

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université d'Oran des Sciences et de la Technologie (USTO-MB)



THÈSE



Présentée par :

M^{me} BOUHADBA Amel El Hayet

Spécialité : Physique

Option : Physique des Plasmas et Conversion d'Énergie

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat En sciences

Intitulé

**production de l'ozone et traitement des molécules No_x
par décharge électrique pulsée. Contribution à l'étude
de l'influence du chauffage du gaz**

Soutenu le **14 / 07 / 2021**

devant le jury composé de :

Président	Mr KAMECHE Mostéfa	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mr BELASRI Ahmed	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr HASSINI Abdelatif	Professeur	Univ.Oran2-MBA
Examineur	Melle BENDELLA Soumia	Professeur	USTO-MB
Examineur	Melle KHODJA Khadidja	M.R.A	URAER Ghardia
Examineur	Mr BENMOUSSA Amar	M.C.A	ESG2E.Oran

Année universitaire : 2020 / 2021

REMERCIEMENTS

Je remercie le Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Ce travail à été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Plasmas Matériaux Conducteurs et leurs Applications (LPPMCA) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) « Mohammed Boudiaf », sous la direction du professeur **HAMADACHE Fatima**. Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, le professeur **Ahmed BELASRI** ancien directeur du LPPMCA et je lui exprime toute ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé toute sa confiance, l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de m'apporter au cours de ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier le professeur **KAMECHE Mostéfa** professeur à l'USTO-MB, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je tiens à remercier aussi les autres membres du jury : professeur **HASSINI Abdelatif**, Mlle **BENDELLA Soumia**, Mlle **KHODJA Khadidja**, Mr **BENMOUSSA Amar** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je voudrais également remercier tous les membres du Laboratoire (LPPMCA).

DEDICACE

A celle qui ne sait que donner.

A celle qui se brule pour éclairer ma voie.

A celle qui s'oublie pour penser à moi.

.....Je dirais merci.

À ma mère.

Table des matières.....	i
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vii
Résumé.....	viii
Introduction générale.....	x

Chapitre I : Notions physique sur les plasmas

I.1. Notions physiques sur les plasmas.....	02
I.1.1. Qu'est-ce qu'un plasma	02
I.1.2. Les types de collision dans un plasma.....	03
I.1.2. 1. Les collisions élastiques	03
I.1.2. 2. Les collisions inélastiques	03
I.1.3 Les particules existant dans un plasma.....	03
I.I.3.1. Les électrons.....	03
I.I.3.2. Les Photons.....	04
I.I.3.3. Les neutres.....	04
I.I.3.4. Les espèces excitées.....	04
I.I.3.5. Les ions.....	04
I.1.4. paramètres physiques des plasmas	04
I.1.4. 1.La densité électronique.....	04
I.1.4. 2.Le degré d'ionisation.....	05
I.1.4.3.La température électronique.....	05
I.1.4.4.la longueur de Debye.....	06
I.1.4.5.Libre parcours moyen.....	06
I.1.4.6.La fréquence du plasma.....	06
I.1.5.Classification des plasmas.....	07
I.1.5.1.Plasmas thermiques.....	08
I.1.5.3.Les plasmas chauds.....	08
I.2. Décharges électriques à pression atmosphérique	09
I.2.1. Décharge couronne	09

I.2.1.1.Décharge couronne pointe plan.....	10
I.2.1.2.décharge couronne pointe plan positive	12
I.2.1.3.décharge couronne pointe plan négative	12
I.2.1.4.Décharge couronne pulsée.....	12
I.2.2. Décharges à Barrière Diélectrique	13
I.2.3. Applications des décharges électriques atmosphériques.....	14
I.2.3. 1.Génération d’ozone.....	14
I.2.3. 2.Traitement des effluents gazeux par décharge couronne.....	14
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	16

Chapitre II : Polluants atmosphériques : ozone et oxydes d’azote

II.1. La pollution atmosphérique.....	20
II.2.Source de pollution anthropique	20
II.2.1.La production d’énergie thermique	20
II.2.2.Les émissions domestiques	21
II.2.3.Les transports et les automobiles.....	21
II.2.4.Le traitement des déchets.....	21
II.2.5.L’agriculture	21
II.2.6.La distribution d’énergie.....	21
II.3.Source de pollution naturelle	21
II.4.Les oxydes d’azote (NOX)	22
II.4.1. Formation thermique des oxydes d’azote.....	24
II.5. L’ozone	25
II.5.1.l’historique de l’ozone	25
II.5.2. Propriétés physiques et chimiques de l’ozone.....	27
II.5.3.Formation naturelle de l’ozone	28
II.5.3.1.Formation de l’ozone dans la stratosphère.....	28
II.5.3.2.Formation de l’ozone dans la troposphère.....	28
II.5.4.Formation artificielle de l’ozone.....	29
II.5.4.1.Production de l’ozone par décharge électrique DBD.....	29

II.5.4.2. Production photochimique de l'ozone	30
II.5.4.3. La méthode électrochimique de la production d'ozone.....	30
II.5.5. Les applications de l'ozone	31
II.5.5.1. Blanchiment de la pâte du papier.....	31
II.5.5.2. Traitement d'eau.....	31
II.5.5.3. purification d'air	32
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	33

***Chapitre III : Modèle physique, cinétique et électrique de la décharge
couronne pulsée***

III.1. Introduction.....	36
III.2. Etude cinétique dans le mélange gazeux N_2/O_2	36
III.3. Les équations cinétiques de l'ozone et des oxydes d'azotes.....	42
III.4. Section efficace et taux de réaction	43
III.5. production des espèces dans un plasma d'air	45
III.6. Formation de l'ozone dans l'air	46
III.7. Formation des oxydes d'azote dans l'air.....	47
III.8. Modèle monodimensionnel transverse (1D).....	48
III.9. Le modèle cinétique temporel (0D).....	49
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	52

***Chapitre IV : Production de l'ozone et traitement des molécules NOx par
décharge électrique pulsée. Contribution à l'étude de l'influence du chauffage du
gaz***

IV. 1. Synthèse bibliographique	55
IV.2. Conditions de simulation	56
IV.3. Comportement de la décharge électrique homogène	57
IV.3.1.1. Les caractérisations énergétiques de la décharge	57
IV.3.1.2. L'évolution temporelle des densités d'espèces chargées positivement..	59
IV.3.1.3. L'évolution temporelle des densités d'espèces chargées négativement..	59
IV.3.1.4. L'évolution temporelle des densités des espèces neutres.....	60

IV.4 L'effet du chauffage du gaz sur les grandeurs électriques et la cinétique réactionnelle du plasma.....	61
IV.4.1 Instabilité à grande échelle ; profile de température du gaz de forme sinusoïdal	62
IV.4.1.1 L'effet du chauffage du gaz sur le dépôt d'énergie	63
IV.4.1.2 L'effet du chauffage du gaz sur la production de l'ozone	64
IV.4.1.3 L'effet du chauffage du gaz sur les oxydes d'azote.....	65
IV.4.1.4 L'évolution spatiotemporelle de la densité de l'ozone par effet du chauffage du gaz	67
IV.4.1.5 L'évolution spatiotemporelle de la densité du monoxyde d'azote par effet du chauffage du gaz.....	68
IV.4.2 Instabilité locale à petite échelle ; profile de température du gaz de forme exponentiel.....	68
IV.4.2.1. L'effet du chauffage du gaz sur le dépôt d'énergie.....	69
IV.4.2.2. L'effet du chauffage du gaz sur la production de l'ozone.....	71
IV.4.2.3. L'effet du chauffage du gaz sur le NO.....	71
IV.4.2.4. L'effet du chauffage du gaz sur le NO ₃	72
IV.4.2.5. L'effet du chauffage du gaz sur le NO ₂	72
IV.4.2.6. L'effet du chauffage du gaz sur le N ₂ O.....	73
IV.4.2.7. L'évolution spatiotemporelle de la densité de l'ozone	73
IV.4.2.8. L'évolution spatiotemporelle de la densité du monoxyde d'azote	74
IV.4.2.9 Etude comparative entre les résultats de l'influence du chauffage du gaz sur la cinétique de la décharge pour les deux profils de température	75
IV.4.3 L'effet de la densité électronique initiale sur le comportement du réacteur plasma.....	76
IV.4.3.1 L'effet de la densité électronique initiale sur les grandeurs électriques.	77
IV.4.3.2 L'effet de la densité électronique initiale sur la production d'ozone et des oxydes d'azote.....	78
IV.4.3.3 La variation spatiotemporelle de la densité de l'ozone par effet de l'inhomogénéité de la densité électronique initiale.....	82
IV.4.3.4 La variation spatiotemporelle de la densité du monoxyde d'azote par effet de l'inhomogénéité de la densité électronique initiale.....	82

IV.5.Conclusion.....	84
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	85
Conclusion générale et perspectives.....	88
Annexe.....	90

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.les quatre états de la matière.....	02
Figure. I.2 .Classification du plasma en température électronique et en densité.....	07
Figure I.3.Les différentes configurations de la décharge couronne.....	09
Figure I.4.Configuration des électrodes pointe- plan.....	10
Figure I.5.Représentation schématique d'une décharge couronne en configuration pointe-plan : (a) tension positive et (b) tension négative.....	11
Figure I.6.Descriptif de la décharge couronne positive.....	12
Figure I.7.Descriptif de la décharge couronne négative.....	12
Figure I.8.Configurations classiques de la DBD : (a) planaire et (b) cylindrique.	13
Figure I.9.Schéma de principe d'un ozoniseur utilisé dans le traitement d'eau...	14
Figure I.10. Les étapes du traitement d'un gaz d'échappement par décharge couronne.....	14
Figure II.1.Mortalité liée à la pollution de l'air	20
Figure II.2.Equilibre thermodynamique entre NO et NO ₂ d'un gaz contenant 500 ppm de NO ₂ , 5% d'O ₂ et 10% d'eau.....	25
Figure. II.3.Martinus Van Marum.....	26
Figure. II.4. L'ozoneur de Werner Von Siemens.....	26
Figure II.5. Structure de l'ozone.....	27
Figure II.6.Principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique.....	28
Figure II.7. Configuration de la décharge électrique.....	30
Figure II.8. Schéma simplifié de la technique du traitement d'eau par ozone	32
Figure III.1.Sections efficaces des premiers états excités de N ₂ par impact électronique.....	43
Figure III.2.Sections efficaces des premiers états excité et ionisé de N ₂ par impact électronique.....	44

Figure III.3. Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé d'O ₂ par impact électronique.....	44
Figure III.4. Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé d'O ₂ par impact électronique.....	45
Figure III.5. les processus élémentaires dans un plasma.....	46
Figure III.6. Schéma du modèle multi-résistances	49
Figure III.7. Structure du modèle cinétique temporel.....	50
Figure IV.1. La géométrie de la décharge électrique pulsée pointe- plan.....	57
Figure IV.2. La variation temporelle du courant et de la tension.....	58
Figure IV.3. La variation temporelle de la puissance.....	58
Figure IV.4. La variation temporelle du champ électrique réduit.....	58
Figure IV.5. Variations temporelles des densités d'espèces chargées positivement.....	59
Figure IV.6. Variations temporelles des densités d'espèces chargées négativement.....	60
Figure IV.7. Variations temporelles des densités des espèces neutres.....	61
Figure IV.8. La distribution transversale sinusoïdale de la température du gaz...	63
Figure IV.9. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du courant.....	63
Figure IV.10. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la densité électronique.....	63
Figure IV.11. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la puissance.....	64
Figure IV.12. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de l'ozone.....	65
Figure IV.13. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO....	66
Figure IV.14. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO ₂ ...	66
Figure IV.15. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO ₃ ..	67
Figure IV.16. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du N ₂ O..	67
Figure IV.17. La variation spatiotemporelle d'O ₃ par effet du chauffage du gaz...	68
Figure IV.18. La variation spatiotemporelle du NO par effet du chauffage du gaz.....	68
Figure IV.19. La distribution transversale de la température.....	69
Figure IV.20. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du courant.....	70

Figure IV.21. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la densité électronique.....	70
Figure IV.22. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la puissance.....	70
Figure IV.23. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du O ₃	71
Figure IV.24. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO....	72
Figure IV.25. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO ₃ ..	72
Figure IV.26. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO ₂ ..	73
Figure IV.27. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du N ₂ O..	73
Figure IV.28. La variation spatiotemporelle d'O ₃ par effet du chauffage du gaz...	74
Figure IV.29. La variation spatiotemporelle du NOpar effet du chauffage du gaz	74
Figure IV.30. Le profil de la distribution transversale de la densité électronique initiale.....	77
Figure IV.31. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du courant.....	77
Figure IV.32. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle de la puissance.....	78
Figure IV.33. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle de la densité électronique.....	78
Figure IV.34. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du N ₂ O.....	80
Figure IV.35. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du NO.....	80
Figure IV.36. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du NO ₂	81
Figure IV.37. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du NO ₃	81
Figure IV.38. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle de l'O ₃	81
Figure IV.39. La variation spatiotemporelle de la densité d'O ₃ .en fonction de densité électronique initiale.....	82
Figure IV.40. La variation spatiotemporelle de la densité du NO en fonction de la densité électronique initiale.....	83

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Caractéristiques physiques des NOx.....	22
Tableau II.1. Caractéristiques de l'ozone.....	27
Tableau III.1. Système d'équations cinétique des espèces considérées.....	36
Tableau IV.1. valeurs des densités des caractéristiques électrique et des espèces de la décharge.....	75

RESUME

Ce travail est basé sur la modélisation numérique du réacteur plasma d'une décharge électrique pulsée dans le mélange N_2/O_2 . L'objectif est d'analyser les possibilités de traitement des molécules NO_x et le taux de production de la molécule O_3 dans les conditions de fonctionnement des décharges électrique pulsées.

Dans cet objectif, nous avons développé un modèle de la cinétique chimique d'une décharge électrique pulsée dans le cas d'une description homogène d'un plasma à haute pression. Ce modèle est basé sur la résolution simultanée de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique, les équations du circuit extérieur et la cinétique du plasma. Pour illustrer l'effet de la perturbation de température du gaz ou de la densité de préionisation, nous avons développé un modèle mono-dimensionnel transverse dans lequel le plasma est décrit par un ensemble des cellules (décharges) en parallèle. Ces instabilités peuvent être classées en trois catégories :

- 1) Instabilités de température de gaz à grande échelle (macroscopique) au voisinage de la cathode dues à des gradients de température de gaz ou à l'écoulement du gaz, se produisant sur des dimensions caractéristiques de quelques cm.
- 2) Instabilités de température de gaz locale à petite échelle sur la cathode due à la formation des spots cathodiques de haute température.
- 3) Non uniformité de densité préionisation dont l'origine est liée à la cinétique électronique et chimique ainsi qu'aux problèmes techniques liés à lampe de la préionisation expérimentale.

Les résultats illustrent l'amplification des non uniformités initiale de température de gaz ou de densité de préionisation et leurs influence sur le dépôt d'énergie dans le volume du réacteur plasma , la cinétique chimique réactionnelle du plasma, la production de la molécule d'ozone O_3 et la variation spatio-temporelle des molécules polluantes NO_x .

Ces types d'instabilités peuvent engendrer des microfilaments de haute conduction électronique qui sont à l'origine de la transition vers le régime d'arc pour des tensions de fonctionnement très élevés.

Mots clé : Plasma froid ,Décharge électrique pulsée, N_2/O_2 , NO_x , Ozone, chauffage du gaz.

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse est consacrée à la production de l'ozone et le traitement des molécules Nox par décharge électrique pulsée. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Plasmas, des Matériaux Conducteurs et leurs Applications L.P.P.M.C.A à l'Université des Sciences et la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf U.S.T.O.M.B.

La pollution atmosphérique est causée par plusieurs gaz dont les sources et les impacts sur l'environnement varient. Ces gaz sont composés de plusieurs types de molécules dont certaines polluent l'environnement, comme les oxydes (CO_x , NO_x , SO_x , etc.) et les composés organiques volatiles (COV) dont la composition est plus complexe. Les processus physico-chimique polluants de l'air sont induits en particulier par l'action des radiations solaires sur les NOx émis dans l'atmosphère par les gaz de voitures, les fumées d'usine.

Actuellement, Une nouvelle voie de traitement des molécules polluantes basée sur l'utilisation des plasmas réactifs hors équilibre générés par des décharges électriques à la pression atmosphérique pour neutraliser ou transformer les oxydes toxiques est en voie de développement. Ce type de plasma réactif hors équilibre susceptible d'être utilisé pour la dépollution des gaz est généralement généré par une décharge impulsionnelle qui constitue un milieu chimiquement très actif de faible consommation énergétique.

L'objectif de ces travaux est de mettre au point un réacteur plasma hors équilibre à dépollution. L'avantage d'un tel réacteur est qu'il permettrait de traiter des polluants tels que les oxydes d'azote (NO_x) de manière active. Le procédé de dépollution s'effectue en deux phases. La première phase concerne le temps de formation d'un plasma constitué d'espèces chargées et des radicaux au sein du réacteur par une décharge électrique pulsée. La deuxième phase vient après la durée de formation du plasma, phase de post-décharge, durant laquelle les

espèces formées réagissent avec les molécules polluantes à traiter pour les transformer en espèces non polluantes.

Le travail est basé sur la modélisation numérique du réacteur plasma d'une décharge électrique pulsée dans le mélange N_2/O_2 . Il analyse les possibilités de traitement des molécules Nox et le taux de production de la molécule O_3 dans les conditions de fonctionnement des décharges pulsées.

En premier lieu, nous développons un modèle basé sur la résolution simultanée de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique, les équations du circuit extérieur et la cinétique plasma d'une décharge pulsée dans le cas d'une description homogène d'un plasma haut pression. Ce modèle permet d'illustrer l'évolution temporelle, durant l'impulsion de la décharge, des grandeurs électriques du plasma comme le courant électrique, la tension de du plasma, la puissance, et le champ électrique. Il nous a permis de calculer l'évolution temporelle des densités des particules chargées et particules neutres durant la phase de transition du plasma et la phase de post décharge.

En second lieu, nous présentons une étude numérique du développement d'instabilités en volume du plasma à grande échelle (macroscopique) et locales à petite échelle qui se développant au voisinage de la cathode ou sur la cathode dues à des gradients de température de neutre, dans un réacteur plasma d'une décharge électrique pulsée pour le traitement des polluants. Cette étude est basée sur un modèle dans lequel le plasma est représenté par un ensemble de cellules de plasma en parallèle, couplé au modèle du circuit extérieur.

Ces instabilités peuvent être classées en trois catégories :

- 1) Instabilités de température de gaz à grande échelle (macroscopique) au voisinage de la cathode dues à des gradients de température de gaz ou à l'écoulement du gaz, se produisant sur des dimensions caractéristiques de quelques cm.
- 2) Instabilités de température de gaz locale à petite échelle sur la cathode due à la formation des spots cathodiques de haute température.
- 3) Non uniformité de densité de préionisation dont l'origine est liée à la cinétique électronique et chimique ainsi qu'aux problèmes techniques liés à lampe de la préionisation expérimentale.

Ce modèle mit en évidence de façon qualitative l'amplification de ces non uniformités initiale de température de gaz ou de densité de préionisation et leurs influence sur le dépôt d'énergie dans le volume du plasma , la cinétique chimique du plasma, la production de la

molécule d'ozone O_3 et la variation spatio-temporelle des molécules polluantes Nox. On note que ces types d'instabilités peuvent engendrer des microfilaments de haute conduction électronique qui sont à l'origine de la transition vers le régime d'arc pour des tensions de fonctionnement très élevés.

D'un point de vue organisationnel, ce travail s'articule autour de quatre chapitres.

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui aborde rapidement Les décharges électriques étant considérées comme un plasma, nous commençons dans un premier temps par quelques rappels et généralités sur les plasmas. Nous rappellerons les différents paramètres et processus physiques qui interviennent au sein des plasmas et qui permettent ainsi de les classifier .ensuite nous allons présenter les décharges électriques à pression atmosphérique.
- ❖ Dans Le deuxième chapitre nous allons dans un premier temps définir la pollution atmosphérique qui est causée par plusieurs sortes de gaz dont les sources et les conséquences sur l'environnement varient. Ensuite nous verrons les polluants atmosphériques qui font l'objet de notre étude dans cette thèse qui sont les oxydes d'azote et l'ozone
- ❖ En troisième chapitre, nous avons présenté le modèle cinétique chimique mis au point dans ce travail, nous avons aussi développé un modèle cinétique temporel afin d'étudier la production de l'ozone et les oxyde d'azote dans une décharge électrique pulsée pour un plasma d'air dans le cas homogène et on a décrit le modèle mono dimensionnel transverse développé dans le cadre de cette thèse pour l'étude de l'instabilité de la température de gaz et du non uniformité de la densité de préionisation.
- ❖ Le quatrième chapitre est destiné à la présentation de nos résultats numérique de la modélisation de la décharge électrique pulsée concernant les variations temporelles et spatiales des concentrations des oxydes d'azote et de l'ozone ainsi que les caractéristiques électriques de la décharge dans le cas du plasma (de mélange gazeux N_2/O_2) homogène et non homogène.

Chapitre I

Notions physique sur les plasmas

I.1. Notions physiques sur les plasmas

I.1.1. Qu'est-ce qu'un plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière par ordre croissant de température : solide, liquide, gaz et plasma, il représente près de 99 % de l'univers. A l'état naturel, le plasma se retrouve sous différentes formes dans l'univers : les étoiles, le soleil, la matière interstellaire en font partie. Sur terre, les plasmas à l'état naturel sont quant à eux plus rares : la flamme, les aurores boréales et la foudre en sont des exemples. Mais de nombreux plasmas sont développés en laboratoire car ils possèdent des propriétés spécifiques permettant des applications dans de très nombreux domaines [1].

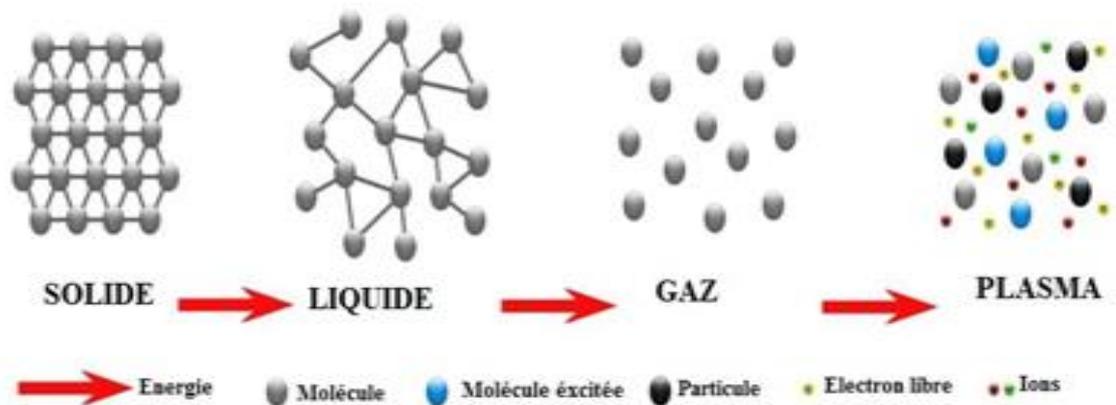


Figure I.1.les quatre états de la matière

Le terme «plasma» a été introduit pour la première fois par Irving Langmuir (1928). Le plasma est un gaz ionisé, ce qui signifie qu'au moins un électron est non lié, créant des ions chargés positivement. En pratique, le degré d'ionisation dans le plasma peut varier de gaz totalement ionisés à des gaz partiellement ionisés. Le plasma comprend également un grand nombre d'espèces chargées (ions positifs et négatifs) ou neutres des différents types : des atomes, des molécules, des radicaux et des espèces excitées. Ces dernières espèces peuvent conduire à l'émission de lumière. Plus important encore, toutes ces espèces de plasma peuvent interagir les unes avec les autres, faisant un milieu chimique hautement réactif et complexe [2].

I.1.2. Les types de collision dans un plasma

Un plasma peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz. Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions entre ces éléments :

I.1.2. 1. Les collisions élastiques :

Où les particules sont déviées avec un échange de quantité de mouvement et d'énergie cinétique.

I.1.2. 2. Les collisions inélastiques :

Où un échange d'énergie se produit au niveau des modes internes des particules. Les électrons cèdent une partie de leurs énergies cinétiques et engendrent des processus d'excitation, de dissociation, d'ionisation et d'attachement.

Les collisions inélastiques sont donc la source d'un grand nombre de réaction physicochimique qui vont alors modifier les propriétés macroscopiques du gaz [19].les principales collisions inélastiques produisant dans un plasma sont :

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

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

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

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

I.1.3 Les particules existant dans un plasma

Le plasma est constitué par plusieurs espèces, on cite :

I.1.3.1. Les électrons

Les électrons sont les particules les plus énergétiques et rapides dans un plasma à cause de leur faible masse. Les électrons représentent un véritable moteur des décharges électriques. Ils sont responsables des principales réactions produites dans le plasma. A haute fréquence les

électrons répendent aux perturbations électriques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes, contrairement aux ions [3].

I.I.3.2. Les Photons

Le photon est défini comme une particule élémentaire, de masse et de charge nulle, le photon est l'aspect corpusculaire de la lumière dans un plasma. Les plasmas sont des sources abondantes de photons émis par la désexcitation des états électroniques. Ces photons sont caractérisés par des longueurs d'ondes dépendant des espèces émissives [3].

I.I.3.3. Les neutres

Les neutres sont les espèces majoritaires dans un plasma, ils sont responsables de la formation des dépôts solides. Les collisions électron- neutre dans plasma peuvent produire des ions, des radicaux ou des espèces excitées. Les neutres peuvent être soit dans l'état fondamental, ou dans une série d'états excités, leur désexcitation produit des photons.

I.I.3.4. Les espèces excitées

Les espèces monoatomiques se retrouvent dans des états électroniques radiatifs ou métastables. Les états radiatifs se désexcitent vers l'état fondamental par émission de photons ultra-violet ou visibles et les états métastables ne se désexcitent que lors des collisions avec les parois ou d'autres particules. Les espèces multi-atomiques occupent des états vibrationnels ou rotationnels, car leur degrés de liberté est plus élevé.

I.I.3.5. Les ions

Les ions existent principalement sous forme d'ions positifs ou négatifs (particules ayant respectivement perdu ou capté des électrons) A cause de leur importante masse et leur faible mobilité, leur comportement est très différent de celui des électrons. Il dépend de la fréquence du champ électrique d'entretien, de la décharge et de la densité électronique [3].

I.1.4. paramètres physiques des plasmas

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants : Le degré d'ionisation, Les températures électronique et ionique, le libre parcours moyen, la longueur de Debye et la densité des particules chargées.

I.1.4. 1. La densité électronique

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

I.1.4. 2.Le degré d'ionisation

Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par :

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

Où n_e est la densité des électrons et N la densité des espèces neutres. Si $\alpha < 10^{-4}$, alors le plasma sera dit «faiblement» ionisé et si $\alpha > 10^{-4}$, alors il est dit «fortement» ionisé. Le mouvement des particules chargées peut être alors dominé par des collisions avec d'autres particules chargées si le plasma est fortement ionisé ou par collision avec des neutres s'il est faiblement ionisé.

I.1.4.3.La température électronique

La température du plasma est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Étant donné la différence de masses qui existe entre les électrons

et les espèces lourdes [4], ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes chacun dans leur propre équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, lorsqu'on parle de plasma, on entend souvent parler de plusieurs températures (*électronique, ionique, gaz*) qui peuvent être toutes différentes. La température électronique est souvent considérée la plus importante, en la comparant avec les autres températures pour déterminer les phénomènes dans le plasma puisque les électrons sont les agents les plus actifs pour l'ionisation du gaz et la création des radicaux. Pour un système à l'équilibre thermodynamique, la température électronique est reliée à son énergie cinétique moyenne par :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e V^2 = \frac{3}{2} K_B T_e \quad (\text{I.2})$$

Avec :

E_c : l'énergie cinétique.

m_e : la masse de l'électron.

V : la vitesse quadratique moyenne,

T_e : la température électronique en Kelvin.

K_B : la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

Cette température peut être exprimée en degré Kelvin ou en eV, sachant que $1 \text{ eV} = 1.16 \times 10^4 \text{ K}$.

I.1.4.4. la longueur de Debye

La longueur de Debye définit la longueur à partir de laquelle le champ électrique coulombien issue d'une particule chargée qui est neutralisé par un ensemble de particules de signes opposés dans le volume environnant. La longueur de Debye ne dépend que de la température électronique et de la densité électronique. Ce paramètre peut être généralement approximé par l'équation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (I.3)$$

Avec

T_e : Température cinétique des électrons

n_e : Concentration des électrons

ϵ_0 : Permittivité du vide = $8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

k_B : Constante de Boltzmann = $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$

e : Charge élémentaire = $1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

La neutralité du plasma n'existe qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_D . Cette notion est importante pour concevoir un réacteur plasma : la dimension de l'enceinte doit être très supérieure à λ_D pour assurer la quasi neutralité du plasma.

I.1.4.5. Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen λ est la distance qu'une particule (*électron, ion, neutre*) traverse entre deux collisions, due à la nature statistique des collisions, il a une distribution spécifique. Il peut généralement être décrit par l'équation suivante [5] :

$$\lambda = \frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2 N} \quad (I.4)$$

Où r_1, r_2 sont les rayons des particules en collisions ; N est le nombre de particules par unité de volume.

I.1.4.6. La fréquence du plasma

Quand on provoque une perturbation locale dans un plasma, initialement neutre, de sa position d'équilibre en faisant apparaître un excès d'électrons suivant un plan il va y avoir une accumulation de charges qui génèrent un champ électrique qui exercera une force de

rappel sur les électrons en excès. Ces électrons mis en mouvement effectueront des oscillations autour d'une position d'équilibre moyenne avec une pulsation ω_p donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{neqe^2}{\xi_0 m_e}} \quad (I.5)$$

Avec m_e la masse atomique des électrons, qe la charge électronique, ξ_0 la permittivité du vide et n la densité électronique.

La fréquence des oscillations plasma se définit donc par :

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \quad (I.6)$$

I.1.5. Classification des plasmas

Devant la difficulté de classification, on caractérise les plasmas à partir de leur degré d'ionisation, leur densité et leur température électronique. La figure 1.2 représente une classification des différents plasmas à partir de leurs températures électroniques en fonction des densités électroniques.

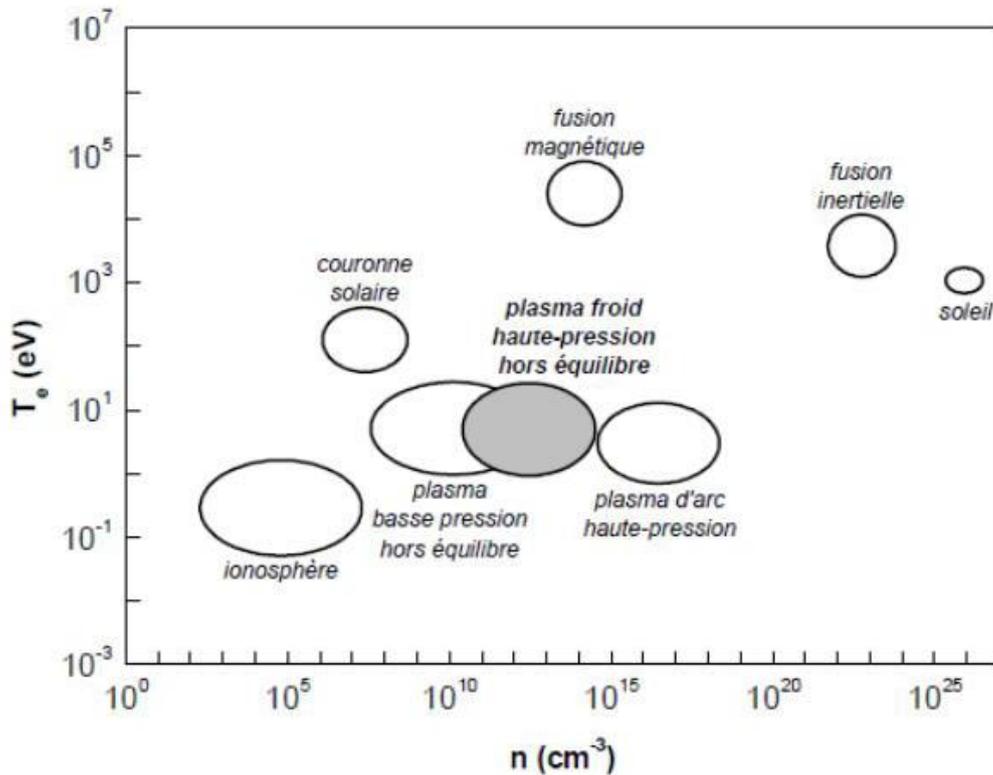


Figure. I.2 .Classification du plasma en température électronique et en densité [6].

Cette classification permet alors de ressortir des différents plasmas qui sont : les plasmas thermiques, les plasmas non thermiques et les plasmas chauds :

I.1.5.1. Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques peuvent être réalisés de deux manières, soit à haute température, allant généralement de 4000 K à 20 000 K, en fonction de la facilité d'ionisation, ou à haute pression de gaz. Ce dernier peut être expliqué comme suit. Initialement, les électrons reçoivent de l'énergie du champ électrique au cours de leur libre parcours moyen entre les collisions, et ils perdent une petite partie de cette énergie lors de collisions avec des particules dites lourdes (des molécules ou des atomes). Les collisions ultérieures de cette nature, également appelées « chauffage par effet Joule », peuvent amener les températures à changer pour atteindre l'équilibre entre la température des électrons et celle des particules lourdes. À haute pression, le libre parcours moyen devient plus petit, ce qui entraîne davantage de collisions d'où un échange d'énergie plus efficace entre les électrons et les particules lourdes.

I.1.5.2. Plasmas non thermiques

Dans les plasmas non thermiques, la température des électrons (T_e) est généralement la plus élevée, suivie des molécules excitées par la vibration (T_v), tandis que la température la plus basse est partagée par les espèces neutres (T_0 , ou simplement la température du gaz, T_g), les ions (T_i) et les degrés de liberté en rotation des molécules (T_r), d'où l'ordre de température est: $T_e \gg T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$ [7]. Dans la plupart des cas, la température de l'électron est de l'ordre de 1 eV (10 000 K), tandis que la température du gaz reste proche de la température ambiante. Cette température électronique élevée est due à la faible masse des électrons, ce qui leur permet d'être facilement accélérés par les champs électromagnétiques appliqués, alors que les particules lourdes même les ions ne sont pas facilement accélérées. De plus, en raison de la grande différence de masse, les électrons perdent moins d'énergie lors de collisions élastiques avec des particules lourdes, ce qui leur permet de conserver facilement l'énergie dont ils disposent grâce au champ électrique.

I.1.5.3. Les plasmas chauds

Les plasmas chauds se trouvent dans la nature par exemple le soleil et les étoiles. La température des ions et des électrons sont très élevés et correspond à quelques millions de degrés. Le gaz est complètement ionisé.

I.2. Décharges électriques à pression atmosphérique

Les décharges électriques atmosphériques sont des plasmas froids. Elles sont généralement créées entre deux électrodes par l'application d'une différence de potentiel (continue, alternative ou pulsée) qui génère ensuite des paires électrons-ions et une décharge électrique. Les électrons énergétiques sont créés lors de leur accélération par le champ électrique au sein même du milieu gazeux contrairement aux procédés à faisceaux d'électrons, où les électrons énergétiques sont injectés dans le milieu à partir d'une source externe. Lorsque l'énergie gagnée par les électrons est suffisante des collisions inélastiques ont lieu, ce qui permet la formation d'un plasma. A la pression atmosphérique, la décharge électrique possède généralement une structure filamentaire. Le plasma est donc spatialement inhomogène et se compose de décharges filamenteuses lumineuses très fines de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Ces décharges traversent le gaz en quelques dizaines de nanosecondes. La décharge couronne et la décharge à barrière diélectrique DBD sont les deux décharges électriques les plus souvent rencontrées du fait de leur simplicité de mise en œuvre.

I.2.1. Décharge couronne

La décharge couronne est créée entre deux électrodes fortement dissymétriques par application d'une haute tension (continue, alternative ou pulsée) à l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure. Cette forte courbure provoque un champ électrique réduit autour de l'électrode qui décroît très rapidement au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. La décharge couronne apparaît si le champ électrique est suffisant pour ioniser le gaz. Sa valeur dépend du rayon de courbure de l'électrode, de son état de surface, de la température et de la pression.

Les géométries les plus courantes pour obtenir la décharge couronne sont fil/plan, pointe/plan, couteau /cylindre, fil/cylindre (figure I.3).

