique, la décomposition de CFC par plasma thermique et l'étude thermodynamique sont des outils prometteurs.

La présentation du calcul thermodynamique de décomposition de CCl_2F_2 par plasma thermique d'argon, proposée au chapitre précédent, permet de se rendre compte de la compréhension des réactions chimiques mises en jeu.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les modèles numériques utilisés dans le cadre de la simulation d'un écoulement de plasma thermique réactif.

Dans un premier temps, nous allons décrire les équations mathématiques permettant de modéliser l'écoulement de plasma réactif. Le calcul numérique est effectué par CFD Fluent (ComputationalFluid Dynamics) Ensuite, nous présenterons une description sur l'injection du mélange du gaz réactifs($CFC-12$, O_2 et H_2)dans le réacteur de plasma thermique

Nous cherchons à établir un modèle cinétique du plasma qui permet d'estimer la production de différentes espèces chimiques.

IV.2 Écoulement réactif laminaire

Un écoulement réactif laminaire fait intervenir plusieurs espèces qui réagissent à travers plusieurs réactions élémentaires (mécanismes réactionnels). Ces espèces sont caractérisées par leurs fractions massiques Y_k pour $k = 1$ à n où n est le nombre d'espèces dans le mélange réactif. Les fractions massiques Y_k sont définies par:

$$Y_k = \frac{m_k}{m} \qquad \text{(IV-1)}$$

Où $m_k$est la masse de l'espèce k présente dans un volume donné V et m la masse totale du gaz dans le volume V.

IV.2.2 Variables de la thermochimie

Pour un mélange de N gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles:

$$P = \sum_{k=1}^{N} p_k \text{ ou } p_k = \rho_k \frac{R}{W_k} T \quad \text{(IV-2)}$$

Où Test la température et R la constante des gaz parfaits, $\rho_k = \rho Y_k$ et $W_k$sont respectivement la densité et la masse moléculaire de l'espèce k.

Puisque la densité pour un gaz multi espèces est donnée par :

$$\rho = \sum_{k=1}^{N} \rho_k \quad \text{(IV-3)}$$

L'équation d'état est :

$$P = \rho \frac{R}{W} T \quad \text{(IV-4)}$$

Où W est la masse moléculaire moyenne du mélange donné par:

$$\frac{1}{W} = \sum_{k=1}^{N} \frac{Y_k}{W_k} \quad \text{(IV-5)}$$

L'enthalpie $h_k$de l'espèce k est donnée par

$$h_k = h_{s,k} + \Delta h_{f,k}^0 = \int_{T_0}^{T} C_{pk}\, dT + \Delta h_{f,k}^0 \quad \text{(IV-6)}$$

Où

$\int_{T_0}^{T} C_{pk}\, dT$ Représente l'enthalpie sensible

$\Delta h_{f,k}^0$ est l'enthalpie chimique

L'enthalpie sensible $h_{s,k}$est produite par la réaction chimique, elle est nulle à $T = T_0$. L'enthalpie chimique ou de formation $\Delta h_{f,k}^0$ représente l'enthalpie nécessaire pour former un kilogramme de l'espèce k.

C_{pk} chaleur spécifique à pression constante de l'espèce k, est donnée pour un gaz parfait diatomique par :

$$C_{pk} = 2.5 \frac{R}{W_k} \quad \text{(IV-7)}$$

L'enthalpie du mélange est obtenue en faisant la somme sur toutes les espèces :

$$h = \sum_{k=1}^{N} h_k Y_k = \int_{T_0}^{T} C_p \, dT + \sum_{k=1}^{N} \Delta h_{f,k}^0 Y_k \quad \text{(IV-8)}$$

Où la chaleur spécifique à pression constante du mélange C_p est donnée par

$$C_p = \sum_{k=1}^{N} C_{pk} Y_k \quad \text{(IV-9)}$$

L'énergie interne $e = h - (p/\rho)$ s'exprime par :

$$e = \int_{T_0}^{T} C_v \, dT - (RT_0/W) + \sum_{k=1}^{N} \Delta h_{f,k}^0 Y_k = \sum_{k=1}^{N} e_k Y_k \quad \text{(IV-10)}$$

Où la chaleur spécifique à volume constant du mélange C_v est donnée par

$$C_v = C_p - r \quad \text{(IV-11)}$$

$$r = \frac{R}{M} = R \sum_{k=1}^{N} \frac{Y_k}{W_k} \quad \text{(IV-12)}$$

La constante des gaz parfaits est désignée $R = 8.3143\, J/(mol\, K)$. La masse moléculaire du mélange est W, celle de chaque espèce k est W_k et le nombre total des espèces est N.

IV.2.3 Equations de conservation de masse et d'espèces

L'équation de conservation de la masse totale pour un écoulement réactif

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x} = 0 \quad \text{(IV-13)}$$

L'équation de conservation de masse pour l'espèce k s'écrit:

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho\left(u_i + V_{k,i}\right)Y_k\right) = \dot{\omega}_k \text{ pour } k = 1, N \quad \text{(IV-14)}$$

Avec $V_{k,i}$, la composante i de la vitesse de diffusion V_k de l'espèce k et $\dot{\omega}_k$ est le taux de production de l'espèce k.

Généralement, la vitesse de diffusion est donnée par la loi de Fick sous la forme:

$$V_k = -D_k \frac{1}{Y_k} \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} \text{ pour } k = 1, \ldots, N_{k-1} \quad \text{(IV-15)}$$

où $D_k$est le coefficient de diffusion de l'espèce k dans le mélange.

L'équation de conservation de l'espèce k devient:

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i Y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_i}\right) + \dot{\omega}_k \text{ pour } k = 1, \dots, N_k \quad \text{(IV-16)}$$

Dans cette équation, la diffusion de masse due aux gradients de température est négligée.

IV.2.4 Equations de la quantité de mouvement

L'équation de la quantité de mouvement se trouve inchangée par la réaction chimique, elle s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho u_j + \frac{\partial}{\partial x_i}\rho u_i u_j = -\frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \rho \sum_{k=1}^{N} Y_k f_{k,j} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \rho \sum_{k=1}^{N} Y_k f_{k,j} \quad \text{(IV-17)}$$

où $f_{k,j}$est la force de volume agissante sur l'espèce k dans la direction j et τ_{ij}est le tenseur visqueux, donné par :

$$\tau_{ij} = -\frac{2}{3}\mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k}\, \delta_{ij} + \mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \quad \text{(IV-18)}$$

Le tenseur δ_{ij}combine la pression et le tenseur visqueux sous la forme suivante :

$$\delta_{ij} = \tau_{ij} - p\delta_{ij} = -p\delta_{ij} - \frac{2}{3}\mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k}\, \delta_{ij} + \mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \quad \text{(IV-19)}$$

Où μ est la viscosité dynamique.

IV.2.5 Equations de la conservation de l'énergie

C'est l'équation la plus affectée par un milieu réactionnelle, elle peut être écrite sous plusieurs formes, une des plus utilisées est celle de l'enthalpie sensible :

$$\frac{\partial \rho h_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h_s) = \dot{\omega_T} + \dot{Q} + \frac{DP}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}\right) + \tau_{ij}\frac{\partial u_i}{\partial x_i}$$

$$- \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho \sum_{k=1}^{N} V_k Y_k h_{s,k}\right) \quad \text{(IV-20)}$$

Le flux d'énergie $\lambda \partial T/\partial x_i$est le terme de diffusion de chaleur exprimé par la loi de Fourier. Un second terme $\rho \sum_{k=1}^{N} V_k Y_k h_{s,k}$ associe la diffusion de différentes espèces avec des enthalpies différentes.

Le terme $\dot{Q}$ représente la source de chaleur due par exemple à un laser où un arc électrique. Le terme $\dot{\omega_T}$ est le dégagement de chaleur dû à la combustion, il est donné par :

$$\dot{\omega_T} = -\sum_{k=1}^{N} \Delta h_{f,k}^0 \dot{\omega}_k \quad \text{(IV-21)}$$

Le système d'équations de Navier-stokes pour un écoulement réactif est fermé par l'équation d'état pour un gaz parfait.

$$P = \rho\, r\, T \qquad \text{(IV-22)}$$

IV.2.6 Cinétique chimique

On considère un système chimique (mécanisme réactionnel) de N espèces qui réagissent à travers L réactions.

$$\sum_{k=1}^{N} v'_{kj} M_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^{N} v''_{kj} M_k \qquad \text{pour } j = 1, L \qquad \text{(IV-23)}$$

Où M_k est le symbole chimique de l'espèce k, v'_{kj} et v''_{kj} sont les coefficients stoechiométriques molaires de l'espèce k dans la réaction j.

Le taux de réaction massique global ω_k est la somme des taux ω_{kJ} produit par les L réactions :

$$\omega_k = \sum_{j=1}^{N} \omega_{kj} = W_k \sum_{j=1}^{N} v_{kj}\, Q_j \text{ Avec } Q_j = \frac{\omega_{kJ}}{W_k\, v_{kj}} \qquad \text{(IV-24)}$$

Où $v_{kj} = v''_{kj} - v'_{kj}$ et est le taux de progression de la réaction j, il est donné par [89]:

$$\omega_k = W_k \sum_{j=1}^{N} \left(v''_{kj} - v'_{kj}\right) k_{ff} \prod_{k=1}^{N} \left(\frac{\rho Y_k}{M_k}\right)^{v_{ij}^{f}} - k_{bf} \prod_{k=1}^{N} \left(\frac{\rho Y_k}{M_k}\right)^{v_{ij}^{b}} \qquad \text{(IV-25)}$$

Avec k_{ff} et k_{bf} sont les taux direct et inverse de la réaction j.

$\rho Y_k / M_k$ est la concentration molaire de l'espèce k.

Ces taux constituent un problème central dans la modélisation de la combustion. Ils sont toujours modélisés en utilisant la loi empirique d'Arrhenius:

$$K_{ff} = A_{ff} T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) = A_f T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{T_{aj}}{T}\right) \qquad \text{(IV-26)}$$

La connaissance de taux d'avancement individuel Q_j de chaque réaction nécessite la connaissance de la constante A_{ff}, l'exposant de la température β_j et la température d'activation T_{aj} (ou l'énergie d'activation $E_j = RT_{aj}$). Avant d'identifier ces constantes, un autre défi est l'identification des espèces et des réactions à inclure dans le mécanisme réactionnel.

IV.3 Modélisation de la turbulence dans les plasmas

D'une façon générale, le régime turbulent est caractérisé par la présence de variations imprévisibles de l'écoulement (concentration, vitesse, pression, température, etc.).

Afin de prendre en compte la turbulence dans les codes de mécanique des fluides, différents modèles ont été développés. Il existe trois grandes approches concernant la simulation numérique de la turbulence, qui sont la simulation numérique directe (DNS), l'approche Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS) et enfin la simulation des grandes échelles (LES).

La description rigoureuse de la turbulence consiste à résoudre directement l'ensemble des échelles du spectre par la simulation numérique directe (DNS). Néanmoins, cette approche nécessite un nombre de points de l'ordre de $Re^{0.75}$ par direction, ce qui écarte actuellement son application aux procédés industriels.

Dans la littérature, les simulations de jet plasma utilisent toujours un modèle de turbulence, la plupart du temps un modèle RANS et plus récemment un modèle LES. La turbulence rencontrée dans les jets de plasma n'est pas pleinement développée. En effet, le nombre de Reynolds (basé sur le diamètre du jet et la vitesse de l'écoulement) dans les écoulements de plasma à une valeur maximale de l'ordre de 5000 à 9000. L'écoulement est assez complexe car son cœur à haute température ($> 6000\,K$) est laminaire ($Re = 1000$) alors que sa périphérie à faible température est turbulente ($Re = 5000\,à\,9000$).

Les modèles $k-\epsilon$ standards sont souvent utilisés, cependant ils doivent normalement être utilisés pour des écoulements où la turbulence est pleinement développée. Des modèles $k-\epsilon$ à bas Reynolds [90] ont alors été proposés pour permettre un procédé de la minarisation dans le cœur du jet.

La différence importante de masses volumiques (de l'ordre de 5) entre le plasma et l'air environnant est responsable de l'augmentation de l'intensité de la turbulence, mais retarde le processus de mélange au niveau du jet.

Dans cette partie, les deux approches (RANS et LES) utilisées pour modéliser la turbulence dans les jets de plasma sont décrites.

IV.3.1 Méthodes Reynolds Averaged Navier Stokes (RANS)

Le principe de l'approche RANS consiste à ne s'intéresser qu'aux caractéristiques moyennes de l'écoulement. Elle est basée sur la décomposition de Reynolds où tout champ se décompose en un champ moyen et un champ fluctuant de moyenne nulle.

$$\varphi(X,t) = \overline{\varphi(X,t)} + \varphi'(X,t) \tag{IV-27}$$

Insérée dans les équations moyennées, la décomposition de Reynolds conduit à l'équation de Reynolds sur les champs moyens. Cette formulation fait apparaitre un terme dépendant des fluctuations de vitesse, non résolues, qui rend le système ouvert à modéliser. Ce terme appelé tenseur de Reynolds est couramment formulé par analogie avec le terme de contraintes visqueuses, à l'aide du concept de viscosité turbulente dont l'expression dépend du type de modèle RANS utilisé. La décomposition de Reynolds des champs macroscopiques de vitesse, pression, température et concentration conduit à la formulation suivante pour les champs moyens :

$$\rho\left(\frac{\partial\overline{u}}{\partial t} + \overline{u}\otimes\overline{u}\right) = -\nabla\left(\overline{p} + \frac{2}{3}\rho k\right) + \nabla\left((\mu+\mu_t)(\nabla\overline{u}) + \nabla^{\mathrm{t}}\overline{u}\right) + \rho\overline{f} \tag{IV-28}$$

$$\rho c_p\left(\frac{\partial\overline{T}}{\partial t} + (\overline{u}.\nabla)\overline{T}\right) = \nabla.\left((\lambda+\lambda_t)\nabla\overline{T}\right) \tag{IV 29}$$

$$\frac{\partial\overline{\mathrm{X}}}{\partial t} + (\overline{u}\,\nabla)\overline{\mathrm{X}} = \nabla.\left((D+D_t)\nabla\overline{\mathrm{X}}\right) \tag{IV 30}$$

Où les variables μ_t ,λ_t, D_t modélisent les effets de la turbulence sur les transferts moyens de quantité de mouvement, de chaleur et d'espèces.

