



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Physique



Laboratoire de physique théorique

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option: Physique des gaz et des Plasmas

Thème

Etude de l'influence du champ électrique réduit sur la synthèse d'ozone dans un plasma hors équilibre

Présenté par :

M^{elle} ABDELKRIM Wassila

Soutenu publiquement le 9 juin 2016 à Tlemcen devant le jury composé de:

LIANI Bachir	Professeur	Université de Tlemcen	Président
LEMERINI Mostefa	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
AMEUR Djilali	Maître de Conférences. A		Examineur

ANÉE UNIVERSITAIRE : 2015-2016



Remerciements

Tout d'abord je remercie ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné l'énergie, la force, le courage et surtout la patience afin que Je puisse accomplir ce modeste travail.

*Je tiens aussi a remercié tous ceux qui ont ménagés leur temps pour m'aidés afin de réussir à réaliser mon objectif, à leur tête Monsieur le Professeur **LEMERINI Mostefa**, Qu'il veuille bien trouver ici mes vifs et sincères remerciements ainsi que ma respectueuse gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de la préparation de mon mémoire. Monsieur **LIANI Bachir**, Professeur à l'Université de Tlemcen, a bien voulu s'intéresser à mes travaux et m'a fait l'honneur de présider le Jury de mon mémoire. Je le prie de bien vouloir accepter mes très sincères remerciements. Monsieur **AMEUR Djilali**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen à bien voulu faire partie du jury. Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma sincère reconnaissance. Je tiens aussi a remercié tous mes Professeurs Madame **BEDRANE ZEYNEB**, Monsieur **INAL MOKHTAR**, Monsieur **BOUHAFS .B**, Monsieur **BOUSSAID .A**, Madame **SENOUDI .A**. sans oublier le reste de mes anciens professeurs.*

Enfin, ce modeste mémoire n'a pu se faire sans les conseils et les soutiens qui mon été chaleureusement apportés par tous ceux qui avaient à cœur de faire de moi une étudiante soucieuse de leur formation et de me préparé à un avenir dans la discipline.

A mes très chers parents, qu'ils trouvent ici toute mon estime et mes vifs remerciements.

Merci...

Abdelkirm wassila





Dédicace

*Avant tout je dis El Hamdou Lillah qui m'a aidé à terminer ce travail.
Je dédie ce modeste travail à tous les gens que je connais et à tous ceux qui
me sont très chers :*

A mes chers parents

*Que je respecte beaucoup, car ils m'ont tout donné et aisée dans ma vie
personnelle et professionnel et je souhaite que je rembourse tous ces
sacrifices .*

A ma petite famille

*A mes frères et mes sœurs chacun par son propre nom surtout : Aziz
Ahmed, Hafeda, Toufik et mes neveux Imad, Fatima.Z et brahim.*

*Aux familles suivantes : Abdelkirm, Reguibi, Absari, Abdellaoui, sans
oublier mes oncles et mes tantes et leurs enfants.*

A mes amies

*Habiba, Salima, Fatima.z, Amina, Meriem et Leila que j'aime
beaucoup, A toute la promotion de Master L.M.D physique des plasmas.
et à tous les gens qui m'aime.*

ABDELKRIM WASSILA.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I :Etudes bibliographiques	
<i>I.1. Généralités sur l'ozone</i>	06
<i>I.2. Propriétés physiques</i>	07
<i>I.3. La génération d'ozone</i>	08
<i>I.3.1. La décharge couronne</i>	08
<i>I.3.2. La méthode photochimique</i>	10
<i>I.3.3. La méthode électrochimique</i>	11
<i>I.3.4. Stabilisation et stockage de l'ozone</i>	11
<i>I.4. Les décharges électriques dans les gaz</i>	13
<i>I.4.1. Concept des streamers</i>	15
<i>I.4.2. Classification des décharges électriques dans les gaz</i>	16
<i>I.4.3. La décharge électrique à basse pression</i>	17
<i>I.4.3.1. Avalanche d'électrons</i>	17
<i>I.4.3.2. La décharge luminescente</i>	18
<i>I.4.3.3. Le régime d'arc</i>	19
<i>I.5. Production d'ozone par décharge électrique</i>	20
<i>I.5.1. La décharge silencieuse</i>	20
<i>I.5.2. Décharge couronne streamer</i>	21
<i>I.5.3. Décharge couronne pulsée</i>	22
<i>I.6. Méthodes de mesure de la concentration d'ozone</i>	22
<i>I.6.1. La méthode iodométrique</i>	23
<i>I-6-2 La chimiluminescence</i>	23