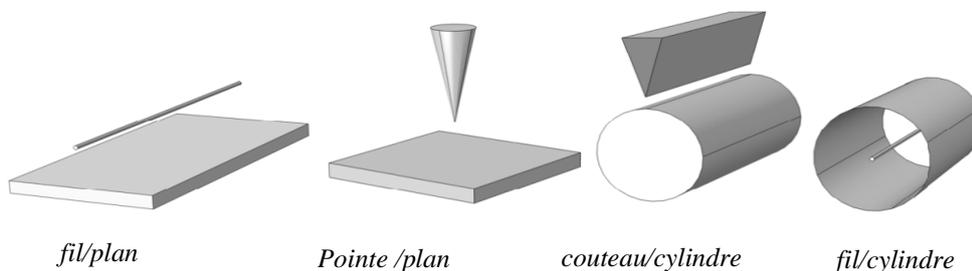


Figure I.3. Les différentes configurations de la décharge couronne.

I.2.1.1. Décharge couronne pointe plan

Dans cette géométrie, la région de champ élevé, où la génération de charge se produit, est confinée près de la pointe, ce qui permet l'ionisation (figure I.4). Au niveau de la région d'ionisation apparaît comme une lueur lumineuse localisée dans un volume autour de la pointe. Après cette zone d'ionisation se trouve une région de champ plus faible où les particules ionisées dérivent [8]. L'électrode passive sert à collecter les charges.

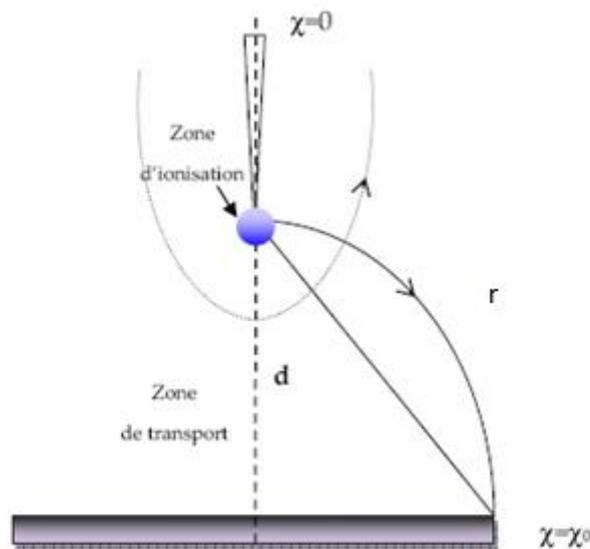


Figure I.4. Configuration des électrodes pointe-plan [9].

Hartmann a établi une expression du champ électrique E en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie x selon l'équation (I.7) [10-12] :

$$E(x) = \frac{v}{(x+r/2) \ln\left[\frac{2d+r}{r}\right]} \quad (\text{I.7})$$

Avec v le potentiel, d la distance interélectrodes, r le rayon de courbure de la pointe et x l'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine.

Enfin, selon la polarité du potentiel appliqué à la pointe, on distingue la décharge couronne positive de la décharge couronne négative (figure I.5) ou encore une décharge couronne pulsée.

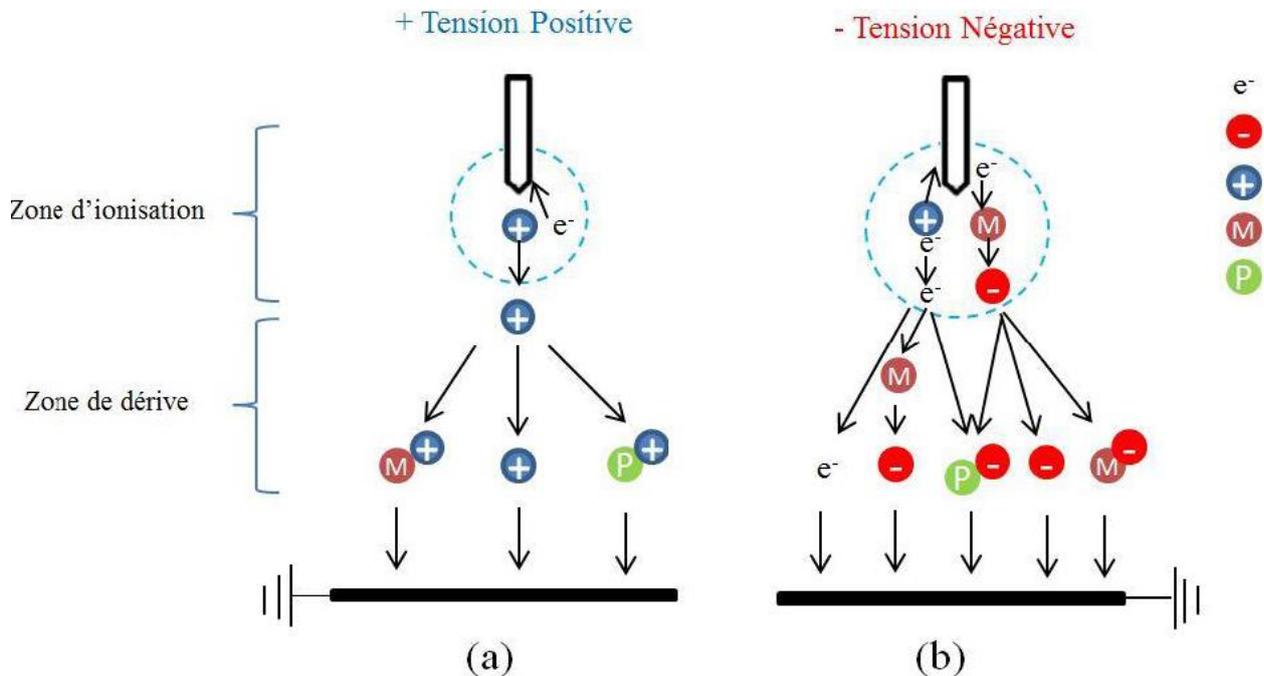


Figure I.5. Représentation schématique d'une décharge couronne en configuration pointe-plan : (a) tension positive et (b) tension négative [13].

I.2.1.2. décharge couronne pointe plan positive

La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et le plan à la terre. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photo ionisation et sont accélérés vers l'anode.

Autour de celle-ci, se développe alors une zone de forte ionisation : zone en pointillé à la Figure I.6. Les ions positifs ainsi créés sont repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe inférieure au millimètre au-delà de laquelle le champ électrique trop faible ($< 30 \text{ kV/cm}$ en air à pression atmosphérique) ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode. Cette zone unipolaire, puisqu'il n'y a que des ions positifs [14], est appelée zone de dérive (figure I.5).

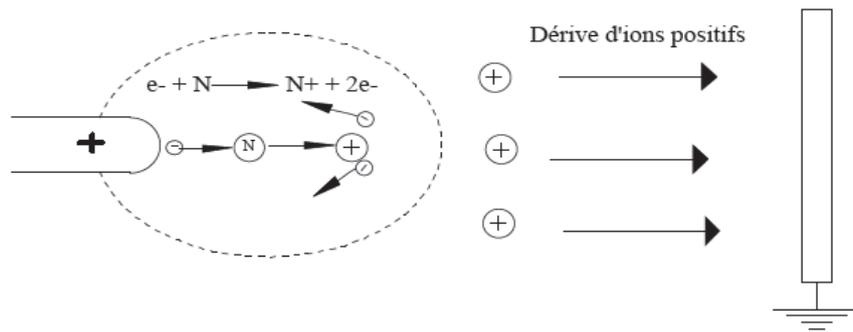


Figure I.6. Descriptif de la décharge couronne positive.

I.2.1.3. décharge couronne pointe plan négative

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il y a toujours création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe [15], ce qui explique que les ions positifs alors créés reviennent rapidement à la cathode (figure I.7). Seuls les ions négatifs créés par attachement dans une zone où le champ est plus faible peuvent migrer vers le plan.

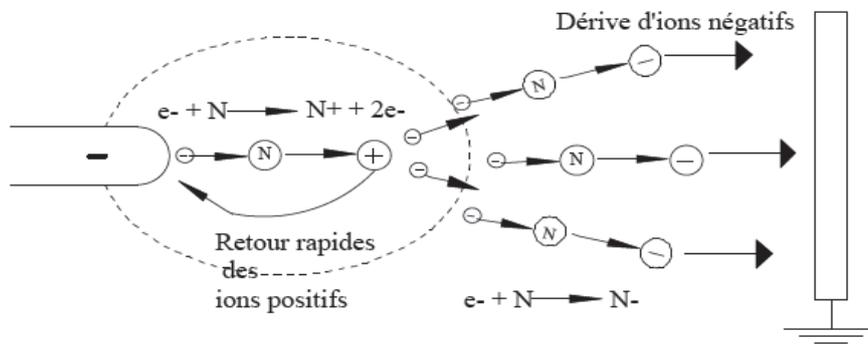


Figure I.7. Descriptif de la décharge couronne négative.

I.2.1.4. Décharge couronne pulsée

L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement de certains polluants. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques Kilovolts à une trentaine de Kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques kilowatts [16]. La haute tension pulsée est souvent employée pour obtenir un rendement élevé de la génération de l'ozone dans un espace large.

I.2.2. Décharges à Barrière Diélectrique

Les décharges à barrières diélectriques, sont caractérisées par la présence d'au moins d'une couche de matériau isolant en contact avec la décharge, ce qui nécessite l'emploi d'une alimentation alternative ou pulsée. Dans ce type de décharge, le passage à l'arc électrique est sur la surface du diélectrique, au moment de l'arrivée des filaments de décharge sur le diélectrique, génère un champ électrique qui s'oppose au champ externe dû à la tension appliquée entre les électrodes. Au fur et à mesure que les charges électriques se déposent sur le diélectrique, le champ électrique vu par le gaz diminue, ce qui induit à l'extinction de la décharge avant que les processus de thermalisation du gaz dans le canal de décharge n'aient eu lieu [17,18].

Dans l'air à pression atmosphérique avec une distance inter-électrodes de quelques millimètres, le plasma est constitué d'une succession de filaments très fins ($\sim 100 \mu\text{m}$) qui traverse l'espace gazeux sur des temps très courts ($\sim 10\text{ns}$).

On utilise généralement une tension alternative avec une fréquence de répétition de quelques kHz pour générer un plasma réactif assez riche en espèces actives. On peut aussi utiliser des sources pulsées en particulier mono-polaires.

De nombreuses configurations existent ; les plus courantes mettent en œuvre des électrodes planes parallèles ou cylindriques concentriques (figure I.8). Les matériaux utilisés pour le diélectrique sont généralement le verre, la silice, la céramique et l'émail mince ou la couche en polymère. Dans certaines applications, des revêtements protecteurs ou fonctionnels sont ajoutés [13].

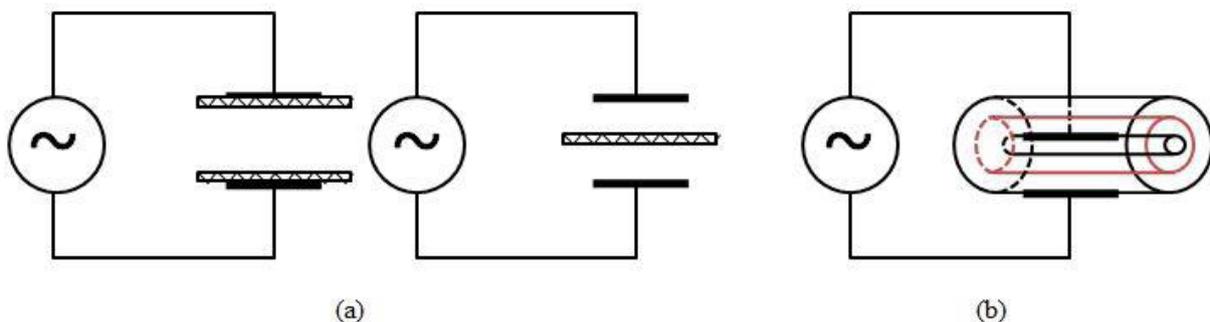


Figure I.8. Configurations classiques de la DBD : (a) planaire et (b) cylindrique [13].

I.2.3. Applications des décharges électriques atmosphériques

I.2.3. 1. Génération d'ozone

La première et la plus importante des applications des *DBDs* est la génération d'ozone provenant du traitement de l'air ou de l'oxygène. C'est l'application la plus répandue sans aucun doute pour le traitement des eaux usées. Voici le schéma de principe d'un ozoniseur (figure I.10) alimenté en oxygène par une DBD qui est constituée de deux barrières diélectriques coaxiales, la décharge est effectuée dans le volume par lequel le gaz circule. Le courant électrique va convertir une partie du gaz entrant en ozone.

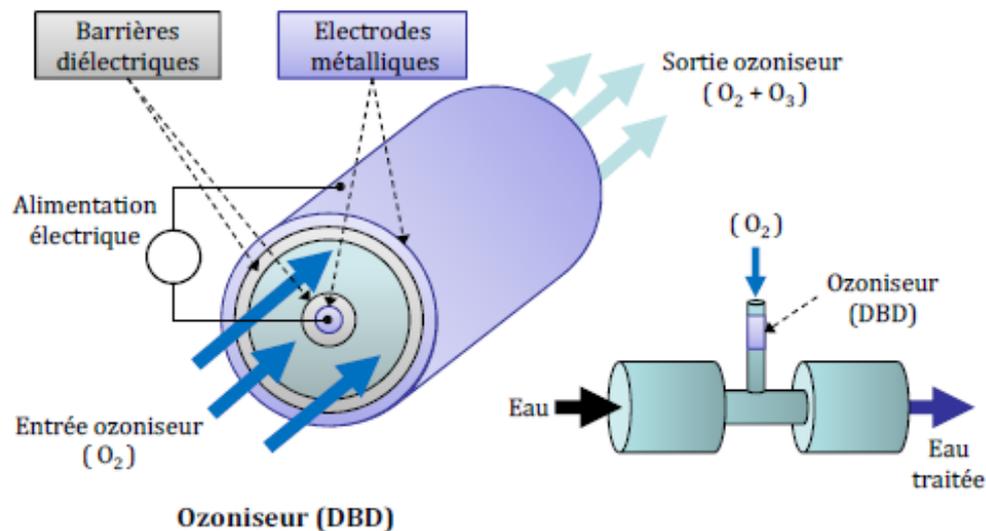


Figure I.9. Schéma de principe d'un ozoniseur utilisé dans le traitement d'eau [19].

I.2.3. 2. Traitement des effluents gazeux par décharge couronne

L'application la plus connue des décharges couronne est le traitement des effluents gazeux [20-22], aussi dans le cas des *COV* [23,24], acétaldéhyde [25, 26], *CFC* [27], du CO_2 [28], des NO_x [29] ou du SO_2 [30]. Le rôle des décharges électriques couronne est de produire des électrons libres suffisamment énergétiques pour exciter, ioniser et dissocier les molécules majoritaires du gaz pollué (N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O). Certains radicaux formés durant cette phase de décharge amorcent une série de réactions chimiques qui transforment les polluants en espèces inoffensives ou plus facilement traitables par des procédés classiques. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type NO_x et SO_x ou des Composés Organiques Volatiles (COV). Les décharges couronnes sont aussi utilisées dans le

traitement des suies par des dispositifs hybrides en les couplant avec des catalyseurs [31]. Elles peuvent également servir de précipitateur électrostatique et piéger les poussières ou bien les particules lourdes.

Le traitement d'un gaz d'échappement par décharge couronne s'effectue en trois principales étapes [32]. La première étape est l'étape de la création des radicaux du type OH, H, N, O, HO₂, O₃. Pendant la phase de décharge qui dure quelques centaines de ns. Ces radicaux sont formés par des réactions primaires telles que les collisions entre les électrons et les particules majoritaires du gaz puis par des réactions secondaires comme les collisions entre les ions et les molécules majoritaires du gaz. Pendant la deuxième étape les radicaux qui ont été formés lors de la première étape réagissent avec les espèces polluantes pour former de nouvelles espèces stables. C'est une phase de post décharge. Enfin en troisième étape les acides formés précédemment vont produire des sels par l'injection d'une base.

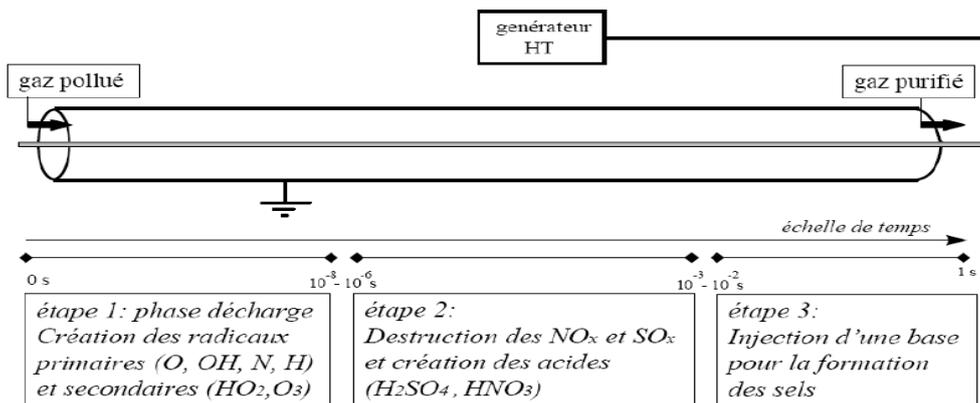


Figure I.10. Les étapes du traitement d'un gaz d'échappement par décharge couronne.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1]V. Martin, "Etude de microdécharges comme source de rayonnement ultraviolet intense", thèse de doctorat en physique des plasmas présentée à l'Université Paris Sud, (2011)
- [2]Ramses Snoeckx and Annemie Bogaerts Chem. Soc. Rev, 46, 5805-5863, (2017)
- [3]J.L. Delacroix, « physique des plasmas », Inter Edition, ETCNRS Edition p 5, (1994)
- [4]P. Fauchais, «Understanding plasma spraying », Journal of Physics D (Applied Physics), 37, 86, (2004)
- [5]E. Pfender, "Thermal plasma technology: Where do we stand and where are we going" "Plasma Chem. Plasma Proc, 19: 1-31, (1999)
- [6]Nicolas Naudé, « *Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend a la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience* », Université Toulouse III–Paul Sabatier, France, (2005)
- [7]A. Fridman, Plasma chemistry, Cambridge University Press, New York, (2008)
- [8]Li.Ziling, "*Décharge couronne dans l'hélium liquide et gaz dense sous champ électrique intense : près-claquage, transport de charge, spectroscopie d'émission*". Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, mars (2008)
- [9]Thi Hai Van NGUYEN, « *Spectroscopie d'émission d'un plasma crée par des décharges couronne dans l'hélium* » Thèse de doctorat de l'université de GRENOBLE, (2006)
- [10]Flavien.Koliatene,«Contribution à l'étude de l'existence des décharges dans les systèmes de l'avionique». Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III – PaulSabatier, le 5 janvier (2009)
- [11]Dalil,Guillaume,Fournard,Benoît,"*Décharges couronne application et modélisation*", Énergétique industrielle ESIP (2005)
- [12]M'hand Mkious,"*Influence du matériau d'électrode sur une décharge couronne*",Thèse de magister UMM, TO, (2001)
- [13]Longwen CHEN, « *Etude Expérimentale de la Décharge Couronne pour le Traitement de l'Air Intérieur : COV et Particules* » Thèse de doctorat de l'université de GRENOBLE ALPES, (2018)

- [14] M.Lalmas, K.Hadidi, H.Champain, A. Goldman, "Corona discharges long-term behaviour and delayed spark breakdown in SF₆ under DC voltages". 4th Int. Symp. On High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, pp 189-193, Bratislava (1993)
- [15] M.Goldman, A.Goldman, R.S.Sigmond, "The corona discharge, its properties and specific uses", *Pure and Appl. Chem.* 57, n°9, p. 1353-1362, (1985)
- [16] R.S.Sigmond & M.Goldman, "Corona discharge physics and applications, Electrical breakdown and discharges in gases", Part B, NATO ASI series B89-B, (1989)
- [17] Mohamed Meziane. "Modélisation 2D et 3D d'un écoulement gazeux in-stationnaire activé par décharges couronne dans un réacteur multi-pointes plan dédié à la décontamination des gaz." PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2011)
- [18] Alyen ABAHAZEM "Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz, PhD thesis," Université de Toulouse III Paul Sabatier, (2009)
- [19] Nemnich, S., A.Tilmatine, Z.Dey, N.Hammadi, K. Nassour, and S. Messal. "Optimal Sizing of a DBD Ozone Generator Using Response Surface Modeling." *Ozone: & Engineering* 37:3-8. (2015)
- [20] M.Rozoy, "Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air. Application au traitement d'effluents gazeux", thèse de doctorat, Université Paris XI-Orsay, décembre (1997)
- [21] S.Robert, F.Genet, E. Francke & J. Amouroux, "Depollution processes in non-equilibrium plasmas, Proceedings of the 6th European Conference on Thermal Plasma processes", pp.811- 818, Strasbourg, (2000)
- [22] M.Pospisil, I.Viden, M. Simek & S. Pekarek, "Application of plasma techniques for exhaust after treatment", 9th International Symposium "Transport and Air Pollution", pp.523-528 Avignon, (2000)
- [23] S.L. Yao, E. Suzuki, N. Meng & A. Nakayama, "A high-efficiency reactor for the pulsed plasma conversion of methane", *Plasma Chem. Plasma Processing*, vol.22, n°2, pp.225-237, (2002)
- [24] C.Liu, A.Marafee, B.Hill, G.Xu, R.Mallinson, L.Lobban, "Oxidative coupling of methane with AC and DC corona-discharge reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.35, pp.3295-3301, (1996)
- [25] N.Sano, T.Nagamoto, H.Tamon, T.Suzuki & Morio, "Removal of acetaldehyde and skatole in gas by a corona discharge reactor Okazaki", *Ind.Eng.Chem. Res.*, vol.36, pp.3783-3791, (1997)

- [26]S.Robert, " *Conception d'un réacteur dynamique de dépollution par procédé plasma hors-équilibre à pression atmosphérique à l'aide d'une molécule modèle* ", Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2001)
- [27]N.Sano,H.Tamon,M.Okazaki, " *Removal of the chlorofluorocarbon 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane in gas by corona discharge reactor* ", Ind. Eng. Chem. Res., vol.37, pp.1428-1434, (1998)
- [28]M.A.Malik&X.Z.Jiang, " *The CO₂ reforming of natural gas in a pulsed corona discharge Reactor* ", Plasma Chem. Plasma Processing, vol.19, n°4, pp.505-512, (1999)
- [29]M.Kogoma, S.Okazaki, K.TanakaetT.Inomata, " *Ozone, ammonia and NO_x destruction in wire type corona discharge coated with ozone catalyst* ", Proceedings of ISPC 14, pp.2569-2574, Prague (1999)
- [30]Y.Zhu,R.Wang&Y.Wu, " *The mechanism of SO₂ removal from flue gas by pulsed corona discharge* ", Proceedings of ISPC13, pp.1794-1799, Pékin(1997)
- [31]A.Baylet,S.Royer,C.Labrugère,H.Valencia,P.Marécot,J.M.Tatibouët et D.Duprez, " *Effect of palladium on the reducibility of Mn based materials: correlation with methane oxidation* ", activity Phys. Chem. Chem. Phys, vol 10, pp 5983-5992, (2008)
- [32]D.Dubois, " *Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement* ", Toulouse, Thèse UPS,(2006)

Chapitre II

Généralités sur les Polluants atmosphériques

II.1. La pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique est définie par la présence de polluants gazeux ou particules dans l'atmosphère, peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et la santé. Des études ont montré un lien entre la dégradation de l'environnement et de la santé humaine et la présence de ces polluants dans l'atmosphère [1-5]. Ces polluants gazeux ont un impact écologique (pluies acides, réchauffement climatique, destruction de la couche d'ozone) et toxique (certains oxydes sont responsables des complications respiratoires et oculaires). La figure 1 montre la répartition sur le globe terrestre du taux de mortalité prématurée associé à la pollution de l'air [6].

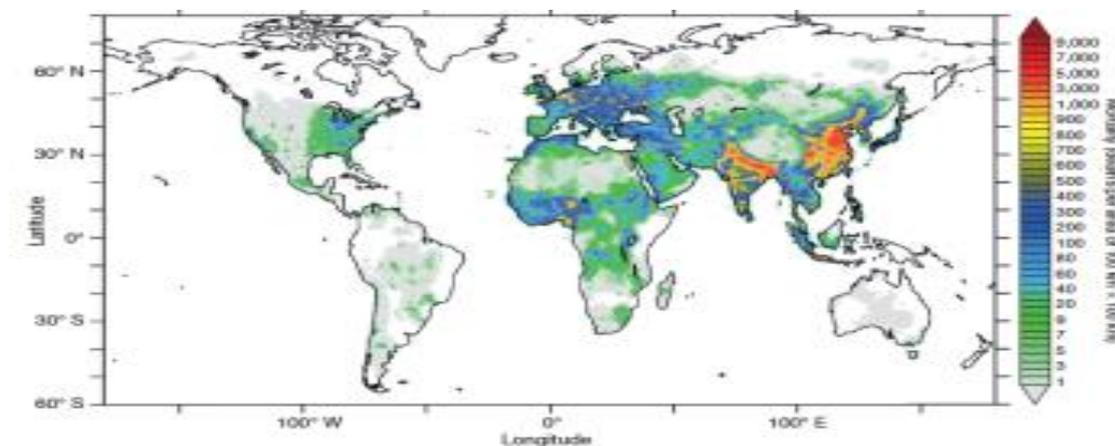


Figure II.1. Mortalité liée à la pollution de l'air [6]

Les sources de cette pollution peuvent être soit naturelles soit anthropiques (c'est à dire liées à l'activité humaine) :

II.2. Source de pollution anthropique [7]

La plupart des activités humaines génèrent de la pollution atmosphérique. Les principales activités responsables de cette pollution sont :

II.2.1. La production d'énergie thermique

La combustion des combustibles fossiles au niveau industriel pour production d'électricité ou de la vapeur génère des émissions importantes de polluants tels que le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, Le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils non méthanique et les particules atmosphérique.

II.2.2. Les émissions domestiques

La combustion de combustibles fossiles produit des émissions polluantes importantes pendant le chauffage des logements ou des bureaux ces polluants sont Le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azotes et les poussières et les métaux lourds.

II.2.3. Les transports et les automobiles

Les moteurs des automobiles, des autobus et des camions sont une source de pollution atmosphérique en brûlant du carburant qui produit de grandes quantités de produits chimiques libérés dans les gaz d'échappement. Ils créaient aussi de la pollution par une quantité de l'essence utilisée par les moteurs qui s'évapore dans l'air sans avoir brûlé.

II.2.4. Le traitement des déchets

Le traitement des déchets engendre le rejet de différents types de polluants par exemple le méthane et les métaux lourds.

II.2.5. L'agriculture

L'agriculture produit des émissions polluantes comme l'ammoniac, le méthane, le protoxyde d'azote et le monoxyde de carbone, dus aux déjections animales et à l'épandage des engrais.

II.2.6. La distribution d'énergie

Lors du remplissage des réservoirs automobiles des différents composés du pétrole et d'autre carburant des rejets polluants sont provoqués dans l'atmosphère. Parmi ces rejets on trouve les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, l'ozone, le plomb et le benzène.

II.3. Source de pollution naturelle

Il s'agit des sources induisant des rejets de substances polluantes mais qui ne sont pas liées à l'activité humaine. Parmi ces sources, on peut citer :

- ❖ Les feux des forêts contribuent à des émissions importantes de centres d'accumulation, d'imbrûlés et de gaz.
- ❖ Les volcans émettent des gaz comme le dioxyde de soufre et de l'hydrogène sulfureux, et des particules des cendres en grande quantité.
- ❖ Les embruns marins sont constitués par des aérosols renferment des cristaux de sels qui peuvent entraîner à une pollution.
- ❖ Les végétaux sont à leur tour à l'origine d'une pollution par les pollens, les spores et les champignons.

- ❖ L'ozone est formé naturellement à haute altitude à partir de réaction photochimique impliquant l'oxygène de l'air, ainsi une fois transporté dans les zones rurales par le vent, l'ozone se forme en grande quantité lorsque l'insolation est très élevée.
- ❖ La foudre est la principale source d'émission d'oxydes d'azote dans la partie supérieure de la troposphère [8,9]. elle se produit lorsque de l'électricité statique s'accumule entre des nuages d'orage, entre un nuage et la terre.

Les polluants peuvent être primaires ou secondaires. Par définition, les polluants primaires sont ceux qui proviennent directement d'une source polluante identifiée, tels que le monoxyde de carbone provenant des processus de combustion et présent dans les gaz d'échappement des voitures, le dioxyde de soufre provenant de l'industrie [10] et les oxydes d'azote par combustion de combustibles fossiles. Les polluants secondaires ne sont pas émis directement par des sources connues et identifiées. Au contraire, ils se forment dans l'air à la suite de réactions mettant en jeu les composés émis par les sources primaires. Majeur de polluant secondaire est l'ozone troposphérique.

II.4. Les oxydes d'azote (NOX)

Les oxydes d'azote sont classés parmi les polluants primaires, ils comprennent plusieurs formes [11]. Le monoxyde d'azote (NO) et l'état d'oxydation le plus élevé est le pentaoxyde de diazote (N₂O₅). Le trioxyde de diazote (N₂O₃) et le tétraoxyde de diazote (N₂O₄) sont présents à des concentrations négligeables dans l'air et sont souvent ignorés. Le N₂O₄ est un dimère du dioxyde d'azote (NO₂). Le protoxyde d'azote (N₂O) est un gaz participatif à l'effet de serre. Il a une capacité de maintien thermique près de 300 fois supérieure à celle du CO₂.

Le tableau II.1 représente quelques caractéristiques physiques des différentes espèces des NO_x :

Composé NO _x	Nom(s)	Masse molaire (g/mol)	Pression de vapeur à 20 °C (kPa)	Caractéristiques physiques/stabilité	Pouvoir d'oxydation et réactivité
N ₂ O	Protoxyde d'azote Monoxyde de diazote Oxyde nitreux	44	5850	Gaz incolore, d'odeur et de saveur légèrement sucrées	Oxydant puissant pouvant être à l'origine de réactions parfois violentes au contact de matériaux combustibles, de gaz combustible.

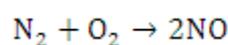
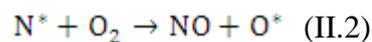
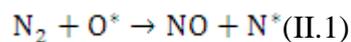
NO	Monoxyde d'azote Oxyde nitrique	30	3464	Gaz inodore et sans couleur Le plus thermiquement stable.	❖ Agit à température élevée comme oxydant sur un grand nombre de produits ❖ Peut jouer le rôle de réducteur à des températures plus basses
NO₂	Dioxyde d'azote Peroxyde d'azote	46	96	Gaz de couleur brun rougeâtre et d'odeur piquante A température croissante.	Corrosif et irritant Oxydant et comburant de très nombreux composés peuvent réagir de manière explosive avec lui.
N₂O₄	Tétraoxyde de (di)azote	92	/	Gaz de couleur brun orange et d'odeur piquante A température croissante. le monomère NO ₂ redevient prédominant vis-à-vis du dimère N ₂ O ₄	/
N₂O₃	Trioxyle de (di)azote	76	/	Instable à température ordinaire, il se décompose en NO +NO ₂ si la température accroit.	Assez réactif et explosif
N₂O₅	Pentoxyle de (di) azote	108.1	/	/	/

Tableau II.1. Caractéristiques physiques des NOx [12]

Dans l'air intérieur, les sources principales des oxydes d'azote sont la combustion de carburant, le tabagisme et l'utilisation d'appareils de chauffage. Les oxydes d'azote réagissent avec l'ammoniac, l'eau, ou d'autres composés pour former de la vapeur d'acide nitrique. Ce type de vapeur peut pénétrer profondément dans les tissus pulmonaires et les endommager, pouvant conduire à la mort. La respiration de ces vapeurs peut aussi provoquer des maladies respiratoires, telles que la bronchite, ou aggraver les maladies cardiaques [13]. Ils sont aussi responsables d'une production d'ozone. Les oxydes d'azote sont émis principalement sous la forme du monoxyde d'azote lorsqu'une source d'énergie issue d'une combustion ou un éclair est suffisante, elle permet la rupture des liaisons chimiques de l'azote ou par libération de l'azote présent dans les combustibles.

II.4.1. Formation thermique des oxydes d'azote

La formation des oxydes d'azote au cours de la combustion se fait par trois méthodes différentes, soit par oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants ou bien par la réaction des intermédiaires hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique ou encore par une formation thermique. Cette dernière se fait par la réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température. La plupart de NO est formée par une réaction entre l'azote et l'oxygène selon le mécanisme établi par Zeldovich [14] :



La quantité de NO produit dans la combustion dépend de la quantité de N_2 et d' O_2 présents dans les produits de la combustion et de la température. La vitesse de production de NO selon le mécanisme de Zeldovich est :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k[\text{O}^*][\text{N}_2] \text{ (II.3)}$$

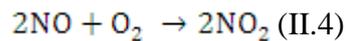
Avec $k = 1.8 \times 10^{11} \exp(-38370/T) \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (T en K) Miller et Bowman [15].

La vitesse de formation de NO augmente exponentiellement avec la température et augmente avec la concentration d'oxygène O^* et de l'azote N_2 . Ainsi, la formation d'oxyde d'azote

thermique est rapide dans les zones de flamme où la température est élevée et où la concentration en hydrocarbures est faible.

La formation des NO_x décroît si on diminue la température de combustion du moteur en travaillant en excès d'air ou en recirculant les gaz d'échappements dans le moteur.

La conversion de NO en NO₂ se fait à basse température au moment du passage des gaz d'échappements dans l'atmosphère (réaction (II.4)).



Le rapport NO/NO₂ dans l'atmosphère polluée est calculé à partir de données cinétiques par Schnelle et Brown [16] qui a prouvé qu'il y a un équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ dans l'air (Figure II.2). On constate qu'aux températures supérieures à 600°C, les NO_x sont presque exclusivement sous la forme de NO. À environ 400°C, le mélange devient équimolaire. Si la température diminue, NO₂ devient très largement majoritaire.

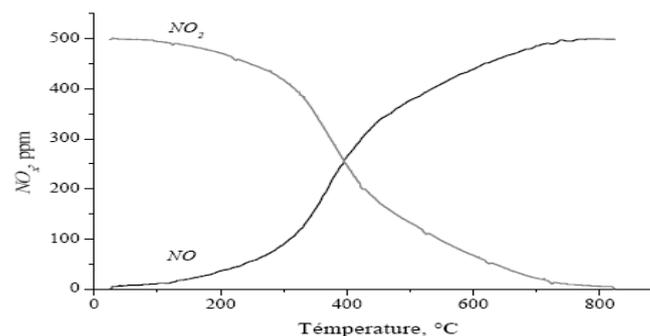


Figure II.2. Equilibre thermodynamique entre NO et NO₂ d'un gaz contenant 500 ppm de NO₂, 5% d'O₂ et 10% d'eau [16].

II.5. L'ozone

II.5.1. l'historique de l'ozone

En 1785, le chercheur scientifique Martinus Van Marum a décrit l'odeur caractéristique se formant près d'une machine électrostatique et en 1801 Cruikshank, effectuant l'électrolyse de l'eau, a noté que la même odeur à l'anode. Seulement en 1839 Schönbein, Professeur à l'Université de Basle et travaillant également sur l'électrolyse, a établi que cette odeur très prononcée était due à un nouveau composé chimique qu'il a appelé *ozone* d'après le mot grec « ozein » et qui veut dire mauvaise odeur [17].



Figure. II.3. Martinus Van Marum

En 1857 W. Von Siemens a construit le premier ozoneur à base d'un tube à décharge. En 1865 le scientifique J.L.Soret a pu établir que ce nouveau composé est constitué de trois atomes d'oxygène. La découverte des propriétés bactéricides de l'ozone par Ohlmüller en 1890 a été à l'origine de sa production industrielle.

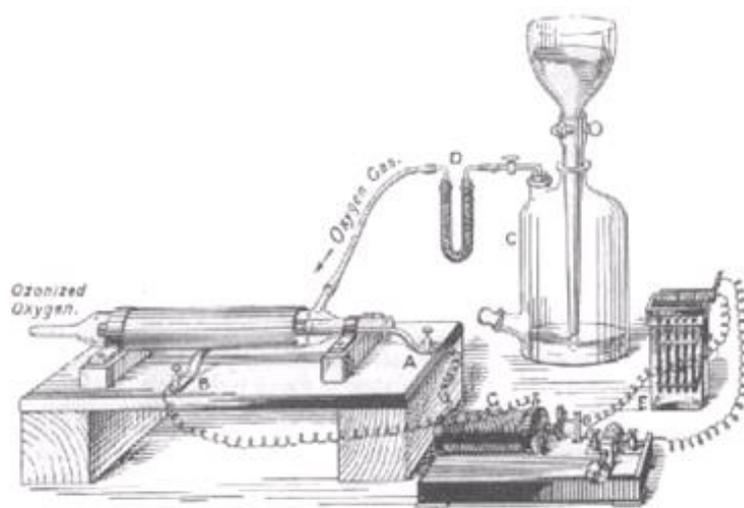


Figure. II.4. L'ozoneur de Werner Von Siemens [18].