Les approches RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) sont les plus courantes dans la simulation des écoulements plasma, et plus généralement des écoulements turbulents rencontrés dans l'industrie.

Abdellah El-Hadj et al. [91] ont comparé deux modèles de turbulence, le modèle standard $k-\epsilon$ et le modèle RNG , pour modéliser un jet de plasma dans un environnement d'air. Les résultats ont été confrontés à des données expérimentales. D'après leurs résultats, le modèle RNG est mieux crédible. Cheng et al. [92]ont

étudié, grâce à la simulation numérique, l'entrainement d'air ambiant dans un jet turbulent de plasma d'argon avec la méthode "turbulence-enhanced combined diffusion- coefficient". Dans cette étude, un modèle de turbulence classique $k-\epsilon$ à deux équations a été utilisé. Les résultats de ce modèle sont en accord avec les valeurs expérimentales de [93].

Mariaux et al. [51] ont considéré un modèle 3-D instationnaire du procédé de projection plasma. Deux modèles de turbulence $k-\epsilon$ sont utilisés. Le premier modèle prend en compte le terme correctif de Launder et Sharma[94] pour les faibles nombres de Reynolds. Quant au second, les équations sur k et ϵsont obtenues à partir de l'application d'une technique statistique (issu de la théorie de la RNG) des équations de Navier-Stokes.

De plus une autre étude [95] a montré que le modèle RSM ne présente pas de différence significative avec le modèle$k-\epsilon$. L'étude montre que le modèle de turbulence RNG $k-\epsilon$ donne des prédictions plus représentatives de l'écoulement de plasma mis à part pour le refroidissement du jet.

Williamson et al. [57] ont modélisé un jet de plasma argon dans de l'air avec un modèle classique$k-\epsilon$. Les résultats du model ont été comparés à des résultats expérimentaux et ils montrent que la représentation $k-\epsilon$ est capable de reproduire, avec une bonne précision, les caractéristiques générales de l'interaction du jet de plasma avec son environnement en termes de grandeurs moyennes. D'après ces auteurs, la limitation principale du modèle de turbulence $k-\epsilon$est la couche limite où des phénomènes chimiques et de mélange ont lieu.

Qunbo et al. [96] ont utilisé un modèle standard $k-\epsilon$ pour prédire les champs de vitesse, température et concentration molaire d'argon du jet de plasma en 3-D. Leurs résultats montrent qu'à cause de la température élevée, le plasma se développe et s'écoule à vitesse élevée dans l'air ambiant. Cela provoque des transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de masse entre le plasma et l'air et une brusque diminution de vitesse, température et fraction molaire d'argon le long des directions axiale et radiale.

Chang et al. [97] ont utilisé différents modèles de turbulence $k-\epsilon$ avec et sans terme de correction pour le jet axisymétrique et pour différentes valeurs de nombres de Prandtl et de Schmidt turbulent. D'après les auteurs, les écarts entre les calculs et les expériences sont dus aux inadéquations du modèle de turbulence. Des modifications doivent être apportées dans le modèle standard $k-\epsilon$ afin qu'il soit applicable à la simulation des jets de plasma.

Zhou et al. [98] ont comparé différents modèles de turbulence dans le cadre de la découpe par plasma, le modèle Stress Reynolds (RSM), le modèle $k-\epsilon$ et ses variantes et le modèle RNG $k-\epsilon$ prenant en compte l'effet des faibles nombres de Reynolds et le modèle réalisable$k-\epsilon$. Il est montré que le modèle RNG $k-\epsilon$ donne des résultats en accord avec l'expérience.

Shan et al. [99] ont utilisé le modèle RNG $k-\epsilon$ pour prendre en compte les effets de turbulence d'un jet de plasma afin d'étudier la fragmentation et les effets de collision des gouttelettes lors de l'injection d'une phase aqueuse dans le plasma.

Bauchire et al.[100] ont comparé le modèle $k-\epsilon$ classique à des modèles plus simples comme le modèle à 0 équation et le modèle à 2 équations. Un écart faible est obtenu pour les profils de température et vitesse moyennes. Cependant, des mesures expérimentales sont nécessaires pour le calibrage de ces méthodes.

IV.3.2 Modèle $k-\epsilon$

Le modèle $k-\epsilon$ [101] est certainement le plus répondu en raison de sa simplicité, sa robustesse et sa facilité de mise en œuvre. Les travaux de modélisation des procédés de plasma thermique utilisent généralement ce modèle $k-\epsilon$ notamment Qunbo et al.[96], Cheng et al. [92], Chang et al.[97] et Mariaux et al.[51].

La viscosité turbulente est donnée par la relation :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \qquad \text{(IV-31)}$$

Où ε désigne le taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente moyenne k qui s'exprime par :

$$\varepsilon = \mu \overline{\nabla V' : \nabla^t V'} \qquad \text{(IV-32)}$$

Les deux équations de fermeture s'écrivent :

$$\rho\left(\frac{\partial k}{\partial t} + (\overline{u}.\nabla)k\right) = \nabla.\left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\nabla k\right) + P_k - \varepsilon \quad \text{(IV-33)}$$

$$\rho\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + (\overline{u}.\nabla)\varepsilon\right) = \nabla.\left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\nabla \varepsilon\right) + \frac{\varepsilon}{k}(C_{\varepsilon 1}P_k - C_{\varepsilon 2}\varepsilon) \quad \text{(IV-34)}$$

Où

$$\mu_t = \mu\ \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{(IV-35)}$$

$$\lambda_t = c_p\ \frac{k^2}{Pr_t} \quad \text{(IV-36)}$$

$$D_t = \mu\ \frac{\mu_t}{\rho Sc_t} \quad \text{(IV-37)}$$

P_k est le terme de production d'énergie cinétique turbulente et $\sigma_k = 1$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$, $C_{\varepsilon 1} = 1{,}44$ $C_{\varepsilon 2} = 1{,}92$, $C_\mu = 0{,}09$, Pr_t(nombre de Prandtl turbulent), Sc_t (nombre de Schmidt turbulent) sont les constantes de ce modèle.

IV.3.3 Modèle RNG

Le modèle $k-\epsilon$ ne permet pas une bonne description des écoulements complexes. Cela est du notamment aux valeurs des constantes et au caractère trop diffusif du modèle. Plusieurs modifications ont été apportées au modèle comme les modèles deux couches, bas- Reynolds, $k-\epsilon$ étendu et le modèle RNG, développé par le groupe de renormalisation [102]. Il consiste en une estimation au cours du calcul de la constante$C_{\varepsilon 1}$, remplacée dans l'équation de dissipation par l'expression suivante :

$$C_{\varepsilon 1} = 1.44 - \frac{\eta\left(1-\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{1+\beta\eta^3} \quad \text{(IV-38)}$$

Avec :

$$\eta_0 = 4.38$$

$$\beta = 0.015 \quad \text{(IV-39)}$$

$$\eta = \frac{\sqrt{2(\nabla V + \nabla^t V).\left((\nabla V + \nabla^t V)k\right)}}{\varepsilon} \quad \text{(IV-40)}$$

Cette expression ajoute un terme η qui caractérise le taux de déformation à l'équation du taux de dissipation rendant ainsi le modèle moins diffusif.

Les autres constantes du modèle RNG sont les suivantes : $C_\mu = 0,085, C_{\varepsilon 2} = 1,68$

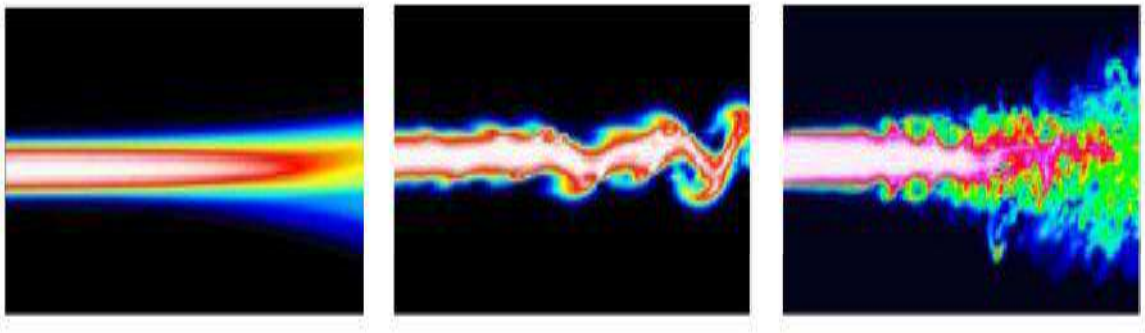
$$\sigma_\varepsilon = 0,7179, \sigma_k = 0,7179, \sigma_\varepsilon = 1,3.$$

IV.3.4 Modèle RSM

Le modèle RSM (Reynolds Stress Model) est basé sur la même décomposition de Reynolds que précédemment. Ce modèle utilise une équation de transport non plus sur les variables k et ε, mais sur chaque composante du tenseur de Reynolds. Ceci engendre un coût supérieur en temps de calcul qui n'apporte pas, selon Mariaux et al. [95], d'amélioration significative au modèle global dans le cas des écoulements de plasma.

IV.3.5 Large Eddy Simulation (LES)

Dans l'approche LES, toutes les échelles de la turbulence sont résolues sauf celle relative à la dissipation, qui est modélisée. Il faut donc utiliser un maillage très fin et opter pour une solution instationnaire dans la résolution des équations. Après un temps de calcul assez long, la solution peut reproduire toutes les échelles de la turbulence. Ce modèle est très puissant dans le cas où les écoulements ne sont pas dominés par la présence des parois parce qu'il faut alors un maillage très fin ou l'utilisation d'une fonction de parois dans cette région. Ce modèle permet d'accéder à un niveau tel de détails qu'il peut être utilisé pour la prédiction du bruit[103].



(a) RANS (b) LES (c) DNS

Figure IV-1 : Simulation numérique d'un jet turbulent[103]

IV.4 Méthodes de discrétisation

Dans le cas d'étude qui sera traité par la suite, les équations décrites dans les sections précédentes n'ont pas de solution analytique. Pour résoudre ces équations, il faut choisir une méthode de discrétisation adaptée au problème. Les méthodes de discrétisation approchent la solution des équations différentielles avec une série d'équations algébriques, qui seront résolues en chaque point d'un ensemble de positions dans l'espace et le temps.

Cette solution correspond aux valeurs prises par les différentes variables (inconnues du système d'équations) au centre de chaque maille élémentaire.

De nombreux codes commerciaux de CFD sont disponibles (FLUENT, CFX, PHOENICS, STAR-CD, COMSOL…). Dans notre cas, nous avons choisi le code commercial FLUENT qui a été développé spécifiquement pour la simulation de tous types d'écoulements réactifs (compressible, incompressible, laminaire ou encore turbulent) .

En fait, dans sa description la plus complète, le logiciel FLUENT permet de résoudre les équations de Navier-Stokes impliquant les phénomènes physiques complexes comme la turbulence, le transfert thermique, les réactions chimiques et les écoulements multiphasiques.

IV.4.1 Choix du maillage

Définir le domaine de calcul est une des premières étapes de la simulation. Il s'agit de choisir le nombre de dimensions (de 1 à 3 dimensions) et la forme géométrique de la zone à modéliser. Une fois cette étape franchie, il faut définir un maillage du domaine, c'est-à-dire découper le domaine en mailles élémentaires.

Le choix de la finesse du maillage est un problème délicat et plus particulièrement dans notre cas à cause de la complexité du phénomène de l'écoulement et l'injection du mélange réactionnel. Il convient de faire un maillage suffisamment fin pour que les résultats aient une bonne.

En fonction de la complexité de la forme géométrique du domaine, nous pouvons choisir dans FLUENT entre un maillage structuré (Figure IV.1), non structuré (Figure IV.2) ou hybride. Un maillage structuré est un maillage qui peut être généré en reproduisant plusieurs fois une maille élémentaire.

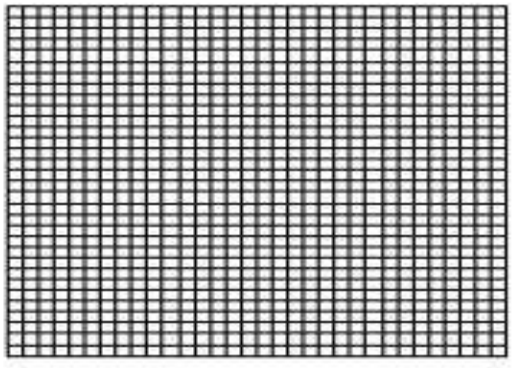


Figure IV-2 : Maillage structuré [56]

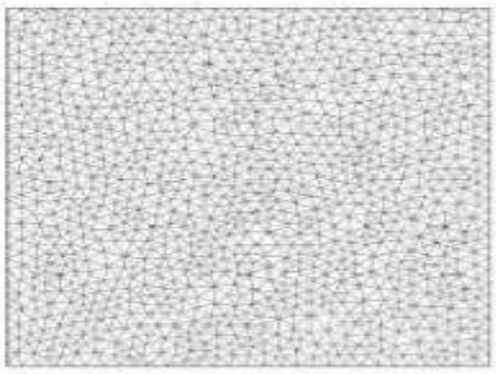


Figure IV-3 : Maillage non structuré [56]

Il est généralement composé de mailles quadrilatérales en deux dimensions (2D) et hexaédriques en trois dimensions (3D). Dans ce type de maillage, tout nœud peut être repéré par ses coordonnées (*i, j, k*). Le maillage structuré [104] tire profit de la numérotation des mailles. Ce type de maillage présente les avantages suivants :

- Il présente un nombre inférieur de mailles par rapport à un maillage non structuré équivalent ;
- Il réduit les risques d'erreurs numériques car les composantes du champ de vitesse de l'écoulement sont alignées avec les frontières du maillage ;

Son inconvénient principal réside dans la difficulté à reproduire les géométries complexes.

Un maillage non structuré [104] (Figure IV-3) est composé de mailles quadrilatérales ou triangulaires en 2D et hexaédriques ou tétraédriques en 3D. Ces mailles sont assemblées de manière quelconque. La topologie est donc complètement arbitraire mais s'adapte au mieux à la géométrie du domaine de calcul. Les avantages de ce type de maillage sont :

- Leur capacité à s'adapter à une géométrie complexe et de bien gérer la définition du maillage au voisinage des parois ;
- Les algorithmes de génération de ce type de maillage qui sont très automatisés ; Leurs inconvénients concernent :
- Le nombre important de mailles comparativement au maillage structuré ;
- La génération d'erreurs numériques (de diffusion) qui peuvent être plus importantes par rapport au maillage structuré ;
- La difficulté de contrôler la densité des mailles dans une zone définie et d'y résoudre les équations de conservation ;

Un maillage hybride contient un mélange des deux types cités plus haut. Ce type de maillage est une combinaison pouvant s'appuyer sur les avantages des maillages structurés et non structurés.