<i>I-6-3 Titrage de la phase gazeuse GPT</i>	23
<i>I.6.4. Mesure par absorption des rayons ultraviolets</i>	24
<i>I.7. Les applications de l’ozone</i>	25
<i>I.8. Les avantages et les inconvénients de l’utilisation de l’ozone</i>	25
<i>I.8.1. Les avantages</i>	25
<i>I.8.2. Les inconvénients</i>	25
<i>Références bibliographiques</i>	27

Chapitre II : Modélisation mathématique et procédure numérique

<i>II.1. Modélisation mathématique</i>	30
<i>II.1.1. Hypothèses fondamentales</i>	30
<i>II.2. Les équations du modèle fluide</i>	30
<i>II.2.1. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce</i>	30
<i>II.3. Modélisation de la cinétique chimique</i>	31
<i>II.4. Méthode numérique pour les équations de transport</i>	33
<i>II.4.1. Discrétisation par la méthode des volumes finis</i>	34
<i>II.4.2. Principe des techniques de correction de flux</i>	35
<i>II.4.2.1. Le transport diffusif</i>	36
<i>II.4.2.2. Anti – diffusion</i>	37
<i>II.5. Conclusion</i>	38
<i>Références bibliographiques</i>	39

Chapitre III : Résultats et discussions

<i>III.1. Position du problème</i>	<i>41</i>
<i>III-2- Evolution temporelle des différentes espèces.....</i>	<i>41</i>
<i>III-2.1. Evolution de la densité.....</i>	<i>42</i>
<i>III-2.2. Evolution du taux de réaction.....</i>	<i>45</i>
<i>III-2.3. Evolution du taux de dépeuplement.....</i>	<i>48</i>
<i>III-3. Evolution spatiale de la densité.....</i>	<i>51</i>
<i>III-3.1. Evolution axiale de la densité d'ozone.....</i>	<i>51</i>
<i>III-3.2. Evolution radiale de la densité d'ozone.....</i>	<i>53</i>
<i>III-4. Cartographie de la densité d'ozone.....</i>	<i>55</i>
<i>III-5 conclusion</i>	<i>58</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>59</i>

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université de Tlemcen. Cette recherche concerne la modélisation et simulation numérique de la synthèse d'ozone dans un plasma hors équilibre. On s'intéresse tout particulièrement à l'analyse de la mixture $N_2/O_2/CO_2/H_2O$ soumise à une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

L'ozone est un composé naturel présent dans toute l'atmosphère à très faible concentration. Dans la stratosphère, il joue le rôle d'un filtre protecteur en absorbant les radiations ultraviolettes de longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm, le maximum d'absorption se situant à 254 nm. Cette propriété est d'ailleurs utilisée pour la détermination de la concentration en ozone dans un gaz. A température ordinaire l'ozone est un gaz instable de couleur bleue lorsqu'il est observé sous une épaisseur suffisante, d'odeur caractéristique et pénétrante (décelable à des teneurs de l'ordre de 0,01 à 0,05 ppm). L'ozone est un polluant secondaire, c'est-à-dire qu'il n'est pas produit directement dans l'air ambiant par les activités humaines. Il est formé suite à des réactions chimiques dans l'atmosphère [1 - 4].

Même si l'ozone n'est pas un polluant typiquement urbain, il apparaît en première place parmi les indicateurs de la qualité de l'air vu son impact sur la santé et l'environnement. Sa toxicité varie en fonction de sa concentration :

- Entre 180 et 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, on constate une diminution de la fonction respiratoire de l'ordre de 5% auprès de la population moyenne et de 10% chez les personnes sensibles.
- Entre 240 et 360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, cette diminution de la fonction respiratoire atteint 5 à 15% auprès de la population moyenne et de 10 à 30% chez les personnes sensibles, avec possibilités de maux de tête, d'irritations des yeux, du nez et de la gorge, au-delà de 360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, tous ces effets sont ressentis plus sérieusement et la diminution de la fonction respiratoire est supérieure à 15% auprès de la population moyenne, et de plus de 30% chez les personnes sensibles, on constate également une diminution significative des performances physiques.