II.5.2. Propriétés physiques et chimiques de l'ozone

L'ozone est un gaz toxique instable de couleur bleuté et qui possède une odeur caractéristique âcre. L'ozone est un agent d'oxydation fort capable de participer dans beaucoup de réactions chimiques avec des substances organiques ou inorganiques. C'est un gaz très instable qui se décompose en oxygène dès la température ordinaire [19,20]. Et peu soluble dans l'eau. L'ozone est ininflammable mais il peut être à l'origine d'explosions du fait de son pouvoir oxydant.

La structure de l'ozone (figure II.3) se présente sous la forme d'un triangle isocèle d'angle au sommet égal à $116,8^\circ$ et les deux liaisons interatomiques ont pour longueur $1,278 \text{ \AA}$ [21].

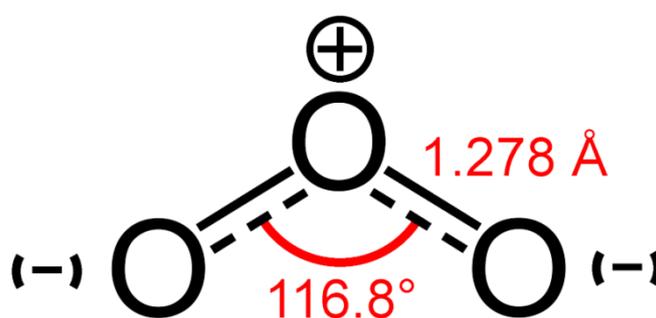


Figure II.5. Structure de l'ozone [22]

Les principales constantes physiques et chimiques de l'ozone sont présentées dans le tableau II.1 :

Masse molaire	47.9982
Point de fusion	-192.7 °C
Point d'ébullition	-111.9 °C
Température critique	-12.3°C
Masse volumique (gaz)	A 0 °C, 1 atm. 2.15 g.l^{-1}
Energie de dissociation	-144.8 kJ.mol^{-1}
Potentiel d'oxydation	A 25°C +2.075 V
Poids spécifique du liquide	1.574 kg/L à -183 °C
Angle de liaison	116°

Tableau II.1. Caractéristiques de l'ozone

II.5.3. Formation naturelle de l'ozone

II.5.3.1. Formation de l'ozone dans la stratosphère

L'ozone se forme naturellement dans la stratosphère sous l'action du rayonnement Ultraviolet. Il se forme à la suite de la dissociation d'une molécule d'oxygène par l'action des radiations solaires pour des longueurs d'onde inférieure à 240 nm [23] par le mécanisme de Chapman.

II.5.3.2. Formation de l'ozone dans la troposphère [24]

La source principale de l'ozone dans la troposphère provient de l'oxydation photochimique des composés organiques volatils (COV) en présence d'oxydes d'azote (NOx). L'oxydation des COV va entraîner la production des radicaux (RO₂) inclus dans les mécanismes de formation de l'ozone troposphérique (figure II.6).

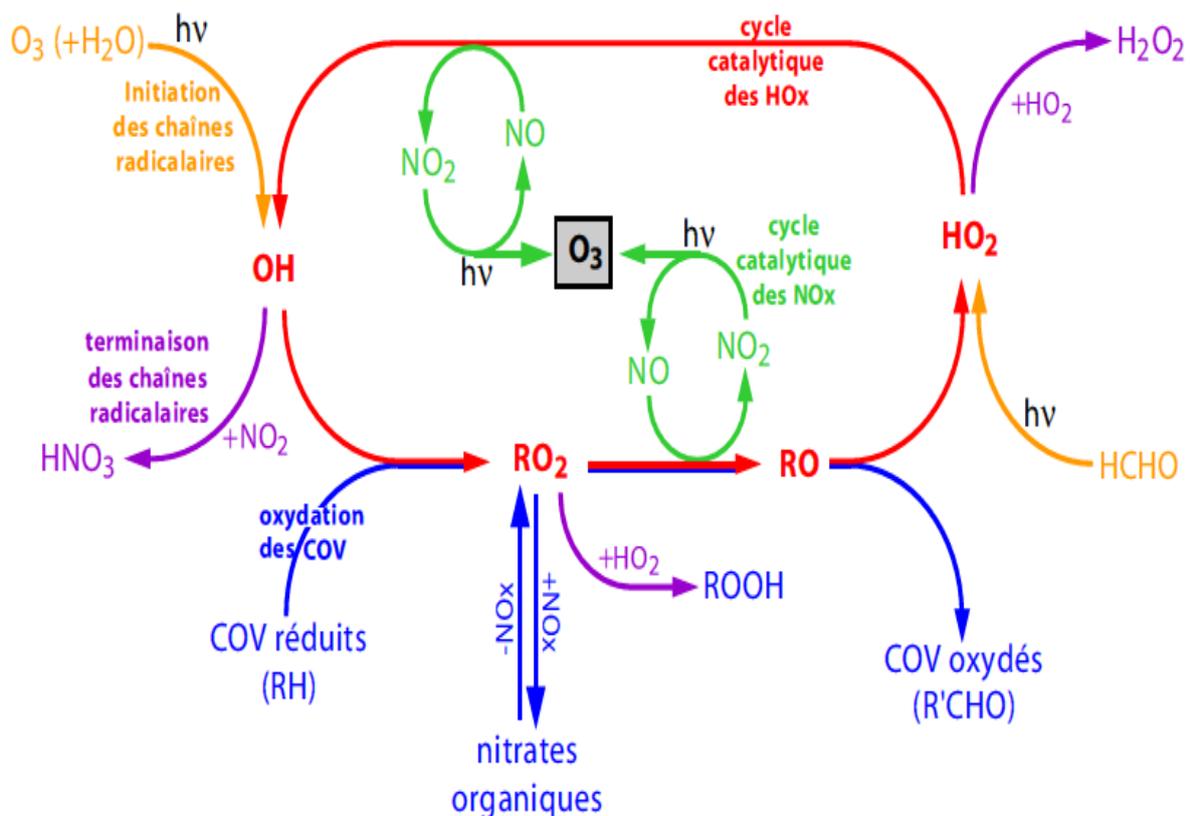


Figure II.6. Principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique [25]

Le temps de vie des COV va varier selon les espèces, allant des quelques heures pour les plus réactifs à plusieurs années pour les plus stables. Les HOx sont fortement impliquée dans le cycle de l'ozone, ils regroupent les radicaux OH et HO₂ mais également l'ensemble des radicaux peroxydes organiques RO₂. Ils assurent la conversion de NO en NO₂.

Les COV et les NOx représentent les principaux producteurs chimiques de l'ozone, auxquelles il est nécessaire d'ajouter les radicaux HOx qui contrôle le temps de vie des COV et des NOx. Les radicaux HOx, en particulier OH, sont des espèces extrêmement réactives, leur durée de vie est environ une seconde, ils ne présentent que des traces dans la troposphère. Ainsi leurs principales sources sont liées à des réactions photochimiques qui sont associées à la production d'ozone (figure II.6). Le seul processus chimique de formation de l'ozone est l'oxydation du dioxygène en présence d'un troisième composé. Cela nécessite la présence d'oxygène atomique obtenu par photodissociation de NO₂ à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

II.5.4. Formation artificielle de l'ozone

Il existe trois méthodes pour produire l'ozone artificiellement :

II.5.4.1. Production de l'ozone par décharge électrique DBD

Cette technique est essentiellement répandue car elle est la plus fiable et la plus facile à utiliser. Le processus de génération d'ozone dans une DBD est réalisé par la dissociation des molécules d'oxygène en atomes qui se recombinent avec d'autres molécules d'oxygène pour produire l'ozone en libérant une quantité considérable de chaleur. La chaleur produite pendant ce processus est évacuée du générateur pour éviter la décomposition de l'ozone.

Les générateurs d'ozone sont alimentés par un gaz qui est constitué d'oxygène pur ou d'air qui va traverser deux électrodes étroitement espacées en appliquant une tension assez intense qui va provoquer un champ électrique important pour causer le claquage du gaz, Une décharge silencieuse se produit quand le gaz devient partiellement ionisé, en conséquence une lueur violette caractéristique dans le cas de l'air comme gaz d'alimentation. En cas de l'oxygène pur la coloration violette est rarement observée [26].

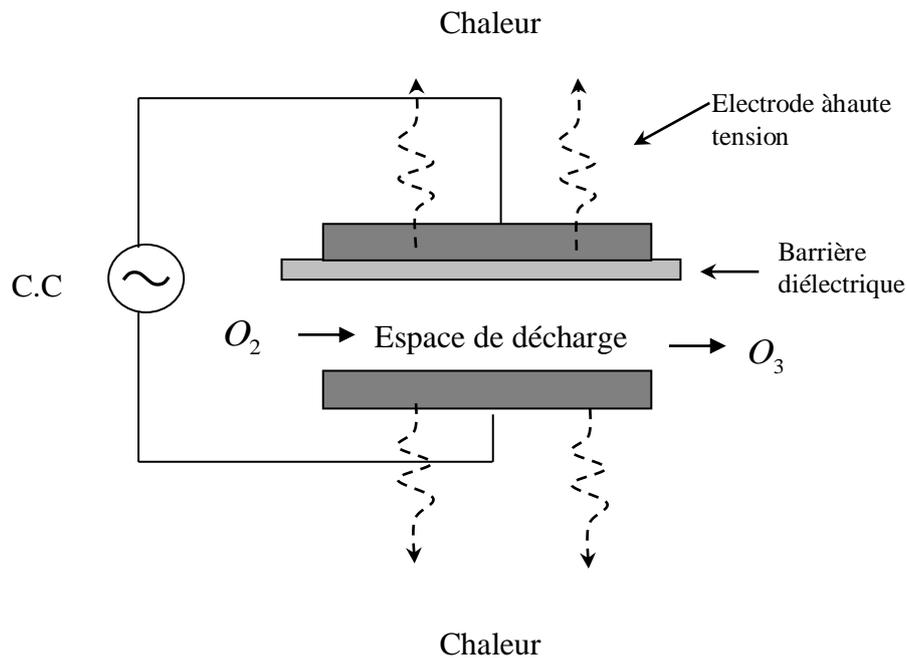


Figure II.7. Configuration de la décharge électrique [26].

Pour maximiser le rendement de l'ozone, il faut contrôler la concentration en oxygène, l'humidité et la pureté du gaz d'entrée, la température de l'eau de refroidissement ainsi que les paramètres électriques.

II.5.4.2. Production photochimique de l'ozone

La production de l'ozone photochimique se réalise par le même principe de la génération de l'ozone stratosphérique par la photodissociation de l'oxygène, en exposant de l'air à des radiations ultraviolettes de courtes longueurs d'ondes inférieures à 241 nm émises par une lampe à vapeurs de mercure [27]. Mais le rendement n'est pas assez grand parce que les lampes de mercure à basse pression produisent non seulement le rayonnement de 185 nm responsable de la production d'ozone, mais également le rayonnement de 254 nm qui détruit l'ozone.

II.5.4.3. La méthode électrochimique de la production d'ozone

Le principe de la méthode électrochimique de la production d'ozone, est d'appliquer un courant électrique entre une anode et une cathode dans une solution électrolytique contenant l'eau et une solution des anions fortement électronégatifs. Un mélange de l'oxygène et l'ozone est produit à l'anode. La concentration de l'ozone produit par cette méthode est important il peut arriver jusqu'au 50 % du poids d'air sans devoir le sécher. Mais l'ozone et l'air forment un mélange explosif au-dessus de 20 % d'ozone en poids. En plus, puisque des concentrations

d'environ 16% peuvent être atteintes par des techniques de décharge couronne qui est moins couteuse en utilisant l'oxygène pur comme gaz d'alimentation, la possibilité de réaliser une concentration plus élevée n'est pas avantageuse [27].

II.5.5. Les applications de l'ozone

L'ozone a été employé dans :

- ❖ Le traitement d'eau.
- ❖ L'inactivation des micro-organismes.
- ❖ La décoloration et nettoyage de l'air atmosphérique et sec.
- ❖ La réduction d'émission des SO_2 et NO_x dans l'industrie.
- ❖ La désodorisation de certains locaux industriels.
- ❖ La stérilisation du matériel chirurgical.
- ❖ L'élimination des oxydes d'azotes produits par les moteurs Diesel.
- ❖ La décomposition des polluants.
- ❖ La conservation des alimentations.

Et plein d'autres applications dont on va voir quelques-unes d'entre eux.

II.5.5.1. Blanchiment de la pâte du papier

L'ozone est aujourd'hui l'agent chimique le plus économique pour les procédés de blanchiment de pâtes à papier, le blanchiment à l'ozone est une technique efficace pour réduire les couts de blanchiment ainsi que les émissions d'AOX (composé organique halogène absorbable). l'ozone permet :

- ❖ le blanchiment du papier recyclé.
- ❖ la décoloration de la pâte.
- ❖ la réduction de la luminescence résiduelle.

II.5.5.2. Traitement d'eau

La désinfection de l'eau par l'ozone est un procédé efficace que l'on emploie aussi bien dans le traitement de l'eau destinée au réseau que pour les piscines. L'ozone est maintenant de plus en plus utilisé pour remplacer le chlore qui est plus nocif et moins oxydant. C'est un gaz qui désinfecte l'eau par oxydation des composants indésirables qu'elle véhicule. Car tous les micro-organismes contenus dans l'eau (bactéries, germes, algues) sont systématiquement détruits au contact de l'ozone. L'eau traitée à l'ozone n'est jamais envoyée directement dans le bassin d'une piscine, mais retenue d'abord dans un bac tampon ou traitée par lampe à UV afin d'accélérer l'évaporation de l'ozone.

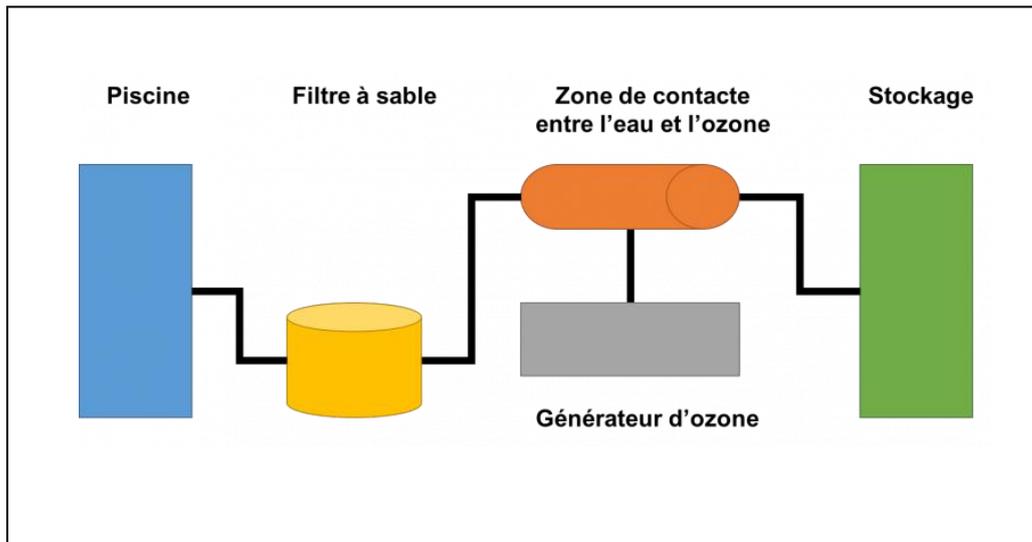


Figure II.8. Schéma simplifié de la technique du traitement d'eau par ozone

II.5.5.3.purification d'air

La technique de purification de l'air est utilisée depuis de nombreuses années pour améliorer la qualité de l'air intérieur en éliminant les polluants, les odeurs et les allergènes. En combinaison avec le filtre électrique, l'ozone est utilisé à faible concentration pour la suppression des bactéries, les virus et d'autres micros organismes. Dans un décompositeur catalyseur d'ozone les odeurs sont décomposées. Les molécules d'odeur et de l'ozone sont adsorbées par ce décompositeur qui est fabriqué en céramique, afin de former une couche d'adsorption. L'ozone est ensuite décomposé pour fournir le radical de l'oxygène qui va efficacement décomposer la molécule de l'odeur [28].

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] P.S.Monk et al, “Atmosphéric composition change : global and regional air quality”, [Revue] // Atmospheric environment Vol.43, (2009)
- [2] N.Kulkarni, J.Grigg “*Effect of air pollution on children*“, [Conférence] // Symposium: social pediatrics. [s.l.]: Elsevier, pp. 238-243, (2008)
- [3] FNORS Santé et environnement dans les régions de France [Rapport]. - [s.l.] : Ministère de la santé, de la Jeunesse, des Sports et de la vie associative, Septembre (2008)
- [4] OECD Environmental outlook to 2030 [Rapport]. - [s.l.]: OECD, (2008)
- [5] P.Arquès, “*La Pollution de l'air*”, [Ouvrage]. - [s.l.] : Edisud, (1998)
- [6] J.Lelieveld, J.S.Evans, M.Fnais, D.Giannadaki et A.Pozzer, « The Contribution of Outdoor Air Pollution Sources to Premature Mortality on a Global Scale ». *Nature* 525, no 7569 (2015)
- [7] Isabelle Pison, « *Modélisation inverse pour l'optimisation des sources primaires de pollution atmosphérique à l'échelle régionale* » thèse à l'université de paris XII (2005)
- [8] K.Boussouara, « *Etude des émissions polluantes et des moyens de dépollution dans les moteurs à combustion interne* », Doctorat en science en génie mécanique, l'université de Constantine, (2010)
- [9] R.karoum, « *utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron pour la mise en œuvre de la promotion électrochimique de la catalyse appliquée à la réduction catalytique sélective du monoxyde d'azote et à la combustion du propène* », thèse de doctorat, université de technologie de Belfort Montbéliard, (2008)
- [10] Fiche toxicologique N°133 de l'INRS (1996).
- [11] Segur, “Gaz isolants= Insulating gases,” Techniques de l'ingénieur. Génie électrique, vol. 3, no. D2530, pp. 2530–2563, (1990)
- [12] Diane THOMAS « *NOx (oxydes d'azote)* ». Les techniques de l'ingénieur, G1805.
- [13] EPA, “How nitrogen oxides affect the way we live and breathe”, (2008)
- [14] Y.Zeldovich, “*The oxidation of nitrogen in combustion and explosions*”, *Acta Physicochimica USSR*, 21 : 577- 628, (1946)
- [15] J.D.Miller, C.T.Bowman, “*Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion*”. Prog. Energy Combustion. Sci, 15: 287-338. (1989)

- [16]K.B.Schnelle,C.A.Brown," *Air Pollution Control Technology Handbook* ",CRC Press,(2002)
- [17]R.G.Rice, "*Ozone Reference Guide*", Electric Power Research Institute, St. Louis, MO, (1996)
- [18]J.Orszagh,P.Papp,J.D.Skalny, N.J. Mason, "O3zotech Proceedings "25th-27th novembre, Bratislava, 79, First issue. (2007)
- [19]Encyclopédie des gaz – l'air liquide. New York, Elsevier, pp. 1131-1137. (1976)
- [20]T.Clavel et al, note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS, OZONE, Fiche Toxicologique N°43, édition (1997)
- [21]T.C.Manley and S. J. Niegowski, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. London, Interscience Publisher,14: 410-432. (1967)
- [22]Mokoena M L, Brink C B, Harvey B H, Oliver D W." Appraisal of ozone as biologically active molecule and experimental tool in biomedical sciences". *Med Chem Res.*(2011)
- [23]Atlas de la chimie, Hans Breuer, ed. Le Livre de Poche, (2000)
- [24]Yohann Chailleux, « Observation satellitaire de la pollution à l'ozone par synergie multi spectrale à trois bandes Ultraviolet+Visible+Infrarouge », (2018)
- [25]Aumont, Bernard. « Production d'ozone troposphérique et régimes chimiques », s. d. 13. (2005)
- [26]B.Mennad, « Etude de la cinétique d'une décharge couronne pour la production de l'ozone et l'influence de la nature des parois sur la décomposition de cette molécule », thèse de doctorat, USTO-MB, Algérie, (2015)
- [27]H.Kouider, « Etude de la Production d'ozone par décharge électrique », thèse de doctorat, USTO-MB, Algérie, (2014)
- [28]M.Benyamina, "*Etude de la production de l'ozone dans les décharges couronne* ", thèse de doctorat, USTO-MB, Algérie, (2014)

Chapitre III

Modélisation de la décharge électrique pulsée dans le mélange N_2/O_2

III.1. Introduction

Un modèle permet de décrire les phénomènes de la nature à l'aide d'équations mathématiques validées. Les solutions du modèle permettent d'interpréter et d'analyser les résultats d'une expérience en modifiant par exemple des données opératoires et géométriques.

La modélisation des plasmas de décharge électrique est considérée aujourd'hui comme un outil très complémentaire à l'analyse expérimentale pour la conception et l'optimisation du réacteur plasma. Leur modélisation et simulation numérique nous permettent pour un dimensionnement précis du réacteur d'avoir les paramètres opératoires (la composition du gaz, sa pression et son débit, la configuration des électrodes, les caractéristiques de l'alimentation électrique, la pression, la puissance, le débit du gaz) optimaux. Par la simulation on obtient des réponses rapides concernant les effets de tous ces différents paramètres opératoires sur la performance générale du système.

III.2. Etude cinétique dans le mélange gazeux N₂/O₂

Nous avons établi notre modèle cinétique en sélectionnant les réactions cinétiques prises en compte par la majorité des simulations numériques ou des travaux expérimentaux pour l'étude de traitement des oxydes d'azotes et la production d'ozone. Toute modélisation doit comporter un nombre suffisant d'espèces et de réactions afin qu'elle prédit correctement la distribution des espèces qui sont créées par la décharge électrique. Ainsi pour un modèle qui contient un nombre énorme de réactions peut causer un problème pendant la simulation numérique ou l'identification d'un système réduit de réactions est nécessaire. Pour cela on a choisis une cinétique chimique qui contient 116 réactions et 19 espèces qui sont mise en jeu dans un plasma d'air [1]. Les réactions présentées dans notre modèle sont issus de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux.

Le modèle prend en compte les électrons (e), les espèces neutres (O , N , NO , NO_2 , NO_3 , O_3 , N_2O), excitées ($N^*(A)$, $O_2^*(\Delta g)$, $O^*(1D)$, $N^*(2D)$) et chargées positivement (O_2^+ , N_2^+ , O^+ , NO^+ , NO_2^+) et négativement (O_2^- , O^-).

L'ensemble des réactions et leurs taux de réactions utilisés dans le présent travail sont indiqués sur le Tableau III.1.

<i>N°</i>	<i>Reaction</i>	<i>taux de réaction (cm³ s⁻¹)</i>	<i>Référence</i>
R1	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$	$K_1 = b$	[4]

R2	$e+O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	$K_2 = b$	[4]
R3	$e+O \rightarrow O^+ + 2e$	$K_3 = 9 \times 10^{-9} \times Te^{0.7} \times e^{(-13.6/Te)}$	[5]
R4	$e+O(1D) \rightarrow O^+ + e$	$K_4 = 9 \times 10^{-9} \times Te^{0.7} \times e^{(-11.6/Te)}$	[6]
R5	$e+O \rightarrow O + 2e$	$K_5 = 5.47 \times 10^{-8} \times Te^{0.324} \times e^{(-2.98/Te)}$	[7]
R6	$e+N_2 \rightarrow N_2(A) + 2e$	$K_6 = b$	[4]
R7	$e+O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e$	$K_7 = b$	[4]
R8	$e+O_2 \rightarrow O(1D) + O + e$	$K_8 = 4.8 \times 10^{-9}$	[8]
R9	$e+O \rightarrow O(1D) + e$	$K_9 = 4.2 \times 10^{-9} \times e^{(-2.25/Te)}$	[25]
R10	$e+ O(1D) \rightarrow O + e$	8×10^{-9}	[25]
R11	$O+N_2^+ \rightarrow N(^2D) + N$	$K_{11} = 2 \times 10^{-7} \times Te^{0.5}$	[9]
R12	$O+NO^+ \rightarrow N+O$	$K_{12} = 4 \times 10^{-7} \times (300/Te)^{1.5}$	[25]
R13	$O+NO^+ \rightarrow N(^2D) + O$	$K_{13} = 2 \times 10^{-7} \times Te^{0.5}$	[10]
R14	$O+NO^+ \rightarrow N+O(1D)$	$K_{14} = 2 \times 10^{-7} \times Te^{0.5}$	[11]
R15	$e+NO_2^+ \rightarrow NO+O$	$K_{15} = 2 \times 10^{-7} \times Te^{0.5}$	[9]
R16	$e+NO_2^+ \rightarrow NO+O(1D)$	$K_{16} = 2 \times 10^{-7} \times Te^{0.5}$	[9]
R17	$e+O_2^+ \rightarrow O+O(1D)$	$K_{17} = 2 \times 10^{-7} \times Te^{0.5}$	[9]
R18	$e+O_2 \rightarrow O^- + O$	$K_{18} = 5.276 \times 10^{-11}$	[12]
R19	$e+O_2+O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$K_{19} = 1 \times 10^{-31}$	[9]
R20	$e+O_2 \rightarrow O_2^-$	$K_{20} = b$	[4]
R21	$O^- + N \rightarrow NO + e$	$K_{21} = 0.26 \times 10^{-9}$	[20]
R22	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	$K_{22} = 0.26 \times 10^{-9}$	[20]
R23	$O + O \rightarrow e + O_2$	$K_{23} = 5 \times 10^{-10}$	[20]
R24	$O + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow e + O_3$	$K_{24} = 3 \times 10^{-8}$	[20]
R25	$O_2 + O \rightarrow e + O_3$	$K_{25} = 1.5 \times 10^{-10}$	[20]
R26	$O_2 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow e + 2O_2$	$K_{26} = 2 \times 10^{-10}$	[20]
R27	$O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e$	$K_{27} = 5 \times 10^{-13}$	[2]
R28	$O + O_2 \rightarrow e + O_3$	$K_{28} = 5 \times 10^{-15}$	[2]

R29	$O+O_3 \rightarrow e+O_2+O_2$	$K_{29}=3 \times 10^{-10}$	[2]
R30	$e+O_3 \rightarrow e+O_2+O(1D)$	$K_{30}=5 \times 10^{-10}$	[13]
R31	$e+O_3 \rightarrow e+O_2+O$	$K_{31}=5 \times 10^{-9}$	[14]
R32	$e+NO \rightarrow e+N+O$	$K_{32}=6.4 \times 10^{-10}$	[15]
R33	$N_2(A)+O_2 \rightarrow O+O+N_2$	$K_{33}=1.5 \times 10^{-12}$	[16]
R34	$N_2(A)+NO_2 \rightarrow NO+O+N_2$	$K_{34}=10^{-12}$	[16]
R35	$N_2(A)+N_2O \rightarrow 2N_2+O$	$K_{35}=0.8 \times 10^{-10}$	[19]
R36	$N_2(A)+O_2 \rightarrow N_2O+O(1D)$	$K_{36}=0.3 \times 10^{-13}$	[24]
R37	$N_2(A)+O_2 \rightarrow N_2O+O$	$K_{37}=2 \times 10^{-14} \times (Tg/300)^{0.5}$	[19]
R38	$N_2(A)+O \rightarrow NO+N(^2D)$	$K_{38}=7 \times 10^{-12}$	[20]
R39	$N(^2D)+NO_2 \rightarrow NO+NO$	$K_{39}=1 \times 10^{-12}$	[9]
R40	$N(^2D)+O_2 \rightarrow NO+O$	$K_{40}=5.2 \times 10^{-12}$	[2]
R41	$N(^2D)+NO \rightarrow N_2+O$	$K_{41}=1.8 \times 10^{-10}$	[2]
R42	$O_2(^1\Delta g)+O_3 \rightarrow 2O_2+O$	$K_{42}=0.75 \times 10^{-10} \times e^{(-2840/Tg)}$	[19]
R43	$O_2(^1\Delta g)+N \rightarrow NO+O$	$K_{43}=2 \times 10^{-14} \times e^{(-600/Tg)}$	[19]
R44	$O_2(^1\Delta g)+O_3 \rightarrow 2O_2+O(1D)$	$K_{44}=5.2 \times 10^{-11} \times e^{(-2840/Tg)}$	[2]
R45	$O+O_3 \rightarrow O_2+O_2(^1\Delta g)$	$K_{45}=10^{-11} \times e^{(-2300/Tg)}$	[2]
R46	$O_2(^1\Delta g)+O \rightarrow O_2+O$	$K_{46}=7 \times 10^{-16}$	[2]
R47	$O_2(^1\Delta g)+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	$K_{47}=3.8 \times 10^{-18} \times e^{(-205/Tg)}$	[2]
R48	$O_2(^1\Delta g)+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	$K_{48}=3 \times 10^{-21}$	[2]
R49	$O_2(^1\Delta g)+NO \rightarrow O_2+NO$	$K_{49}=2.5 \times 10^{-11}$	[2]
R50	$O(1D)+O_3 \rightarrow O_2+2O$	$K_{50}=1.2 \times 10^{-10}$	[2]
R51	$O(1D)+NO \rightarrow O_2+N$	$K_{51}=1.7 \times 10^{-10}$	[2]
R52	$O(1D)+NO_2 \rightarrow O_2+NO$	$K_{52}=2.5 \times 10^{-10}$	[3]
R53	$O(1D)+N_2O \rightarrow 2NO$	$K_{53}=7.2 \times 10^{-11}$	[19]
R54	$O(1D)+N_2O \rightarrow NO+O_2$	$K_{54}=0.49 \times 10^{-10}$	[19]
R55	$O(1D)+O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{55}=1.2 \times 10^{-10}$	[19]

R56	$O(1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$K_{56}=4.4 \times 10^{-11}$	[2]
R57	$O+O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{57}=2 \times 10^{-11} \times e^{(-2300/Tg)}$	[20]
R58	$O+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{58}=9.1 \times 10^{-12} \times (Tg/300)^{0.18}$	[2]
R59	$O+NO_3 \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{59}=10^{-11}$	[2]
R60	$O+NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{60}=2.3 \times 10^{-12}$	[2]
R61	$O+NO_2 \rightarrow N_2+O_2$	$K_{61}=0.7 \times 10^{-12}$	[20]
R62	$N+O_3 \rightarrow NO+O_2$	$K_{62}=5 \times 10^{-16}$	[9]
R63	$NO+NO_3 \rightarrow 2NO_2$	$K_{63}=1.7 \times 10^{-11}$	[20]
R64	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$K_{64}=3.2 \times 10^{-12} \times (Tg/300) \times e^{(-3150/Tg)}$	[2]
R65	$N+NO \rightarrow N_2+O$	$K_{65}=1.8 \times 10^{-11} \times (Tg/300)^{0.5}$	[2]
R66	$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{66}=2.5 \times 10^{-13} e^{(-765/Tg)}$	[2]
R67	$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$	$K_{67}=1.2 \times 10^{-13} e^{(-2450/Tg)}$	[2]
R68	$O+O_2+O_2 \rightarrow O_2+O_3$	$K_{68}=6.9 \times 10^{-34} \times (300/Tg)^2$	[20]
R69	$O+O_2+N_2 \rightarrow N_2+O_3$	$K_{69}=6.9 \times 10^{-34} \times (300/Tg)^2$	[20]
R70	$O+NO+O_2 \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{70}=1.2 \times 10^{-31} \times 0.78 \times (300/Tg)^{1.8}$	[2]
R71	$O+NO+N_2 \rightarrow NO_2+N_2$	$K_{71}=1.2 \times 10^{-31} \times (300/Tg)^{1.8}$	[2]
R72	$O+NO+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	$K_{72}=2.76 \times 10^{-34} \times e^{(720/Tg)}$	[20]
R73	$O+O+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	$K_{73}=2.41 \times 10^{-31} \times Tg^{-0.63}$	[20]
R74	$N+O+N_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{74}=10^{-32} \times (300/Tg)^{0.5}$	[2]
R75	$N+O+O_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{75}=10^{-32} \times (300/Tg)^{0.5}$	[2]
R76	$O+NO_2+N_2 \rightarrow NO_3+N_2$	$K_{76}=8.9 \times 10^{-32} \times (Tg/300)^{-2}$	[2]
R77	$O+NO_2+O_2 \rightarrow NO_3+O_2$	$K_{77}=8.9 \times 10^{-32} \times (Tg/300)^{-2}$	[2]
R78	$N+NO_2 \rightarrow N_2+O+O$	$K_{78}=0.9 \times 10^{-12}$	[5]
R79	$2NO_3 \rightarrow 2NO_2+O_2$	$K_{79}=4.3 \times 10^{-12} \times e^{(-3850/Tg)}$	[2]
R80	$NO+NO_3 \rightarrow 2NO+O_2$	$K_{80}=6.2 \times 10^{-5} \times (300/Tg)^2 \times e^{(-25000/Tg)}$	[2]
R81	$N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$	$K_{81}=3 \times 10^{-12}$	[2]
R82	$O+N_2 \rightarrow NO+N$	$K_{82}=3 \times 10^{-10} \times e^{(-38370/Tg)}$	[2]

R83	$O+O+N \rightarrow O_2+N$	$K_{83}=3.2 \times 10^{-33} \times (300/Tg)^{0.41}$	[2]
R84	$O+N \rightarrow e+NO^+$	$K_{84}=2.33 \times 10^{-18} \times Tg^{1.5} \times e^{(-31900/Tg)}$	[17]
R85	$NO+N_2 \rightarrow N+O+N_2$	$K_{85}=8.7 \times 10^{-9} \times e^{(-75994/Tg)}$	[2]
R86	$NO+O_2 \rightarrow N+O+O_2$	$K_{86}=8.7 \times 10^{-9} \times e^{(-75994/Tg)}$	[2]
R87	$NO+O \rightarrow N+O+O$	$K_{87}=17.4 \times 10^{-8} \times e^{(-75994/Tg)}$	[2]
R88	$NO+NO \rightarrow N+O+NO$	$K_{87}=17.4 \times 10^{-8} \times e^{(-75994/Tg)}$	[2]
R89	$O+NO \rightarrow N+O_2$	$K_{89}=7.5 \times 10^{-12} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[2]
R90	$O_2+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{90}=2.8 \times 10^{-12} \times e^{(-25400/Tg)}$	[2]
R91	$NO_3+O_2 \rightarrow NO_2+O_3$	$K_{91}=1.5 \times 10^{-12} \times e^{(-15020/Tg)}$	[2]
R92	$O_2^++NO \rightarrow NO^++O_2$	$K_{92}=6.6 \times 10^{-10}$	[2]
R93	$O_2^++NO_2 \rightarrow NO_2^++O_2$	$K_{93}=6.6 \times 10^{-10}$	[2]
R94	$O^++N_2 \rightarrow NO^++N$	$K_{94}=1.2 \times 10^{-12}$	[9]
R95	$O^++NO \rightarrow NO^++O$	$K_{95}=2.4 \times 10^{-11}$	[2]
R96	$O^++NO \rightarrow O_2^++N$	$K_{96}=3 \times 10^{-10}$	[2]
R97	$O^++NO_2 \rightarrow NO_2^++O$	$K_{97}=1.6 \times 10^{-9}$	[20]
R98	$N^++NO \rightarrow NO^++N_2$	$K_{97}=3.3 \times 10^{-10}$	[20]
R99	$N_2^++NO_2 \rightarrow NO_2^++N_2$	$K_{98}=3.3 \times 10^{-10}$	[9]
R100	$N_2^++NO_2 \rightarrow NO^++N_2O$	$K_{100}=5 \times 10^{-11}$	[9]
R101	$O^++O_3 \rightarrow O_2^++O_2$	$K_{101}=10^{-10}$	[2]
R102	$N_2^++N_2O \rightarrow NO^++N+N_2$	$K_{102}=4 \times 10^{-10}$	[2]
R103	$O_2^++N_2 \rightarrow NO^++NO$	$K_{103}=10^{-17}$	[2]
R104	$O_2^++N \rightarrow NO^++O$	$K_{104}=1.2 \times 10^{-10}$	[2]
R105	$O_2^++N_2O \rightarrow NO^++NO$	$K_{105}=2.3 \times 10^{-10}$	[2]
R106	$O^-+O_2^- \rightarrow O_2^-+O$	$K_{106}=10^{-10}$	[2]
R107	$O^-+O_2(^1\Delta g) \rightarrow O_2^-+O$	$K_{107}=10^{-10}$	[2]
R108	$O_2^-+N_2^+ \rightarrow N_2+O_2$	$K_{108}=2 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[9]
R109	$O^-+O_2^+ \rightarrow O+O_2$	$K_{109}=3 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[18]

R110	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2$	$K_{110} = 2 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[18]
R111	$NO^+ + O_2^- \rightarrow NO + O_2$	$K_{111} = 2 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[18]
R112	$NO_2^+ + O_2^- \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_{112} = 2 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[18]
R113	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O_2$	$K_{113} = 2 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[18]
R114	$O^+ + NO^+ \rightarrow NO + O$	$K_{114} = 3 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[13]
R115	$O^+ + NO_2^+ \rightarrow NO_2 + O$	$K_{115} = 3 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[18]
R116	$O^+ + N_2^+ \rightarrow O + N_2$	$K_{116} = 3 \times 10^{-6} \times (300/Tg)^{-0.5}$	[13]

Tableau III.1. Système d'équations cinétique des espèces considérées

La modélisation de la cinétique chimique dans la décharge permet de prédire les espèces produites lors de la phase de réactions chimiques, son but est de décrire l'évolution des espèces neutres, excitées et ionisées. Le modèle va se reposer sur la résolution de l'équation de continuité pour les différentes espèces qui peut s'écrire pour une espèce k comme suit :

$$\frac{d[X_k]}{dt} = S_k \quad (\text{III.1})$$

Où $[X_k]$ est la concentration de l'espèce k , et S_k est le terme source de l'équation de continuité.