Compte tenu de la spécificité de notre étude, nous avons opté pour l'utilisation d'un maillage structuré.

IV.4.2 Méthodes de discrétisation

Le résultat de la discrétisation d'une équation aux dérivées partielles est un ensemble fini de valeurs qui permet de reconstruire la forme des solutions. La discrétisation correspond à la transformation des équations aux dérivées partielles en un système d'équations algébriques établies sur un nombre fini de points du domaine d'étude (les nœuds du maillage). L'équation discrétisée dépend du maillage et de la méthode de discrétisation.

Toute bonne méthode de discrétisation doit conduire à une solution convergente du système d'équations aux dérivées partielles quand on augmente le nombre de points du maillage.

Il existe trois grandes classes de schémas numériques permettant la discrétisation des équations aux dérivées partielles: les différences finies, les éléments finis et les volumes finis [104].

IV.4.2.1 Méthode des différences finies

La méthode des différences finies consiste à remplacer les dérivées qui apparaissent dans le problème continu par des différences finies qui les approximent en un nombre fini de points discrets à l'aide de développements de Taylor. Le principal avantage de cette méthode réside dans sa grande simplicité d'écriture. Cependant, il existe des cas pour lesquels les opérateurs différences finies ne donnent pas les résultats physiques auxquels on pourrait s'attendre.

Par exemple, l'existence de forts gradients peut engendrer de fortes erreurs dans les formules de différences finies et peuvent notamment donner lieu à l'apparition d'oscillations.

D'autre part, ces méthodes ne tiennent pas compte a priori de l'existence de lois de conservation [104]. Ainsi, la masse ou l'énergie totale ne sont pas conservées dans ces schémas en raison des erreurs numériques d'intégration.

IV.4.2.2 Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis consiste à résoudre de manière discrète des équations aux dérivées partielles dont on cherche une solution approchée et fiable. Elle s'appuie sur une formulation variationnelle de l'équation aux dérivées partielles.

Les principaux avantages de cette méthode sont liés au traitement possible de géométries complexes, à la détermination plus naturelle des conditions aux limites et à la possibilité de démonstrations mathématiques de convergence.

Cependant, la mise en œuvre de cette méthode est complexe et le temps de calcul est important. De plus cette approche est peu adaptée à la résolution des termes non linéaires.

IV.4.2.3 Méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis a été développée en 1980 par Patankar[105].

Cette méthode intègre, sur des volumes élémentaires de forme simple définis par le maillage, les équations écrites sous forme de loi de conservation [104]. Elle fournit ainsi de manière naturelle des approximations discrètes conservatives et est donc particulièrement bien adaptée aux équations de la mécanique des fluides (Navier-Stokes). Sa mise en œuvre est simple lorsque les volumes élémentaires sont des rectangles (ou des parallélépipèdes rectangles en 3 dimensions).

Elle permet aussi d'utiliser des volumes élémentaires de forme quelconque, donc de traiter des géométries complexes. Les valeurs des variables sont considérées uniformes dans chaque volume élémentaire. Ensuite, des interpolations sont réalisées pour déterminer les flux aux interfaces à partir de la valeur des variables dans les volumes élémentaires.

Cette méthode conserve la cohérence physique des équations de conservation et explique qu'elle soit utilisée dans la plupart des codes généralistes de CFD (Computational Fluid Dynamics), y compris FLUENT.

IV.5 Outils et méthodes pour la simulation numérique

La simulation numérique est basée sur l'utilisation du logiciel FLUENT 14. Le code de calcul FLUENT 14 a été développé pour modéliser les écoulements de fluides et les transferts thermiques dans des géométries complexes. La flexibilité des maillages utilisables sous FLUENT 14 inclut le maillage 2D triangulaire et quadrilatère, le 3D tétrahédral, héxahédral, pyramidal, prisme ainsi que des maillages hybrides.

A partir des fonctionnalités disponibles sous le code de calcul FLUENT 14 le maillage 2D du réacteur est réalisé.

Ensuite, la mise en place du calcul consiste à définir les conditions limites. Après une rapide description des fonctionnalités du code de calcul, les maillages réalisés et les conditions limites appliquées ainsi que la déroulement de simulation est adoptée.

IV.5.1 Code de calcul

On va donner un aperçu des fonctionnalités du code de calcul FLUENT 14. FLUENT 14 est un programme informatique pour la simulation numérique des écoulements en 2D plan, 2D axisymétrique, 2D axisymétrique « swirl » ou 3D.

L'écoulement peut être stationnaire ou transitoire. Le code est applicable à un flux laminaire ou turbulent, sub - ou supersonique et mono ou multiphasique. Le code résout les équations des phénomènes de transferts thermiques par convection naturelle, forcée ou mixte, par conduction/convection (couplage solide/fluide) ou par rayonnement.

Il comprend également la résolution des écoulements multi-espèces avec réaction chimique. Le code de calcul comprend deux solveurs à méthodes numériques différentes, un solveur séquentiel et un solveur couplé.

La simulation d'un écoulement turbulent réactif tel que dans les réacteurs plasma thermique nécessite la prise en compte de la turbulence, des transferts thermiques et du transport de chaque espèce en incluant la réaction chimique. Toutes les équations bilans et modèles nécessaires sont disponibles sous FLUENT[106].

IV.5.2 Description du problème

La figure IV-4 illustre, une torche à plasma à courant continu utilisée pour générer un jet de plasma thermique d''argon qui s'écoule de la buse dans la chambre du réacteur, Le mélange de gaz réactifs composé de $CFC-12$, O_2 et H_2 est injecté par un tube entre la sortie du jet de plasma d'argon de la torche et l'entrée du réacteur.

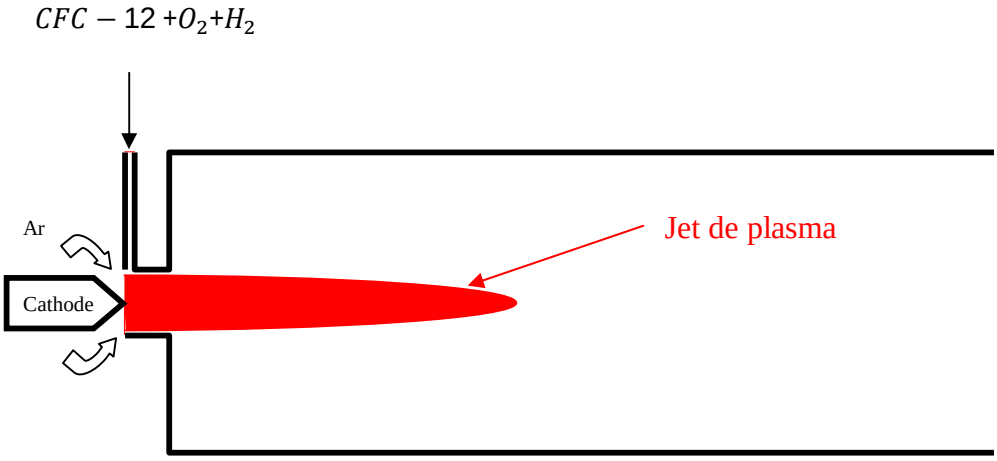


Figure IV-4 : Schéma de principe [2]

IV.5.3 Conditions limites et déroulement de simulation

Les conditions limites sont illustrée sur la Figure IV-4,

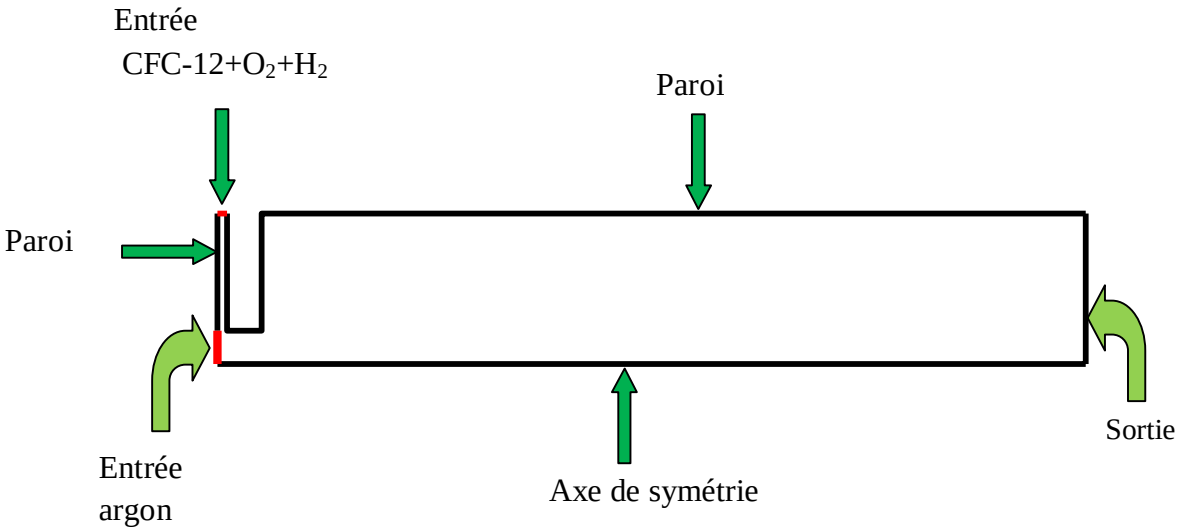


Figure IV-5 : Géométrie du réacteur et les conditions aux limitent.

Le Tableau IV-1 regroupe les données nécessaires à la définition de ces conditions limites.

Tableau IV-1 : Différents types de conditions limites utilisés[106].

Nom	Type	Données
Entrée	Velocity inlet	Vitesse Température Intensité turbulent Diamètre hydraulique
sortie	Outflow	Fraction massique Pression
paroi	Wall	Température du flux adjacent Coefficient de Transfer thermique Ou température imposée Ou adiabatique
Axe de symétrie	axis	-

L'étude de la décomposition du $CFC-12$ requiert la température T_0 et la vitesse U_0 du jet de plasma d'argon à l'entrée du réacteur (à $X = 0$), qui doivent être connues dans les conditions de fonctionnement de la torche.

IV.5.4 Bilan énergétique

Considérant que le plasma d'argon est un gaz idéal, T_0 et U_0 sont calculés à partir du bilan énergétique à la sortie de la torche à buse [107]:

$$P = Q\rho_a C_p(T_0 - T_a) - \frac{1}{2}Q\rho_a(U_0^2 - U_a^2) \quad \text{(IV-41)}$$

Avec

$$U_0 = \frac{T_0}{T_a}U_a \quad \text{(IV-42)}$$

et

$$U_a = 4\frac{Q}{\pi D^2} \quad \text{(IV-43)}$$

Où P est la puissance nette pour générer le jet de plasma, Q est le débit volumétrique d'argon sous la température ambiante ($T_a = 300K$), $C_p = 520.3\,JKg^{-1}K^{-1}$ est la chaleur spécifique de l'argon, $\rho_a = 1.7838\,Kgm^{-3}$ est la densité de l'argon à T_a et $U_a$est la vitesse du plasma d'argon à la température T_a.

Les conditions de fonctionnement du système, la puissance de la torche, le débit d'argon, ainsi que les diamètres de l'injecteur à tube, de la buse de la torche et de la longueur du réacteur sont résumés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Conditions de fonctionnement du réacteur à plasma

Diamètre de torche, D	8 mm	M. Brossa [121]
Diamètre de tube d'injection	0.5 mm	Sekignchi [2]
diamètre de chambre de réaction	50 mm	Sekignchi [2]
Longueur de chambre de réaction	460 mm	Sekignchi [2]
Débit d'hydrogène Q_{H_2}	1 l/min	Sekignchi [2]
Débit d'oxygène Q_{O_2}	0.5 l/min	Sekignchi [2]
Débit du CFC-12 $Q_{CCl_2F_2}$	0.5 lmin	Sekignchi [2]
Débit d'argon, Q	47.2 l/min	[121]
Puissance, P	6265.86 Watt	M. Brossa [121]

En appliquant les équations ci-dessus et les conditions de fonctionnement de la torche, on détermine T_0 et U_0. Ainsi, $T_0 = 8678K$ et $U_0 = 467\,m/s$.

Les valeurs expérimentales de T_0 et U_0 disponible dans la littérature sont données dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : T_0 et U_0 en sortie de torche dans la littérature

gaz	R(mm)	Puissance (kW)	Débit (l/min)	T_0(K)	U_0 (m/s)	
Ar	4	10.8	23.6	13506	336	Chang [97]
Ar	4	16.2	47.2	13271	657	
Ar	4	23.86	35.4	12658	1069	
Ar	4	13.86	35.4	12913	1092	Williamson[57]
Ar	4	13.86	35.4	12913	1092	Cheng [92]
Ar/H_2	3.9	30.5	40/5	12987.7	2560.3	Xiong [49]
$Ar/H_2/N_2$	4	42	33/1.6/1.6	14307	697	Qunbo [96]

Dans la simulation il faut tenir compte Les propriétés thermodynamiques nécessaires au calcul sont la masse volumique, la viscosité dynamique, la conduct4ité thermique et la capacité calorifique. Elles sont définies pour chaque espèce.