L'ozone a également un effet néfaste sur la végétation, tant au niveau des cellules visibles des feuilles que sur la croissance elle-même, dû à un épuisement des matières de réserve.

L'ozone se forme par photochimie, suite à l'irradiation de polluants primaires (dont le dioxyde d'azote NO_2) par la lumière ultraviolette (UV), et ceci en présence d'oxygène :



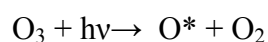
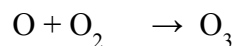
Un équilibre dynamique s'installe entre la formation (processus de plusieurs heures) à et la destruction de l'ozone (processus d'une à quelques minutes). Cet équilibre est toutefois perturbé du fait que le NO est en grande partie oxydé en NO₂ dans une réaction avec des produits réactionnels des composés organiques volatils. Par conséquent, le NO n'est pas disponible pour la destruction d'ozone et le NO₂ formé peut à nouveau être scindé sous l'influence des rayons UV et former de l'ozone.

L'ozone peut être généré commercialement par trois méthodes essentielles [5-6] :

- La décharge couronne.
- La méthode photochimique.
- La méthode électrochimique.

L'ozone est tout à fait aisément disponible dans la nature (les éclairs qui se produisent pendant les orages). L'ozone se produit naturellement par le processus de dissociation des molécules d'oxygène en atomes qui se combinent avec d'autres molécules d'oxygène pour produire l'ozone et libèrent une quantité considérable de chaleur. La méthode de décharge électrique fonctionne suivant le même principe et la chaleur produite pendant ce processus est enlevée du générateur pour éviter la décomposition de l'ozone.

La création d'ozone par photodissociation de l'oxygène est le principal processus de formation de l'ozone stratosphérique, et donc de la très connue "couche d'ozone" (mécanisme de Chapman).



Les atomes d'oxygène constitués par la photodissociation d'oxygène moléculaire par rayonnement UV de longueur d'onde courte inférieure à 256 nm réagissent avec les molécules d'oxygène pour former l'ozone. Les avantages principaux de production d'ozone par rayonnement UV sont :

- L'air ambiant peut être employé efficacement comme gaz d'alimentation sans le besoin de le sécher.
- Les coûts d'équipements sont beaucoup inférieurs à celles des générateurs de décharge couronne.

Les inconvénients de production d'ozone par rayonnement UV sont [7 - 9]:

- Le taux maximum de production de l'ozone est de 2 g/h.
- La concentration la plus élevée de l'ozone qui peut être produite par des lampes ultra violettes à 185 nm est de 0.2 % en poids, est approximativement 10 % de la concentration moyenne donnée par décharge couronne.
- Plus d'énergie électrique est nécessaire pour produire une quantité donnée de l'ozone par rayonnement UV comparant à la décharge couronne.
- Les lampes UV nécessitent aussi un remplacement périodique.

En résumé, le travail développé dans ce mémoire a été réparti en trois chapitres et a pour objectif l'étude de la réduction et la production d'ozone et montrer surtout l'influence de certains paramètres tels que le champ électrique réduit E/N .

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique diversifiée sur les propriétés d'ozone, ses applications et sa production par les décharges électriques (en particulier les décharges couronnes).

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la description du modèle mathématique, qui repose sur les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants. Ces équations regroupent les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique et sont discrétisées par la méthode F.C.T. (Flux Corrected Transport) [10]. Le troisième chapitre sera réservé aux résultats obtenus par notre simulation numérique, et seront discutés.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale ainsi que les perspectives d'avenir qui peuvent compléter cette étude pour comprendre encore mieux les différents processus de synthèse d'ozone par plasma hors équilibre.