Dans ce modèle, les taux de réactions associés à chaque processus chimique sont une donnée de base indispensable pour résoudre le problème posé. Une majorité de ces coefficients sont donnés sous la forme d'Arrhenius [21] :

$$k(t) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.2})$$

E_a : représente l'énergie d'activation d'Arrhenius, c'est-à-dire l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir franchir une barrière d'énergie puis réagir.

R : est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

A : représente une constante qui prend en compte la fréquence des collisions.

Dans cette formulation, T est la température de l'espèce la plus chaude intervenant dans la réaction. Dans le cas d'une réaction entre électrons et une espèce lourde (ion ou neutre), c'est

la température électronique qui gouverne le processus. Dans le cas de réactions entre espèces lourdes (neutres, ions négatifs et métastables) T est la température du gaz dans l'hypothèse où : T ions \cong T neutres \cong T.

Les taux de réactions des équations en fonction de la température électronique sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$T_e = \frac{2\varepsilon}{3K_b} \quad (\text{III.3})$$

Où l'énergie des électrons ε est aussi calculée en fonction du champ électrique réduit et K_b est la constante de Boltzmann.

III.3. Les équations cinétiques de l'ozone et des oxydes d'azotes

Les équations cinétiques de l'évolution des concentrations de l'ozone(O₃) et des oxydes d'azote (NO, NO₂, N₂O, NO₃) au cours de la décharge, correspondantes à la liste des réactions chimiques considérées dans le tableau (III.1) sont indiquées comme suit :

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = K_{25}[\text{O}_2^-][\text{O}] + K_{28}[\text{O}^-][\text{O}_2] + K_{68}[\text{O}][\text{O}_2][\text{O}_2] + K_{69}[\text{O}][\text{O}_2][\text{N}_2] + K_{91}[\text{NO}_3][\text{O}_2] - K_{30}n_e[\text{O}_3] - K_{31}n_e[\text{O}_3] - K_{45}[\text{O}][\text{O}_3] - K_{50}[\text{O}(1D)][\text{O}_3] - K_{55}[\text{O}(1D)][\text{O}_3] - K_{66}[\text{NO}][\text{O}_3] - K_{67}[\text{NO}_2][\text{O}_3].$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -K_{34}[\text{N}_2(\text{A})][\text{NO}_2] - K_{39}[\text{O}][\text{NO}_2] - K_{58}[\text{O}][\text{NO}_2] + K_{59}[\text{O}][\text{NO}_3] - K_{60}[\text{N}][\text{NO}_2] - K_{61}[\text{N}][\text{NO}_2] + K_{63}[\text{NO}][\text{NO}_3] + K_{66}[\text{NO}][\text{O}_3] - K_{67}[\text{NO}_2][\text{O}_3] + K_{70}[\text{O}][\text{NO}][\text{O}_2] - K_{79}[\text{NO}_3][\text{NO}_3] - K_{91}[\text{NO}_3][\text{O}_2] + K_{112}[\text{NO}_2^+][\text{O}_2^-] + K_{115}[\text{O}^-][\text{NO}_2^+].$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = K_{27}[\text{O}^-][\text{N}_2] - K_{35}[\text{N}_2(\text{A})][\text{N}_2\text{O}] + K_{36}[\text{N}_2(\text{A})][\text{O}_2] + K_{37}[\text{N}_2(\text{A})][\text{O}_2] - K_{53}[\text{O}(1D)][\text{N}_2\text{O}] - K_{54}[\text{O}(1D)][\text{N}_2\text{O}] + K_{81}[\text{N}][\text{NO}_2] + K_{100}[\text{N}_2^+][\text{N}_2\text{O}] - K_{105}[\text{O}^+][\text{N}_2\text{O}].$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -K_{59}[\text{O}][\text{NO}_3] - K_{63}[\text{NO}][\text{NO}_3] + K_{67}[\text{NO}_2][\text{O}_3][\text{N}_2] + K_{76}[\text{O}][\text{NO}_2][\text{N}_2] + K_{77}[\text{O}][\text{NO}_2][\text{O}_2] - K_{80}[\text{NO}][\text{NO}_3] - K_{91}[\text{NO}_3][\text{O}_2].$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = K_{15}n_e[\text{NO}_2^+] + K_{16}n_e[\text{NO}_2^+] + K_{21}[\text{O}^-][\text{N}_2] - K_{22}[\text{O}^-][\text{NO}] - K_{32}n_e[\text{NO}] + K_{34}[\text{N}_2(\text{A})][\text{NO}_2] + K_{38}[\text{N}_2(\text{A})][\text{O}] + K_{39}[\text{N}(^2\text{D})][\text{NO}_2] + K_{40}[\text{N}(^2\text{D})][\text{O}_2] + K_{41}[\text{N}(^2\text{D})][\text{NO}] + K_{43}[\text{O}_2(^1\Delta\text{g})][\text{N}] - K_{49}[\text{O}_2(^1\Delta\text{g})][\text{NO}] - K_{51}[\text{O}(1D)][\text{NO}] + K_{52}[\text{O}(1D)][\text{NO}_2] + K_{53}[\text{O}(1D)][\text{N}_2\text{O}] + K_{54}[\text{O}(1D)][\text{N}_2\text{O}] + K_{58}[\text{O}][\text{N}_2\text{O}] + K_{60}[\text{N}][\text{NO}_2] + K_{62}[\text{N}][\text{O}_3] + K_{63}[\text{NO}][\text{NO}_3] + K_{64}[\text{N}][\text{O}_2] - K_{65}[\text{N}][\text{NO}] - K_{66}[\text{NO}][\text{O}_3] -$$

$K_{70}[O][N][O_2]- K_{71}[O][NO][N_2]+ K_{74}[N][O][N_2]+ K_{75}[N][O][O_2]+ K_{80}[NO][NO_3]+ K_{82}[O][N_2]-$
 $K_{85}[NO][N_2]- K_{86}[NO][O_2]- K_{87}[NO][O]- K_{88}[NO][NO]- K_{89}[O][NO]+ K_{90}[O_2][NO_2]+$
 $K_{92}[O_2^+][NO]+ K_{95}[O^+][NO]- K_{96}[O^+][NO]- K_{98}[N_2^+][NO]+ K_{103}[O_2^+][N_2]+ K_{105}[O^+][N_2O]+$
 $K_{111}[NO^+][O_2]+ K_{114}[O][NO^+]$

III.4. Section efficace et taux de réaction

La section efficace est définie comme étant le rapport du nombre de particules incidentes pouvant subir la réaction, sur le produit du nombre de particules cibles par l'épaisseur de la tranche de plasma traversée. La modélisation d'une décharge électrique dans le mélange de gaz N₂/O₂ nécessite principalement la connaissance de la section efficace de collision électron-atome ou molécule. Car chaque processus inélastique est associé à une section efficace, ces processus inélastiques sont déterminés par la nature des particules ainsi que celle du gaz. La section efficace dépend de l'énergie des particules incidentes ainsi que de la nature des particules entrant en jeu. Il est possible d'obtenir expérimentalement ces grandeurs. La gamme d'erreur reste tout de même élevée et il est souvent préférable de chercher à obtenir une grandeur qui nous permette d'avoir une description de la réaction au niveau macroscopique. Ces grandeurs sont les taux de réaction qui dépendent de la section efficace [22]. Les figures représentent respectivement les sections efficaces de l'azote et l'oxygène pur.

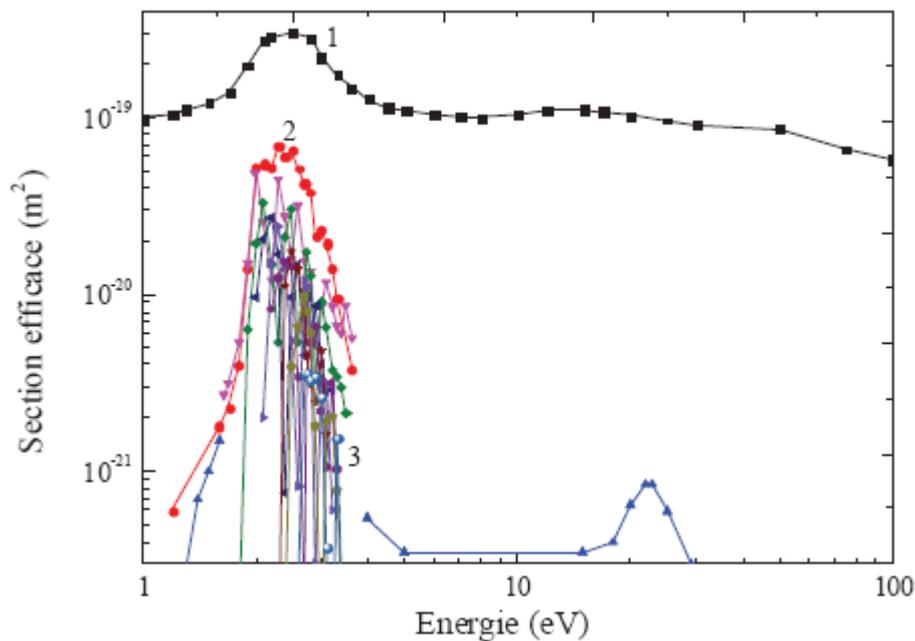


Figure III.1. Sections efficaces des premiers états excités de N₂ par impact électronique.
 1 : Elastique, 2 : Rotationnel, 3 : Vibrationnel [23].

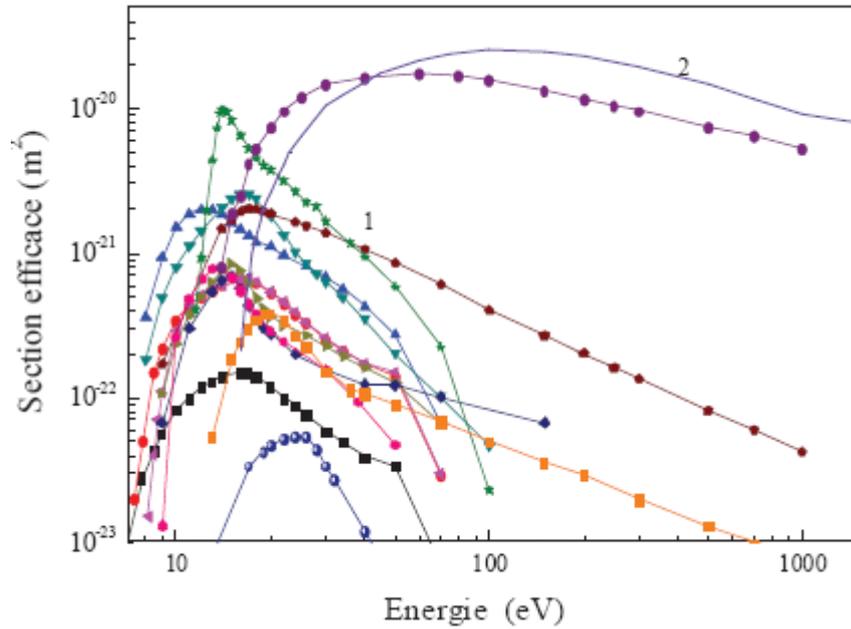


Figure III.2. Sections efficaces des premiers états excité et ionisé de N₂ par impact électronique. 1 : Excitation, 2 : Ionisation [23].

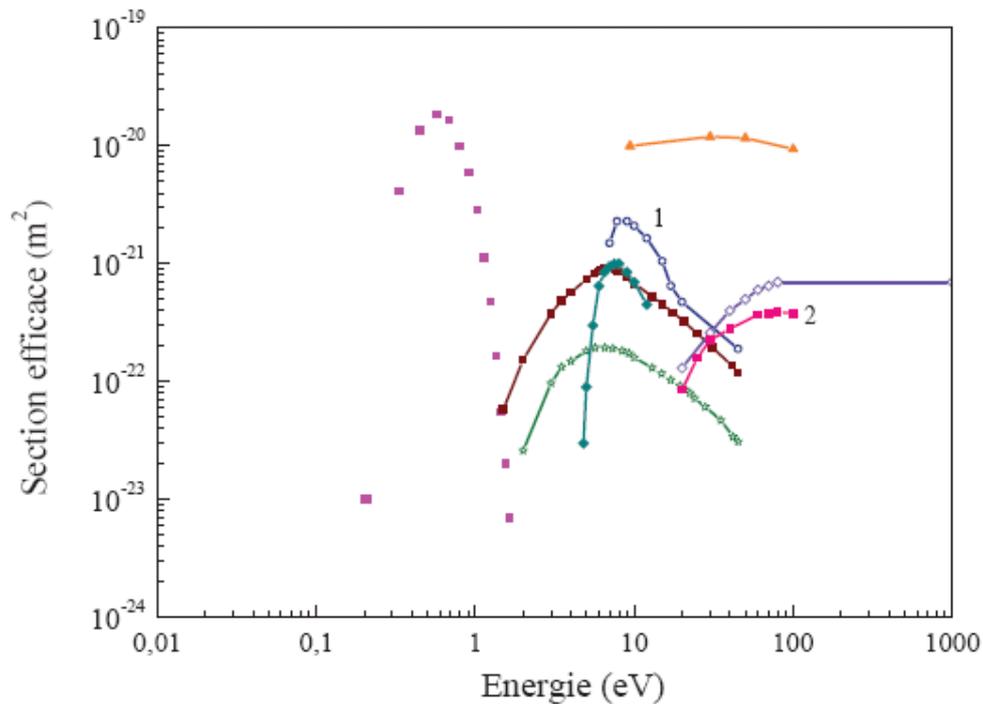


Figure III.3. Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé d'O₂ par impact électronique. 1 : Excitation, 2 : Excitation dissociative [23].

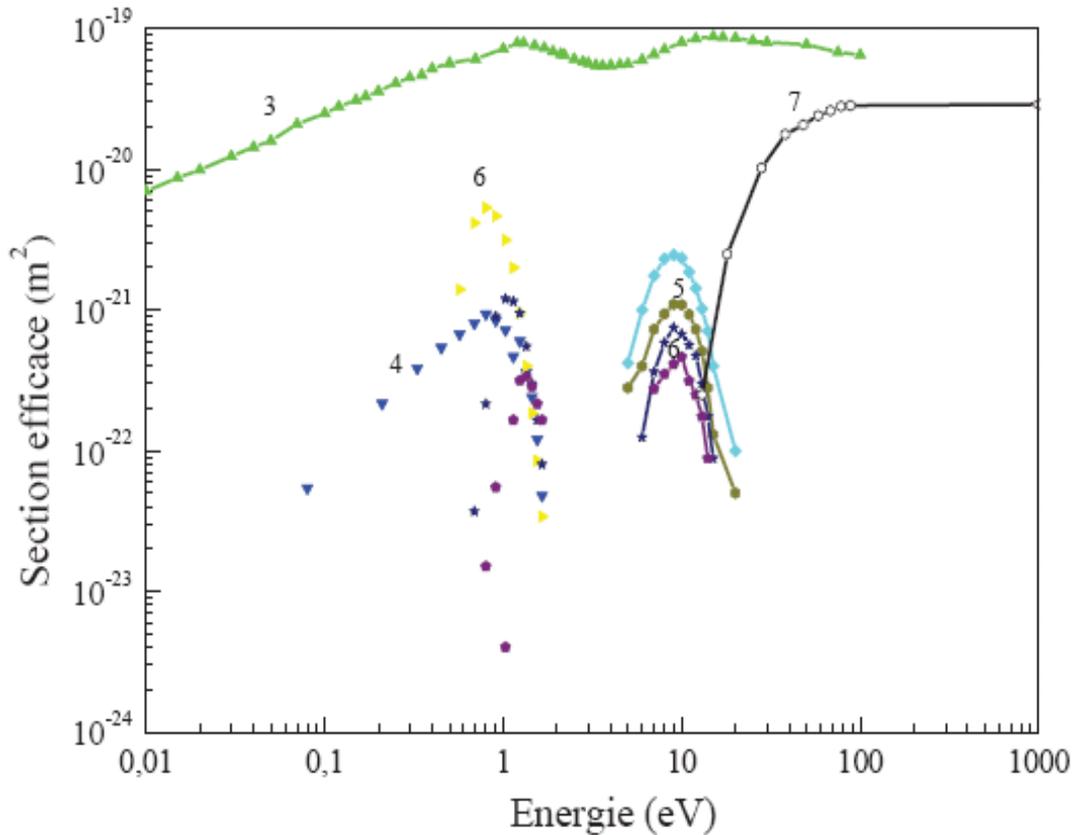


Figure III.4. Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé d'O₂ par impact électronique. 4 : Rotationnel, 5 : Vibration rotationnel, 6 : Vibrationnel, 7 : Ionisation [23].

III.5. production des espèces dans un plasma d'air [24]

Dans l'air, les collisions ont lieu principalement avec les molécules de dioxygène et de diazote. La formation des espèces réactives (ex : atomes, radicaux, espèces excitées) est due aux impacts électroniques directs ayant lieu dans les avalanches électroniques. Lors de ces collisions, les électrons transfèrent une partie de leur énergie cinétique et engendrent des processus de dissociation, d'ionisation, d'excitation, d'attachement électronique des molécules ce sont les réactions primaires (figure III.4). Dans le mélange N₂/O₂, les processus collisionnels les plus importants sont l'excitation des modes vibrationnels de l'azote, la dissociation de l'oxygène et l'azote, l'attachement dissociatif sur l'oxygène, l'ionisation de l'azote et l'oxygène.

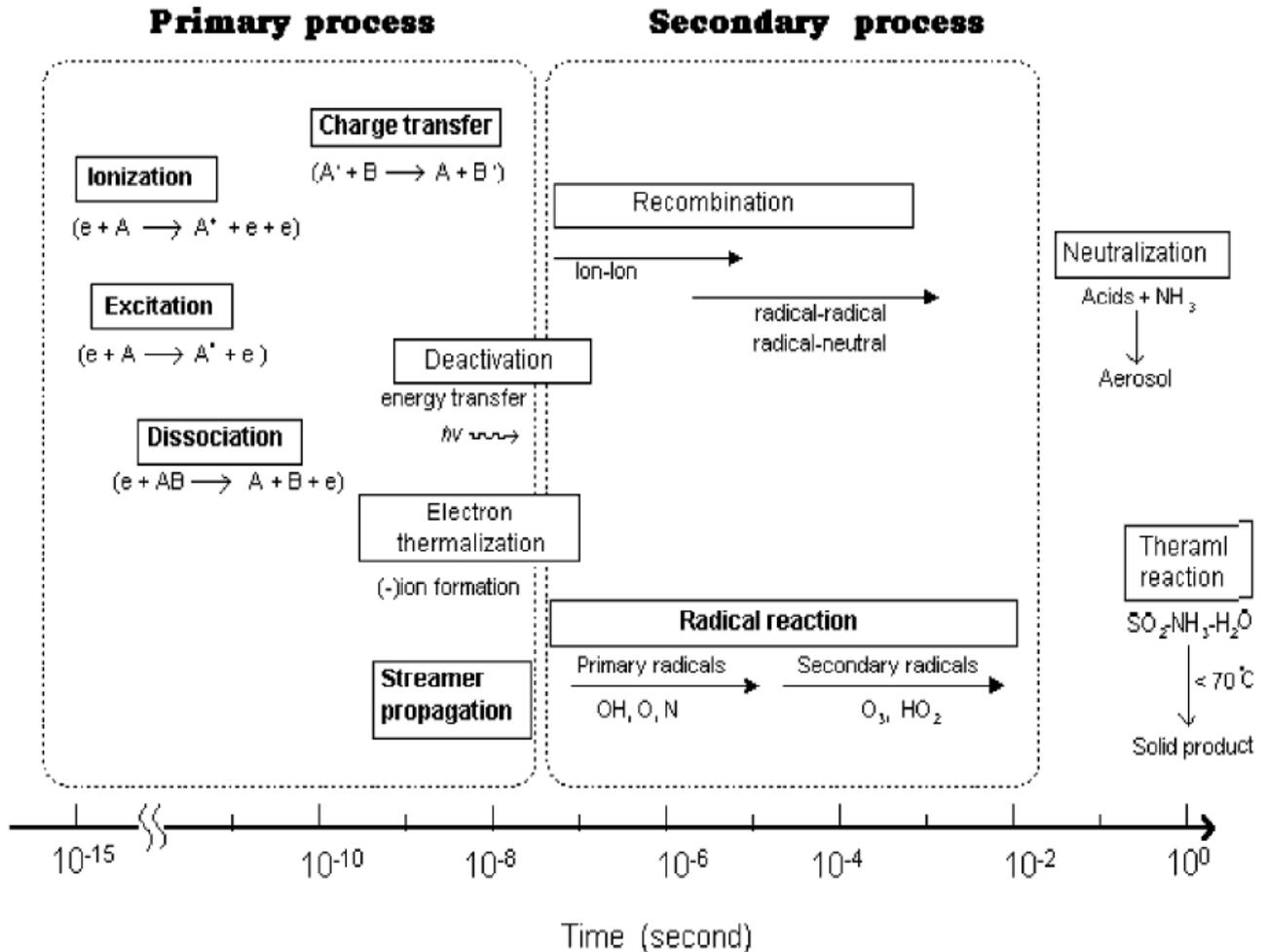


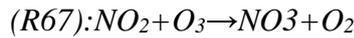
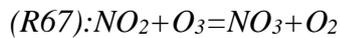
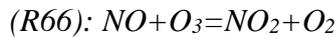
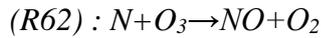
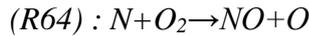
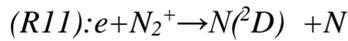
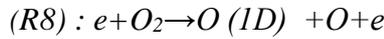
Figure III.5. les processus élémentaires dans un plasma [24].

Les réactions secondaires (figure III.5) mettent en jeu une espèce instable issue des réactions électroniques primaires et les molécules du gaz. Ces réactions de recombinaison ou radicalaires conduisent à la formation d'espèces secondaires telles que des ions, des radicaux et des métastables, ainsi que des espèces à longue durée de vie telles que l'ozone et les oxydes d'azote. Ces différents processus secondaires interviennent à des échelles de temps allant de la nanoseconde à la milliseconde, qui sont très supérieures aux réactions primaires.

III.6. Formation de l'ozone dans l'air

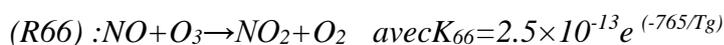
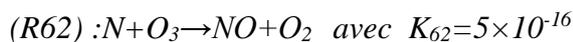
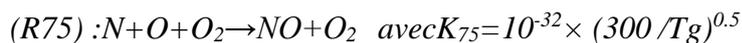
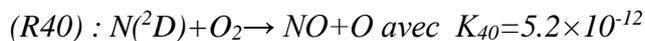
Le point de départ de la formation de l'ozone est l'atome d'oxygène. Cet atome est formé par différentes réactions mettant en jeu le dioxygène et le diazote [(R8), (R11), (R64)]. La génération d'ozone par décharge électrique dans l'air est en effet un phénomène complexe à cause de la présence d'azote dans l'air. En conséquence un processus de destruction de l'ozone est dû à la présence d'oxydes d'azote. La principale réaction de formation de l'ozone s'effectue par une réaction à trois corps qui sont l'oxygène atomique, le dioxygène et un

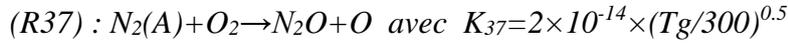
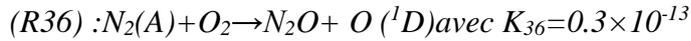
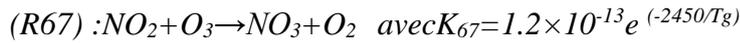
troisième corps pouvant être l'oxygène ou l'azote moléculaire dans le cas de l'air. Les atomes d'azote réagissent avec les molécules O₂ et O₃ pour former la molécule NO par les réactions [(R64), (R62)]. Les molécules NO et NO₂ entraînent la destruction de l'ozone [(R66), (R67)], ainsi les réactions [(R67), (R59)].



III.7. Formation des oxydes d'azote dans l'air

Les oxydes d'azote de longue durée de vie comme le monoxyde et le dioxyde d'azote sont formés dans le plasma suite aux réactions de l'azote atomique pour former d'abord le NO [(R40), (R75), (R62)] puis les différents oxydes d'azote. Le NO formé peut alors réagir également avec l'ozone pour former du NO₂ (R66). Le NO₂ ainsi formé peut lui-même réagir avec l'oxygène atomique pour reformer une molécule de NO ou bien avec l'ozone pour former une molécule de NO₃ [(R58), (R67)] Un autre composé azoté détecté couramment en sortie de décharge est le protoxyde d'azote (N₂O). La création N₂O résulte le processus d'oxydation de N₂. [(R36), (R37)].





III.8. Modèle monodimensionnel transverse (1D)

Pour évaluer la conséquence du chauffage au gaz et le non uniformité de la densité de préionisation sur l'homogénéité du plasma et leurs effets sur le comportement de la décharge, nous avons utilisé le modèle du réseau de résistances en parallèles (PNR), basé sur la représentation du plasma par un ensemble de résistances en parallèles [25]. chaque résistance est décrite par le modèle zéro dimensionnel. Le modèle mono dimensionnel est dans la direction perpendiculaire à l'axe de la décharge, il est en fait constitué par la juxtaposition d'un ensemble de modèles zéro dimensionnels. Les profils de la température du gaz et de la préionisation sont introduits comme une condition initiale.

La valeur de chacune des résistances en parallèle est liée à la densité électronique dans l'élément de plasma correspondant, noté avec l'indice "k", par la relation suivante :

$$R_k(t) = \frac{d_k}{A_k e n_{e,k}(t) \mu_{e,k}(t)} \quad (\text{III.4})$$

Ici, d_k est la longueur de l'élément de plasma, A_k est la surface de cet élément et $n_{e,k}$, $\mu_{e,k}$ sont respectivement la densité et la mobilité électronique dans l'élément de plasma "k". La résistance équivalente du plasma à un instant donné, utilisée dans les équations du circuit extérieur [26] est donc :

$$R = \frac{1}{\sum 1/R_k} \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas général, ce modèle transversal est représenté par une matrice de résistances en parallèles comme l'indique la figure III.6.

La densité électronique dans chaque élément de plasma est obtenue, comme dans le modèle zéro-dimensionnel par résolution de l'équation de Boltzmann couplée aux équations cinétiques des espèces lourdes et les équations du circuit électrique.

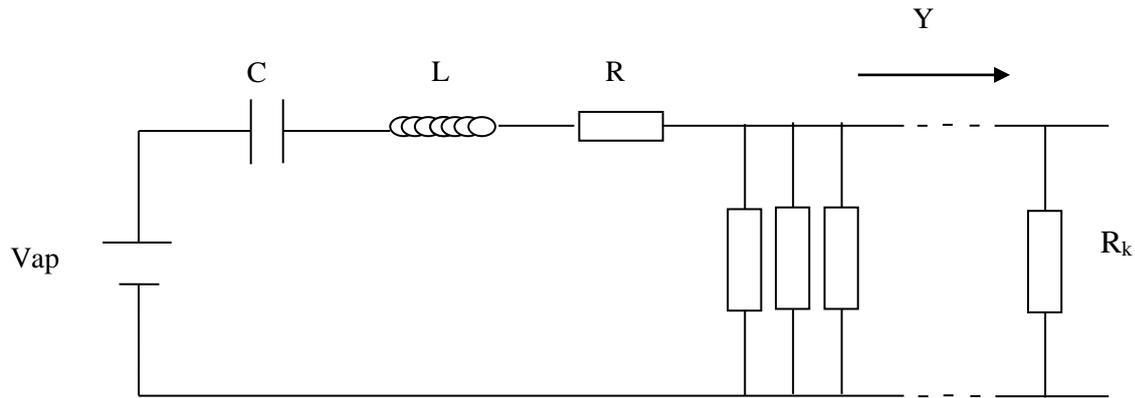


Figure III.6. Schéma du modèle multi-résistances.

Circuit électrique (RLC : L conductances, c capacité, R résistance), R_k (élément plasma)

III.9. Le modèle cinétique temporel (0D)

Dans la partie homogène de la décharge électrique étudié dans notre thèse on a utilisé le modèle zéro dimensionnel ou le plasma est considéré comme un milieu homogène, uniforme, dont la conductivité est variable et liée à l'évolution de la densité électronique dans le plasma. Le modèle est constitué donc du circuit extérieur (figure III.6), chargé par une résistance variable en temps qui représente la décharge (plasma).

Le modèle de la décharge le plus général est donc constitué de trois systèmes d'équations couplées suivants :

- 1) équations du circuit extérieur.
- 2) équation de Boltzmann électronique.
- 3) systèmes d'équations cinétiques pour les espèces lourdes.

Ces trois parties du modèle sont fortement liées et relatives comme il est indiqué dans la figure III.7. L'équation de Boltzmann électronique nous permet de calculer la mobilité électronique μ_e qui est essentiel pour le modèle électrique pour calculer une nouvelle valeur de l'évolution temporelle du champ électrique réduit $E/N(t)$ et aussi pour déterminer la résistance du plasma, comme elle nous permet le calcul des taux de réaction électronique K_e nécessaires pour le modèle de la cinétique chimique.

Ainsi la densité électronique de certaines espèces ionisées et excitées calculée à partir du modèle de la cinétique chimique est nécessaire pour la résolution de l'équation de Boltzmann

électronique. Le profil de champ électrique réduit nécessaire pour résoudre l'équation de Boltzmann provient de la solution des équations de circuit électrique. Le modèle du circuit électrique qui fournit l'énergie au plasma dépend du dispositif utilisé.

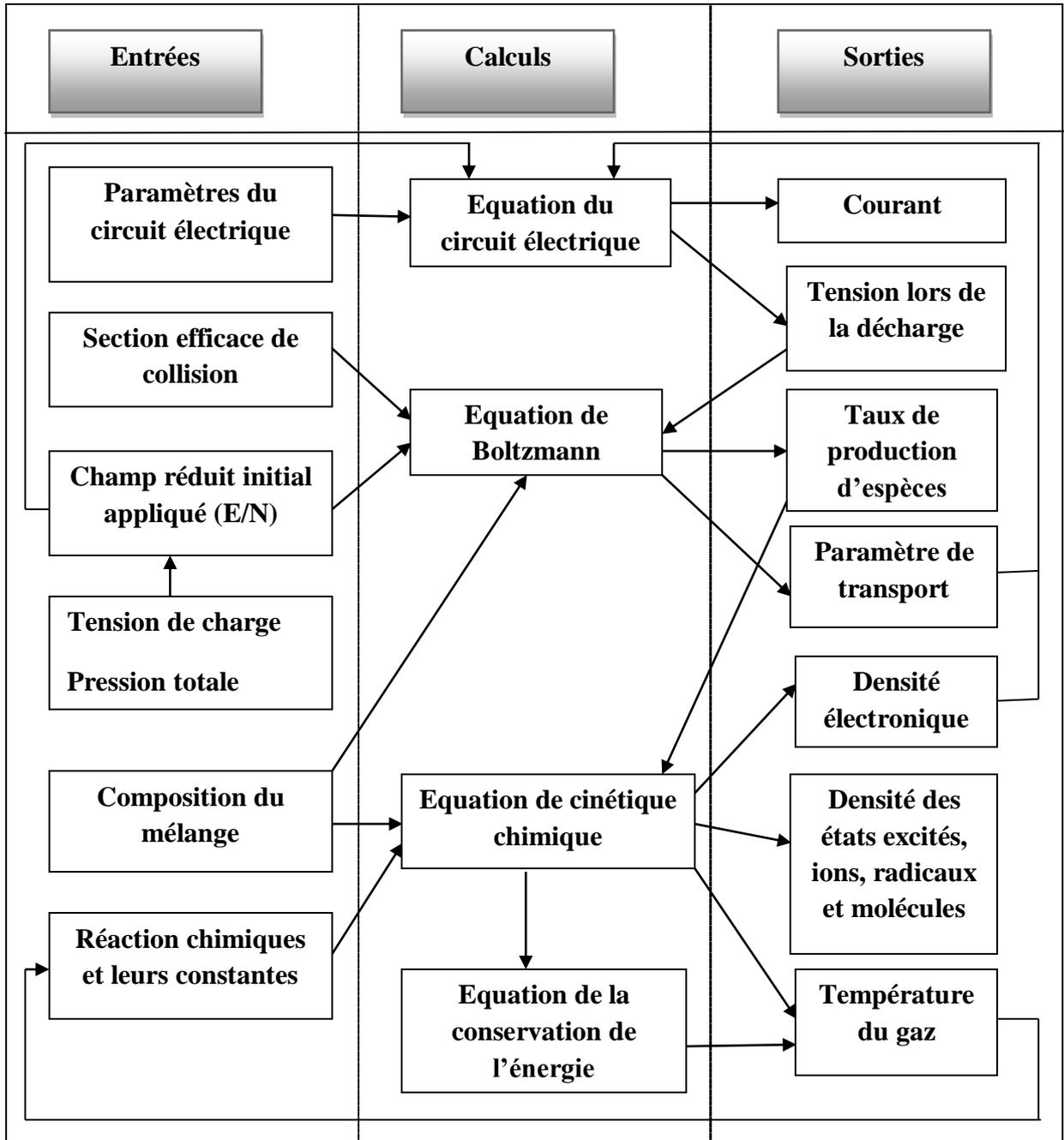


Figure III.7. Structure du modèle cinétique temporel [27].

Notons que la connaissance des sections efficaces de collision électron-atome ou molécule est nécessaire pour la résolution de l'équation de Boltzmann. Les données tel que les sections efficaces de collision électron-atome ou molécule, les taux de réaction électronique, et le circuit électrique équivalent sont des paramètres d'entrée qui dépendent des conditions expérimentales qui sont la température, la tension de chargement, la pression de gaz, les concentrations du mélange gazeux. En sortie, le modèle peut prédire le comportement de la décharge par le calcul de plusieurs paramètres de la décharge comme les densités d'espèces, la puissance déposée, le courant, la tension [27].