Le mélange $(CCl_2F_2 + O_2 + H_2)$ $\grave{a}\ T = 300K$

$Q_{H_2} = 1\ l/min, Q_{O_2} = 0.5\ l/min)$

$Q_{CCl_2F_2} = 0.5\ l/min$

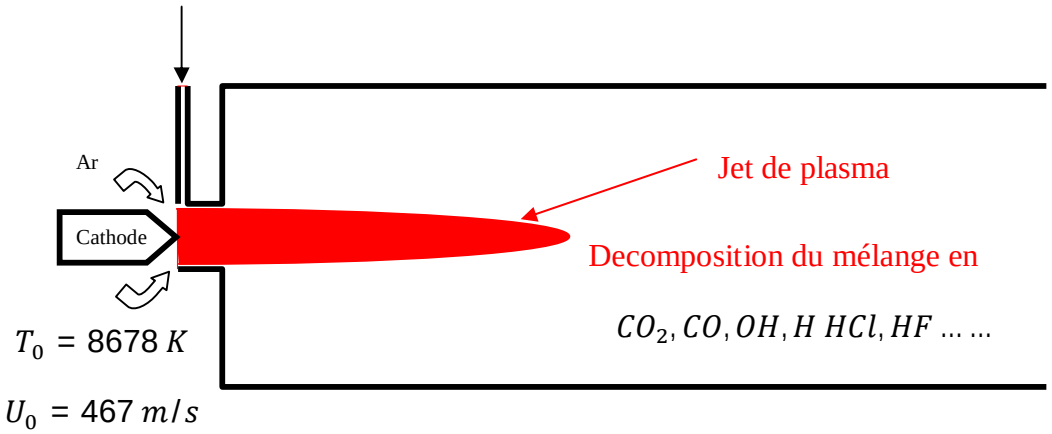


Figure IV-6 : Schéma de principe du réacteur à plasma avec condition limite

IV.5.5 Géométrie et Maillage

La représentation du réacteur est réalisée en 2D axisymétrique plan L'axe de symétrie est l'axe x. Le domaine a une longueur de 460 mm et un rayon de 50 mm. La longueur de l'injecteur fait 3 cm de longueur et de 0.5 mm de diamètre. La génération du maillage sous FLUENT 14 est facilitée par la prédéfinition des nœuds sur chaque segment de la géométrie.

Le maillage est réalisé avec des quadrilatères. La taille des mailles diminue verticalement et longitudinalement à l'approche de la zone supposée à fort gradient thermique.

La Figure IV-7 représente le maillage dans la zone d'entrée et dans la zone réactionnelle où le maillage est fin. Le maillage comporte un total de 32 000 cellules.

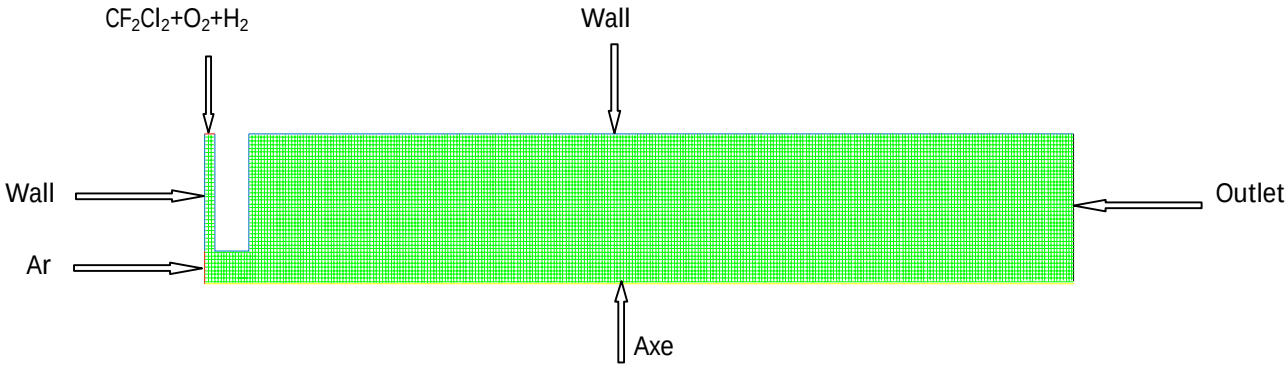


Figure IV-7 : Maillage du réacteur

IV.6 modèle de la cinétique chimique

Un des points clés de la décomposition de CFC dans un plasma thermique sans aucun doute la compréhension des réactions chimiques mise en jeu.

La compréhension des phénomènes passe par deux phases bien différentes. La première, l'étude de la décomposition du CFC, consiste à comprendre et quantifier la production d'espèces fortement réactives en phase gazeuses (radicaux, espèces atomiques)

La seconde phase est l'étude des phénomènes de diffusion, qui tiennent place dans la fine couche limite entre le plasma et le CFC.

Nous cherchons à établir un modèle cinétique du plasma qui permet d'estimer comment les différentes espèces sont produites. Ce modèle met aussi en évidence les écarts à l'équilibre thermodynamique et les résultats (champs de vitesse et de température, profils de concentrations, ...) pourront servir de conditions aux limites à un modèle

Les équations de conservation, qui ont été présentées dans la partie 2.3, sont couplées entre elles par plusieurs phénomènes physiques, notamment par la dynamique des fluides et par la cinétique chimique.

Le taux net de production R_i, dans l'équation de transport d'une espèce est dû aux réactions chimiques et il correspond au taux de formation ou de destruction d'une espèce. Cette section décrit comment ce taux net de production est modélisé pour notre plasma.

IV.6.1 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel choisi pour représenter les processus de décomposition du fréon 12 dans un plasma argon en présence d'oxygène et l'hydrogène est définie par l'équation : (IV-25), ils sont toujours modélisés en utilisant la loi empirique d'Arrhenius (IV-26)

Les principales espèces impliquées dans ce travail ont été déterminées à partir d'une étude thermodynamique du système Ar/C/Cl/F/O/H. Sur la base de cette l'étude 17 espèces dominantes ont été retenues : Ar ,Cl, O, H, O_2, CO, CO_2, H_2, OH, H_2O,Cl_2, HCl, HF,CCl_2F_2, $CClF_2$, F et CF_2

Le système réactionnel est composé de 21 réactions dont les réactions inverses .Le mécanisme réactionnel utilisé est listé dans le tableau IV-4. Il fournit les informations nécessaires à la modélisation.

Le mélange de gaz est constitué de 0,04 mole de $CFC-12$, 0,04 mole d'O_2, 0,08 mole de H_2 et 0,8 mole d'Ar dans une plage de température de 298K à 6000K et sous pression atmosphérique

Tableau IV-4 : Mécanismes réactionnel de décomposition de CCl_2F_2 avec O_2 et H_2

Réactions	$A_{fj}(cm^3.mol^{-1}.s^{-1})$	Bj	E_j (K)	Réfe
$O+O+M=O_2+M$	1.200E+17	-1.000	0.	[108]
$O+CO+M=CO_2+M$	6.020E+14	0.000	3000.	[108]
$O_2+CO=O+CO_2$	2.500E+12	0.000	47800.	[108]
$H+O_2=O+OH$	8.300E+13	0.000	14413.	[108]
$O+H_2=H+OH$	5.000E+04	2.670	6290.	[108]
$OH+H_2=H+H_2O$	2.160E+08	1.510	3430.	[108]
$OH+OH=O+H_2O$	3.570E+04	2.400	-2110.	[108]
$H+H+M=H_2+M$	1.000E+18	-1.000	0.	[108]
$H+OH+M=H_2O+M$	2.200E+22	-2.000	0.	[108]
$OH+CO=H+CO_2$	4.760E+07	1.228	70.	[108]
$H+Cl+M=HCl+M$	5.300E+21	-2.000	-2000.	[109]
$Cl+Cl+M=Cl_2+M$	3.340E+14	0.000	-1800.	[110]
$HCl+H=H_2+Cl$	1.690E+13	0.000	4135.	[111]
$HCl+O=OH+Cl$	5.240E+12	0.000	6400.	[112]
$HCl+OH=Cl+H_2O$	2.450E+12	0.000	1100.	[113]
$Cl_2+H=HCl+Cl$	8.590E+13	0.000	1170.	[114]
$CCl_2F_2+M=Cl+CClF_2+M$	8.070E+16	0.000	63060.	[113]
$Cl+CF_2+M=CClF_2+M$	3.600E+17	0.000	0.00.	[115]
$CCl_2F_2+H=CClF_2+HCl$	5.000E+12	0.000	9510.	[116]
$CF_2+Cl_2=CCl_2F_2$	3.210E+08	0.000	2113.	[117]
$HCl+F=HF+Cl$	2.510E+13	0.000	350.	[118]

IV.6.2 Réactions à trois corps

Les réactions de dissociations de l'oxygène données dans le tableau IV-4 sont des réactions à trois corps et peuvent être réécrites de manière générique de la façon suivante :

$$O + O + M = 2O + M$$

Dans notre cas, le troisième corps, désigné par la lettre M, est présent dans ces réactions élémentaires pour apporter l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule ou pour absorber l'énergie libérée lors de la recombinaison des deux radicaux. Il est donc très important dans la description de la cinétique. La concentration du troisième corps peut être définie par Kee et al.[119] :

$$[\Gamma_i] = \sum_N^L \alpha_i^r [\Gamma_i] \quad \text{(IV.44)}$$

α_i^r est le facteur d'efficacité du troisième corps, de l'espèce i pour la réaction r. Lorsqu'un troisième corps est nécessaire, le taux net massique de production de l'espèce i donné précédemment par l'équation (IV.25) est à remplacer par :

$$\omega_k = W_k \sum_{j=1}^{N} (v''_{kj} - v'_{kj}) k_{ff} [\Gamma_i] \left(\prod_{k=1}^{N} \left(\frac{\rho Y_k}{M_k}\right)^{v_{ij}^f} - k_{bf} \prod_{k=1}^{N} \left(\frac{\rho Y_k}{M_k}\right)^{v_{ij}^b} \right) \quad \text{(IV.45)}$$

On voit donc que si les facteurs d'efficacité sont différents de l'unité alors la concentration du troisième corps va accélérer la réaction.

IV.6.3 Méthode de résolution numérique

Plusieurs difficultés numériques sont à lever pour résoudre un écoulement réactif à haute température. Hormis les difficultés liées à la complexité du modèle physique (nombre important d'espèces et de réactions chimique) et à la résolution de certaines échelles spatiales (présence de forts gradients), le problème le plus sérieux vient des termes sources réactionnels dans les équations de transport des espèces chimiques (éq. (IV.25)) qui introduisent localement un très fort couplage entre les fractions massiques des différentes espèces et la température ; or les équations de transport sont traditionnellement résolues en considérant que les couplages forts se font par les termes de convection et de diffusion.

Par ailleurs, un simple mécanisme réactionnel comporte plusieurs réactions élémentaires qui ont toutes des temps caractéristiques très différents les uns des autres. Lorsque le temps de relaxation chimique τ_{chem}, qui représente le temps caractéristique nécessaire à une réaction chimique à atteindre l'équilibre, est plus petit ou comparable au temps caractéristique de l'écoulement τ_{ecoul}, le modèle est dit " stiff ", autrement dit, le système d'équations à résoudre est mal conditionné.

D'importantes limitations apparaissent alors amenant le modèle à la convergence ou à des oscillations. Afin de traiter ce problème de mauvais conditionnement énoncé précédemment, une méthode pseudo-temporelle d'intégration est introduite. La concentration locale $[C_i]$ est utilisée comme valeur initiale (t_0) du système d'équations différentielles ordinaires non linéaire (ODE) :

$$\frac{\partial[C_i]}{\partial t} = \dot{\omega}_k(C_i, T) \qquad \text{(IV.46)}$$

qui est intégré sur une petite période temporelle τ pour donner un taux net massique moyen de production de l'espèce i :

$$\dot{\omega}_k^* = \frac{1}{\tau} \int_0^T \dot{\omega}_k \, dt \qquad \text{(IV.47)}$$

Lorsque τ tend vers zéro, on revient à une description sans méthode pseudo-temporelle d'intégration et les problèmes numériques se font de plus en plus sentir. La valeur de τ est doit être choisie de telle sorte qu'elle reste inférieure au minimum des temps caractéristiques de diffusion et convection dans la cellule.

L'utilisation de cette méthode améliore énormément la stabilité numérique de la solution surtout au début du calcul, là où les résidus des équations de transport des espèces chimiques sont grands.

Pour terminer avec cette partie, remarquons que les termes sources chimiques doivent être calculés pour chacune des cellules du domaine, à chaque itération mais aussi à chaque pas du solver ODE. Le temps de calcul est impressionnant.

Heureusement pour nous, le solver de FLUENT intègre l'algorithme ISAT [120] qui permet de tabuler dynamiquement la carte chimique de la modélisation et ainsi de diminuer le temps nécessaire à l'obtention de la solution. ISAT (In-Situ Adaptative Tabulation) est une méthode pour tabuler la composition chimique des

régions spatiales déjà résolues en contrôlant l'erreur introduite. ISAT permet donc de diminuer sensiblement le nombre d'appels au solveur ODE.

Utilisé correctement, le facteur d'accélération peut atteindre plusieurs unités (deux à quatre typiquement).

La résolution de la cinétique chimique passe donc par toutes ces contraintes numériques.

En premier lieu, une solution à l'équilibre thermodynamique est calculée. Elle sert par la suite de pont de départ au calcul de l'écoulement réactionnel.

IV.6.4 Modèle numérique

Trouver la solution exacte des équations qui régissent un écoulement turbulent et réactif de plasma n'est pas possibles.

Par conséquent, le modèle CFD repose sur des hypothèses fondamentales permettant de calculer les variations temporelles de la vitesse, de la pression, de la température, des espèces etc.

Dans ce travail, le modèle CFD est composé de valeurs incompressibles, stables forme d'état des équations de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, ainsi que des modèles pour tenir compte de la turbulence, du transport et des réactions des espèces le tableau IV-4 présente un résumé des modèles physiques utilisés dans ce travail.

IV.7 Conclusion

La représentation mathématique d'un écoulement turbulent réactif fait intervenir les équations de conservation de la masse des espèces chimiques, de quantité de mouvement, et de l'énergie couplées avec la cinétique chimique.

La turbulence a été présentée. Elle est modélisée sous forme de valeurs physiques moyennes et caractérisée par deux paramètres, k et ε qui représentent respectivement l'énergie cinétique turbulente et la dissipation visqueuse. La cinétique des réactions est inclue dans ce système d'équation. Elle est définie par la loi d'Arrhenius.

Les principales espèces et réactions chimique impliquées dans ce travail ont été déterminées à partir d'une étude thermodynamique du système Ar/C/Cl/F/O/H. La simulation est réalisée par le logiciel FLUENT.

Chapitre V : Résultat et interprétations

V.1 Introduction

Les équations de décomposition de CFC-12 en présence de l'oxygène et de l'hydrogène dans un réacteur de plasma thermique d'argon en régime turbulent ont été exposées en détail dans le chapitre précédent. La résolution du système d'équations de l'écoulement réactif en deux dimension a été effectuées par Fluent. Dans ce chapitre, les résultats du modèle sont présentés en fonction des conditions opératoires imposées.

V.2 Conditions opératoire

Dans ce premier paragraphe, la représentation du réacteur est réalisée en 2D axisymétrique plan ; l'axe de symétrie est l'axe x. Le domaine a une longueur de 460 mm et un rayon de 50 mm. La longueur de l'injecteur fait 3 cm de diamètre 0.5 mm le diamètre de torche est de 8 mm.