Références bibliographiques :

- [1] Rice, R.G. 1996. Ozone Reference Guide. Electric Power Research Institute, St. Louis, MO.
- [2] Streng A and Grosse A, 1961, Stabilization and Storage of Ozone. Ozone. Academic Press, London, Ed.1985 pp 232-256, Chapter 4.
- [3] C.Gallo and G.Castle, "parametric study of ozone generation by coronas". IEEE Transactions on industry and applications. Vol.14, No1, pp.84-86 (1978).
- [4] F. Pontiga, C. Soria, C. Castellanos A., and J. D. Skalny, "An study of ozone generation by negative corona discharge through different plasma chemistry models", J.OzoneSci. Eng., pp. vol.24. 447, (2002)
- [5] C. Monge, R. Peyrous, and B. Held, Optimization of a corona wire-to-cylinder ozone generator. comparison with economical," *Ozone Science Engineering*, vol. 19, pp. 533-547, 1997.
- [6] R. Peyrous, C. Monge, and B. Held, "Ozone generation in air and N₂+O₂ mixtures in wireto-cylinder reactors - An optimization attempt," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 49, no. 3, pp. 289-299, 1999.
- [7] N. J. Mason, J. D. Skalny, and S. HadjZiane, "Experimental investigations and modelling studies of ozone producing corona discharges," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 52, no. 1, pp. 85-94, 2002.
- [8] B. Eliasson, U. Kogelschatz, S. Strässler, M. Hirth, Electrical Discharge in Oxygen – Part 2: Generation of Ozone.
- [9]Langlais, B., D.A. Reckhow, and D.R. Brink (editors). 1991. *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*.
- [10] D.L.Book, J.P.Boris, K.Hain, 'flux-corrected Transport, :Generalization of the method,' J.Computational phys., v.11,1975,pp.248-283.

CHAPITRE I

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Généralités sur l'ozone :

Avec le début de la révolution industrielle, l'homme a commencé à modifier l'atmosphère de la terre en rejetant des « gaz à effet de serre » tels que le gaz carbonique (CO₂) engendré par la combustion du charbon. Ce gaz est le plus responsable compte tenu de sa longue durée de vie dans l'atmosphère qui est de l'ordre de quelques centaines d'années, et en plus il ne se dégrade pas rapidement avant d'être capté par les plantes ou les océans. L'ozone a été découvert en 1840 par le Suisse *M. F. C. Schönbein* [1] qui le dénomma ainsi en se référant au mot grecque " *Ozein* " : exhaler une odeur, sentir. Les recherches seront facilitées en 1857 par la fabrication de *W. Von Siemens* du premier ozoneur et dont le principe, basé sur un tube à décharge, est encore utilisé actuellement. *J. L. Soret* fut le premier, en 1865, grâce à une détermination indirecte de la densité, à démontrer la composition chimique de l'ozone conduisant à la formule O₃. La découverte des propriétés bactéricides de l'ozone par *Ohlmüller* en 1890, a été à l'origine de sa production industrielle. L'ozone est un agent d'oxydation fort, capable de participer dans beaucoup de réactions chimiques avec des substances organique ou inorganique [1 - 5].

L'ozone a été étudié et appliqué d'une manière remarquable pour le traitement des eaux compte tenu de sa forte puissance d'oxydation. Ce gaz est également appliqué comme un agent de blanchissement comme il a d'autres avantages par rapport aux oxydants commerciaux, surtout qu'aucun sous-produit ou résidu indésirable n'est formé après l'ozonation. De petites concentrations d'ozone peuvent être produites par un rayonnement UV, ou par la méthode chimique...etc. Cependant, de grandes quantités d'ozone peuvent être produites par décharges électriques à haute tension.

Avec l'intérêt croissant des générateurs d'ozone utilisant les décharges électriques, appelés « *ozoniseurs* », les recherches sont orientées vers l'amélioration de la concentration et l'efficacité de la génération d'ozone (ou rendement) durant plusieurs décennies. Les différents types de décharges utilisées dépendent principalement de la nature du matériel diélectrique, la configuration des électrodes, et de la source d'énergie...etc. conduisant à des décharges de types: décharge silencieuse, décharge surfacique, décharge couronne pulsé, décharge "*streamer corona*", et les décharges superposés... etc.