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M. Benyamina, A. Belasri, K. Khodja, "Physicochemical Investigation Of Homogeneous pulsed discharge in N₂/O₂ for production ozone ", *Ozone: Science Engineering*, 36:1-11, (2014)
- [2] M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets, A.I. Osipov, "Plasma Kinetics in Atmospheric Gases", Springer, (2000)
- [3] Y. Mirokin, I. W.G. Mallard, "The NIST Chemical Kinetics Database-Version 2q98", (1998)
- [4] Bolsig+, Kinema Software, [On-line]: <http://www.siglo-Kinema.com>
- [5] Lee, D.B. Graves, M.A. Lieberman and D.W. Hess "Global Model of Plasma Chemistry in a High Density Oxygen Discharge." *J. Electrochem. Soc.* 141(6): 1546-1555 (1994)
- [6] Gudmundsson, J.T, " Notes on the Electron Excitation Rate Coefficients for Argon and Oxygen Discharge ", Technical Report RH-21-2002, Science Institute, University of Iceland, Reykjavik, Iceland (2002)
- [7] Christensen, L.V, D.Kella, D.Mathur, H.B.Pedersen, H.T.Schmidt and L.H.Andersen, "Electron-impact detachment from negative ions". *Phys. Rev. A.* 53(4): 2371–2378 (1996)
- [8] Phelps A.V. "Tabulations of Collision Cross Sections and Calculated Transport and Reaction Coefficients for Electron Collisions with O₂". Report Number 28, University of Colorado, Boulder, CO: JILA Information Center (1985)
- [9] J. C. Person, D. O. Ham, "Removal of SO₂ and Nox from Stack Gases By Electron Beam Irradiation", *Radiat. Phys. Chem.* 31(1-3):1-8 (1988)
- [10] Rowe, B.R., F. Vallée, J.L. Queffelec, J.C. Gomet, and M. Morlais, "The Yield of Oxygen and Hydrogen Atoms Through Dissociative Recombination of H₂O⁺ Ions with Electrons.", *J. Phys. Chem.* 88(2):845–850 (1988).
- [11] M. Hayashi, " Electron Collision Cross-Sections for Molecules Determined From Beam and Swarm Data", in Proceedings of the Meeting of the 4th International Swarm Seminar and the Inelastic Electron-Molecular Collision Symposium, 167-187, July 19-23 (1985)
- [12] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura, T. Takayanagi, "Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Nitrogen Molecules", *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 15(3):985-1010 (1986)
- [13] R. Dorai, "Modeling of Atmospheric Pressure Plasma Processing of Gases and Surfaces", Ph. D. thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign (2002)
- [14] B. Eliasson, U. Kogelschatz, "Basic Data for Modelling of Electrical Discharge in Gases", Oxygen Technical Report KLR 86-11 C, Brown Boveri, (1986)

- [15] N.L.Aleksandrov, E.M.Bazelyan, I.V.Kochetov, N.A.Dyatko, "The Ionization Kinetics And Electric Field In The Leader Channel In Long Air Gaps", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30(11):1616-1624 (1997)
- [16] L.G.Piper, "Quenching Rate Coefficients for N₂ (*A'1Σ-U*)", *J. Chem. Phys.* 87 (8): 1625-1629 (1987)
- [17] S.W.Kang, W.L.Jones, M.G.Dunn, "Theoretical and Measured Electron-Density Distributions at High Altitudes", *AIAA J.* 11(2):141-149 (1973)
- [18] R.E.Olson, J.R.Peterson, J.Moseley, "Ion-Ion Recombination Total Cross Sections for Atomic Species", *J. Chem. Phys.* 53(9):3391 (1970)
- [19] O.Eichwald, N.A.Guntoro, M.Yousfi and M.Benhenni. "Chemical Kinetics with Electrical and Gas Dynamics Modelization for NO_x Removal in an Air Corona Discharge." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35(5):439-450, (2002)
- [20] I. A. Kossyi, A.Yukostinsky, A.A.Matveyev, V. P. Silakov, "Kinetic Scheme of the Non-Equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixtures", *Plasma Sources Sci. Technol.* 1(3):207-220, (1992)
- [21] S.Arrhenius, *Z. Physik, Chem, Leipzig*, (1889)
- [22] H.loukil, « Description Electrique d'une Décharge à Barrières Diélectriques pour Lampe à Xénon Pur » thèse de doctorat, USTO MB, (2014)
- [23] Morgan (Compilation of Electron Cross Sections Used By Kinema Research & Software).
- [24] J.Van Durme, Development of heterogeneous plasma catalysis for the abatement of health damaging organic micropollutants in indoor environments, PhD Thesis, Ghent University, (2008)
- [25] A.Belasri, Z.Harrache, and T.Baba-Hamed. "High Pressure Electric Discharge Model Applied to the Halogen Depletion Instability Development in a XeCl Phototriggered Laser." *Physics of Plasmas* 10 (12):4874-80. (2003)
- [26] Harrache.Z, A.Alia and A.Belasri. "XeCl*-laser Discharge Instabilities at High Gas Pressures." *Quantum Electronics* 42 (4):304-09. (2012)
- [27] F.Fresnet, « Traitement Par Plasma Non-thermique Des Effluents Issus D'un Moteur Fonctionnant Dans Des Conditions D'excès D'air », Thèse d'Université Paris XI, (2001)

Chapitre IV

Production de l'ozone et traitement des molécules Nox par décharge électrique pulsée .Contribution à l'étude de l'influence du chauffage du gaz

IV. 1. Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous présentons une étude numérique du développement d'instabilités en volume du plasma à grande échelle (macroscopique) et locales à petite échelle se développant au voisinage de la cathode ou sur la cathode dues à des gradients de température de neutre, dans un réacteur plasma d'une décharge pulsée pour traitement des polluants. Cette étude est basée sur un modèle dans lequel le plasma est représenté par un jeu d'éléments de plasma en parallèle, couplé au modèle de circuit extérieur. Ce modèle nous a permis de mettre en évidence de façon qualitative l'amplification de ces non uniformités initiale de température de gaz ou de densité de préionisation et leurs influence sur le dépôt d'énergie dans le volume du plasma, la cinétique chimique du plasma, la production de la molécule d'ozone O₃ et la variation spatio-temporelle des molécules polluantes Nox.

Beaucoup de travaux ont été consacrés dans la littérature à l'étude des modèles de la cinétique chimique Zéro-dimensionnels homogène [1][2,4]. Ce modèle permet de prendre en compte un nombre important d'espèces et de réactions chimiques aussi bien durant les phases de décharge que de post décharge. La cinétique de la transformation des polluants dans l'air synthétique (N₂/O₂) a fait l'objet de plusieurs travaux comme par exemple [1] [5] et d'autres ont fait des études dans le cas d'oxygène pur [6,8]. D'autres travaux ont introduit une étude paramétrique en fonction de la température du gaz et de la concentration initiale des polluants [5]. La phase de post décharge a été traitée en détails dans les travaux de références [9,10-12] en utilisant une description unidimensionnelle (1D) de la décharge. Ces simulations se focalisent toutes sur l'évolution temporelle des espèces chimiques dans une direction radiale. On cite l'exemple des travaux de [13,14] qui ont fait une étude expérimentale sur la configuration radiale de la production d'ozone en fonction de plusieurs paramètres tel que la pression et la température du gaz, le potentiel appliqué à la décharge. Le modèle mono dimensionnel transverse est développé et utilisé pour l'étude d'un laser HgBr [15]. Et concernant la décharge couronne elle a fait l'objet de plusieurs travaux durant ces dernières années [16-18, 14,19] en raison de leurs potentialités élevées de produire les espèces actives si utiles pour les applications environnementales et aussi biomédicales.

Revenant aux travaux de recherche qui s'intéressent à l'étude de l'influence de la température du gaz et l'inhomogénéité de la densité électronique de pré ionisation sur la production de l'ozone et le traitement des oxydes d'azote. Dans la référence [5] il est montré par simulation numérique, que le taux de production d'ozone diminue avec l'augmentation de la température

du gaz. Dans la référence [20], une étude expérimentale de la production de l'ozone par une décharge couronne négative avec une configuration d'électrodes coaxiale fil/cylindre est exécutée. Le réacteur est alimenté par un mélange d'azote et d'oxygène, dans des proportions variables et avec différentes vitesses d'écoulement du gaz. A partir du montage expérimental, l'ozone est généré. Les paramètres physiques et chimiques influant la production d'ozone sont ensuite analysés théoriquement dans le but de calculer les taux de production et de destruction de l'ozone. Dans le papier [21] une analyse digitale est faite sur l'influence de la température du gaz sur la production d'ozone et qui a prouvé que la formation de l'ozone diminue lorsque la température du gaz augmente. La référence [22] une étude numérique de comportement physico-chimique de la décharge couronne pulsée dans le mélange gazeux de 20% d'oxygène et 80% d'azote pour la production de l'ozone est arrivée au même résultat. Ainsi dans la référence [19] a prouvé expérimentalement que la production de l'ozone est efficace à température ambiante. D'autres références ont fait une simulation numérique sur l'effet du chauffage du gaz en (1D) à l'oxygène pur [23][24]. Un autre travail [25] a montré que la variation de décomposition de l'ozone est due au changement de la température du gaz à différentes parties de la décharge DBD. La référence [26] des mesures optiques sont faites sur les espèces réactive dans une DBD dans l'exemple du mélange de gaz He/O₂ la mesure de la température du gaz est maximal au centre de la décharge ou la densité de l'oxygène atomique qui rentre dans la formation de l'ozone est minimale.

Dans la référence [27] une étude expérimentale a été faite sur la dépendance de la température du gaz au taux de répétition de pulsation dans une décharge pointe plan à l'air sec qui va engendrer la diminution de production d'ozone et l'augmentation des molécules NO_x.

Enfin un autre travail de recherche [28] a prouvé expérimentalement que la température du mélange des gaz Ar/O₂ est importante au centre du plasma ou une diminution de la densité de l'ozone est produite.

IV.2. Conditions de simulation

Nous considérons une décharge électrique pulsée de géométrie du réacteur de type pointe-plan dont sa distance inter électrode est égale à 0.6 cm (Figure IV.1) traversant un gaz d'un mélange de 80% N₂ et de 20% O₂ à une température de 300K et une pression de 300torr. La durée de l'impulsion du courant est environ, 50 μs la tension appliquée est de 11kv durant l'impulsion de la décharge. Le circuit extérieur est composé d'une résistance de valeur de 10mΩ, d'une bobine de 1nH et d'une capacité de 1nF.

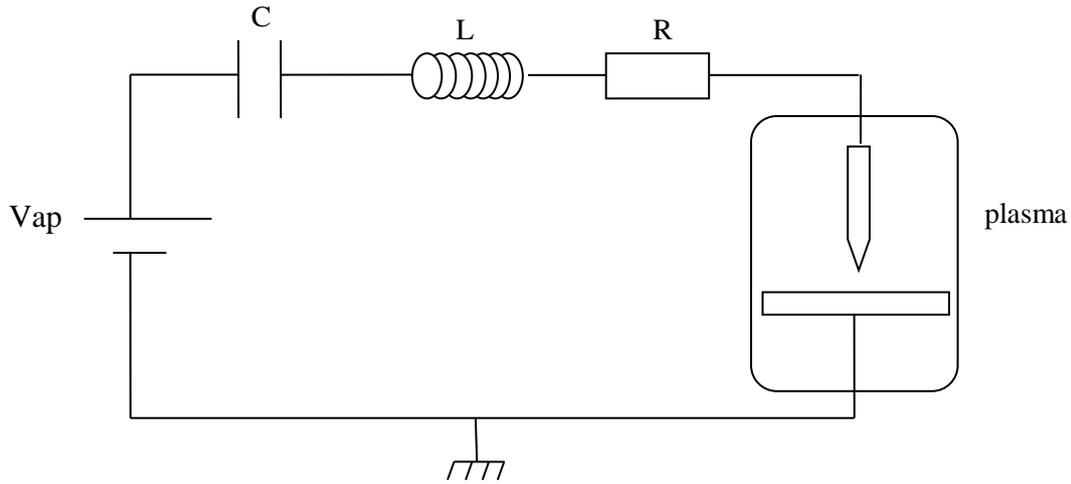


Figure IV.1. La géométrie de la décharge électrique pulsée pointe- plan.

IV.3. Comportement de la décharge électrique homogène

Dans cette section nous exposons l'évolution des caractéristiques électriques de la décharge et les variations temporelles des densités d'espèces chargées et neutres à la base du modèle de la cinétique chimique d'une décharge pulsée dans le cas d'une description homogène d'un plasma haut pression. Ce modèle est basé sur la résolution simultanée de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique, les équations de circuit et la cinétique du plasma.

IV.3.1. Les caractérisations énergétiques de la décharge

La caractérisation énergétique de la décharge est une phase importante pour estimer les performances du couplage générateur réacteur. La simulation de l'évolution temporelle de la tension et de la densité du courant est indispensable pour calculer la puissance instantanée dans le circuit et l'énergie injectée dans la décharge électrique.

La figure IV.2 représente le profil de l'évolution temporelle du courant de la décharge I , de la tension de la décharge électrique V_{pl} et de la tension appliquée V_{ap} . On peut remarquer qu'après quelques nanosecondes la densité du courant électrique (qui est dû à la génération des porteurs de charge par l'ionisation) croit rapidement pour atteindre une amplitude maximale de 1.13 A/cm^2 . Ensuite elle subit une diminution après la formation du plasma et fini par s'annuler à la fin de l'impulsion. Comme on peut voir clairement la diminution de la tension qui est du à la diminution de la densité du courant. Sur la figure IV.3 on a tracé la variation de la puissance déposée, qui a la même allure que le courant, sa valeur maximale est de $17.4 \times 10^9 \text{ w/cm}^3$.

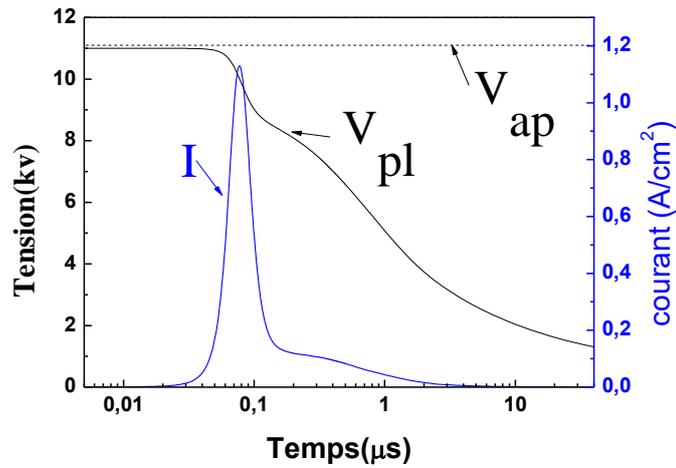


Figure IV.2. La variation temporelle du courant et de la tension.

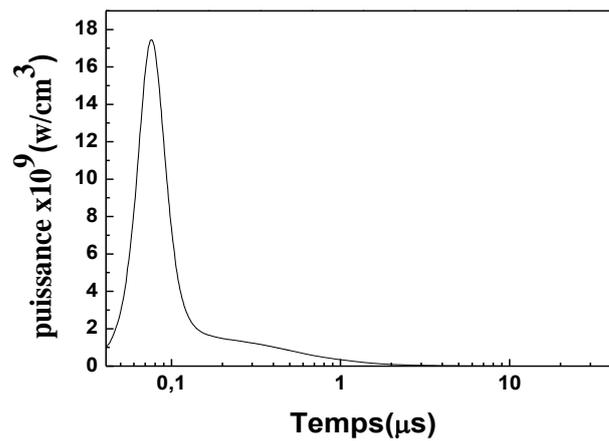


Figure IV.3. La variation temporelle de la puissance.

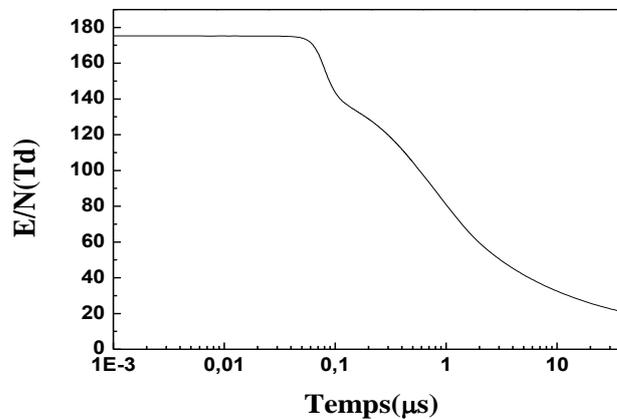


Figure IV.4. La variation temporelle du champ électrique réduit.

la variation du champ électrique réduit en fonction du temps est représentée sur la figure IV.4. On observe bien qu'il suit la variation temporelle de la tension du plasma V_{pl} , avec une diminution rapide d'une valeur maximale initiale égale à 150Td vers des valeurs très faible après le clacage du gaz .

IV.3. 2.L'évolution temporelle des densités d'espèces chargées positivement

Nous avons représenté sur la Figure IV.5 l'évolution temporelle de la densité des espèces chargées positivement (O_2^+ , O^+ , N_2^+ , NO^+ , NO_2^+). Nous remarquons une croissance rapide des densités de ces espèces puis une diminution de leurs densités selon les phases d'évolution de la décharge. La molécule majeure des espèces est l' O_2^+ , sa valeur maximale est de l'ordre de $1.16 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$.

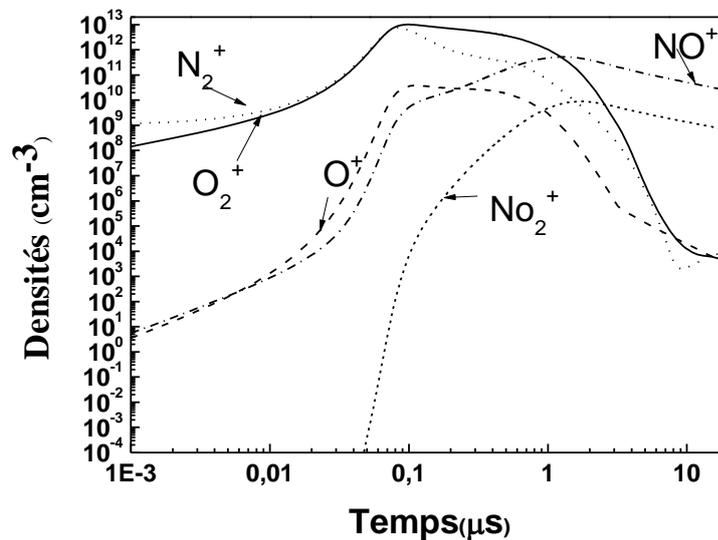


Figure IV.5. Variations temporelles des densités d'espèces chargées positivement.

IV.3. 3.L'évolution temporelle des densités d'espèces chargées négativement

Les espèces chargées négativement (e , O_2^- , O^-) sont indiquées sur la figure IV.6 Les ions O^- et O_2^- sont produits directement par attachement électronique avec l' O_2 . Comme on remarque une décroissance de ces molécules suite aux réactions de détachement électronique avec le N_2 et le NO pour l' O^- et avec le O et l' O_2 ($^1\Delta_g$) pour l' O_2^- . La densité électronique atteint une valeur maximale d'environ de $4,49 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ et diminue suite au processus de recombinaison et d'attachement électronique.

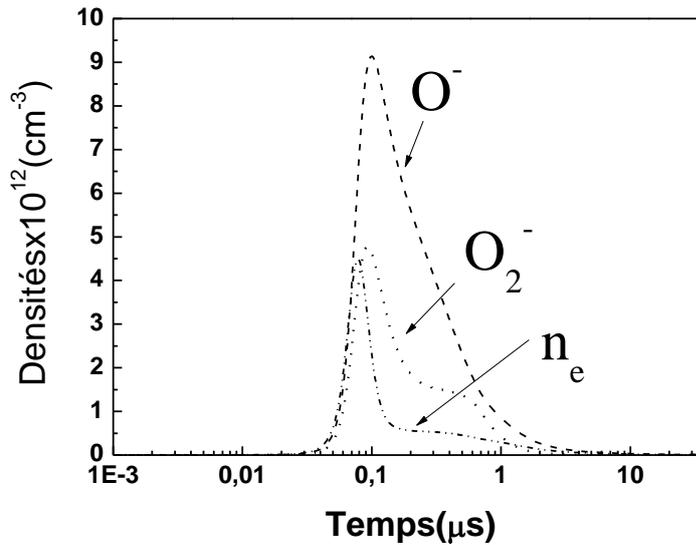
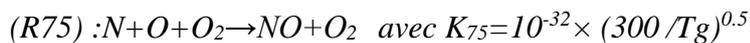


Figure IV.6. Variations temporelles des densités d'espèces chargées négativement.

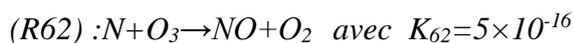
IV.3. 4. L'évolution temporelle des densités des espèces neutres

En ce qui concerne la figure IV.7, elle regroupe les variations temporelles des densités des espèces neutres (NO, NO₂, NO₃ et O₃) obtenus pour une tension de 11kv et une pression de 300 torr.

Le NO est formé par la réaction de l'azote atomique avec l'oxygène moléculaire.



Ou par la Réaction de l'azote atomique avec l'ozone



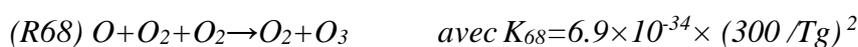
Le NO formé agit avec l'ozone pour former du NO₂ par la réaction



Le NO₂ ainsi formé peut réagir avec l'oxygène atomique pour reformer une molécule de NO ou bien avec l'ozone pour former une molécule de NO₃.



Et l'ozone est formé par la recombinaison de l'oxygène et l'atome d'oxygène suivant la réaction suivante :



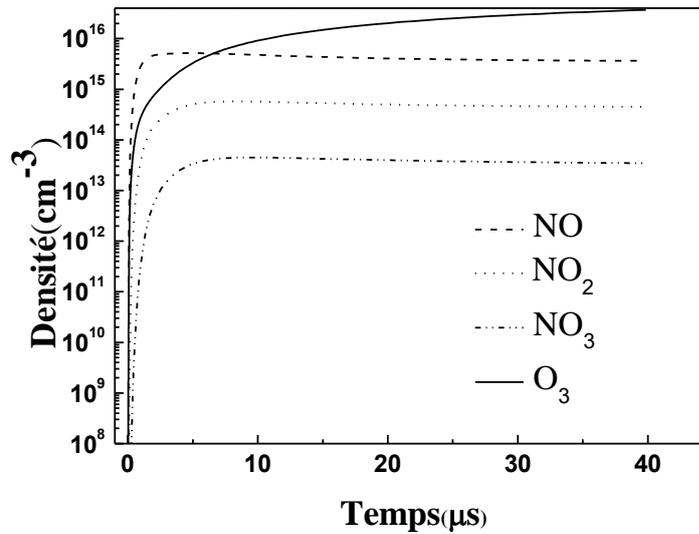


Figure IV.7. Variations temporelles des densités des espèces neutres.

On remarque que les densités des molécules neutres augmentent progressivement dans le temps elles ont lieu quelques microsecondes après la décharge. Une fois formées, se stabilisent en post décharge après la saturation du milieu gazeux. Il est important de noter que la concentration d'ozone est la plus élevée par rapport aux autres concentrations des NOx. Ce résultat est approuvé par les conclusions de Sakiyama et al [29].

IV.4 L'effet du chauffage du gaz sur les grandeurs électriques et la cinétique réactionnelle du plasma

Cette partie est composée de trois sections qui consistent à l'exposition de nos résultats concernant la modélisation monodimensionnelle transverse de la cinétique de production de l'ozone et du traitement des oxydes d'azote dans un plasma d'air entretenu par une décharge électrique pulsée.

Dans la première section nous étudions l'influence du non uniformité de la température du gaz au voisinage de la cathode du type grande échelle représentée par un profil de température gaz sinusoïdal sur les caractéristiques électriques de la décharge ainsi que la cinétique chimique du plasma à savoir les particules chargées et les particules neutres en particulier les molécules : O₃, NO, N₂O, NO₃, NO₂. La deuxième section est consacrée à l'étude de l'effet d'une perturbation de température à l'échelle locale sur la cinétique chimique et les caractéristiques électriques de la décharge. Cette perturbation se génère sur la cathode sous forme de spot cathodique de haute température localisée sur des zones de très faible distance. Elle est représentée par un profil de forme exponentiel ou bien de forme d'impulsion de

Dirac. Et enfin en troisième section nous verrons l'influence de la non uniformité de la concentration électronique initiale sur le courant de la décharge, la densité électronique, la puissance appliquée et l'évolution de l'ozone et des oxydes d'azote à la température 300°K.

IV.4.1 Instabilité à grande échelle ; profile de température du gaz de forme sinusoïdal

On s'intéresse à des non uniformités, dues à des gradients de température de gaz ou à l'écoulement du gaz, se produisant sur des dimensions caractéristiques de quelques cm. Pour l'étude de la non uniformité spatiale [30] de la température, nous avons développé un modèle unidimensionnel transverse qui consiste à représenter le plasma non uniforme par un ensemble de 20 éléments de plasma en parallèles (10+symétrisation) Chacune de ces résistances est décrite à l'aide d'un modèle cinétique zéro-dimensionnel similaire à ceux décrits dans la section précédente. On peut étudier grâce à ce modèle 1D transverse comment une instabilité de température du gaz à grande échelle peut évoluer et éventuellement être amplifiée en raison de la cinétique du gaz.

La distribution du profil de la température va agir sur la répartition de la densité électronique et la puissance déposée dans chaque élément du plasma, et donc sur la réactivité de toutes les réactions chimiques qui font intervenir sur les espèces neutres sans oublier que les coefficients de réaction sont des fonctions de la température.

Dans cette section, nous considérons une instabilité de température du gaz à grande échelle près de la cathode. le profile de la température du gaz utilisé dans les calculs a la forme sinusoïdale sur l'intervalle [300°K,450°K] au voisinage de la cathode. On va étudier son influence sur les espèces finaux. La variation radiale de cette instabilité de température est représentée sur la Figure IV.8 On remarque bien que la perturbation du chauffage du gaz a une superficie large.

Les résultats rapportés dans cette section correspondent à un mélange gazeux N₂/O₂, en appliquant cette fois-ci une tension de 12kV et une pression de 380 torr en fonction de la dimension transversale y (cm) sur la cathode et du temps de l'impulsion de la décharge.

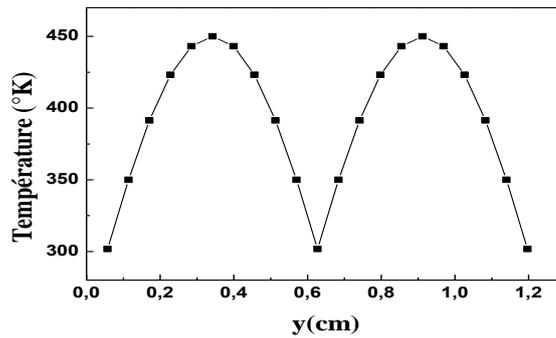


Figure IV.8. La distribution transversale sinusoïdale de la température du gaz.

IV.4.1.1 L'effet du chauffage du gaz sur le dépôt d'énergie

Nous représentons sur les figures IV.9, IV.10, IV.11, respectivement les variations temporelles du courant, densité électronique et puissance en fonction de la température du gaz en utilisant un profil de perturbation de température sinusoïdale (Figure IV.8).

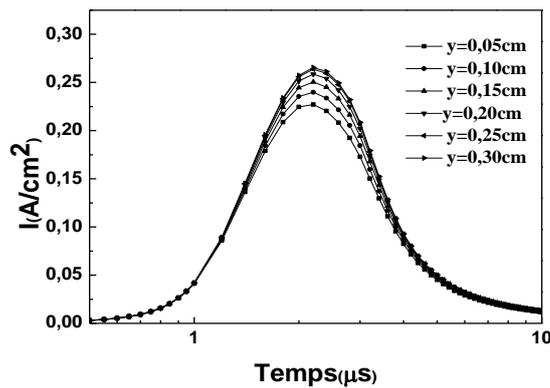


Figure IV.9. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du courant.

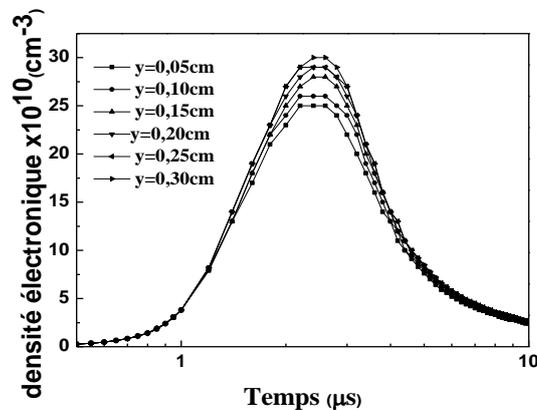


Figure IV.10. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la densité électronique.

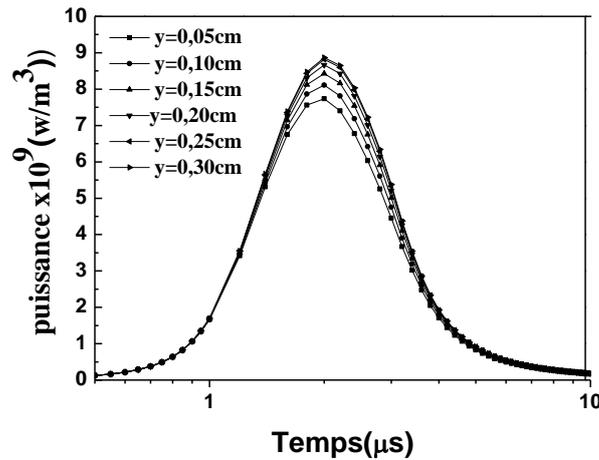


Figure IV.11. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la puissance .

Dans la gamme de variation de température du gaz considérée, on peut clairement voir sur les Figures V.9 et IV.10, que les variations temporelles des densités du courant de la décharge et des densités électroniques augmentent avec la croissance de la température du gaz. Ce résultat est dû au fait que le chauffage favorise l'ionisation et la création des électrons secondaires [28]. On remarque que les profils de la puissance (Figure IV.11) sont identiques à ceux du courant de la décharge électrique. La température du gaz a une grande influence sur la distribution du dépôt d'énergie dans le plasma. L'accroissement de la température modifie les caractéristiques électriques de la décharge, puisqu'elle induit l'augmentation du courant, et par conséquent la puissance déposée augmente avec la température du gaz. les valeurs maximale de la densité du courant de la décharge et de la densité électronique ainsi la puissance déposée sont respectivement 0.26 A/cm^2 , $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et $8.83 \times 10^9 \text{ w/ m}^3$. Van Gaens et Bogaerts [31] ont trouvé que pour une température de gaz d'environ 600°K et une distance de 0.85 à partir de la pointe les densités d'électrons et de la puissance ont respectivement des valeurs d'environ $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^7 \text{ w/ m}^3$

IV.4.1.2 L'effet du chauffage du gaz sur la production de l'ozone

Nous présenterons dans ce qui suit (Figure IV.12) l'aspect de la variation temporelle des densités de l'ozone par effet du chauffage du gaz. D'une manière générale, l'élévation de la température du gaz réduit de manière considérable le processus de la génération d'ozone. La réduction de la densité de l'ozone est de $60.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ vers $57.40 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ quand la température varie entre 300°K et 450°K .

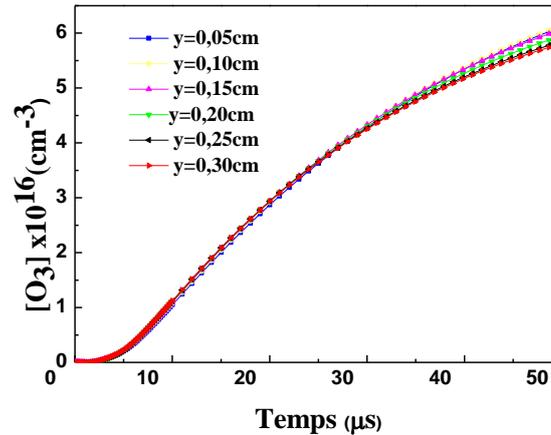
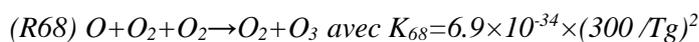
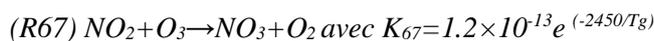
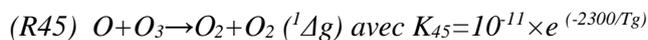


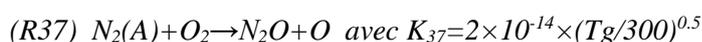
Figure IV.12. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de l'ozone.

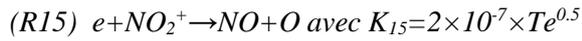
On remarque que la densité de l'ozone diminue à chaque fois que la température augmente [25] parce que l'ozone se dissocie sous l'effet de la chaleur, à cause de l'augmentation de la température qui favorise les recombinaisons de O avec O₃ suivant la réaction (R45) puisque son taux de réaction $k_{45}=10^{-11} \times e^{(-2300/Tg)}$ augmente lorsque la température s'élève. Et d'un autre côté la dissociation d'O₃ se fait par les réactions (R44 et R67), au même temps, le taux de la réaction (R68) de la formation d'ozone décroît du fait que la température du gaz augmente selon les réactions de production et de perte des molécules O₃ :



IV.4.1.3 L'effet du chauffage du gaz sur les oxydes d'azote

On a indiqué sur les sur les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16 l'évolution temporelle des oxydes d'azote. Dans la gamme de variation de température du gaz de 300°k à 450°k la densité du monoxyde d'azote NO (Figure IV.13) évolue de $6.90 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ vers $9.11 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ aussi l'expansion de la densité de N₂O est de $9.06 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ à $9.82 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ à la fin de la décharge. La formation des molécules N₂O et NO sont favorisées par la chaleur [31] au contraire de la génération de l'ozone, à cause de leurs taux de réaction k₃₇ et k₁₅ qui sont proportionnels à la température du gaz.





Et quand la température du gaz passe de 300°k à 450°k, la densité de NO₂ passe de 9.43 x10¹⁴cm⁻³ à 8.22x10¹⁴cm⁻³ et la densité de NO₃ passe de 6.56x10¹³cm⁻³ à 3.77x10¹³cm⁻³ en post décharge et leurs taux de réaction k₇₉ et k₉₀ sont multipliés. Puisque les réactions de destruction des molécules NO₃ et NO₂ (R79) et(R90) sont favorisées par l'augmentation de température du gaz :

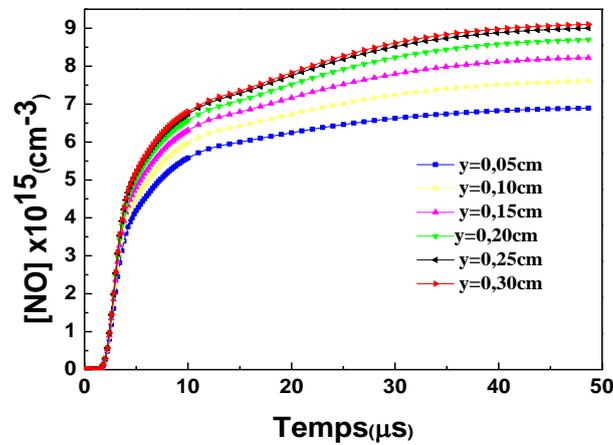
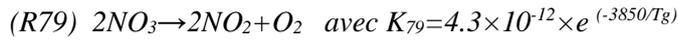
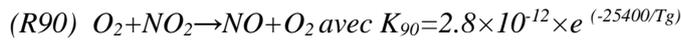


Figure IV.13.L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO.

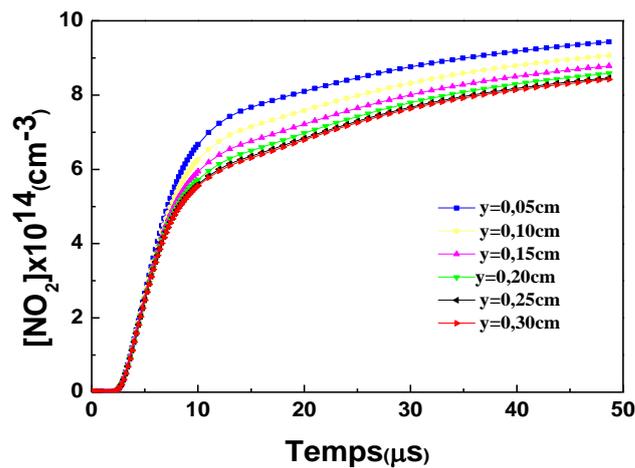


Figure IV.14.L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO₂.

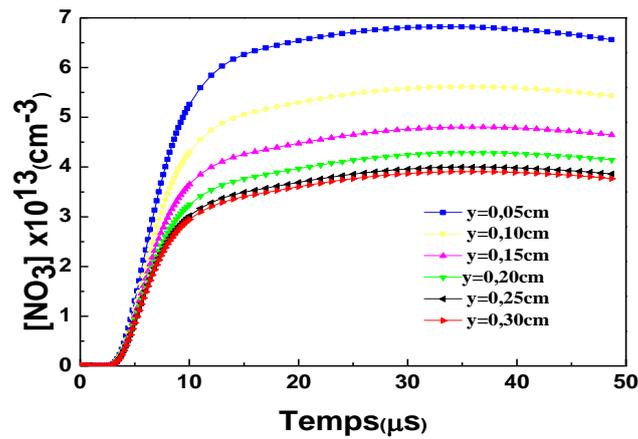


Figure IV.15. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO_3 .

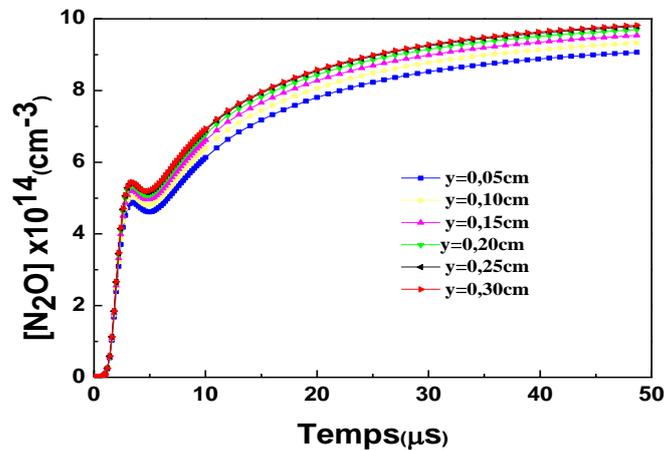


Figure IV.16. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du N_2O .

IV.4.1.4 L'évolution spatiotemporelle de la densité de l'ozone par effet du chauffage du gaz

Afin de voir l'expansion transversale de l'ozone durant l'impulsion de la décharge, nous avons tracé sur la figure IV.17, la variation spatiotemporelle de la densité d'ozone. De cette figure, on peut voir clairement que les hautes valeurs de la température du gaz provoquent une diminution de la densité d'ozone.