L'étude de la décomposition du CCl_2F_2 nécessite la détermination de la température T_0 et la vitesse U_0 du jet de plasma d'argon à l'entrée du réacteur (à $X = 0$), qui doit être connues dans les conditions de fonctionnement de la torche. Ces paramètres (T_0 et U_0) ont été déterminés à partir d'un bilan énergétique effectué au niveau de la torche de plasma.

Les conditions opératoires de fonctionnement du procédé et les données géométriques sont résumés dans le tableau V-1 et figure V-1

Tableau V-1 : Conditions de fonctionnement du réacteur à plasma

Diamètre de torche, D	8 mm	M. Brossa [121]
Température T_0	8678K.	
Vitesse U_0	467m/s	
Débit d'hydrogène Q_{H_2}	1 l/min	Sekignchi [2]
Débit d'oxygène Q_{O_2}	0.5 l/min	Sekignchi [2]
Débit du CFC-12 $Q_{CCl_2F_2}$	0.5 l/min	Sekignchi [2]
Débit d'argon, Q	47.2 l/min	M. Brossa [121]

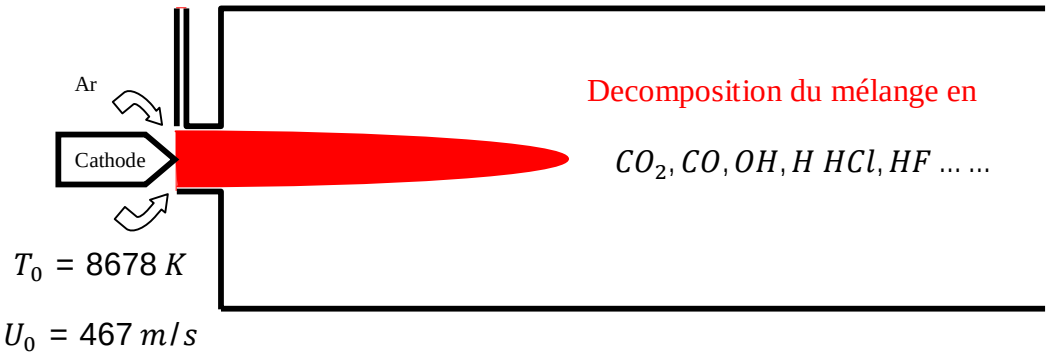


Figure V-1 : Réacteur à plasma thermique

V.3 Résultats de la simulation numérique

La modalisation permet de calculer la vitesse, la température et la concentration des différentes espèces de la décomposition de CCl_2F_2 à travers d'un jet de plasma d'argon en présence de H_2 et O_2.

V.3.1 Champs de vitesse

Comme la vitesse du plasma thermique est un des paramètres très importants dans le processus de décomposition du CCl_2F_2, le champ de contour de la vitesse du flux réactif le long du réacteur est présenté à la figure V-2.

L'examen de cette figure montre que la vitesse du jet à la sortie de la buse (entrée du réacteur) n'est pas affectées par l'injection radiale des réactifs gazeux (CCl_2F_2, O_2 et H_2), car la vitesse du mélange réactionnelle est de 2m/s qui semble très petites comparées à celles du jet de plasma à la sortie de la buse qui est de l'ordre de 467 m/s.

Le maximum de vitesse du jet de plasma est obtenu à la sortie de la buse, il est d'environ de 467 m/s. La vitesse axiale du jet devient stable puisqu'à un dix centimètre de la buse. A partir de cette distance, la vitesse axiale du jet décroit rapidement et elle atteint une valeur de l'ordre de 5 m/s (figure V-3).

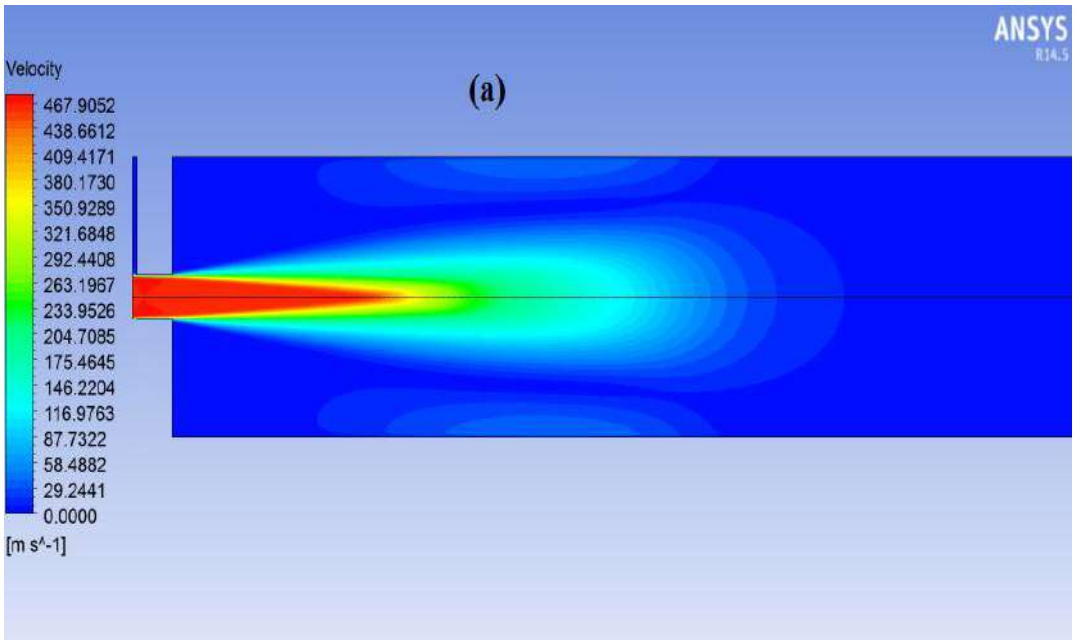


Figure V-2 : Contour de la vitesse du flux

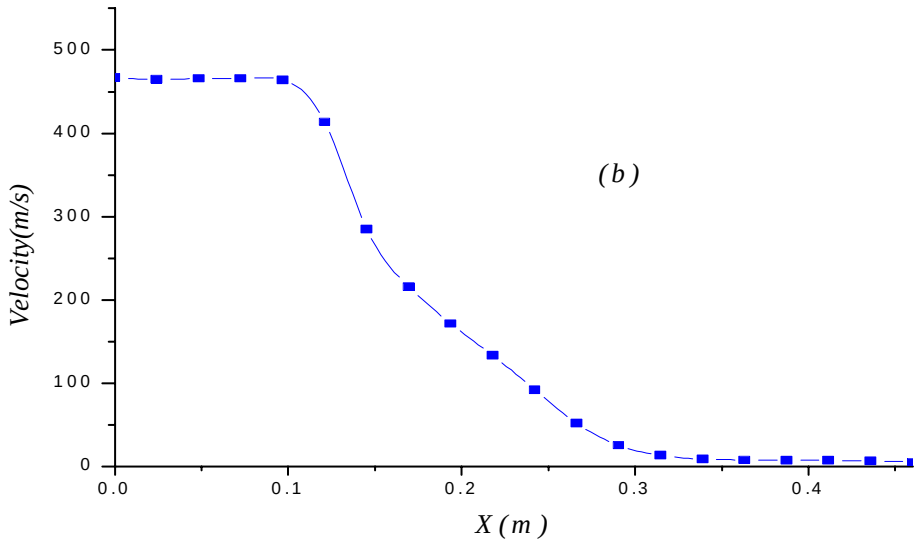


Figure V-3 : Profil axial de vitesse

V.3.2 Champs de température

La figure V-4 illustre les contours des températures obtenues par le model.

La zone la plus chaude est située proche de la sortie de buse caractérisée par une température de 8678K. Au fur et à mesure que le flux s'éloigne de la buse, le jet s'étend dans le réacteur et le phénomène de couche limite se manifeste au niveau de la paroi du réacteur, favorisant ainsi une zone de recirculation du flux après 25 cm comme le montre clairement la figure V-3. Au-delà de cette zone, le gradient de température dans la direction radiale du réacteur diminue et le flux tend à devenir homogène.

Le profil axial de la température le long de du réacteur est illustré à la figure V-5, qui indique la présence de trois régions, la région du cœur (0 <x <10 cm) où la température T_0 est représentée par un profil plat, suivi de la région développée dont la caractéristique principale est la chute rapide de la température le long du jet (10 <x <28 cm), et de la troisième région dans laquelle la température se stabilisent à nouveau.

Plus la distance à la buse diminue plus la quantité d'air atmosphérique est importante en périphérie.

Ces profils de température sont en accord avec le travail [5, 121] réalisé sur le jet de plasma thermique d'argon atmosphérique.

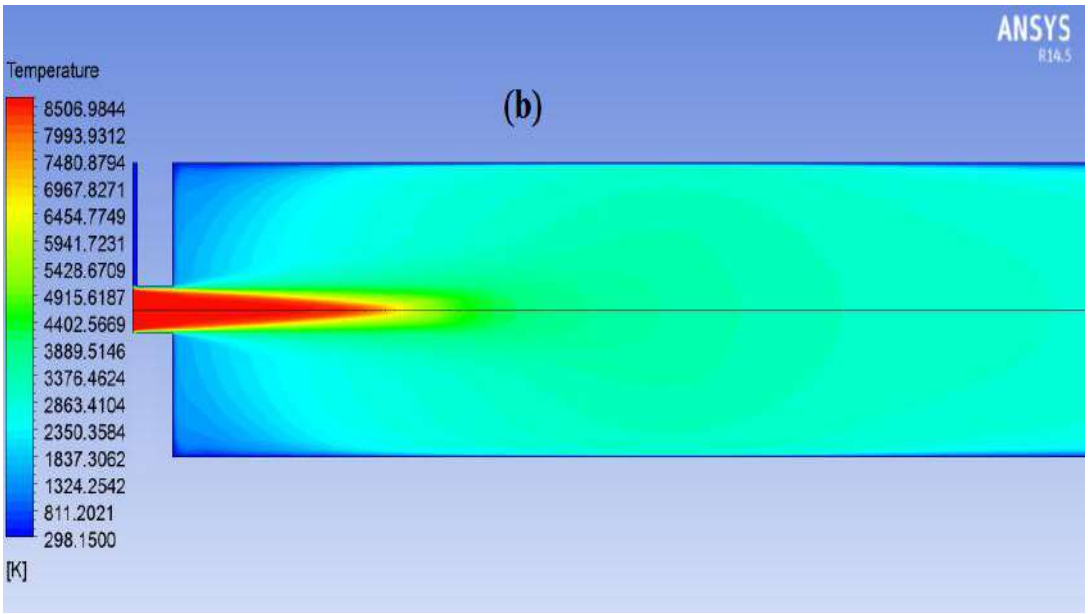


Figure V-4 : Contour de température du flux

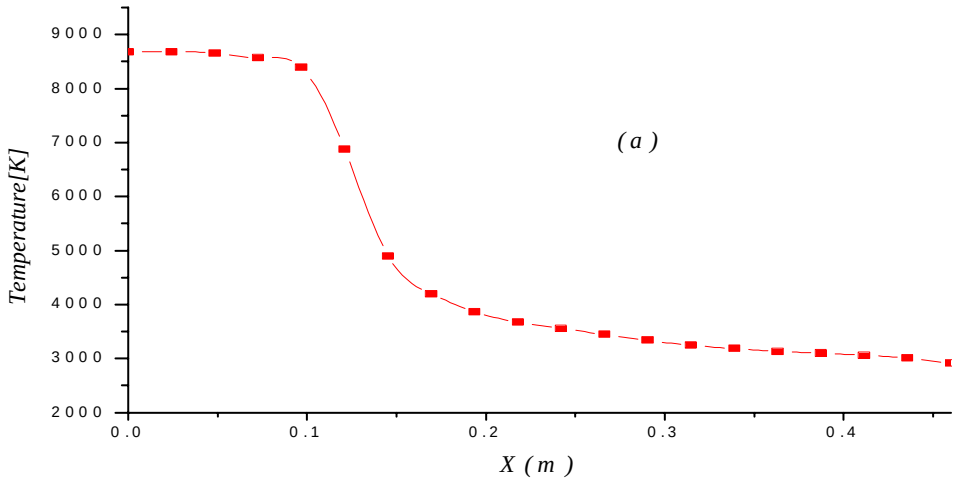


Figure V-5 : Profil axial de température

V.3.3 Champs de concentration

A travers les calculs thermodynamiques de la décomposition du CCl_2F_2 dans l'argon (plasma thermique) dans une plage de températures allant de 298 K à 6000 K sous 1 atm nous avons montré que la décomposition de CCl_2F_2 en présence de H_2 et O_2est quasi instantané.

La description de la décomposition de Fréon12 par analyse CFD est présentée sur la figure V-6. L'examen de cette figure montre que le CCl_2F_2 se décompose complètement et immédiatement à l'entrée du réacteur (juste à près l'injection). Ce phénomène résulte de la température élevée du gaz plasmagène d'argon. Les réactifs gazeux injectés (CCl_2F_2, O_2 et H_2) sont principalement décomposés en espèces stables CO_2, CO, HCl, HF et H_2O à la sortie du réacteur.

Ce résultat est en accord avec l'étude thermodynamique et les résultats expérimentaux obtenus par [72].