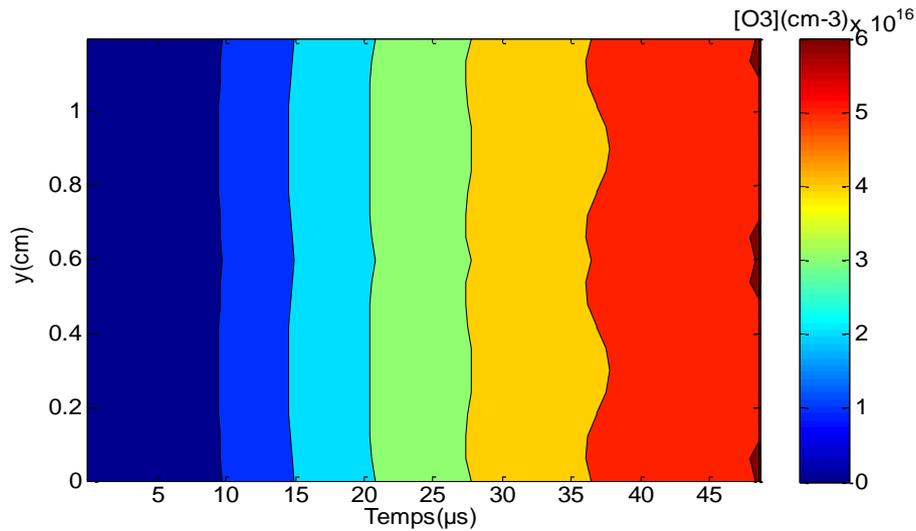


Figure IV.17. La variation spatiotemporelle d'O₃ par effet du chauffage du gaz.

IV.4.1.5 L'évolution spatiotemporelle de la densité du monoxyde d'azote par effet du chauffage du gaz

Cette figure illustre que la densité du NO est importante dans les positions où la température du gaz est élevée selon le profil sinusoidal de la température (Figure IV.8).

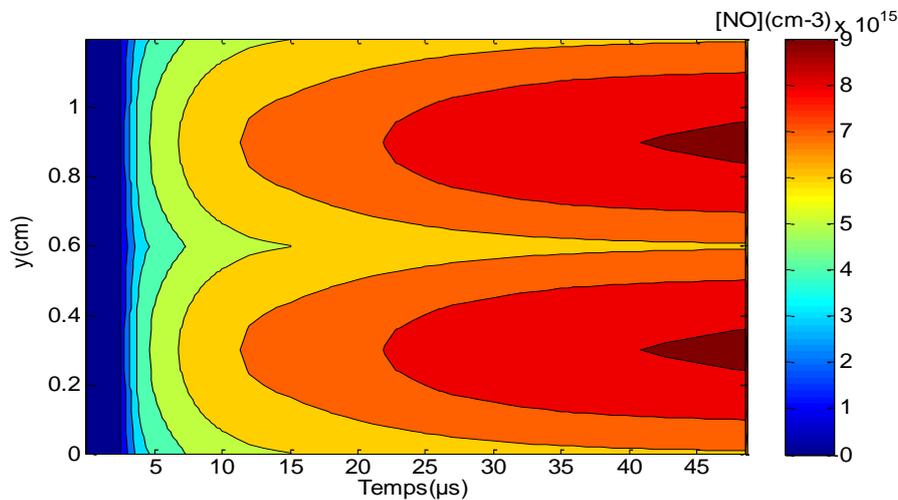


Figure IV.18. La variation spatiotemporelle du NO par effet du chauffage du gaz.

IV.4.2 Instabilité locale à petite échelle ; profil de température du gaz de forme exponentiel

La troisième section est consacrée à l'étude de l'effet d'une perturbation de température du gaz à l'échelle locale due à la formation des spots de haute température sur des zones localisées de la cathode d'un réacteur plasma d'une décharge pulsée en appliquant une tension

de l'ordre de 12kv et une pression atmosphérique de 380 torr. Le profil de cette perturbation de forme exponentiel ou bien de forme d'impulsion de Dirac est représentée sur la figure IV.19. Elle varie entre 300°K et 521°K sur une zone de la cathode très étroite. Cette courbe montre l'évolution de la température du gaz, considérée dans cette section, le long de l'axe transversale de la décharge. Nous observons que la température est plus importante sur l'axe de la pointe et diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'axe. La superficie de la perturbation du chauffage du gaz est étroite. Le choix du profile du gaz est issus des travaux expérimentaux et théoriques [28] [31] [25]. Jodzis [25] a indiqué que la zone la plus chauffée du gaz existe à mi-distance entre les électrodes, un chauffage du gaz est important au cœur du plasma (700°K) est trouvé expérimentalement par Zhang [28]. Van Gaens and Bogaerts [31] ont utilisé un profil de température de telle sorte que la température du gaz est intéressante à la pointe (600°K) et diminue jusqu'à 350°K à une distance de 1.96 cm de l'axe de la décharge.

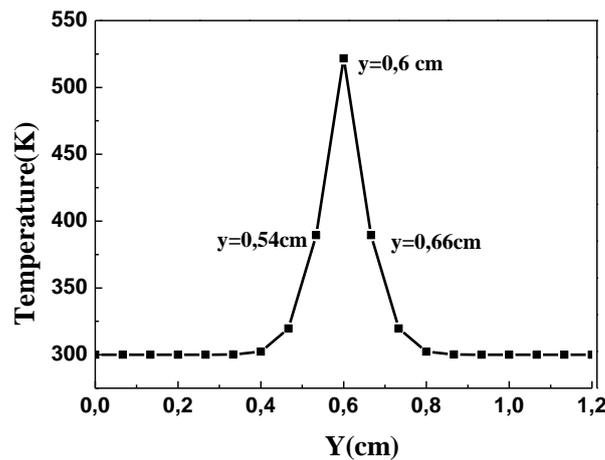


Figure IV.19. La distribution transversale de la température.

IV.4.2.1. L'effet du chauffage du gaz sur le dépôt d'énergie

Suivant le profil de l'instabilité à petite échelle (localisée) de la température du gaz initial, nous avons représenté sur les Figures IV.20, IV.21 et IV.22 les variations temporelles des caractéristiques électriques de la décharge (courants de la décharge, densités électroniques et la puissance déposée). On note que ces grandeurs électriques atteignent leurs max au voisinage de la pointe dans la région d'ionisation [28]. Par exemple, le pic de la puissance atteint $11.49 \times 10^9 \text{ w/m}^3$ à $y=0,6 \text{ cm}$ (centre du plasma). Le développement de cette instabilité entraîne la répartition non uniforme de la densité électronique qui affecte le dépôt d'énergie dans le volume du réacteur plasma et donc la production d'ozone et le processus de traitement des molécules Nox.

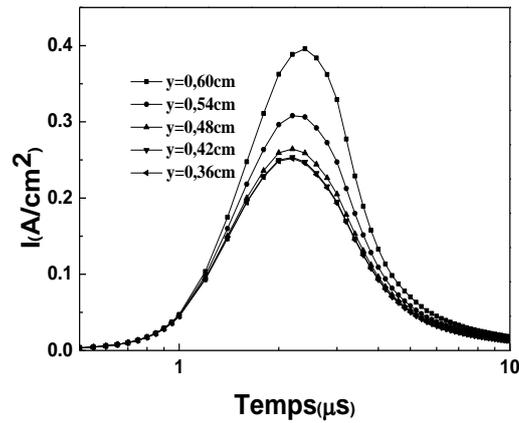


Figure IV.20. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du courant.

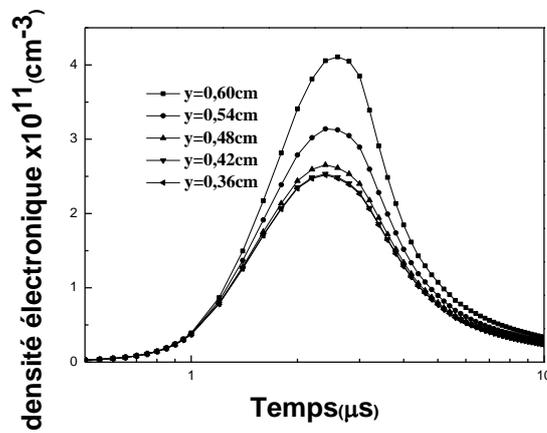


Figure IV.21. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la densité électronique .

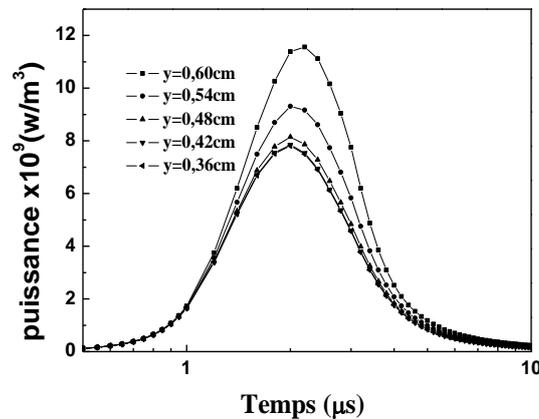


Figure IV.22. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle de la puissance.

IV.4.2.2. L’effet du chauffage du gaz sur la production de l’ozone

La figure IV.23 montre l’évolution de l’ozone en fonction du temps selon le profil de la température considérée (Figure IV.19). Si la température du gaz passe de 300°K à 521°K, le taux de réaction de la formation d’ozone est minimisé. Ce qui explique la réduction de l’ozone qui est de $62.12 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ à $36.31 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ à la fin de la décharge. Ceci indique que toute augmentation de température ralentit la cinétique de la transformation de l’atome O en O₃. Alors l’ozone est très sensible à la variation de la température, ce résultat a été confirmé par d’autres recherches citons par exemple [13][28]. Pour une température de gaz de 600°K au niveau du centre du plasma (sur l’axe) la concentration du O₃ obtenu par Van Gaens et Bogaerts [31] est de $2 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$.

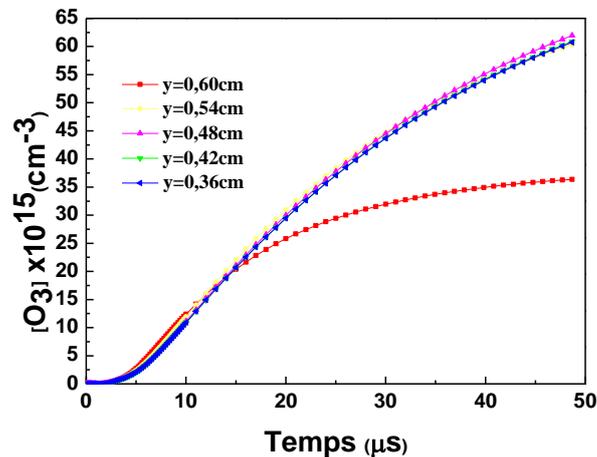


Figure IV.23. L’effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du O₃.

IV.4.2.3. L’effet du chauffage du gaz sur le NO

La figure IV.24 représente les variations de concentration de NO en fonction du temps pour les différentes valeurs de température illustré sur le profil de température (Figure IV.19). Dans l’intervalle de température de 300°K à 521°K, la densité du NO évolue de $6.86 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ vers $14.79 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ comme déjà prouvé dans la section précédente. Il est très clair que la densité du NO est importante à T=521°K pour y=0.6 cm au niveau du centre du plasma (sur l’axe). Van Gaens et Bogaerts [31] ont obtenu une valeur de $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ à une température de gaz égale à 600°K.

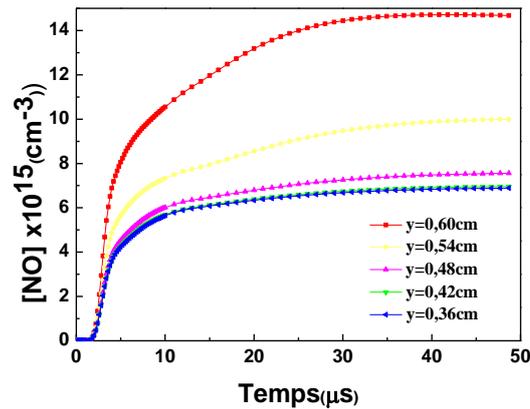


Figure IV.24. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO.

IV.4.2.4. L'effet du chauffage du gaz sur le NO₃

La densité de la molécule NO₃ (figure IV.25) est plus importante loin de l'axe de la décharge. La densité du NO₃ passe de $8.88 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ pour une température de 300°K à $1.88 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ pour une température de 581°K en post décharge, son taux de réaction k79 de dissociation est proportionnel à la température du gaz.

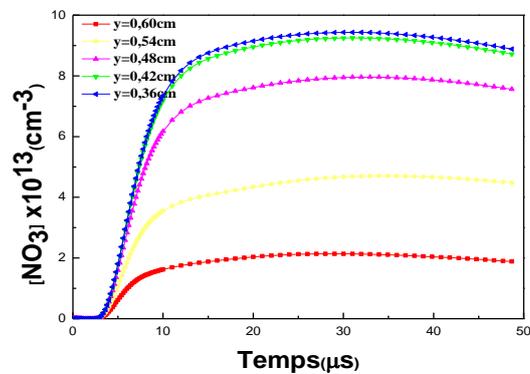


Figure IV.25. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO₃.

IV.4.2.5. L'effet du chauffage du gaz sur le NO₂

Dans la Figure IV.26, nous avons tracé la variation temporelle de la densité du NO₂, il est clair que sa formation est inversement proportionnel à la température du gaz puisque sa densité passe de $11.04 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ pour T=300°K à environ $8.09 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ pour T=581°K.

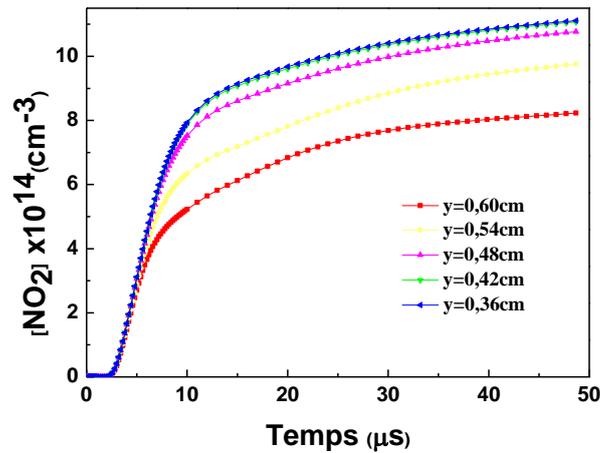


Figure IV.26. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du NO_2 .

IV.4.2.6. L'effet du chauffage du gaz sur le N_2O

La figure IV.27, montre l'évolution temporelle de la densité du N_2O . Elle obtient une valeur de l'ordre de $9.0652 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ pour 300°K , et de l'ordre de $11.31 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ pour l'élément de température de 581°K à la fin de l'impulsion de la décharge. La formation des molécules N_2O est favorisée par le chauffage [32].

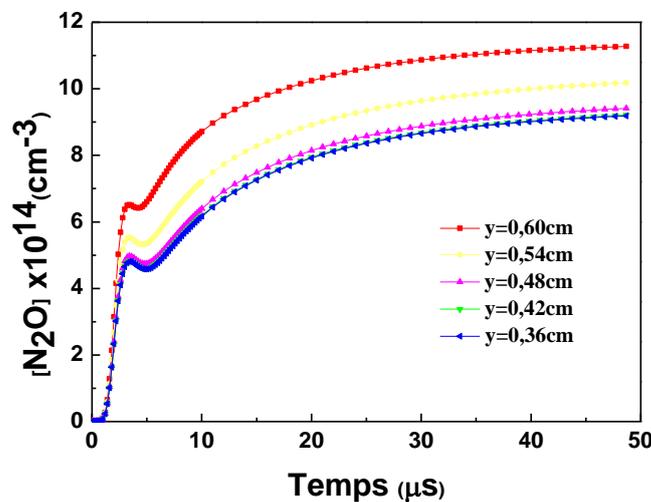


Figure IV.27. L'effet du chauffage du gaz sur la variation temporelle du N_2O .

IV.4.2.7. L'évolution spatiotemporelle de la densité de l'ozone

La figure IV.28 montre le résultat de la variation spatiotemporelle de la densité d' O_3 . Elle représente les courbes de niveaux des densités d' O_3 obtenues dans le volume du plasma durant l'impulsion de la décharge.

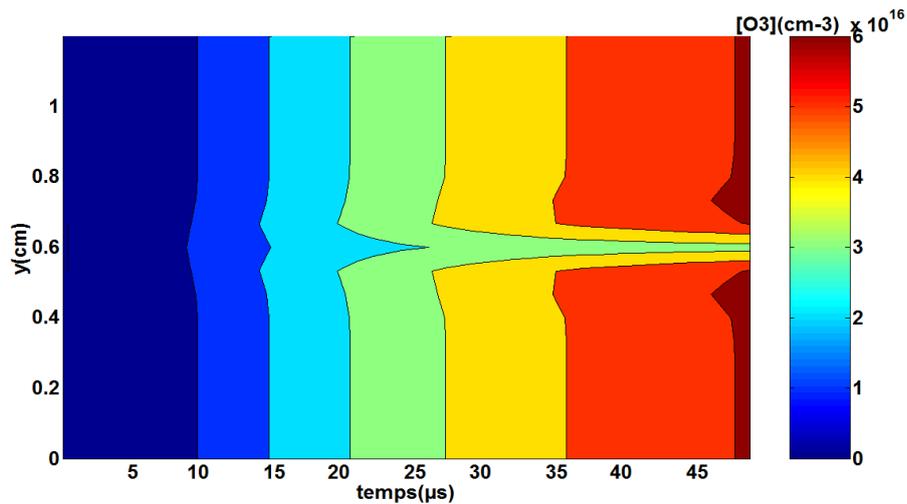


Figure IV.28. La variation spatiotemporelle d' O_3 par effet du chauffage du gaz .

On observe que la densité de l'ozone diminue au alentour de la pointe [28] du faite que la température est maximale à ce volume .

IV.4.2.8. L'évolution spatiotemporelle de la densité du monoxyde d'azote

Dans ce qui suit, nous avons tracé l'évolution spatio-temporelle de la densité du monoxyde d'azote. La concentration du monoxyde d'azote est maximale au voisinage du centre du plasma et elle diminue en s'éloignant de l'axe. La génération de la molécule NO est proportionnelle à la température du gaz.

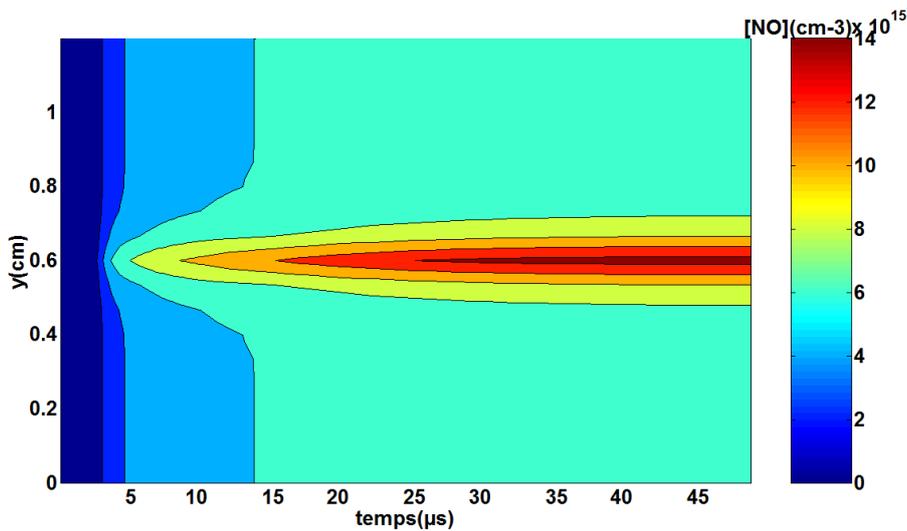


Figure IV.29. La variation spatiotemporelle du NO par effet du chauffage du gaz .

IV.4.2.9 Etude comparative entre les résultats de l'influence du chauffage du gaz sur la cinétique de la décharge pour les deux profils de température

Pour faire l'étude de l'influence du chauffage du gaz sur la cinétique de la décharge dans le mélange N_2/O_2 , on a utilisé deux profils de température différents, le premier à grande échelle de forme sinusoidale avec une distribution de température du gaz non uniforme sur l'intervall $[300^\circ K, 450^\circ K]$ et d'une surface de perturbation du chauffage du gaz de l'ordre 0.28 cm^2 pour un rayon de $r = 0.3 \text{ cm}$. Tandis que le deuxième profil de température a la forme d'impulsion de Dirac (exponentiel) qui varie de $300^\circ K$ à $521^\circ K$, avec une superficie de perturbation du chauffage du gaz très étroite qui est de l'ordre de 0.025 cm^2 avec un rayon $r = 0.09 \text{ cm}$. Les valeurs du pic de densités du courant électriques, puissances déposées et des espèces (O_3 , NO , NO_2 , N_2O et NO_3) dans le réacteur plasma pour traitement sont présentés sur le tableau IV.1 pour les deux types de non uniformités :

	Perturbation locale à petite échelle		Perturbation à grande échelle	
	T=300°K	T=521°K	T=300°K	T=450°K
$[I]_{\max} (A/cm^2)$	0.24	0.39	0.22	0.26
$[n_e]_{\max} (cm^{-3})$	2.5×10^{11}	4×10^{11}	2.5×10^{11}	3×10^{11}
$[P]_{\max} (w/m^3)$	7.77×10^9	11.49×10^9	7.51×10^9	8.83×10^9
$[O_3] (cm^{-3})$	62.12×10^{15}	36.31×10^{15}	60.27×10^{15}	57.40×10^{15}
$[NO] (cm^{-3})$	6.86×10^{15}	14.79×10^{15}	6.90×10^{15}	9.11×10^{15}
$[NO_2] (cm^{-3})$	11.04×10^{14}	8.09×10^{14}	9.43×10^{14}	8.22×10^{14}
$[N_2O] (cm^{-3})$	9.06×10^{14}	11.31×10^{14}	9.06×10^{14}	9.82×10^{14}
$[NO_3] (cm^{-3})$	8.88×10^{13}	1.88×10^{13}	6.5613×10^{13}	3.770×10^{13}

Tableau IV.1.valeurs des densités des caractéristiques électrique et des espèces de la décharge.

On note que l'effet de l'instabilité sur le dépôt d'énergie est aggravé et la cinétique est fortement affectée pour le cas des instabilités de chauffage local sur la cathode (instabilité à petite échelle). Ces types d'instabilités peuvent engendrer des micro-filaments de haute conduction électronique qui sont à l'origine de la transition vers le régime d'arc pour des tensions de fonctionnement très élevés.

IV.4.3 L'effet de la densité électronique initiale sur le comportement du réacteur plasma

Dans les décharges électriques pulsées une densité électronique initiale (préionisation) est introduite comme condition initiale. Dans les travaux antérieurs de Benyamina, et al [34] et Mennad et al [35], la décharge pulsée, étudiée dans les deux mélanges gazeux, O₂ pur et le mélange N₂ / O₂, est homogène avec une densité de préionisation constante (10^9 x cm^{-3}).

Lorsque la pré ionisation n'est pas uniforme, nous avons utilisé le modèle monodimensionnel transverse pour examiner l'évolution temporelle et spatiale de la décharge avec le profil de pré ionisation non uniforme introduit comme condition initiale. Nous choisissons ce profil de manière que la région du plasma augmente avec la pré ionisation, Le choix du profil [33]. Dans leur article, Sakugawa et al [29] ont étudié le plasma de la décharge de type streamer généré par une préionisation en utilisant décharge de surface à barrière diélectrique. Ils ont indiqué que courant principal de la décharge augmente rapidement avec l'évolution de la densité de la préionisation. Le streamer comme la décharge est efficace pour la génération d'ozone avec la préionisation

On va étudier dans cette section le non uniformité de la densité électronique initiale qui est due à la présence des électrons germe dans la décharge électrique dans l'espace gazeux. Ces électrons libres présents dans le milieu gazeux gagneront de l'énergie sous l'action du champ électrique externe et en perdent sous l'effet des collisions élastiques et inélastiques avec les particules présentes dans le gaz. Ces électrons germes sont généralement produits sous l'effet de l'irradiation par rayonnements cosmiques qui proviennent principalement du soleil.

Alors on va utiliser le même modèle monodimensionnel transverse pour voir l'influence du non uniformité temporelle et spatiale de la pré ionisation électronique sur la production d'ozone et la variation des molécules NO_x dans un réacteur plasma d'une décharge pulsée avec une tension appliquée égale à 12kv et une pression atmosphérique de 380torr. Le profil non uniforme de la densité électronique initiale est introduit comme condition initiale. Le choix du profil [33]

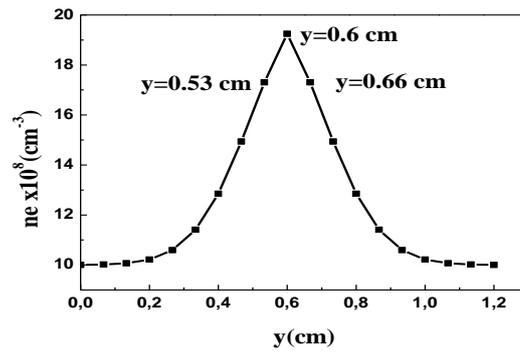


Figure IV.30. Le profil de la distribution transversale de la densité électronique initiale.

La Figure IV.28 montre la forme de distribution transversale de la densité électronique initiale. Elle a un profil exponentielle qui varie de la valeur $1,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ à la valeur $1,9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Cette perturbation illustre clairement la croissance de la densité électronique de préionisation au tour du centre du plasma (sur l'axe) [28] [31] [33].

IV.4.3.1 L'effet de la densité électronique initiale sur les grandeurs électriques

Les résultats rapportés dans la figure IV.31, IV.32 et IV.33 représentent, respectivement, les variations temporelles de la densité du courant de décharge, des électrons et de la puissance déposée dans chaque élément plasma. Ces figures illustrent l'amplification au moment du non-uniformité qui est caractérisée par une valeur très élevés du courant ($0,6 \text{ A / cm}^2$) et de la densité électronique ($6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), et un grand dépôt de la puissance électronique dissipée ($1,7 \times 10^{10} \text{ W / cm}^3$) au centre du plasma. Au centre où se trouve la densité électronique la plus élevé, et diminue en peu de temps [33].

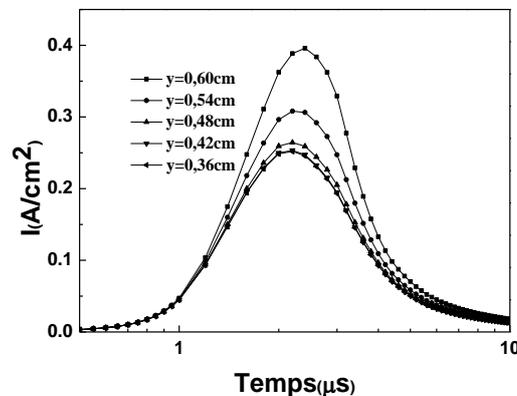


Figure IV.31. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du courant.

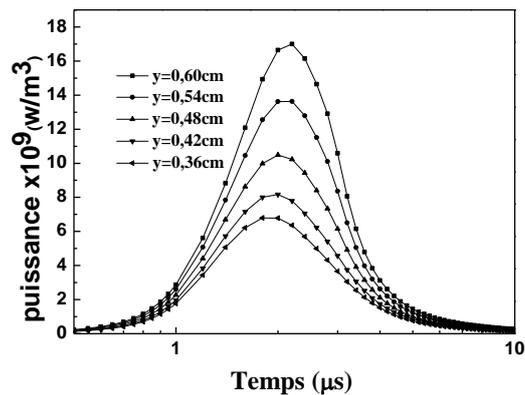


Figure IV.32. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle de la puissance.

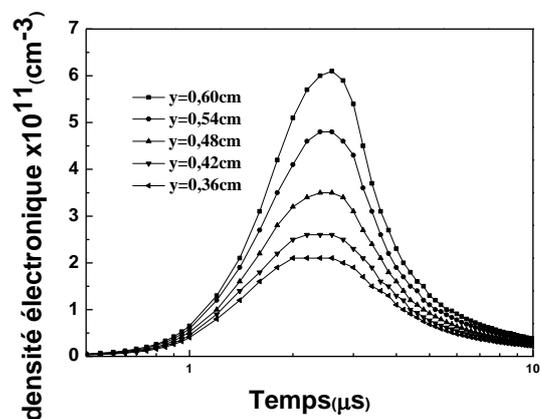


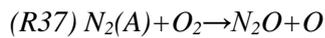
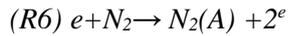
Figure IV.33. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle de la densité électronique.

IV.4.3.2 L'effet de la densité électronique initiale sur la production d'ozone et des oxydes d'azote

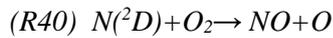
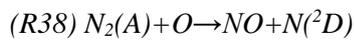
L'effet de la préionisation non uniforme sur les molécules de produit NO_x (N₂O, NO, NO₂ et NO₃) et la concentration d'ozone est illustrée sur les figures IV.34, IV.35, IV.36, IV.37, IV.38. On voit que la densité de ces espèces augmente avec la densité de la préionisation électronique. Ils ont les plus hautes valeurs au centre du plasma ($y = 0,6 \text{ cm}$), où la densité électronique est plus importante (figure IV.31) Leur valeurs maximales sont respectivement $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $1,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $2,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, En effet les principaux mécanismes de production d'espèces primaires concernant l'impact électronique sur les molécules O₂ et N₂. Toutes ces espèces sont des intermédiaires réactionnels très

réactifs qui réagissent avec les autres molécules neutres présentes et conduisent à la formation des produits finaux de la décharge.

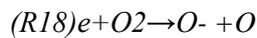
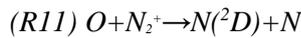
L'augmentation de la densité de N_2O est due essentiellement à l'excitation de l'azote, Le métastable $N_2(A)$ qui est formé suite à une réaction d'impact électronique de la molécule N_2 (voir réaction *R6*) s'oxyde pour former le N_2O (voir réaction *R37*) et sa variation dépend de la densité électronique.



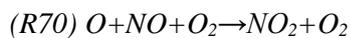
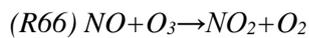
La production du NO est principalement due aux réactions (*R38*) et (*R40*)



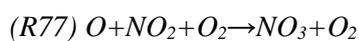
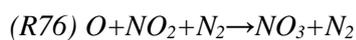
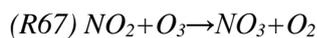
Les espèces N ($2D$) et O sont créées selon les réactions



La consommation de N (2D) par la réaction (*R40*) entraîne une création des molécules des oxydes d'azote NO. Ce dernier s'oxyde ensuite pour former du NO_2 par les réactions

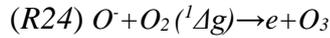
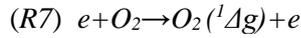


La molécule NO_3 est formée par recombinaison de NO_2 avec de l'ozone (*R67*), ou avec N_2 et O (*R76*) ou avec O et O_2 (*R77*)



Les ions atomiques O^- créés par attachement électronique du radical O_2 , contribue ensuite à former la molécule d'ozone O_3 par interaction avec le métastable $O_2(^1\Delta_g)$ la production de

cette dernière espèce dépend de la densité électronique, et par conséquent par la densité électronique de préionisation (R7) et (R24)



Il est important de noter que l'O3 est également formé par la réaction (R68), où O est essentiellement produit par collisions électroniques avec l'O2 (R8)

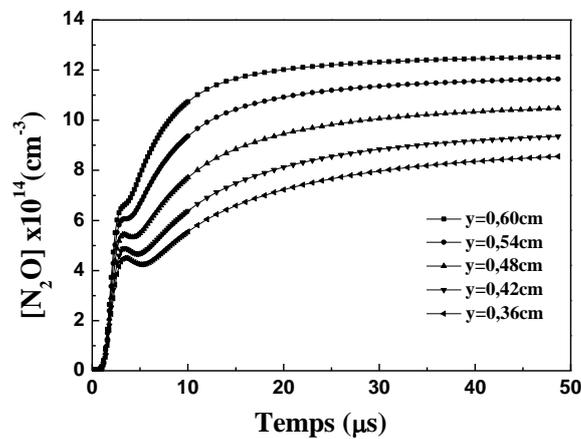
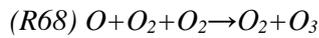
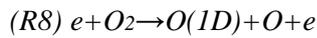


Figure IV.34. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du N_2O .

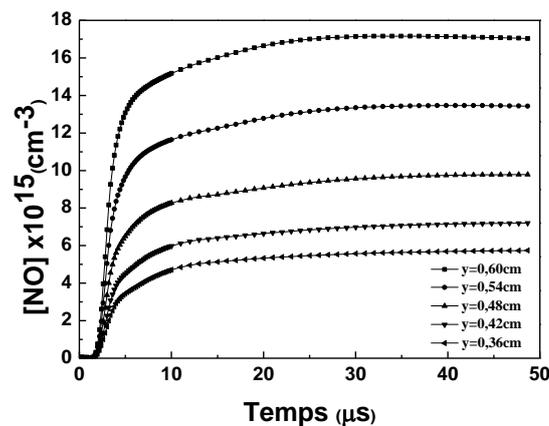


Figure IV.35. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du NO.

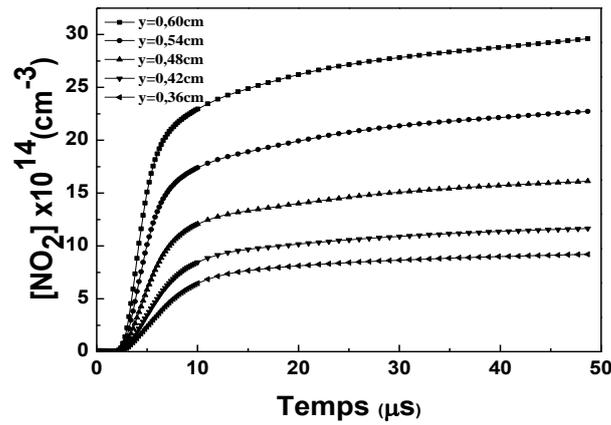


Figure IV.36. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du NO₂.

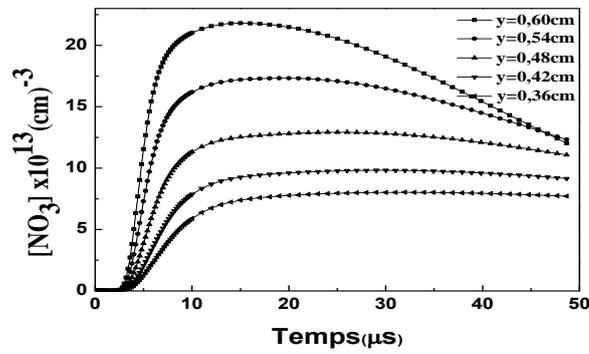


Figure IV.37. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle du NO₃.

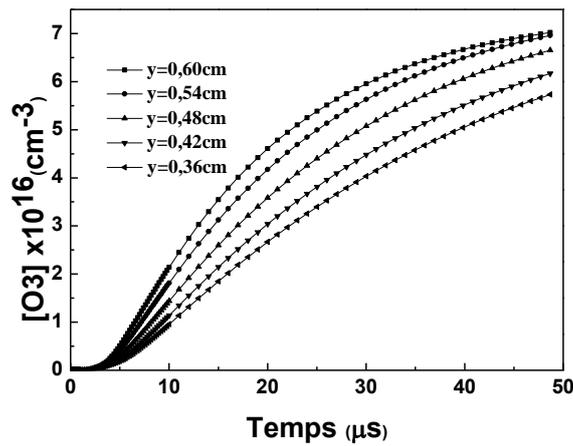


Figure IV.38. L'effet de la densité électronique initiale sur la variation temporelle de l'O₃.

IV.4.3.3 La variation spatiotemporelle de la densité de l'ozone par effet de l'inhomogénéité de la densité électronique initiale

La figure IV.39 indique la distribution spatiotemporelle du radical d'O₃. Il est clair que la concentration de cette espèce est importante au voisinage de la pointe là où la densité électronique de pré ionisation est maximale. Il est important de noter que dans le travail de T.Vijayan et J.G.Patil [36] est indiqué que la densité de l'ozone augmente proportionnellement avec la densité électronique initiale (pré ionisation), ce qui est en accord avec nos constatations.

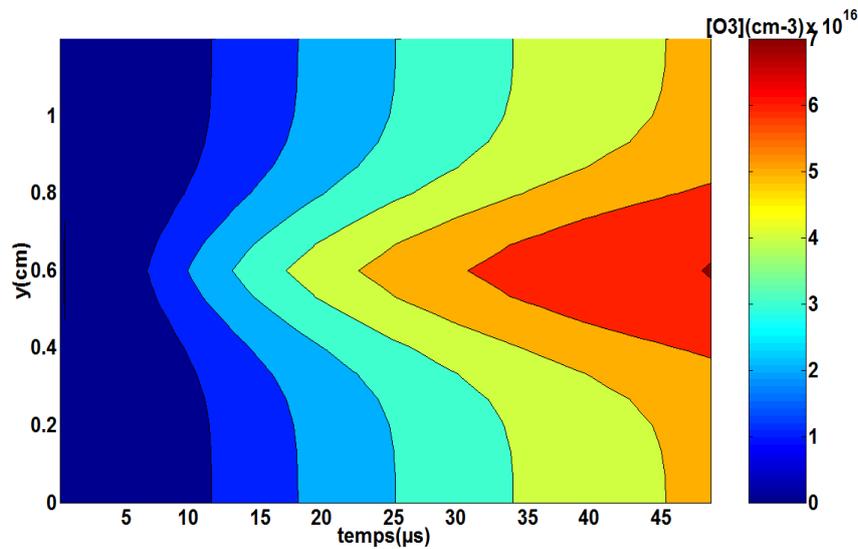


Figure IV.39. La variation spatiotemporelle de la densité d'O₃. en fonction de densité électronique initiale .