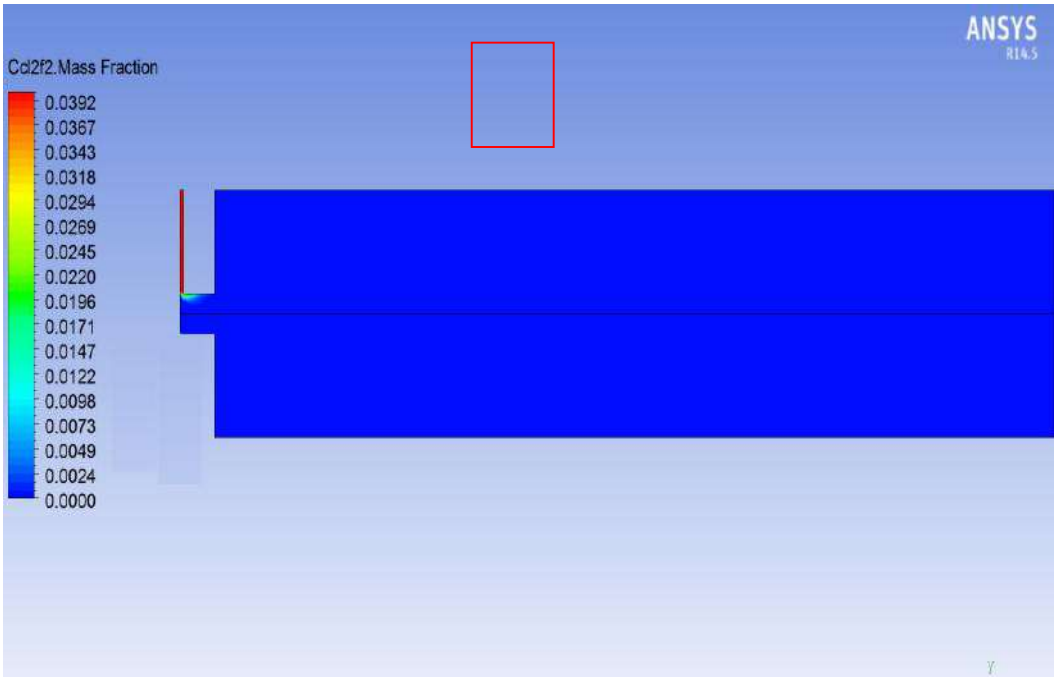


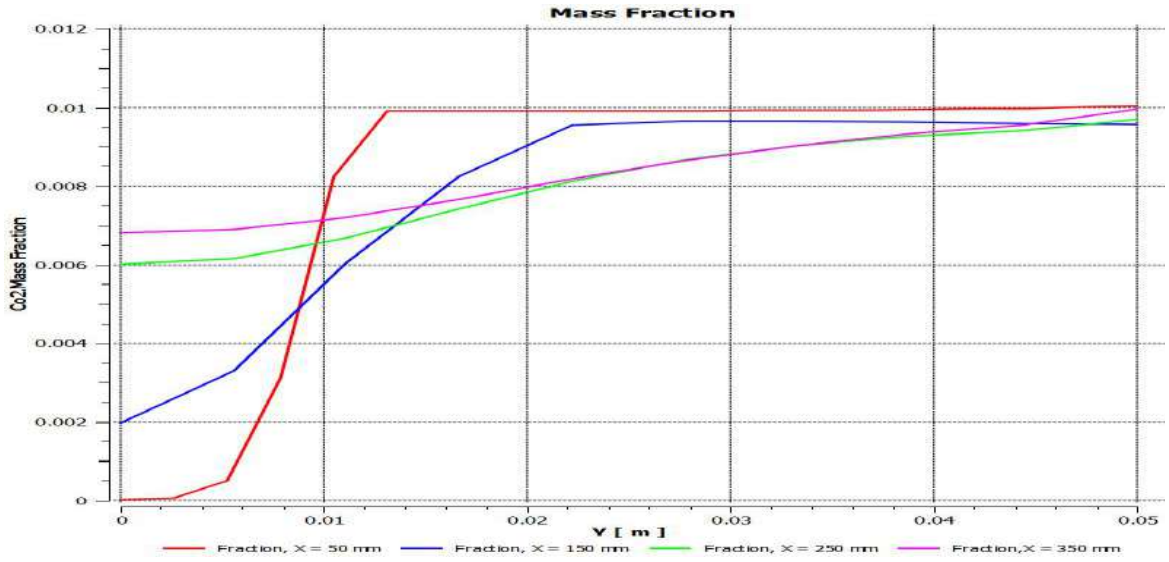
Figure V-6 : Contour de fraction massique de décomposition de CCl_2F_2

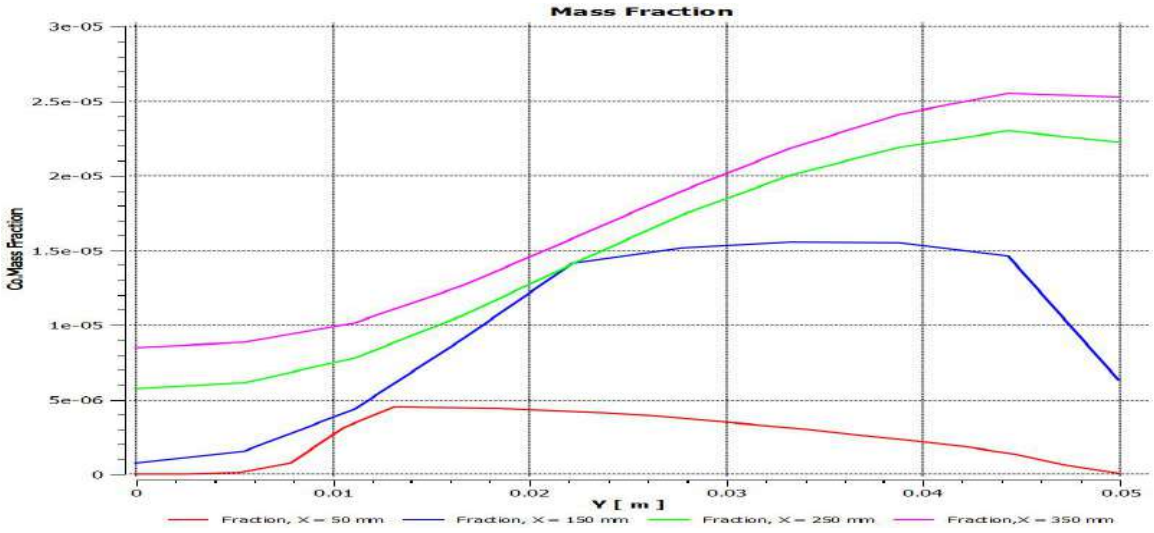
Cependant, il convient de noter que les zones caractérisées par une température élevée (cœur et région développée proche de la buse) ne permettent pas la formation de ces espèces CO_2, CO, HCl, et HF, car la température élevée conduit à la formation d'atomes et de radicaux qui se combinent pour former un produit chimique stable dans les parties froides du réacteur (près de la paroi et à la sortie du réacteur).

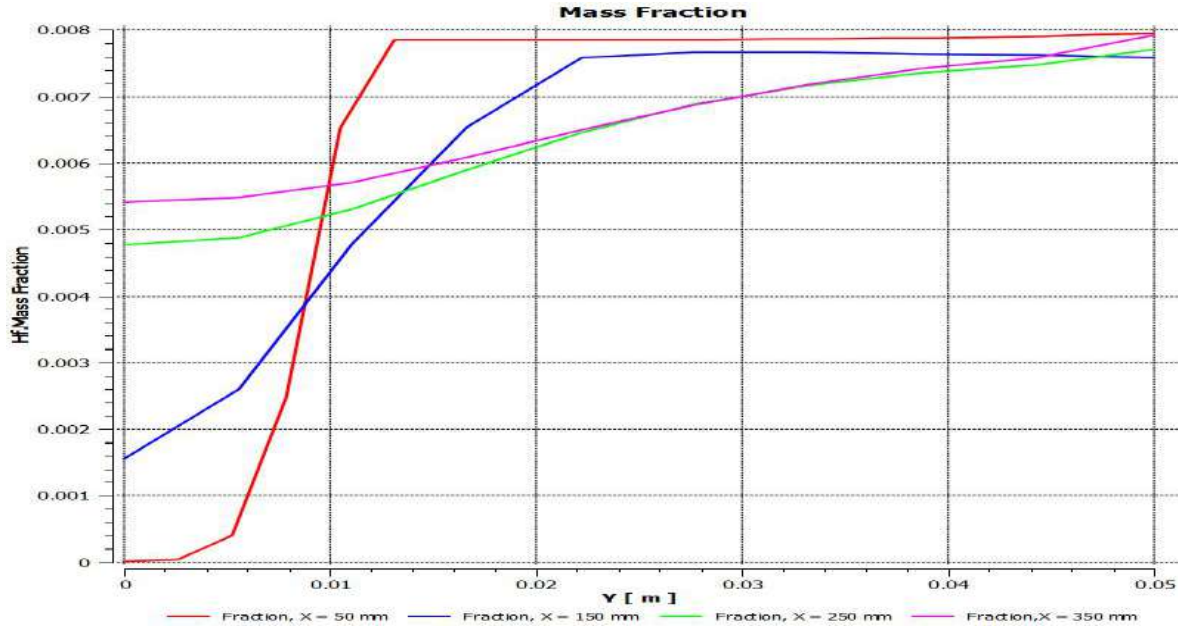
Cette tendance est confirmée par les résultats de la simulation illustrés aux figures V-7 et V-8.

La figure V-7 illustre la variation radiale des fractions de masse des molécules CO_2, CO, HCl, et HF résultant de la décomposition du CCl_2F_2 à différents emplacements axiaux le long du réacteur, respectivement X = 50. X = 150, X = 250 et X = 350 mm.

De plus, la même figure montre que les fractions de masse de ces espèces chimiques augmentent avec la distance X et le rayon r dans tout le réacteur, ce qui entraîne une chute de la température du mélange réactionnel.


Mass Fraction
0.012
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
CO2 Mass Fraction
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
Y [m]
Fraction, X = 50 mm
Fraction, X = 150 mm
Fraction, X = 250 mm
Fraction,X = 350 mm


Mass Fraction
3e-05
2.5e-05
2e-05
1.5e-05
1e-05
5e-06
0
CO Mass Fraction
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
Y [m]
Fraction, X = 50 mm
Fraction, X = 150 mm
Fraction, X = 250 mm
Fraction,X = 350 mm


Mass Fraction
0.008
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0
HF Mass Fraction
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
Y [m]
Fraction, X = 50 mm
Fraction, X = 150 mm
Fraction, X = 250 mm
Fraction,X = 350 mm

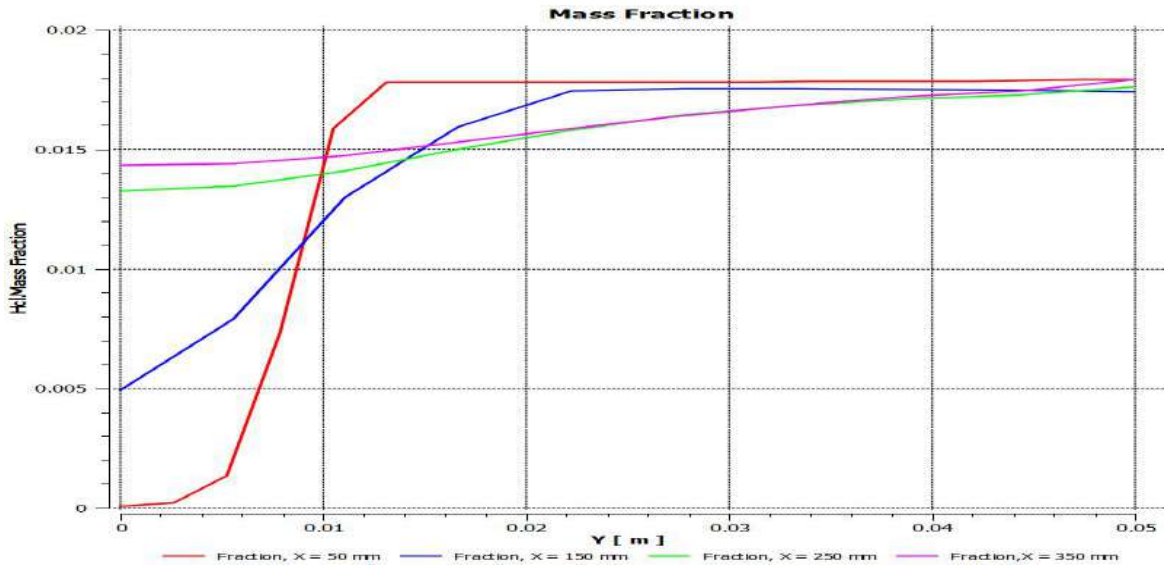
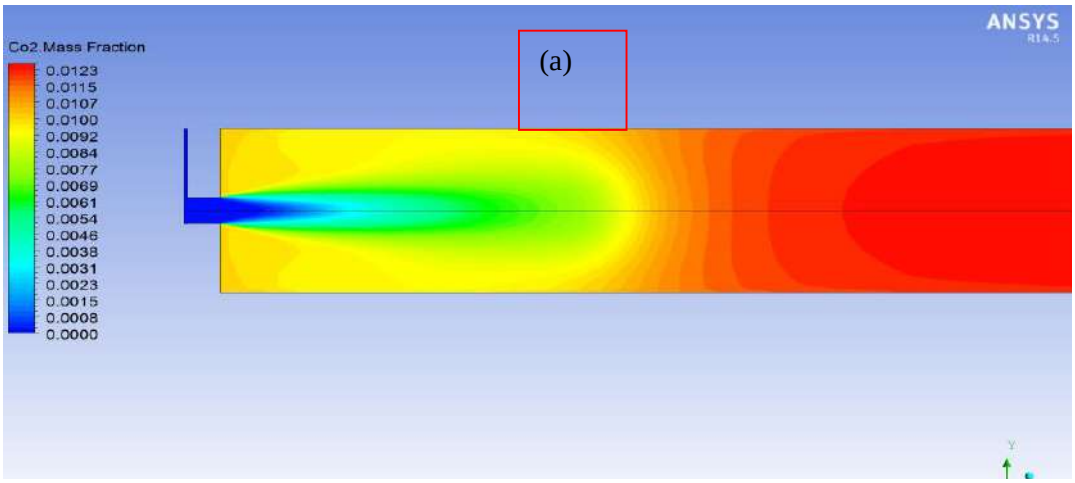
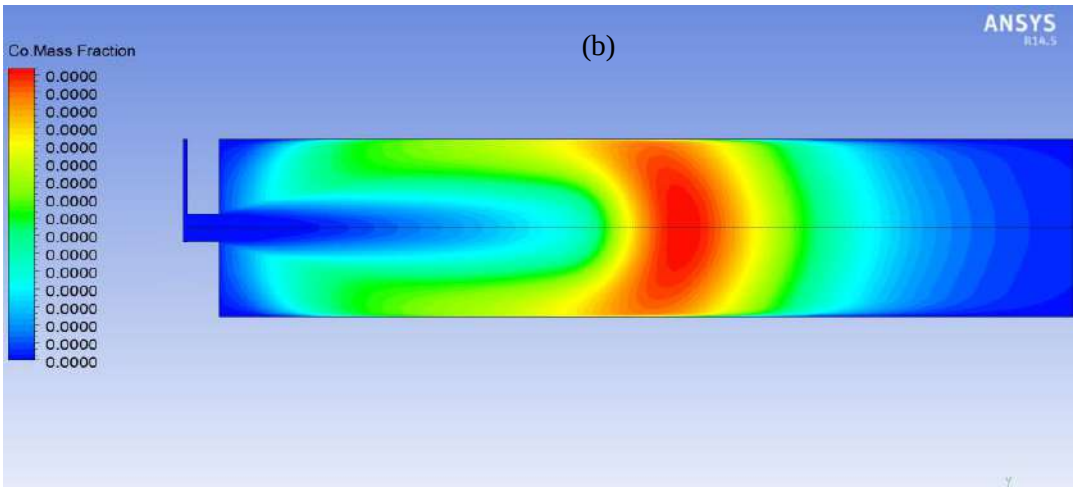


Figure V-7 : Profils radiaux des fractions de masse des radicaux CO_2, CO, HCl et HF à différentes positions axiales (X = 50, 150, 250 et 350 mm)





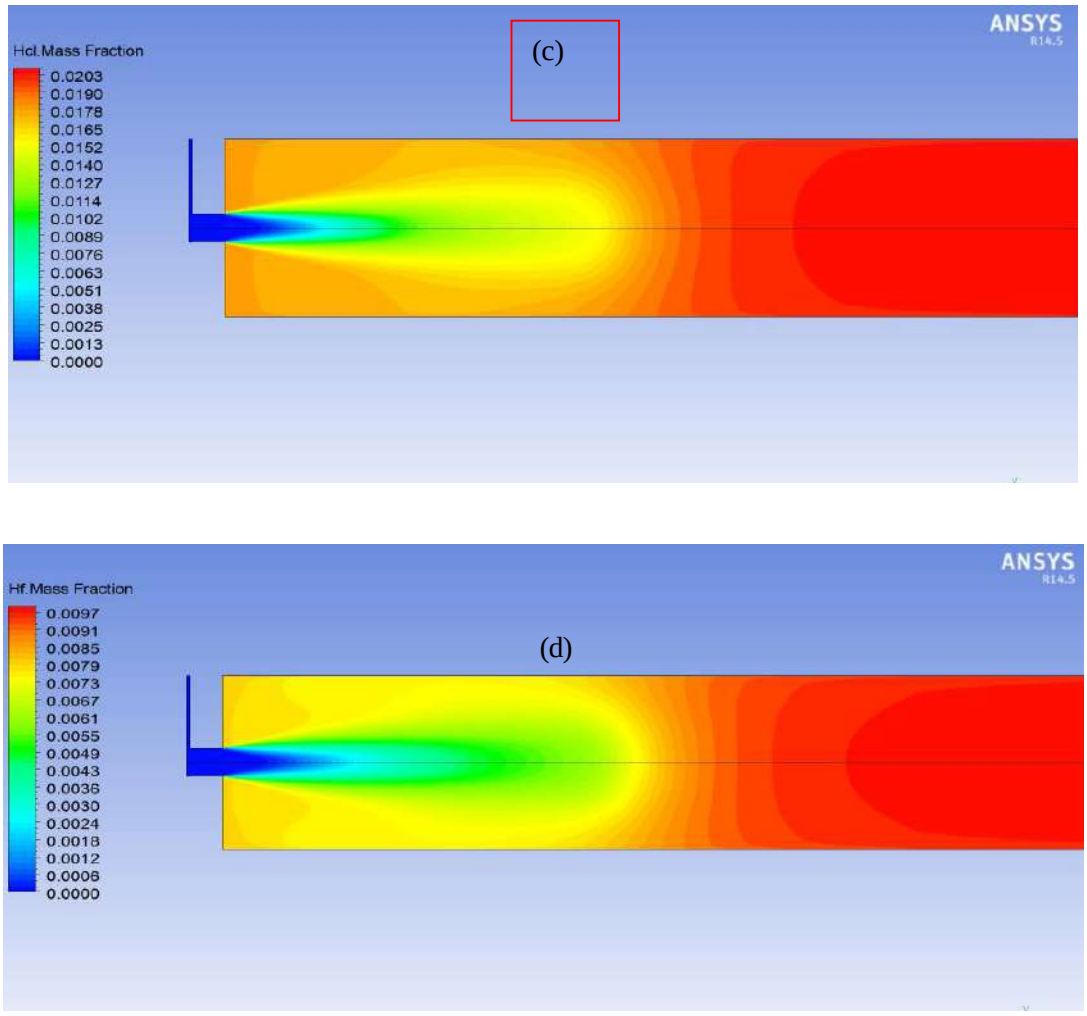


Figure V-8 : Fractions massiques calculées dans un réacteur à plasma; (a) CO_2, (b) CO, (c) HCl et (d) HF

La figure V-9 montre la variation des fractions de masse des espèces dominantes à la suite de la réaction (CCl_2F_2+O_2+ H_2) le long du réacteur.

En examinant cette figure, on peut constater que les fractions massiques l'atomique de chlore Cl et d'hydroxyde OH augmentent jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondant à 15 cm pour le chlore atomique et à 13 cm pour l'hydroxyle. Au-delà de ces distances, la fraction massique diminue à 10^{-6} à 30 cm et à 16 cm pour le chlore et l'hydroxyde atomiques respectivement.

Par contre, la formation de monoxyde de carbone CO commence à 10 cm et atteint une valeur maximale de concentration à 46 cm. En ce qui concerne le dioxyde de carbone CO_2, l'eau gazeuse H_2O et le chlorure d'hydrogène gazeux HCl ainsi que

le fluorure d'hydrogène HF, leurs fractions massiques augmentent progressivement le long du réacteur jusqu'à ce qu'elles deviennent constantes à 20 cm.

Pour le Cl_2, son évolution est différente: car sa formation commence à 7,5 cm puis disparaît à 12 cm.

En conclusion de cette enquête, la décomposition du CCl_2F_2 avec O_2 et H_2 dans un rapport stœchiométrique dans les conditions de fonctionnement du plasma de la torche mentionnées précédemment, le CCl_2F_2 se décompose complètement dès son injection.

Dans la partie du réacteur caractérisée par une température très élevée (la région du cœur et la région développée proche de la buse de la torche), il se décompose en radicaux et atomes qui se combinent dans des régions caractérisées par une température inférieure pour former des molécules stables CO_2, HCl , HF et H_2O.

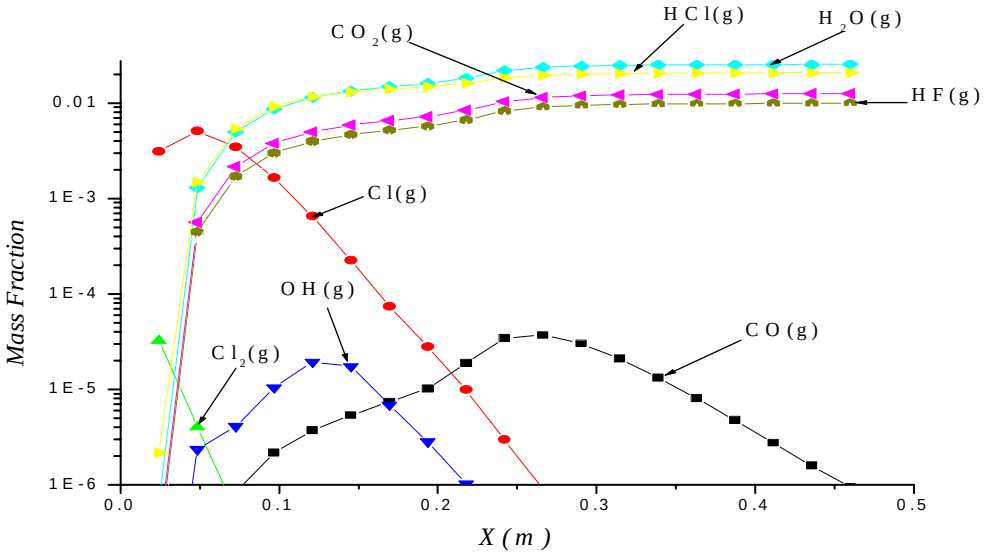


Figure V-9 : Profils axiaux des fractions de masse de la décomposition de CCl_2F_2 avec O_2 et H_2 dans un rapport stœchiométrique.

V.4 Conclusion

La décomposition du CCl_2F_2 avec O_2 et H_2 dans le jet de plasma d'argon a été effectuée numériquement par le logiciel CFD. Un ensemble d'équations de transport combinées à un modèle de cinétique chimique est résolu en deux dimensions à l'aide d'un modèle turbulent (K-ε) afin de calculer la concentration en espèces chimiques principales dans le réacteur à plasma résultant du processus de décomposition.

Nos résultats montrent que la molécule de CCl_2F_2 a été complètement détruite et qu'elle s'est décomposée en espèces majeures: CO_2, HCl, HF et H_2O.

La quantité d'hydrogène dans le rapport stœchiométrique est suffisante pour convertir le chlore et le fluor en HCl et HF, ce qui rend ce processus évidemment moins dommageable pour l'environnement car ils peuvent être piégés et éliminés par les méthodes conventionnelles.

Conclusion générale

Conclusion générale

La problématique de la thèse concernait la question suivante : vu l'impact des CFC sur la santé de l'être humain et sur l'environnement, existe t-il un moyen de se débarrasser des quantités de ces composés chimiques en cours d'utilisation et en stock de façon moins couteuse et écologique ? La destruction par plasma thermique est elle efficace ? Cette problématique est en lien direct avec les préoccupations des industriels sur la maîtrise de la décomposition des CFC.

Pour répondre à ces questions, nous avons opté pour l'analyse du problème de la décomposition par voie de plasma thermique et ce, par une simulation numérique au moyen CFD sous Fluent. Dans un premier temps, nous avons fixé le cadre de ce modèle en présentant la configuration de la décomposition de CFC-12 thermodynamiquement ; en étudiant le système Ar/C/Cl/F/O/H (mélange réactionnel CCl_2F_2+O_2+ H_2 dans l'argon) dans une plage de température entre 298K et 6000K sous la pression atmosphérique. Etant donné que la présence de l'oxygène et de l'hydrogène a une influence sur la décomposition du CFC-12, la concentration initiale du mélange réactionnel et les conditions opératoires relatives aux débits du gaz plasmagène (Ar), le débit d'injection de CCl_2F_2, H_2 et O_2, la vitesse et la température du plasma à l'entrée de réacteur ont été judicieusement sélectionnés sur la base d'une étude bibliographique. L'analyse des résultats de cette partie nous a permis de sélectionner 17 espèces majoritaires et 21 réactions chimiques dominantes qui vont être utilisées dans la partie numérique.

Notre choix s'est orienté vers un modèle 2D en régime turbulent en écoulement réactionnel couplé avec le model k-ϵ de la turbulence et le model de la cinétique chimique de toutes les réactions préalablement sélectionnées reflétant ainsi la réalité du phénomène de décomposition. L'ensemble des équations différentielles gouvernant le processus de décomposition du CFC-12 sont résolues numériquement par Fluent en utilisant la méthode du volume finis. Le modèle ainsi résolu permet de déterminer l'évolution de la température, de la vitesse et de la concentration des différentes espèces chimiques en tout point du réacteur (direction axiale et radiale)

Le mélange de CCl_2F_2, O_2 et H_2 à été injecté à travers un tube de 0.3mm avec un débit initial déduit des calculs thermodynamiques. Le mélange réactionnel est composé de 21 réactions dont les réactions inverses et de 17 espèces. Le mécanisme réactionnel utilisé fournit les informations nécessaires à la modélisation par FLUENT.

Les profils axiaux de vitesse et de température le long du réacteur obtenus par le model sont en parfaits accords avec ceux trouvés dans littérature ; ce qui justifie la validité de notre modèle.

Nos résultats montrent que l'introduction de l'hydrogène en quantité stœchiométrique avec de l'oxygène est assez suffisante pour permettre non seulement la destruction complète et instantané de la molécule de CFC-12 mais aussi l'obtention à la sortie du réacteur des espèces, moins nocives pour l'environnement, composés principalement de CO_2, HCl, HF et H_2O. Ces composés peuvent être facilement récupérés et traités chimiquement par les méthodes classiques rendant ainsi le procédé de décomposition du CFC-12 par voie de plasma thermique écologique.

En perspective, la décomposition d'autre substances nocives telles que les HCFC est à examiner par ce modèle a fin d'étendre son application pour mieux maitriser la simulation de traitement par voie de plasma thermique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Q.-B. Lu, International Journal of Modern Physics B 27 (2013) 1350073.

[2] H. Sekignchi, A. Kanzawa, Plasma Chem. Plasma Processing 13 (1993) 463-478.

[3] W.-J. Lee, C.-Y. Chen, W.-C. Lin, Y.-T. Wang, C.-J. Chin, Journal of hazardous Materials 48 (1996) 51-67.

[4] E. Bosa, C. Paradisi, G. Scorrano, Rapid communications in mass spectrometry 17 (2003) 1-8.

[5] P. Fauchais, E. Bourdin, Le Journal de Physique Colloques 38 (1977) C3-111-C113-134.

[6] M. Jasiński, J. Mizeraczyk, Z. Zakrzewski, T. Ohkubo, J.-S. Chang, Journal of Physics D: Applied Physics 35 (2002) 2274.

[7] J. Mostaghimi, M.I. Boulos, Plasma Chemistry and Plasma Processing 35 (2015) 421-436.

[8] M. Shigeta, Journal of Flow Control, Measurement & Visualization 6 (2018) 107.

[9] M. Shigeta, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering 14 (2019) 16-28.

[10] J. Chang, J. Coburn, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 21 (2003) S145-S151.

[11] H.M. Lee, S.-H. Chen, Energy Procedia 142 (2017) 3637-3643.

[12] C. Ansys, ANSYS Inc (2009).

[13] L. Tonks, I. Langmuir, Physical Review 33 (1929) 990.

[14] A.-M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, Techniques de l'ingénieur. Génie électrique 4 (1998) 1-21.

[15] R. Abd Jelil, Modélisation de la relation entre les paramètres du procédé plasma et les caractéristiques de la qualité du matériau textile par apprentissage de données physiques, Lille 1, 2010.

[16] C. Wu, L. Wang, W. Ren, X. Zhang, Journal of manufacturing processes 16 (2014) 74-85.

[17] S. Ramakrishnan, M. Gershenzon, F. Polivka, T.N. Kearney, M.W. Rogozinski, IEEE Transactions on plasma science 25 (1997) 937-946.