IV.4.3.4 La variation spatiotemporelle de la densité de du monoxyde d'azote par effet de l'inhomogénéité de la densité électronique initiale

Dans la figure IV.40 nous avons tracé l'évolution spatiotemporelle des densités du monoxyde d'azote selon la distribution transversale de la densité de préionisation électronique (Figure VI.28) qui sont intéressantes au centre du plasma où la densité de préionisation électronique est plus élevée [33].

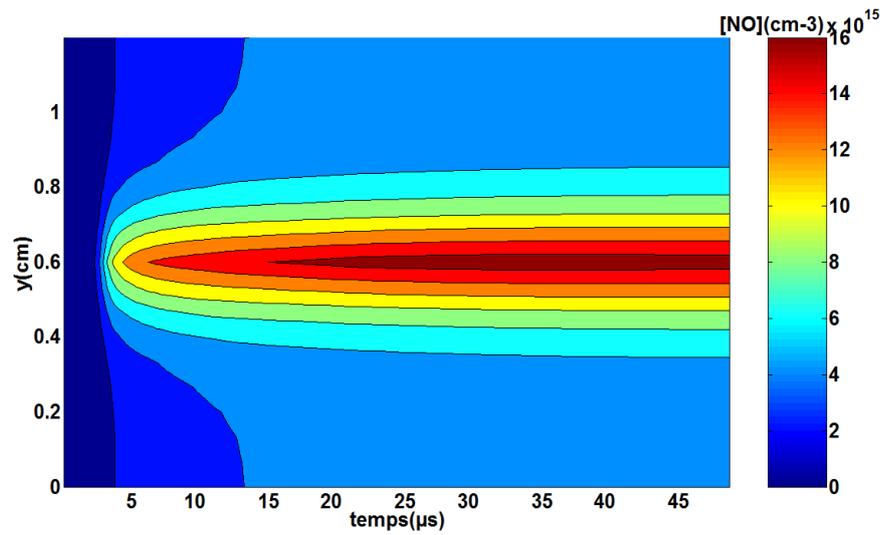


Figure IV.40. La variation spatio-temporelle de la densité du NO en fonction de la densité électronique initiale .

IV.5. Conclusion

L'optimisation du dépôt d'énergie dans un réacteur de décharge impulsionnel dans le mélange N_2/O_2 , implique une meilleure compréhension des phénomènes physique dans le plasma et des mécanismes cinétique essentiels conduisant à la formation ou à la destruction de la molécule O_3 et du NO_x . Les processus cinétique liés aux interactions entre les espèces du plasma affectent d'une manière significative l'énergie déposée dans le milieu plasma et par ailleurs le choix des conditions de fonctionnement optimales du réacteur plasma est important dans l'amélioration de la production de l'ozone et du traitement de NO_x .

Dans cet objective, nous avons développé un modèle zéro-dimensionnel d'une décharge pulsée dans le cas d'une description homogène d'un plasma haut pression. Ce modèle est basé sur la résolution simultanée de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique, les équations du circuit électrique et la cinétique du plasma. Le schéma cinétique réactionnel est développé pour un jeu de 116 réactions tenant en considération 19 espèces chargées, atomique et moléculaires.

Pour l'étude d'une perturbation de température du gaz ou de la densité de préionisation, nous avons développé un modèle mono-dimensionnel transverse dans lequel le plasma est représenté par un ensemble de cellules (décharges) en parallèle. Ce modèle permet d'étudier l'évolution d'une non-uniformité macroscopique transversale sous l'effet de la cinétique du milieu.

A l'aide de ces modèles, nous avons, d'une part décrit les caractéristiques électriques et cinétique de la décharge en fonctionnement homogène, et d'autre part étudié l'influence du développement de l'instabilité. Les résultats mettent en évidence la sensibilité du dépôt de puissance (dépôt d'énergie) et le courant électrique ainsi que la cinétique chimique d'une manière globale à une perturbation due au gradient de température ou à la densité de préionisation. Ils montrent que, pour ces types de non uniformité, l'inhomogénéité du dépôt de puissance (dépôt d'énergie) est aggravée et par conséquent la production d'ozone a tendance de diminuer et les molécules polluantes sont générées et amplifiées.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1]I. A.Kossyi, A.Yukostinsky,A.A.Matveyev, V. P. Silakov,"*Kinetic Scheme of the Non-Equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixtures*",Plasma Sources Sci. Technol.1(3):207-220, (1992)
- [2]I.Orlandini & U.Riedel,“*Chemical kinetics of NO removal by pulsed corona discharges*”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(19), p.2467-2474, (2000)
- [3]R.Dorai, & M.J. Kushner, “*Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NOx using dielectric barrier discharges*”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(4), p.574-583, (2001)
- [4]O.Eichwald et al,“*Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases*”. *Journal of Applied Physics*, 82(10), p.4781,(1997)
- [5]J.Chen and J.H. Davindson, *Plasma, Chem. Plasma process*, 22 495, (2002)
- [6]P.Pignolett, S.Hadj-Ziane, B. Held, R.Peyroust and C.Coste, "*Ozone Generation by Point to Plane Corona Discharge*", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 1069-1072. Printed in the UK, (1990)
- [7]B.Eliasson,M. Hirth,U. Kogelschatz,"*Ozone Synthesis From Oxygen In Dielectric Barrier Discharges*", *J Phys. D: Appl.Phys.*, 201421(1987)
- [8]C.Soria, F.Pontiga and A.Castellanos, "*Plasma Chemical and Electrical Modelling of a Negative DC Corona in Pure Oxygen*", *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 95–107, (2004)
- [9]O.Eichwald,N.A.Guntoro,M.Yousfi and M.Benhenni. “*Chemical Kinetics with Electrical and Gas Dynamics Modelization for NOx Removal in an Air Corona Discharge.*” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35(5):439–450, (2002)
- [10]A.C. Gentile, & M.J.Kushner, “*Microstreamer dynamics during plasma remediation of NO using atmospheric pressure dielectric barrier discharges*”. *Journal of Applied Physics*, 79(8), p.3877, (1996)
- [11]E. Marode et al, “*Time resolved temperature measurements and computation of streamer air discharge and diffusion controled chemistry*”. *J.Adv.Oxid. Technol*, 4(3), (1999)
- [12]R. Dorai& M.J. Kushner, “*Consequences of unburned hydrocarbons on microstreamer dynamics and chemistry during plasma remediation of NOx using dielectric barrier discharges*”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(9), p.1075-1083, (2003)
- [13]K.Yanallah,S.Hadj Ziane,A.Belasri and Y.Meslem ,”*Numerical modeling of ozone production in direct current corona discharge*”, *journal of molecular structure THEOCHEM*, V°777, Issues 13, p125, August (2006)

- [14]R.Ono and T.Oda, "Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge-effect of oxygen concentration and applied voltage", J. Phys. D: Appl. Phys, vol 36, pp 1952-1958, (2003)
- [15]M.J.Kushner et L. Pindroh, J. Appl. Phys. **60**, 904, (1986)
- [16]P.Tardiveau,E.Marode and A.Agneray, "Tracking an individual streamer branch among others in a pulsed induced discharge", J. Phys. D: Appl. Phys. 35 2823-2829, (2002)
- [17]E.M.van Veldhuizen and W.R.Rutgers, "Pulsed positive corona streamer propagation and branching", J. Phys. D: Appl. Phys. 35 2169-2179, (2002)
- [18] E. M. van Veldhuizen and W. R. Rutgers, "Inception behaviour of pulsed positive corona in several gases", J. Phys. D: Appl. Phys. 36 2692-2696, (2003)
- [19]T.M.P.Briels, J. Kos, E. M. van Veldhuizen and U. Ebert, Time Resolved Measurements of Streamer Inception in Air", J. Phys. D: Appl. Phys, vol 39 pp 5201-10, (2006)
- [20]K.Hadji,F.Pontiga,A.Belasri,S.Hadj-Ziane and al,"Experimental study of ozone génération by négative corona discharge in mixtures of N2 and O2", Ozone Sci. Eng.**36**, p. 65 (2014)
- [21]S.Pearek,"Non-Thermal Plasma Ozone Generation", Acta Polytechnica Vol 43,N°6 (2003)
- [22]M.Benyamina, A.Belasri, K.Khodja, "Physicochemical Investingation Of Homogeneous pulsed discharge in N₂/O₂ for production ozone ",Ozone:Science Engineering,36:1-11, (2014)
- [23]K.Yanallah,F.Pontiga, A.Castellanos, "Numerical simulation of an oxygen-fed wire to-cylinder negative corona discharge in the glow regime",IOP Publishing for peer review(2010)
- [24]K.Yanallah,S.Hadj Ziane,A.Belasri,Y.Meslem, "Numerical modeling of ozone production in direct current corona discharge", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 777 (2006)
- [25]Slawomir Jodzis, "Temperature effects under ozone synthesis process conditions", Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2013)
- [26]Ryo Ono, "Optical diagnostics of reactive species in atmospheric-pressure non-thermal plasma", J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016)
- [27]Yoichi Inad, Koji Kijim, Takao Matsumot, Yasuji Izaw , Kiyoto Nishijim, "Influence of gas heating and product molecules on discharge characteristics in dry-air-fed ozonizer" Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena,(2013)

- [28]Shiqiang Zhang,Wouter van Gaens, Bram van Gessel, Sven Hofmann,Eddie van Veldhuizen, Annemie Bogaerts ,Peter Bruggeman, “*Spatially resolved ozone densities and gas temperatures in a time modulated RF driven atmospheric pressure plasma jet: an analysis of the production and destruction mechanisms*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 205202 (12pp) (2013)
- [29]Sakiyama, Y, D. B. Graves, H. W. Chang, T. Shimizu, and G. E. Morfill. “Plasma Chemistry Model of Surface Microdischarge in Humid Air and Dynamics of Reactive Neutral Species.” Journal of Physics D: Applied Physics 45 (42):425201–19 (2012)
- [30]Belasri,A,Z.Harrache, and T.Baba-Hamed,“HighPressure Electric Discharge Model Applied to the HalogenDepletion Instability Development in a XeCl Phototriggered Laser.” Physics of Plasmas” 10 (12):4874–80. (2003)
- [31]Van Gaens and A.Bogaerts.. “*Kinetic Modeling for an Atmospheric Pressure Argon Plasma Jet in Humid Air.*”Journal of Physics D: Applied Physics 46 (27):275201–53, (2013)
- [32]Baeva,A.Pott and J.Uhlenbusch,“*Modelling of NOx Removal by a Pulsed Microwave Discharge.*” Plasma Sources Science and Technology 11 (2):135–41(2002)
- [33]Sakugawa,T.Iwaishi,S.H.R.Hosseini, and H. Akiyama.“*Investigation of Preionization Effects in Atmospheric Pulsed Discharge*”,IEEE Transactions on Plasma Science 42 (11):3633–38 (2014)
- [34]M.Benyamina,A.Belasri, and K.Khodja.“Physicochemical Investigation of Homogeneous Pulsed Discharge in N₂/O₂ for Ozone Production.” Ozone: Science and Engineering 36(3): 253–63(2014)
- [35]B.Mennad,Z.Harrache,D.Amir Aid, and A.Belasri. “Theoretical Investigation of Ozone Production in Negative Corona Discharge.” Current Applied Physics 10 (6):1391–401(2010)
- [36]T.Vijayan and J.G.Patil,“*Temporal development of ozone generation in electron induced corona–discharge plasma*”, IEEE Trans. Plasma Sc. 39, p. 3168 (2011)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Actuellement, une nouvelle voie de traitement des molécules polluantes et la production d'ozone basée sur l'utilisation des plasmas réactifs hors équilibre générés par des décharges électriques pulsées à la pression atmosphérique est en voie de développement. Le travail est basé sur la modélisation numérique du réacteur plasma d'une décharge électrique pulsée dans le mélange N_2/O_2 . L'objectif est d'analyser les possibilités de traitement des molécules NO_x et le taux de production de la molécule O_3 dans les conditions de fonctionnement des décharges pulsées. Le but de ce travail est de comprendre l'influence de certains paramètres sur le mécanisme de génération de l'ozone et le traitement des NO_x par une décharge électrique pulsée, comme le chauffage du gaz et l'inhomogénéité de la densité électronique de pré ionisation.

Dans cet objectif, nous avons développé un modèle de la cinétique chimique d'une décharge pulsée dans le cas d'une description homogène d'un plasma haut pression. Ce modèle est basé sur la résolution simultanée de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique, les équations de circuit électrique et la cinétique du plasma. Le schéma de la cinétique réactionnel est développé pour un jeu de 116 réactions tenant en considération 19 espèces chargées, atomique et moléculaires.

Les résultats obtenus permettent de voir l'évolution temporelle des paramètres électriques tels que la densité électronique, le courant de la décharge, la puissance déposée, ainsi que les densités des espèces chargées positivement et négativement.

Pour illustrer l'effet de la perturbation de la température du gaz ou de la densité de préionisation, nous avons développé un modèle mono dimensionnel transverse (dans la direction perpendiculaire à l'axe de la décharge) dans lequel le plasma est décrit par un ensemble de cellules (décharges) en parallèle.

Ce modèle, nous a permis d'étudier l'amplification des non uniformités initiale de température de gaz ou de densité de préionisation et leurs influence sur le dépôt d'énergie dans le volume du plasma, la cinétique chimique du plasma, la production de la molécule d'ozone O_3 et la variation spatio-temporelle des molécules polluantes No_x .

Ces instabilités peuvent être classées en trois catégories :

- 1) Instabilités de température de gaz à grande échelle (macroscopique) au voisinage de la cathode dues à des gradients de température de gaz ou à l'écoulement du gaz, se produisant sur des dimensions caractéristiques de quelques cm.
- 2) Instabilités de température de gaz locale à petite échelle sur la cathode due à la formation des spots cathodiques de haute température.
- 3) Non uniformité de densité préionisation dont l'origine est liée à la cinétique électronique et chimique ainsi qu'aux problèmes techniques liés à la lampe de la préionisation expérimentale.

Les résultats du modèle monodimensionnel transverse illustrent les points suivant :

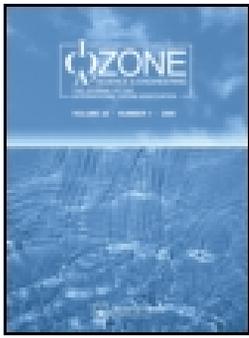
- (i) Les grandeurs électriques de la décharge (densité de courant, puissance, densité électronique) sont très sensible à la perturbation.
- (ii) Dépôt d'énergie dans le volume du plasma fortement affecté par ces instabilités.
- (iii) La production d'ozone est inversement proportionnelle à la température du gaz.
- (iv) Il est très clair que les densités du N_2O et NO augmentent avec la température du gaz.
- (v) Les densités de NO_2 et NO_3 décroît avec le chauffage.
- (vi) L'élévation de la densité de pré ionisation initiale implique l'augmentation des concentrations de l'ozone et des oxydes d'azote.

Pour nos perspectives de ce travail, il est intéressant de prendre en compte les états excités de $N_2^*(a)$ pour la chimie des espèces azotées, et $O_2(b)$ pour la chimie des espèces oxygénées afin de compléter la chimie du plasma du modèle actuel. Comme il est important de faire l'étude de l'instabilité de la densité de préionisation électronique à grande échelle, en utilisant le profil de forme sinusoïdal. Ainsi on pourra tenter de faire l'étude de la perturbation d'autres paramètres tels que la pression atmosphérique.

Annexe

Publication & Communications

PUBLICATION



Theoretical Study of the Ozone Production and NO_x Molecules Processing in N₂/O₂ Pulsed Discharge

Amel El Hayet Bouhadba, Zahir Harrache, Driss Amir Aid, Boufeldja Mennad & Ahmed Belasri

To cite this article: Amel El Hayet Bouhadba, Zahir Harrache, Driss Amir Aid, Boufeldja Mennad & Ahmed Belasri (2018): Theoretical Study of the Ozone Production and NO_x Molecules Processing in N₂/O₂ Pulsed Discharge, Ozone: Science & Engineering

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1547184>



Published online: 20 Nov 2018.



Submit your article to this journal [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Theoretical Study of the Ozone Production and NO_x Molecules Processing in N₂/O₂ Pulsed Discharge

Amel El Hayet Bouhadba, Zahir Harrache , Driss Amir Aid, Boufeldja Mennad, and Ahmed Belasri

Laboratoire de Physique des Plasmas, des Matériaux Conducteurs et leurs Applications (LPPMCA), Département de Physique Energétique, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, 31000 Oran, Algérie

ABSTRACT

Environmental decontamination is a major challenge due to the rapid growth of industrial and technological development, requiring an important consumption of fossil energies. Nowadays, a new way to treat polluting molecules based on the use of nonequilibrium reactive plasmas, is under development. These plasmas are generated by electrical discharges at atmospheric pressure, for neutralizing or transforming the toxic oxides. In this respect, the goal of the present work is to analyze the possibilities of treatment of NO_x molecules and ozone generation by pulsed discharge. The study was carried out by using a one-dimensional model based on the parallel resistor network concept, consisting in dividing the discharge volume into plasma elements which are connected in no way but through their contribution to the total resistance of the plasma. The model calculations indicate the effect of gas heating and inhomogeneous preionization on the ozone production and NO_x destruction.

ARTICLE HISTORY

Received 14 June 2018
Accepted 2 November 2018

KEYWORDS

Pulsed discharge; chemical kinetics; ozone production; NO_x treatment

Introduction

Nitrogen oxides (NO_x) contribute to the formation of acid rain and ground-level ozone. Cost-effective technologies for destroying NO_x from gas streams are needed. In this respect, the nonthermal plasma technologies can offer an innovative approach for the NO_x emission control. NO_x can be removed utilizing ozone. The ozone molecule is known for the layer it forms in the upper atmosphere but also for its depolluting properties. The fact that it contains three oxygen atoms; it gives it a high oxidizing power used to treat effluents.

In the scientific literature, numerous experimental and theoretical works have been devoted to the study of ozone generation by electrical discharges (Kogelschatz 2002; Nijdam et al. 2012; Pekárek 2003). In ref. (Mennad et al. 2010), a negative corona discharge in pure oxygen has been simulated with a relatively complete physicochemical model. The authors demonstrated the contribution of most important reactions in ozone destruction. In another work (Mennad et al. 2014), it is found that the anode composition has an influence on ozone generation using negative corona discharge. Benyamina, Belasri, and Khodja (2014) presented a theoretical study on the ozone production by homogeneous pulsed discharge in N₂/O₂ gas

mixture. They found that the ozone is mainly created by three-body reactions and its concentration increased with the increase of the deposited power in the discharge medium. An experimental work on ozone generation by means of N₂/O₂ negative corona discharge is conducted by Hadji et al. (2014). In their paper, the global reaction coefficient rates of ozone formation and destruction have been evaluated. The formation rate decreases with the increasing of ozone content in the N₂/O₂ gas mixture, and the destruction rate is at least one order of magnitude or higher than the formation rate. Jodzis (2013) showed that the ozone decomposition in ozonizers is caused by the high temperature of a gas in the microdischarge channels.

The kinetics of pollutants transformation and/or removal by electrical discharges was the subject of many works. Orlandini and Riedel (2000) presented a study basing on a detailed reaction scheme, in order to determine the NO_x kinetics in pulsed corona discharges. They indicated the chemical processes that are responsible for the removal of NO at 423 and 473 K and at atmospheric pressure. They showed that only a small amount of NO_x reduced to N₂ under the operating conditions examined. In a paper by Dorai and Kushner (2001), it is highlighted the consequences of multiple discharge pulse on the plasma remediation of NO_x: marked differences in final

CONTACT Zahir Harrache  harrache@gmail.com  Laboratoire de Physique des Plasmas, des Matériaux Conducteurs et leurs Applications (LPPMCA), Département de Physique Energétique, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, BP 1505, El M'naouer, 31000 Oran, Algérie

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/bose.

concentrations of NO_2 , HNO_x , C_3H_6 , and CO were found by single and multiple pulse discharges. Baeva, Pott, and Uhlenbusch (2002) developed a kinetic model to study NO_x removal in $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ gas mixtures by a pulsed microwave discharge at atmospheric pressure. They confirmed that higher values of the reduced electric field, shortened pulse duration, and low gas temperature benefits the NO_x reduction. The dependence of the gas temperature on the pulse repetition rate in dry-air-fed ozonizer are elucidated experimentally by Inada et al. (2013). They found that the ozone-creation rate decreased with increasing the pulse repetition rate. In addition, the increase of NO_x concentration due to the increase of pulse rate was confirmed. Another research paper by Zhang et al. (2013) has proved experimentally that the temperature of the Ar/O_2 gas mixture is significant in the center of the plasma, where a decrease in the ozone concentration is produced. Finally, Deryugin et al. (1997) showed that for one NO molecule removed, nearly two O_3 molecules are needed.

From the above-mentioned analysis, the present work deals with the comprehension of the effects of macroscopic nonuniformity in the initial electron density (preionization) and of gas heating on the evolution of ozone and nitric oxides concentrations. The simulation was done for a high-pressure pulsed discharge. This study is motivated by the fact that both barrier and corona techniques produce nonhomogeneous plasma in the active medium (Deryugin et al. 1997; Jodzis 2013; Zhang et al. 2013). The outline of this paper is as follows: the discharge model is described in the second section. The obtained results, regarding the inhomogeneous plasma properties in N_2/O_2 gas mixture, are presented and discussed in the third section, followed by the conclusion in the last section.

Discharge model

To evaluate the consequence of gas heating and nonuniform preionization on the plasma homogeneity and their

effects on the discharge behavior, we have used the classical parallel-resistor network (PNR) model, based on decomposing ideally the discharge area into a network of parallel resistors (Belasri, Harrache, and Baba-Hamed 2003). In this network, each of these resistances is described by using a zero-dimensional (0D) model. The model is in perpendicular direction to the discharge axis. It is in fact constituted by the juxtaposition of a set of 0D models (Benyamina, Belasri, and Khodja 2014). The gas temperature and preionization profiles are introduced as an initial condition.

The resistor value of each cell in parallel is related to the electron density in the corresponding plasma element k , by the following formula:

$$R_k(t) = \frac{d_k}{A_k e n_{e,k}(t) \mu_{e,k}(t)} \quad (1)$$

where d_k is the gap distance, A_k is the electrode area (for simplicity, all resistances are supposed to have equal surfaces), e is the electron charge, $n_{e,k}$ and $\mu_{e,k}$ are the electron density and mobility, respectively. The plasma equivalent resistance for a given time, used in the external circuit equations has the form (Harrache, Alia, and Belasri 2012):

$$R_{eq}(t) = \frac{1}{\sum \frac{1}{R_k}} \quad (2)$$

The electron density in each plasma element is calculated, as in the 0D model, by solving the Boltzmann equation coupled to the heavy species kinetics and electric circuit equations (Benyamina, Belasri, and Khodja 2014). The assumed scheme for the electrical pump circuit is shown in Figure 1. It consists of a resistance R_s , a capacitance C , and an inductance L connected in series with the discharge.

As the electrical discharge occurring in the air and giving place to chemical kinetics particularly rich and

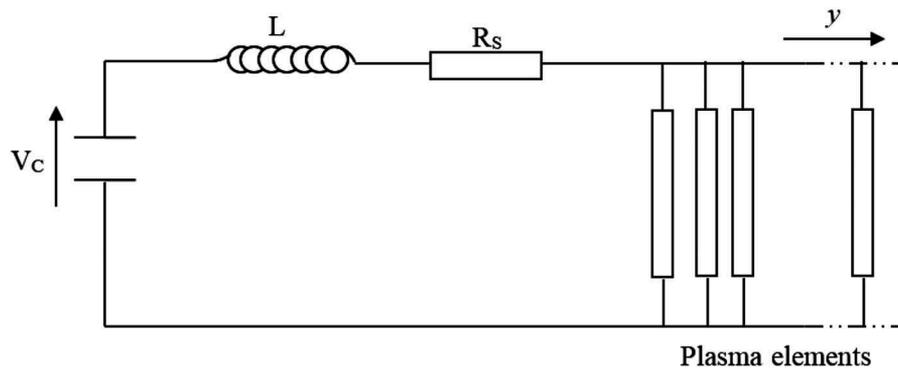


Figure 1. Scheme of the electrical pump circuit used in the present work (y is the transverse distance from the center to the plasma element). The parameters of the electrical discharge circuit are as follows: $C = 1$ nF, $L = 1$ nH, $R_s = 10$ m Ω .

complicated, and according to many scientific works (Capitelli et al. 2000; Dorai 2002; Eichwald et al. 2002; Kossyi et al. 1992; Olson, Peterson, and Moseley 1970; Person and Ham 1988), a reduced chemistry set for a N_2/O_2 gas mixture is established (Benyamina, Belasri, and Khodja 2014) and utilized in the present study. Thus, the kinetic scheme puts in play 117 reactions involving 19 discharge species: electrons (e), neutral species (O , N , NO , NO_2 , NO_3 , O_3 , N_2O), excited species ($N_2^*(A)$, $O_2^*(^1\Delta_g)$, $O^*(^1D)$, $N^*(^2D)$), positive charged species (O_2^+ , N_2^+ , O^+ , NO^+ , NO_2^+), and negative charged species (O_2^- , O^-). The species concentrations calculated by the model are in agreement with those of Eliasson and Kogelschatz (1991). Also, Mennad et al. (2010) obtained a ratio $O_3/O_2 = 0.3\%$. This value is in concordance with the measurements of Soria, Pontiga, and Castellanos (2004), who obtained a value of 0.5%. For the excited species, the model indicates that the $N_2^*(A)$ metastable state plays an important role in the N_2/O_2 discharges, which is in agreement with the findings of Guerra, Sá, and Loureiro (2001). The authors showed that this state is quenched by O , O_2 , and NO , which results in an increase of the reduced sustaining electric field of the discharge when small amounts of oxygen are added into a nitrogen discharge. The metastable $N_2^*(A)$ is involved in one of the main reactions for NO formation, $N_2^*(A) + O \rightarrow NO + N(^2D)$. In addition, Guerra, Sá, and Loureiro (2001) stressed that this state plays a crucial role in the physics of N_2 and N_2/O_2 discharges, in such fundamental aspects as ionization, chemistry, and gas heating. In the paper by Van Gaens and Bogaerts (2013), it is discussed the results of numerical simulations for an $Ar/O_2/N_2/H_2O$ reaction chemistry set and the specific case of a plasma jet, one of the most common biomedical plasma devices. The authors indicated that the excited state $N_2^*(A)$ has the most important density for nitrogen species, and afterward it comes $N_2^*(\hat{a})$ which reaches a maximal value of about 10^{13} cm^{-3} at a distance from nozzle of 0.3 cm.

The plasma chemical reactions and their rate coefficients used in this work are taken from Benyamina, Belasri, and Khodja (2014). For each plasma element describing by 0D model (Benyamina, Belasri, and Khodja 2014), it is necessary to solve a set of 19 kinetic equations for the above-mentioned species.

Results and discussion

To study the spatial nonuniformity of the discharge, we have represented the plasma by 19 elements in parallel, with a gas mixture of $N_2(80\%)/O_2(20\%)$, a duration of current pulse of about 50 μs , an applied voltage of 12 kV, and a transverse distance $y = 1.2 \text{ cm}$.

Effect of gas heating on discharge behavior

In this section, we considered that the gas temperature has a transverse nonuniformity centered in the middle of the plasma (Figure 2). Along the transverse axis y (cm), the gas temperature varies between 300 and 522 K. The preionization density is 10^9 cm^{-3} . The choice of this gas temperature profile, such as the temperature is higher at the center and decreases toward walls, is linked to observations from some experimental and theoretical works (Jodzis 2013; Van Gaens and Bogaerts 2013; Zhang et al. 2013). Jodzis (2013) indicated that the hottest zone of the gas exists in half-distance between the electrodes, and temperature decreases there the slowest. Significant gas heating in the core of the plasma up to 700 K with a depletion of the ozone density is found in the experimental work of Zhang et al. (2013). Van Gaens and Bogaerts (2013) used a gas temperature profile in such a way that the gas temperature can be quite high close to the needle tip (600 K at the vicinity of nozzle exit) and decreases away (about 350 K for a distance 1.96 cm from nozzle). The profiles of the power deposition and electron density are alike to the gas temperature one.

The time variations of the discharge current and electron densities are proportional to the temperature of the gas (see Figure 3a,b), since its heating favors ionization and consequently the creation of the secondary electrons. It is important to note that the current is important in the ionization region (Zhang et al. 2013). Also, it is seen that the profiles of the deposited power density (Figure 3c) are identical to those of the discharge current. In the center of the plasma ($y = 0.6 \text{ cm}$, $T_g = 522 \text{ K}$), the discharge current,

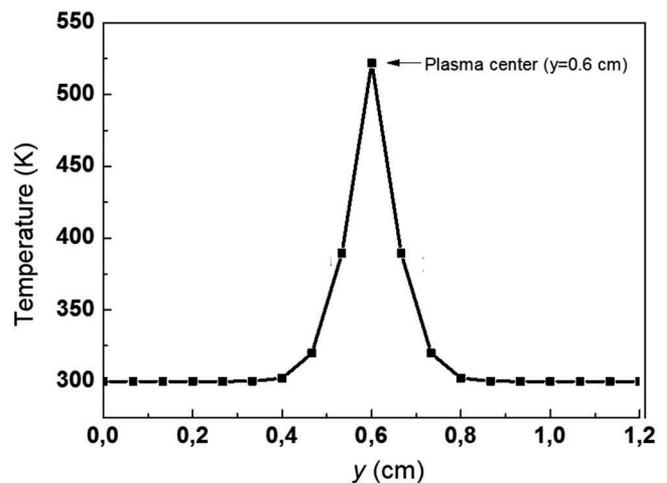


Figure 2. Variation of the nonuniformity of gas temperature vs. the transverse dimension of the plasma element. The gas mixture is $N_2(80\%)/O_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a preionization density 10^9 cm^{-3} , and a transverse distance 1.2 cm.

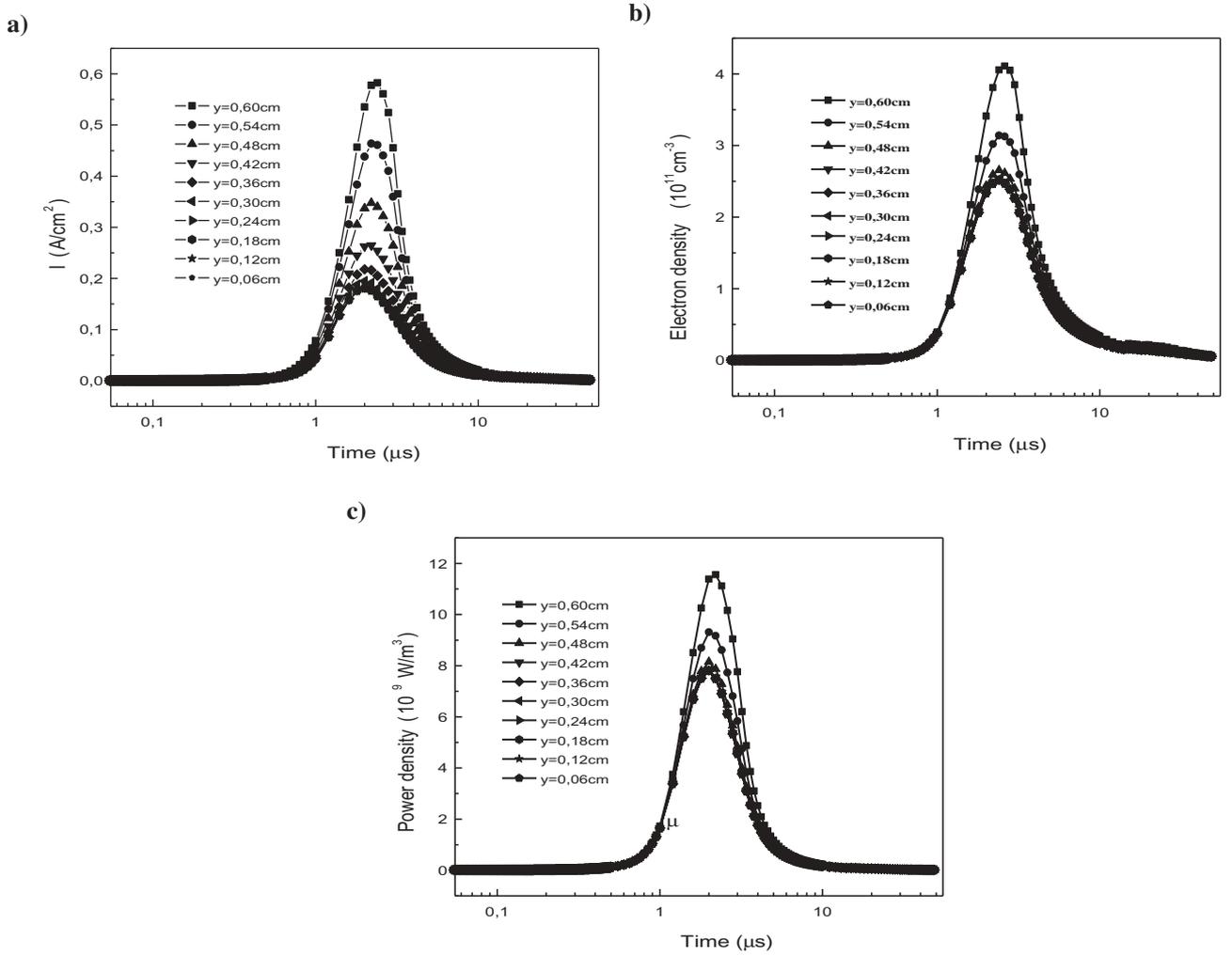
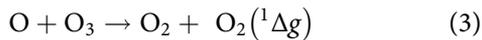


Figure 3. Time variations of (a) the discharge current density, (b) the electron density, and (c) the deposited power density, in each element of the plasma. The gas mixture is $\text{N}_2(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a preionization density 10^9 cm^{-3} , and a transverse distance 1.2 cm.

electron density, and dissipated power reach maximum values of about $0.59 \text{ A}/\text{cm}^2$, $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $1.2 \times 10^{10} \text{ W}/\text{m}^3$, respectively. Van Gaens and Bogaerts (2013) found that for a gas temperature of about 520 K and a distance from nozzle of 0.85 cm, the electron and power densities have the values of about $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ and $2 \times 10^7 \text{ W}/\text{m}^3$.

The effect of the gas heating on the ozone concentration is illustrated in Figure 4. The density of ozone decreases whenever the gas temperature increases (Jodzis 2013). Indeed, ozone (O_3) dissociates under the effect of heat, because the rise in gas temperature favors the recombination of oxygen (O) with O_3 , as indicated by the reaction [3] (see R45 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



with reaction rate $k_3 = 10^{-11} \times e^{(-2300/T_g)} \text{ cm}^3/\text{s}$. It can be seen that this rate increases when the gas

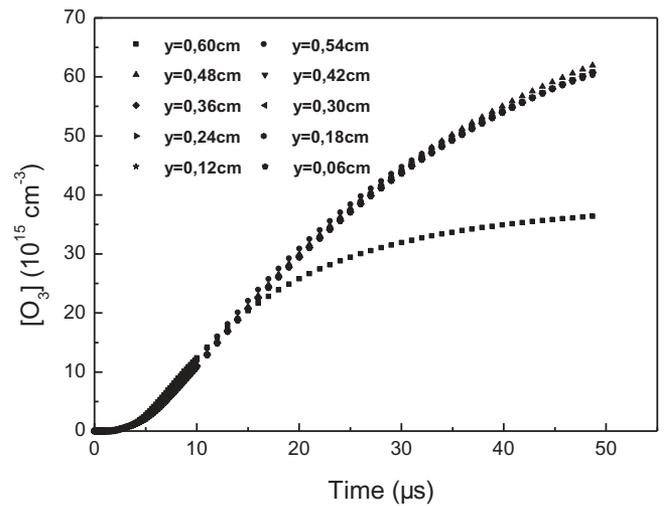
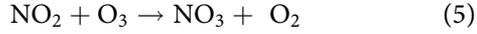
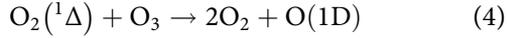
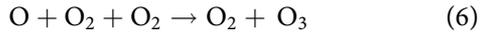


Figure 4. Temporal evolution of ozone concentration, in each element of the plasma. The gas mixture is $\text{N}_2(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a preionization density 10^9 cm^{-3} , and a transverse distance 1.2 cm.

temperature rises in one side. In the other side, the dissociation of O_3 is also carried out by the reactions [4] and [5] (see R44 and R67 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):

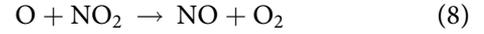
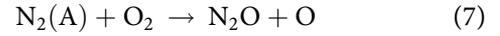


Their reaction rates $k_4 = 5.2 \times 10^{-11} \times e^{(-2840/Tg)} \text{cm}^3/\text{s}$ and $k_5 = 1.2 \times 10^{-13} \times e^{(-2450/Tg)} \text{cm}^3/\text{s}$, increase a little faster with the temperature increasing compared to k_3 . At the same time, the ozone formation reaction [6] (see R68 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



has a reaction rate $k_6 = 6.9 \times 10^{-34} \times (300/Tg)^2 \text{cm}^6/\text{s}$. This formation rate of O_3 decreases with the gas temperature.