[18] P. Fauchais, Journal of Physics D: Applied Physics 37 (2004) R86.

[19] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, Applied physics letters 52 (1988) 437-438.

[20] M. Goral, S. Kotowski, A. Nowotnik, M. Pytel, M. Drajewicz, J. Sieniawski, Surface and Coatings Technology 237 (2013) 51-55.

[21] A. Denoirjean, Conception et optimisation d'un réacteur plasma à arc tranféré pour la densification et/ou la sphéroïdisation de particules céramiques composites, Limoges, 1992.

[22] M. Entezarian, F. Allaire, P. Tsantrizos, R. Drew, Jom 48 (1996) 53-55.

[23] J.-H. Seo, B.-G. Hong, Nuclear engineering and technology 44 (2012) 9-20.

[24] B. Aboulkassim, Etude d'un reacteur a lit fluide chauffe par jet plasma d'arc: application a la synthese d'oxynitrures, Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, 1988.

[25] J. Amouroux, D. Morvan, H. Apostolidou, F. Slootman, J. Rouchaud, M. Fedoroff, Photovoltaic silicon production by plasma process, Seventh EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Springer, 1987, pp. 719-725.

[26] F. Kassabji, B. Pateyron, J. Aubreton, M. Boulos, P. Fauchais, Rev. Int. des Hautes Temp. et Réfract. (1981) 18.

[27] J.-F. Coudert, Contribution à la modélisation de la cinétique chimique dans un plasma N2-O2 produit par un générateur à arc soufflé, étude expérimentale de la répartition des températures dans l'écoulement plasma soumis à l'injection de gaz froids, 1985.

[28] N. Boudesocque, C. Vandensteendam, C. Lafon, C. Girold, J. Baronnet, Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma, Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 16), 2006.

[29] E.E. Nolting, J.W. Cofield, T. Alexakis, P. Tsantrizos, P. Manoliadis, Plasma Arc Thermal Destruction Technology for Shipboard Solid Waste, Proceedings of 20th International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, 2001.

[30] P. Fauchais, J.-F. Coudert, B. Pateyron, Revue générale de thermique 35 (1996) 543-560.

[31] L. Delair, Caractérisation de sources plasmas dédiées à la simulation de rentrées atmosphériques et au traitement de polluants: arc soufflé basse pression et décharge de polluants, Rouen, 2004.

[32] J. Trelles, C. Chazelas, A. Vardelle, J. Heberlein, Journal of thermal spray technology 18 (2009) 728.

[33] P. Roumilhac, Université de Limoges, Limoges (1990).

[34] P. Fauchais, J.-F. Coudert, B. Pateyron, Revue générale de thermique 35 (1996) 543-560.

[35] F. Kassabji, P. Fauchais, Revue de Physique Appliquée 16 (1981) 549-577.

[36] P. Fauchais, J. Coudert, Revue générale de thermique 35 (1996) 324-337.

[37] R. Hervé, C. de Izarra, (2004).

[38] N. Garnier, Ondes non-linéaires à une et deux dimensions dans une mince couche de fluide, Université Paris-Diderot-Paris VII, 2000.

[39] M. Vandamme, E. Robert, S. Pesnel, E. Barbosa, S. Dozias, J. Sobilo, S. Lerondel, A. Le Pape, J.M. Pouvesle, Plasma processes and polymers 7 (2010) 264-273.

[40] A. Danlos, Dynamique des jets contrôlés: Application à l'étude du mélange dans des écoulements de jets annulaires à très grand rapport de diamètres, 2009.

[41] E. Langlois-Bertrand, Caractérisation d'un jet de plasma d'argon laminaire: détermination des champs de températures par spectroscopies atomique et moléculaire et mesures de vitesses d'écoulement, 2011.

[42] E. Pfender, R. Spores, W. Chen, International Journal of Materials and Product Technology 10 (1995) 548-565.

[43] M.-P. Planche, Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement, 1995.

[44] V. Debout, Contribution à l'étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zircone yttriée: influences de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques, Limoges, 2007.

[45] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, Thermal plasmas: fundamentals and applications, Springer Science & Business Media, 2013.

[46] J. Fincke, D. Crawford, S. Snyder, W. Swank, D. Haggard, R. Williamson, International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4201-4213.

[47] J. AUBRETON, Contribution à la modélisation instationnaire et tridimensionnelle du comportement dynamique de l'arc dans une torche de projection plasma, Université de LIMOGES, 2003.

[48] J.P. Trelles, E. Pfender, J. Heberlein, Plasma chemistry and plasma processing 26 (2006) 557-575.

[49] V. Colombo, E. Ghedini, Time dependent 3-D simulation of a DC non-transferred arc plasma torch: anode attachment and downstream region effects, Proc. 17th Int. Symp. on Plasma Chemistry (Toronto, Canada), 2005, pp. 169-170.

[50] P. Eichert, Etude de l'écoulement gazeux, au sein et à l'extérieur d'une torche de projection à plasma d'arc soufflé, à l'aide du code PHOENICSTm, Besançon, 1996.

[51] G. Mariaux, A. Vardelle, International journal of thermal sciences 44 (2005) 357-366.

[52] K. Remesh, H. Ng, S. Yu, Y. Lam, Effects of carrier gas flow on particle in-flight characteristics during the plasma spray process with internal injection, Proceedings of the 35th National Heat Transfer Conference, Berndt Anaheim, USA, 2001, pp. 384-484.

[53] E. Meillot, D. Guenadou, Plasma chemistry and plasma processing 24 (2004) 217-238.

[54] B. Dussoubs, Modélisation tri-dimensionnelle du procédé de projection plasma: influence des conditions d'injection de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement, Limoges, 1998.

[55] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, Thermal plasmas: fundamentals and applications, 1994.

[56] R. Bolot, J. Li, C. Coddet, Some key advices for the modeling of plasma jets using FLUENT, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2005, pp. 1367-1371.

[57] R. Williamson, J. Fincke, D. Crawford, S. Snyder, W. Swank, D. Haggard, International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4215-4228.

[58] J. Ramshaw, C. Chang, Plasma chemistry and plasma processing 12 (1992) 299-325.

[59] E. Meillot, D. Guenadou, C. Bourgeois, Plasma Chemistry and Plasma Processing 28 (2008) 69-84.

[60] C. Marchand, A. Vardelle, G. Mariaux, P. Lefort, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4458-4464.

[61] Y. Shan, T. Coyle, J. Mostaghimi, Journal of Thermal Spray Technology 16 (2007) 698-704.

[62] S.K. Wang, S.K. Wang, Handbook of air conditioning and refrigeration, McGraw-Hill New York, 2000.

[63] D. Clodic, L. Palandre, MAD l 'outil froid ISSN (2002) 44.

[64] M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, J.-P. Sawerysyn, The Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 11342-11352.

[65] R. Swindlehurst, P. Johnston, S. Tröndle, R. Stringer, A. Stephenson, I. Stone, Science of the total environment 171 (1995) 243-264.

[66] C.d. Izarra, Contribution a l'etude de colonnes de plasma d'argon dans un domaine etendu de temperatures (2000 k; 14000 k), Orléans, 1988.

[67] C. Chanenchuk, A. Protopapas, G. Alexopoulos, Catalytic extraction process application to chlorinated waste streams, I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Atlanta, Georgia, 1994.

[68] M. Diependaal, A. Klein, P.O. Boerrigter, J. Van Der Meij, F. De Walle, Waste management & research 11 (1993) 481-492.

[69] M.J. DeVito, L.S. Birnbaum, W.H. Farland, T.A. Gasiewicz, Environmental Health Perspectives 103 (1995) 820-831.

[70] P. Fauchais, Technologies plasma: applications au traitement des déchets, Ed. Techniques Ingénieur, 2007.

[71] J. Van Gompel, Semiconductor International 23 (2000) 321-326.

[72] H. Sekiguchi, T. Honda, A. Kanzawa, Plasma chemistry and plasma processing 13 (1993) 463-478.

[73] S. Takeuchi, The first step to industrialize decomposition process of ozone depleting substances by steam plasma, Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem., 1995, 1995.

[74] A. Murphy, T. McAllister, Physics of Plasmas 8 (2001) 2565-2571.

[75] A. Dayal, D. Pfluger, T. Kearney, R. Western, T. McAllister, Plasma chemistry and plasma processing 24 (2004) 573-584.

[76] S.-S. Choi, D.-W. Park, T. Watanabe, Nuclear engineering and technology 44 (2012) 21-32.

[77] H. Saito, T. Watanabe, Plasma Chemistry and Plasma Processing 30 (2010) 813-829.

[78] A. Chernukho, A. Migun, S. Zhdanok, J. Rostaing, J. Perrin, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 78 (2005) 394-404.

[79] K.A. Főglein, J. Szépvölgyi, P.T. Szabó, E. Mészáros, E. Pekker-Jakab, I.Z. Babievskaya, I. Mohai, Z. Károly, Plasma chemistry and plasma processing 25 (2005) 275-288.

[80] N. Abdenouri, Extraction par voie thermique du soufre présent dans les minerais de type pyrrhotite Fe 1-XS, Perpignan, 1990.

[81] A. Tajmouati, Etude des transferts de chaleur et de matière dans les matrices alvéolaires. Application à la récupération des métaux précieux contenus dans les catalyseurs de postcombustion automobile usages, Perpignan, 1992.

[82] P. André, J. Aubreton, M.F. ELCHINGER, P. Fauchais, A. Lefort, Annals of the New York Academy of Sciences 891 (1999) 81-89.

[83] A. Aubreton, Modélisation et étude expérimentale d'un plasma métallique créé par ablation laser, Toulouse 3, 2002.

[84] S.M. Walas, Phase equilibria in chemical engineering, Butterworth-Heinemann, 2013.

[85] W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig, The Journal of Chemical Physics 28 (1958) 751-755.

[86] G. Eriksson, Acta. Chem. Scand. 25 (1971).

[87] G. Eriksson, Chem. Shem. Scr. 4 (1973) 193-194.

[88] H. Paulsson, E. Rosen, R. Tegman, Chemica Scripta 8 (1975) 193-196.

[89] K.K. Kuo, Principles of combustion, 2005.

[90] M. RAHMANE, G. SOUCY, P. PROULX, (1999).

[91] A.A. El-Hadj, N. Ait-Messaoudene, Plasma chemistry and plasma processing 25 (2005) 699-722.

[92] K. Cheng, X. Chen, International Journal of Heat and Mass Transfer 47 (2004) 5139-5148.

[93] S.V. Shepel, B.L. Smith, International journal for numerical methods in fluids 59 (2009) 147-171.

[94] B.E. Launder, B. Sharma, Letters in heat and mass transfer 1 (1974) 131-137.

[95] G. Mariaux, P. Fauchais, A. Vardelle, B. Pateyron, High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes 5 (2001).

[96] F. Qunbo, W. Lu, W. Fuchi, Journal of Materials Processing Technology 166 (2005) 224-229.

[97] C. Chang, J. Ramshaw, Plasma chemistry and plasma processing 13 (1993) 189-209.

[98] Q. Zhou, H. Li, X. Xu, F. Liu, S. Guo, X. Chang, W. Guo, P. Xu, Journal of Physics D: Applied Physics 42 (2008) 015210.

[99] Y. Shan, T. Coyle, J. Mostaghimi, Journal of thermal spray technology 19 (2010) 248-254.

[100] J. Bauchire, J. Gonzalez, A. Gleizes, Plasma Chemistry and Plasma Processing 17 (1997) 409-432.

[101] B.E. Launder, W.C. Reynolds, W. Rodi, Turbulence models and their applications, Eyrolles, 1984.

[102] V. Yakhot, L.M. Smith, Journal of Scientific Computing 7 (1992) 35-61.

[103] M. Smooke, I. Puri, K. Seshadri, A comparison between numerical calculations and experimental measurements of the structure of a counterflow diffusion flame burning diluted methane in diluted air, Symposium (International) on Combustion, Elsevier, 1988, pp. 1783-1792.

[104] R. Eymard, T. Gallouët, R. Herbin, Finite Volume methods, Preprint 97-19 of LATP, UMR 6632, Marseille, to appear in Handbook of Numerical Analysis, PG Ciarlet and JL Lions eds, North Holland, see also http://www-gm3. univ-mrs. fr.

[105] S. Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, CRC press, 2018.

[106] C. Ansys, ANSYS FLUENT Release (2009).

[107] P. Snabre, M. Announ, J. Badie, B. Granier, The European Physical Journal-Applied Physics 3 (1998) 287-293.

[108] A. Kazakov, M. Frenklach, University of California at Berkeley, Berkeley, CA, http://www. me. berkeley. edu/drm (1994).

[109] H. Wang, T. Hahn, C. Sung, C.K. Law, Combustion and flame 105 (1996) 291-307.

[110] J. Kerr, 5. J. Moss teds.), Handbook of Bimolecular and Termolecular Reactions, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.

[111] G.Y. Adusei, A. Fontijn, The Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 3732-3739.

[112] W.-p. Ho, R.B. Barat, J.W. Bozzelli, Combustion and Flame 88 (1992) 265-295.

[113] S. Kumaran, M.-C. Su, K. Lim, J. Michael, A. Wagner, L. Harding, D. Dixon, The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 7541-7549.

[114] J.W. Bozzelli, A.Y. Chang, A.M. Dean, Analysis of the reactions H+ N2O and NH+ NO: Pathways and rate constants over a wide range of temperature and pressure, Symposium (International) on Combustion, Elsevier, 1994, pp. 965-974.

[115] J. Codnia, M.L. Azcárate, Photochemistry and photobiology 82 (2006) 755-762.

[116] V.I. Babushok, G.T. Linteris, O. Meier, J.L. Pagliaro, Combustion Science and Technology 186 (2014) 792-814.

[117] S. Melnikovich, F. Moin, KINETICS AND CATALYSIS 27 (1986) 17-20.

[118] T.L. Pollock, W.E. Jones, Canadian Journal of Chemistry 51 (1973) 2041-2046.

[119] R.J. Kee, J.A. Miller, G.H. Evans, G. Dixon-Lewis, A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames, Symposium (International) on Combustion, Elsevier, 1989, pp. 1479-1494.

[120] S. Subramaniam and S.B. Pope (1997) ``Comparison of PDF mixing models for nonpremixed turbulent reacting flow'' Cornell University report FDA 97--03

[121] M. Brossa, E. Pfender, Plasma Chemistry and Plasma Processing 8 (1988) 75-90.