In order to see the influence of the gas heating on the product molecules (NO_x), we have plotted in Figure 5, the variations in concentration of N_2O , NO , NO_3 , and NO_2 , as a function of time. In contrary to the generation of the ozone, the formation of the molecules N_2O and NO are favored by the increase in the gas temperature (see Figure 5a,b) (Baeva, Pott, and Uhlenbusch 2002), because of their reaction rates k_7 and k_8 (see R37 and R58 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014), which are proportional to the gas temperature:



where $k_7 = 2 \times 10^{-14} \times (Tg/300)^{0.55} \text{cm}^3/\text{s}$ and $k_8 = 9.1 \times 10^{-12} \times (Tg/300)^{0.18} \text{cm}^3/\text{s}$. As regards, the molecules NO_3 and NO_2 , their concentrations are lower at the element of the center ($y = 0.6 \text{ cm}$) (see Figure 5c, d). This is due to the fact that the destruction reactions

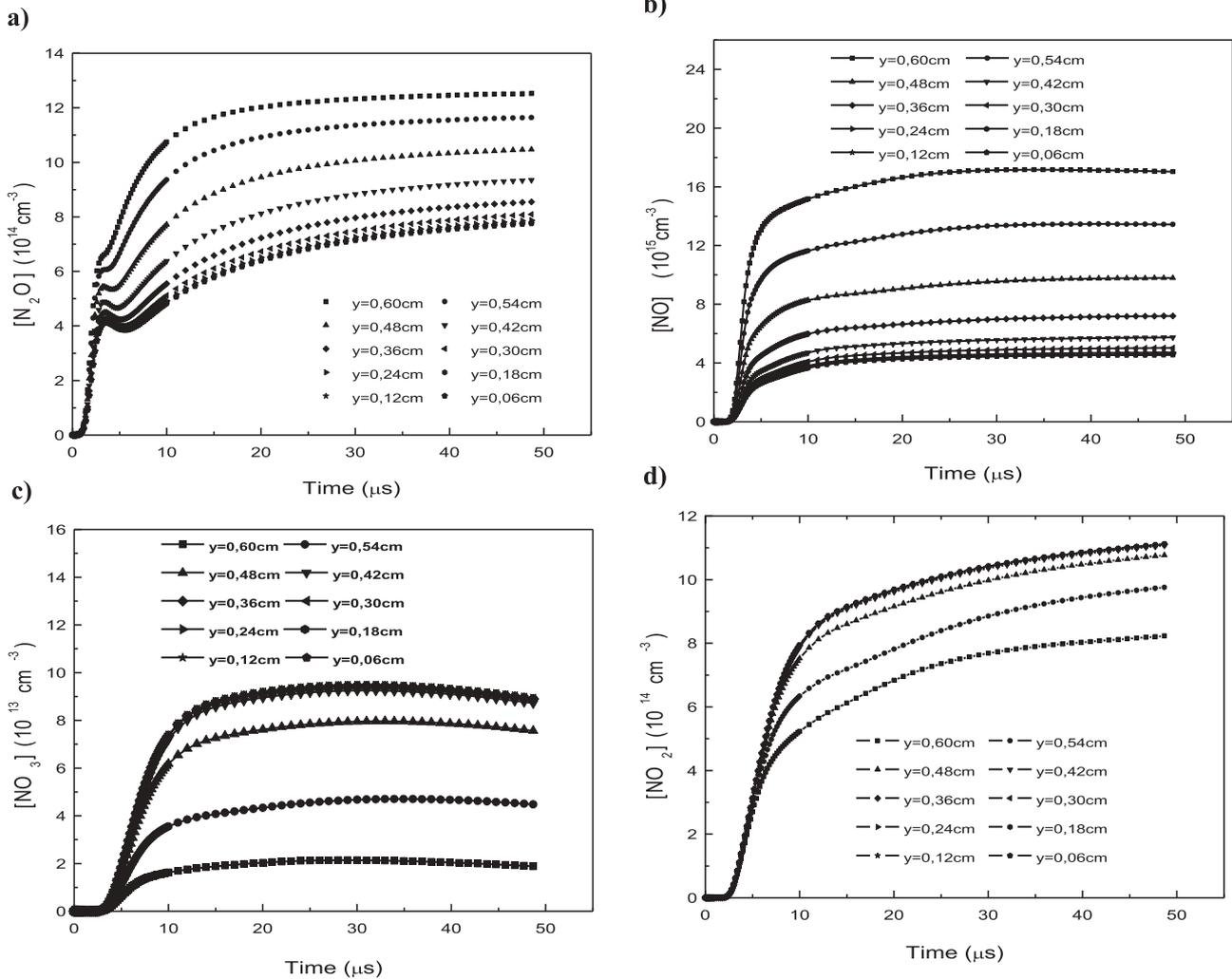
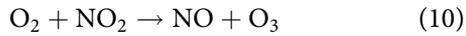
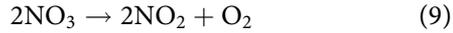


Figure 5. Temporal evolutions of species concentrations (a) N_2O , (b) NO , (c) NO_3 , and (d) NO_2 , in each element of the plasma. The gas mixture is $N_2(80\%)/O_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a preionization density 10^9 cm^{-3} , and a transverse distance 1.2 cm.

of these two molecules [9] and [10] (see R79 and R90 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014) are favored by the increase in the gas temperature according to:



with $k_9 = 4.3 \times 10^{-12} \times e^{(-3850/T_g)} \text{cm}^3/\text{s}$ and $k_{10} = 2.8 \times 10^{-12} \times e^{(-25400/T_g)} \text{cm}^3/\text{s}$.

In order to analyze the transverse expansion of the main neutral chemical species in N_2/O_2 discharge, we

have presented in Figure 6, for example the spatio-temporal variations in the density of O_3 and NO , due to the gas heating. It is clearly seen that the ozone is more affected by the gas temperature, where the concentration is lower in the plasma center element (Figure 6a) (Zhang et al. 2013). In return, the concentration of NO decreases four times passing from the center (high temperature) to wall element (Figure 6b). For a gas temperature of 600 K at the nozzle exit, the concentrations of O_3 and NO obtained by Van Gaens and Bogaerts (2013) are 2×10^9 and $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$, respectively.

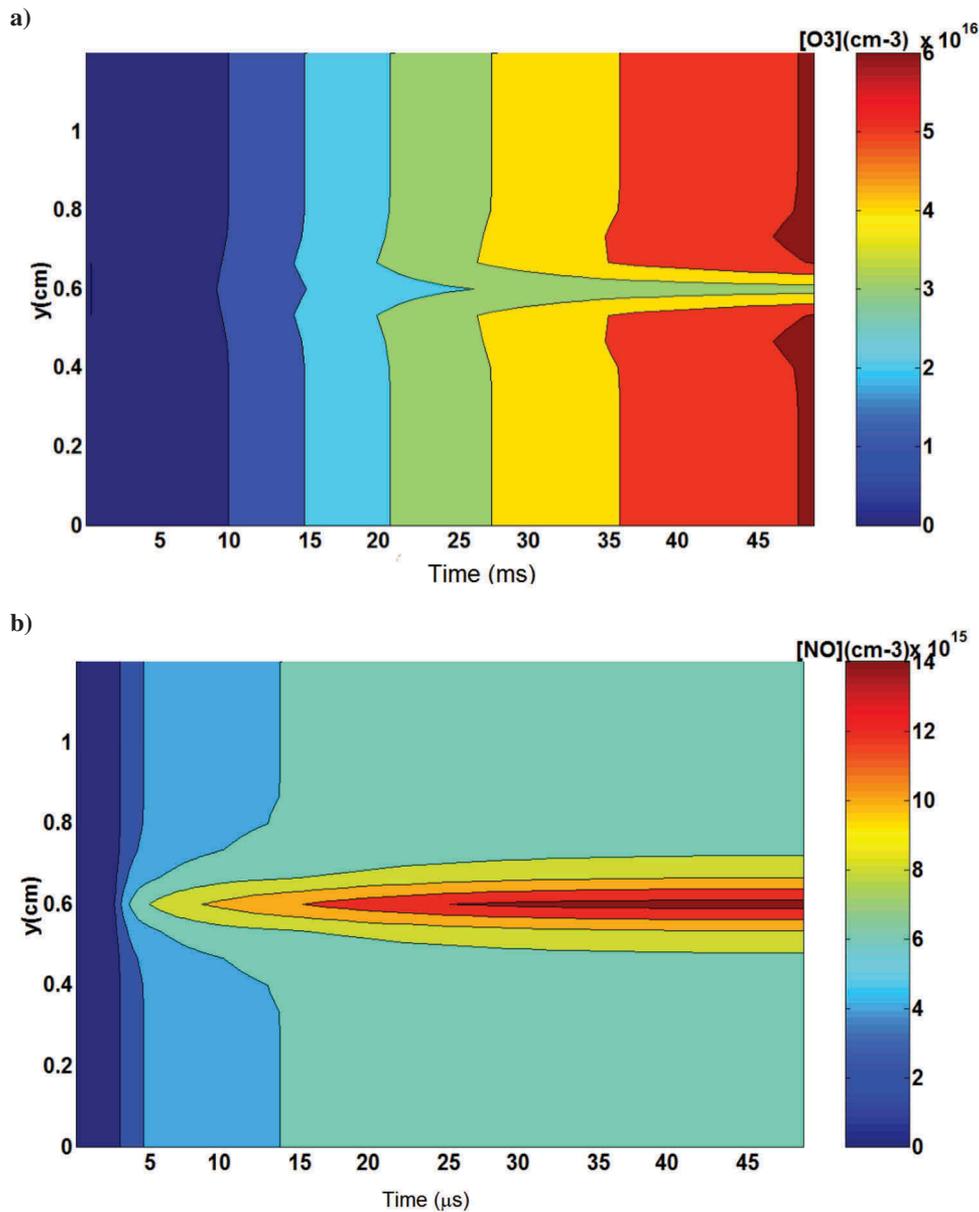


Figure 6. Spatiotemporal variations of species concentrations (a) O_3 , (b) NO , due to the gas heating. The gas mixture is $\text{N}_2(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a preionization density 10^9cm^{-3} , and a transverse distance 1.2 cm.

Effect of initial nonuniform preionization on discharge behavior

For the pulsed discharge, an initial electron density (preionization) is introduced as an initial condition. In the previous works (Benyamina, Belasri, and Khodja 2014; Mennad et al. 2010), the pulsed discharge, studied in both pure O₂ and N₂/O₂ gas mixture, respectively, is homogeneous with a constant preionization density (10⁹ cm⁻³). When the preionization is not uniform, we used the PRN model to examine the temporal and spatial evolution of the discharge with nonuniform profile of preionization introduced as an initial condition (Figure 7). We chose this profile as the plasma region increases with preionization (Sakugawa et al. 2014). In their paper, Sakugawa et al. (2014) investigated streamer-like discharge plasma generated with preionization using dielectric barrier surface discharge. They indicated that the main discharge current has fast-rise time with preionization. In addition, the streamer-like discharge with preionization is effective in ozone generation. In this section and as an initial condition, the preionization is the highest at the plasma center, where it is known that the electron density is higher, and decreases toward walls (Van Gaens and Bogaerts 2013; Zhang et al. 2013). The gas temperature is considered at 300 K.

The results reported in Figure 8a–c represent, respectively, the time variations of the discharge current, the electron, and the power densities' in each plasma element. These figures illustrate the amplification in time of the nonuniformity characterized by a very high current (0.6 A/cm²) and electron density (6 × 10¹¹ cm⁻³), and a large deposition of the electron dissipated power (1.7 × 10¹⁰ W/cm³) in the center of

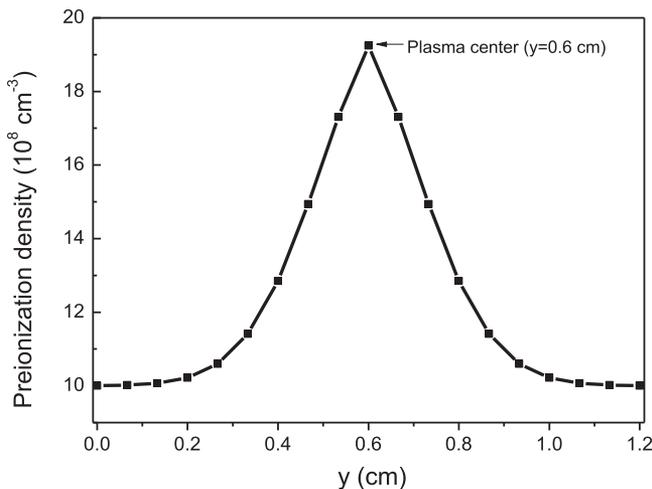
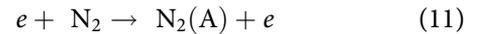


Figure 7. Variation of the nonuniformity of preionization density vs. the transverse dimension of the plasma element. The gas mixture is N₂(80%)/O₂(20%) with an applied voltage 12 kV, a gas temperature 300 K, and a transverse distance 1.2 cm.

the plasma. At the center where the electron density is the highest, the breakdown occurs on short time (Sakugawa et al. 2014).

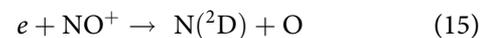
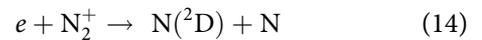
The effect of the nonuniform preionization on the product molecules NO_x (N₂O, NO, NO₂, and NO₃) and the ozone concentration is shown in Figure 9. It is seen that the density of these species increases with the electron preionization density. They have the highest values at the plasma center (y = 0.6 cm), where the electron density is more important (Figure 8b). Their maximum values are 1.2 × 10¹⁵, 1.7 × 10¹⁶, 3 × 10¹⁵, 2.2 × 10¹⁴, and 7 × 10¹⁶, respectively. Indeed, the main channels for the production of primary active species concern the electron impact on N₂ and O₂ molecules. These produced species are reactional agents, which interact with the other neutral molecules and lead to the formation of the discharge final products. The increase in the density of N₂O is due essentially to the excitation of nitrogen. The metastable N₂(A), formed by the electron impact on N₂, oxidizes, creating so N₂O, and where its variation depends on the electron density, according to the following reactions [7] and [11] (see R6 and R37 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



The production of NO is mainly due the reactions [12] and [13] (see R38 and R40 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



The species N(²D) and O are created according the reactions [14], [15], and [16] (see R11, R13, and R18 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



As indicated in reaction [13], the deactivation of the metastable N(²D) leads to the formation of NO. This last oxidizes then to form NO₂ by the reactions [17] and [18] (see R66 and R70 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



The molecule NO₃ is formed by recombination of NO₂ with ozone [5], or with N₂ and O [19] (see R76 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014), or with O and

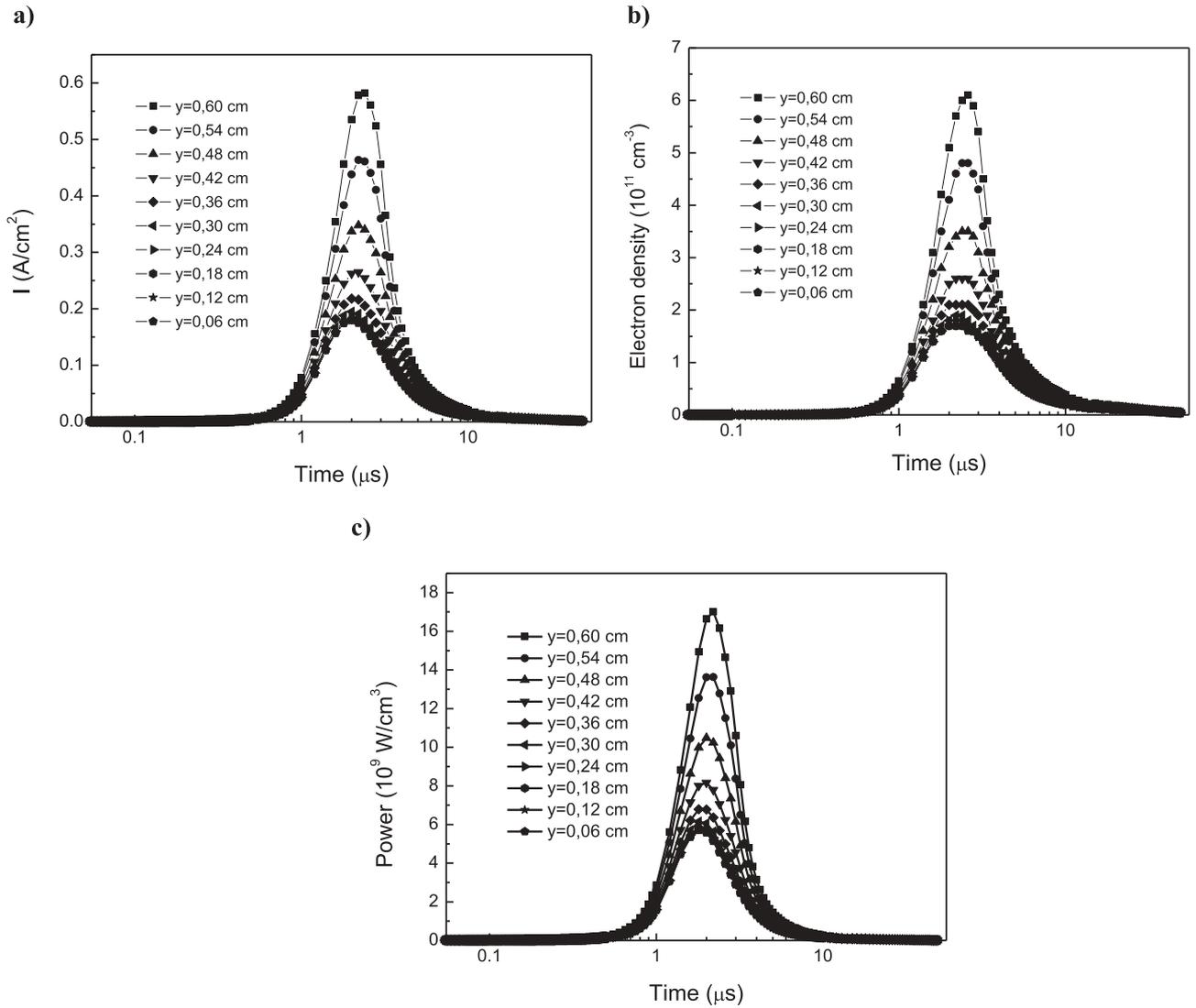
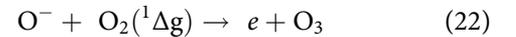
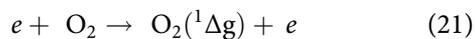


Figure 8. Time variations of (a) the discharge current density, (b) the electron density, and (c) the deposited power density, in each element of the plasma. The gas mixture is $N_2(80\%)/O_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a gas temperature 300 K, and a transverse distance 1.2 cm.

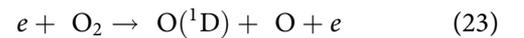
O_2 [20] (see R77 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014).



The atomic ions O^- created by electron attachment of O_2 [16] contributes then to form the ozone molecule O_3 by interaction with the metastable $O_2(^1\Delta_g)$. The production of this last species depends on the electron density, and consequently on the electron preionization density [21] and [22] (see R7 and R24 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



It is important to note that O_3 is formed also by the reaction [6], where O is formed by the electron impact on O_2 [23] (see R8 in Table 2, Benyamina, Belasri, and Khodja 2014):



The spatiotemporal distributions of ozone and nitric oxide are represented in Figure 10, according to the transversal distribution of the electron preionization density (Figure 7). It is clearly shown that the concentrations of the two species are important at the center of plasma, where the electron preionization density higher (Sakugawa et al. 2014). The same observation is approved

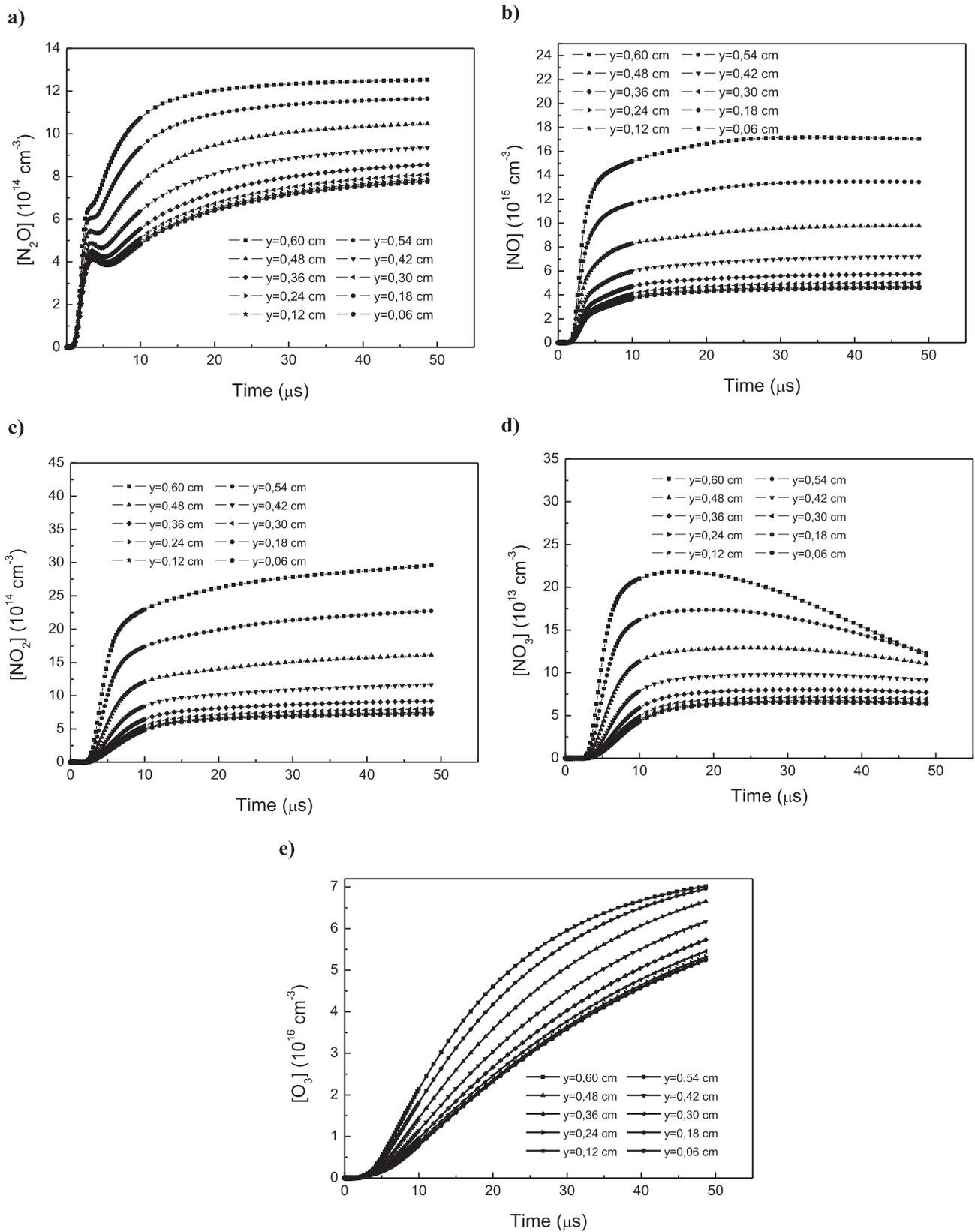


Figure 9. Temporal evolutions of species concentrations (a) N_2O , (b) NO , (c) NO_2 , (d) NO_3 , and (e) O_3 , in each element of the plasma. The gas mixture is $\text{N}_2(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a gas temperature 300 K, and a transverse distance 1.2 cm.

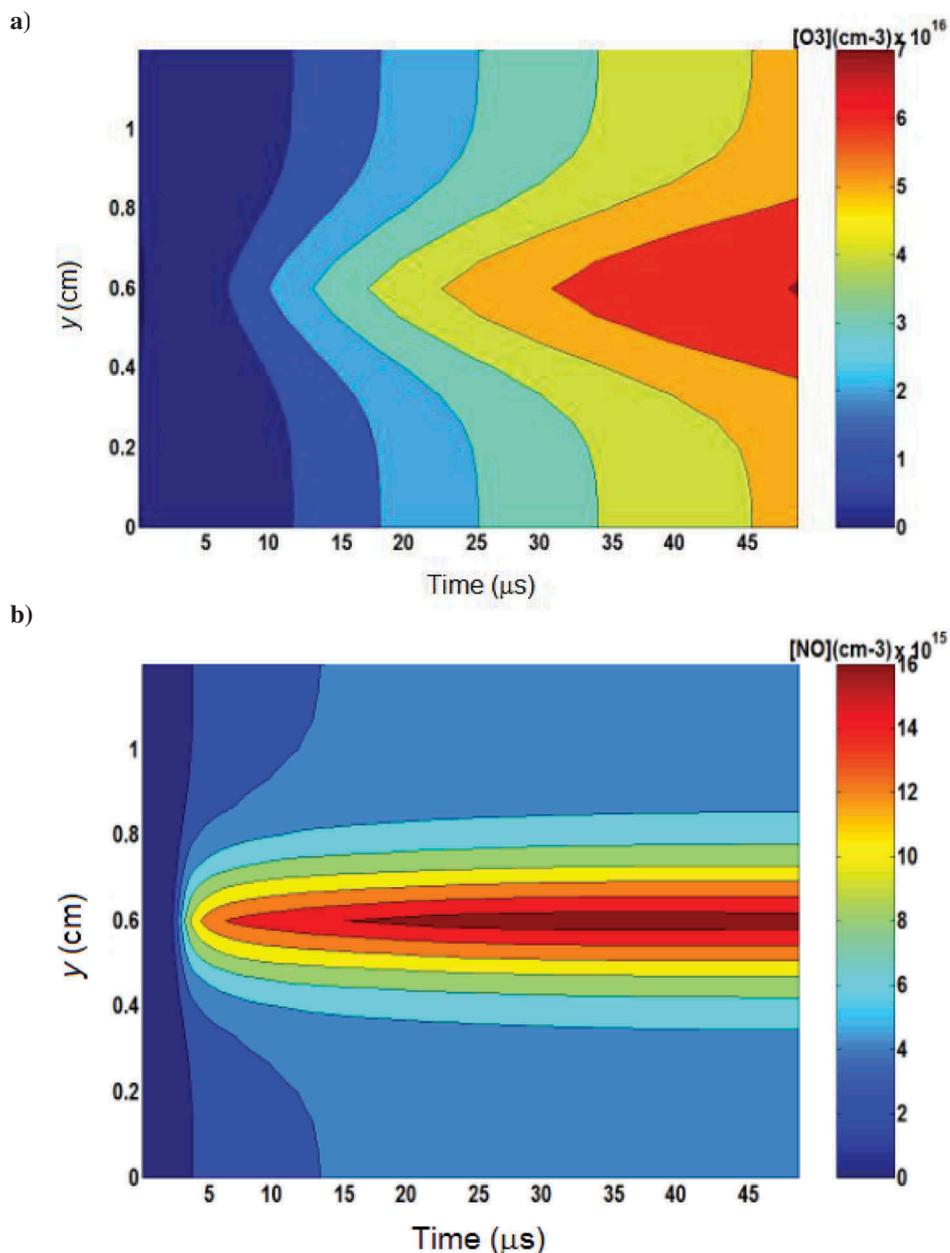


Figure 10. Spatiotemporal variations of species concentrations (a) O_3 , (b) NO , due to the preionization inhomogeneity. The gas mixture is $N_2(80\%)/O_2(20\%)$ with an applied voltage 12 kV, a gas temperature 300 K, and a transverse distance 1.2 cm.

for the other NO_x studied (N_2O , NO_2 , and NO_3). It is important to note that the ozone concentration is greater compared to the other NO_x concentrations. This result is sustained by the findings of Sakiyama et al. (2012) which showed that the density of ozone is the highest in both discharge layer and afterglow region.

Conclusion

In this contribution, we have highlighted the influence of the gas heating and inhomogeneity in the electron preionization density, on the energy deposition in

discharge volume and consequently on the production of ozone (O_3) and the processing of the nitrogen oxides (NO_x). A pulsed discharge in N_2/O_2 gas mixture was investigated by using a one-dimensional model based on the parallel resistor network concept. From the obtained numerical results, the following conclusions have been deduced.

- (1) The electrical characteristics of the discharge were markedly promoted due to gas heating and electron preionization nonuniformity, especially at the plasma center. A localized zone is

formed, characterizing by a growth of the current and electron density, and a maximum power deposition.

- (2) The gas heating promotes the destruction of NO₂ and NO₃ molecules, and the increase in concentration of N₂O and NO molecules. A decrease in the ozone concentration is produced in the center of the plasma, which is in agreement with the scientific literature.
- (3) The nonuniformity in the electron preionization tends to increase the concentrations of ozone and nitrogen oxides. These discharge species are more important at the plasma center.

Finally, in order to complete the plasma chemistry of the present model, it is interesting to take into account the excited states of N₂^{*}(*a*) for nitrogen species chemistry, and O₂(*b*) for oxygen species chemistry. In addition, the study of the second pulse of this pulsed discharge will be the subject of a future work.

ORCID

Zahir Harrache  <http://orcid.org/0000-0002-3741-5571>

References

- Baeva, M., A. Pott, and J. Uhlenbusch. 2002. "Modelling of NO_x Removal by a Pulsed Microwave Discharge." *Plasma Sources Science and Technology* 11 (2):135–41. doi:10.1088/0963-0252/11/2/302.
- Belasri, A., Z. Harrache, and T. Baba-Hamed. 2003. "High Pressure Electric Discharge Model Applied to the Halogen Depletion Instability Development in a XeCl Phototriggered Laser." *Physics of Plasmas* 10 (12):4874–80. doi:10.1063/1.1625374.
- Benyamina, M., A. Belasri, and K. Khodja. 2014. "Physicochemical Investigation of Homogeneous Pulsed Discharge in N₂/O₂ for Ozone Production." *Ozone: Science and Engineering* 36 (3):253–63. doi:10.1080/01919512.2013.867230.
- Capitelli, M., C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, and A. I. Osipov. 2000. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Berlin: Springer.
- Deryugin, A., A. Napartovich, C. Gorse, F. Paniccia, and M. Capitelli. 1997. "Ozone Production and de-NO_x Modeling in Dry Air Electrical Discharges." *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 17 (1):79–91. doi:10.1007/BF02766823.
- Dorai, R. 2002. "Modeling of Atmospheric Pressure Plasma Processing of Gases and Surfaces." Ph. D. thesis, Urbana, Illinois, USA: University of Illinois at Champaign–Urbana. doi:10.1044/1059-0889(2002/er01).
- Dorai, R., and M. J. Kushner. 2001. "Effect of Multiple Pulses on the Plasma Chemistry during the Remediation on NO_x Using Dielectric Barrier Discharges." *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (4):574–83. doi:10.1088/0022-3727/34/4/319.
- Eichwald, O., N. A. Guntoro, M. Yousfi, and M. Benhenni. 2002. "Chemical Kinetics with Electrical and Gas Dynamics Modelization for NO_x Removal in an Air Corona Discharge." *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 (5):439–50. doi:10.1088/0022-3727/35/5/305.
- Eliasson, B., and U. Kogelschatz. 1991. "Modeling and Applications of Silent Discharge Plasma." *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (2):309–23. doi:10.1109/27.106829.
- Guerra, V., P. A. Sá, and J. Loureiro. 2001. "Role Played by the N₂(A ³σ_u⁺) Metastable in Stationary N₂ and N₂–O₂ Discharges." *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (12):1745–55. doi:10.1088/0022-3727/34/12/301.
- Hadji, K., F. Pontiga, A. Belasri, S. Hadj-Ziane, and A. Fernández-Rueda. 2014. "Experimental Study of Ozone Generation by Negative Corona Discharge in Mixtures of N₂ and O₂." *Ozone: Science and Engineering* 36 (1):65–72. doi:10.1080/01919512.2013.833057.
- Harrache, Z., A. Alia, and A. Belasri. 2012. "XeCl⁺-laser Discharge Instabilities at High Gas Pressures." *Quantum Electronics* 42 (4):304–09. doi:10.1070/QE2012v042n04ABEH014727.
- Inada, Y., K. Kijima, T. Matsumoto, Y. Izawa, and K. Nishijima. 2013. "Influence of Gas Heating and Product Molecules on Discharge Characteristics in Dry-Air-Fed Ozonizer." Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Shenzhen, China, pp. 951–54.
- Jodzis, S. 2013. "Temperature Effect under Ozone Synthesis Process Conditions." *The European Physical Journal Applied Physics* 61 (2):24319–9. doi:10.1051/epjap/2012120415.
- Kogelschatz, U. 2002. "Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications." *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23 (1):1–46. doi:10.1023/A:1022470901385.
- Kosygi, I. A., A. Yu Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov. 1992. "Kinetic Scheme of the Non-Equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixtures." *Plasma Sources Science and Technology* 1 (3):207–20. doi:10.1088/0963-0252/1/3/011.
- Mennad, B., Z. Harrache, D. Amir Aid, and A. Belasri. 2010. "Theoretical Investigation of Ozone Production in Negative Corona Discharge." *Current Applied Physics* 10 (6):1391–401. doi:10.1016/j.cap.2010.04.013.
- Mennad, B., Z. Harrache, K. Yanallah, D. Amir Aid, and A. Belasri. 2014. "Effect of the Anode Material on Ozone Generation in Corona Discharges." *Vacuum* 104 (6):29–32. doi:10.1016/j.vacuum.2013.12.005.
- Nijdam, S., E. van Veldhuizen, P. Bruggeman, and U. Ebert. 2012. "An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure." In *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, edited by Vasile I. Parvulescu, Monica Magureanu, and Petr Lukes, 1st ed., 1–44. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Olson, R. E., J. R. Peterson, and J. Moseley. 1970. "Ion-Ion Recombination Total Cross Sections-Atomic Species." *The Journal of Chemical Physics* 53 (9):3391–97. doi:10.1063/1.1674506.
- Orlandini, I., and U. Riedel. 2000. "Chemical Kinetics of NO Removal by Pulsed Corona Discharges." *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (19):2467–74. doi:10.1088/0022-3727/33/19/317.
- Pekárek, S. 2003. "Non-Thermal Plasma Ozone Generation." *Acta Polytechnica* 43 (6):47–51.

- Person, J. C., and D. O. Ham. 1988. "Removal of SO₂ and NO_x from Stack Gases by Electron Beam Irradiation." *Radiation Physics and Chemistry* 31 (1-3):1-8.
- Sakiyama, Y., D. B. Graves, H. W. Chang, T. Shimizu, and G. E. Morfill. 2012. "Plasma Chemistry Model of Surface Microdischarge in Humid Air and Dynamics of Reactive Neutral Species." *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (42):425201-19. doi:10.1088/0022-3727/45/42/425201.
- Sakugawa, T., T. Iwaishi, S. H. R. Hosseini, and H. Akiyama. 2014. "Investigation of Preionization Effects in Atmospheric Pulsed Discharge." *IEEE Transactions on Plasma Science* 42 (11):3633-38. doi:10.1109/TPS.2014.2333053.
- Soria, C., F. Pontiga, and A. Castellanos. 2004. "Plasma Chemical and Electrical Modelling of a Negative DC Corona in Pure Oxygen." *Plasma Sources Science and Technology* 13 (95):95-107. doi:10.1088/0963-0252/13/1/012.
- Van Gaens, W., and A. Bogaerts. 2013. "Kinetic Modeling for an Atmospheric Pressure Argon Plasma Jet in Humid Air." *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (27):275201-53. doi:10.1088/0022-3727/46/27/275201.
- Zhang, S., W. van Gaens, B. van Gessel, S. Hofmann, E. van Veldhuizen, A. Bogaerts, and P. Bruggeman. 2013. "Spatially Resolved Ozone Densities and Gas Temperatures in a Time Modulated RF Driven Atmospheric Pressure Plasma Jet: An Analysis of the Production and Destruction Mechanisms." *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (20):205202-12. doi:10.1088/0022-3727/46/20/205202.

COMMUNICATIONS

- Etude de la production d'ozone et traitement des Nox dans le mélange N_2/O_2 par décharge électrique pulsée ,1^{er}Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux en novembre 2014 (CIPM'2014) Université de Tlemcen.
- Etude de la production d'ozone et traitement des Nox dans le mélange N_2/O_2 par décharge électrique pulsée (suite). Journées de l'Année Internationale de la Lumière en avril 2015 (JAIL'2015) Université d'Oran (USTO).
- Etude de la production d'ozone et traitement des Nox dans le mélange N_2/O_2 par décharge électrique pulsée, contribution à l'influence du chauffage du gaz. Conférence internationale de l'énergie renouvelable et la conversion d'énergie en novembre 2019 (ICREEC'2019) Université d'Oran (USTO).