I.2. Propriétés physiques:

Les molécules d'ozone, ou trioxygène, O_3 sont peu présentes dans l'atmosphère terrestre. A la différence des autres constituants chimiques tels que le dioxygène ou l'azote. La teneur atmosphérique en ozone ne subit pas une décroissance régulière avec l'altitude, mais présente un maximum entre 20 et 30 km. 10% de l'ozonose situe dans la troposphère et 90% dans la stratosphère. Une attention toute particulière est donc portée à la stratosphère pour ce qui concerne l'ozone. Le rôle très important joué par l'ozone dans notre vie est dû au fait que ce gaz nous protège du rayonnement solaire. Les rayonnements UV-b et UV-c, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 230 et 300 nm, nocifs pour la matière vivante, sont absorbés par les molécules d'ozone stratosphérique. En fait, la "couche d'ozone" représente fort peu de matière et son "épaisseur" est évaluée en "Dobson". Tout l'ozone atmosphérique ramené au niveau du sol, dans les conditions de température et de pression qui y règnent occuperait une épaisseur d'environ 3 mm [3].

L'ozone est un gaz plus lourd que l'air, très réactif et instable, qui ne peut pas être stocké et transporté, donc il doit être produit sur site. Il est explosif et toxique, même à basses concentrations. Il se produit naturellement dans la stratosphère (avec des concentrations entre 5 à 10 ppm) ayant le rôle de couche protectrice de la planète contre les effets des rayons UV ou dans la troposphère comme polluant secondaire résultant des processus de photo-oxydation des NO_x et des VOC. L'ozone est un composé chimique comportant 3 atomes d'oxygène (O_3). Il se trouve dans l'atmosphère terrestre. L'ozone est concentré dans la couche d'ozone qui filtre une partie des rayons ultraviolets émis par le Soleil, ultraviolets notamment responsables de cancers de la peau. Il est toxique et dangereux à respirer.

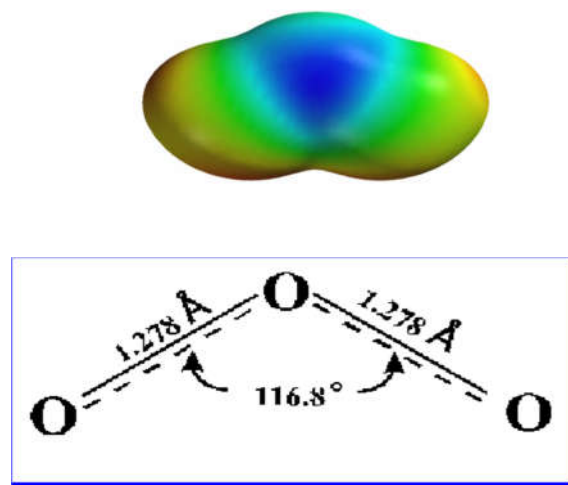


Figure I.1. Molécule d'ozone.

A température ordinaire l'ozone est un gaz instable de couleur bleue lorsqu'il est observé sous une épaisseur suffisante, d'odeur caractéristique et pénétrante (décelable à des teneurs de l'ordre de 0,01 à 0,05 ppm). Les principales constantes physiques et thermodynamiques de l'ozone sont reprises dans le tableau I.1.

Masse volumique et phase	2,144 g/l (0 °C), gaz
Masse molaire	47,9982 g
Solubilité dans l'eau	0,105 g/100 ml (0 °C)
Point de fusion	197,2 °C
Point d'ébullition	111,9 °C
Enthalpie standard de formation	+142,3 kJ/mol
Energie de dissociation	-144,8 kJ.mol ⁻¹

Tableau I.1: Principales constantes physiques de l'ozone

I.3. La génération d'ozone:

L'ozone peut être généré commercialement par trois méthodes essentielles [3] :

- La décharge couronne,
- La méthode photochimique,
- La méthode électrochimique,

I.3.1. La décharge couronne :

L'ozone est tout à fait aisément disponible dans la nature, le plus souvent en raison des éclairs qui se produisent pendant les orages. L'ozone se produit naturellement par le processus de dissociation des molécules d'oxygène en atomes qui se combinent avec d'autres molécules d'oxygène pour produire l'ozone et libèrent une quantité considérable de chaleur. La méthode de décharge électrique fonctionne suivant le même principe et la chaleur produite pendant ce processus est enlevée du générateur pour éviter la décomposition de l'ozone.

Les éléments principaux d'un générateur à décharge couronne sont: la source d'énergie, l'espace de décharge par lequel le flux gazeux est passé, le matériel diélectrique pour empêcher le court-circuit, et le mécanisme d'élimination de chaleur dissipée comme sous-produit de la réaction exothermique.

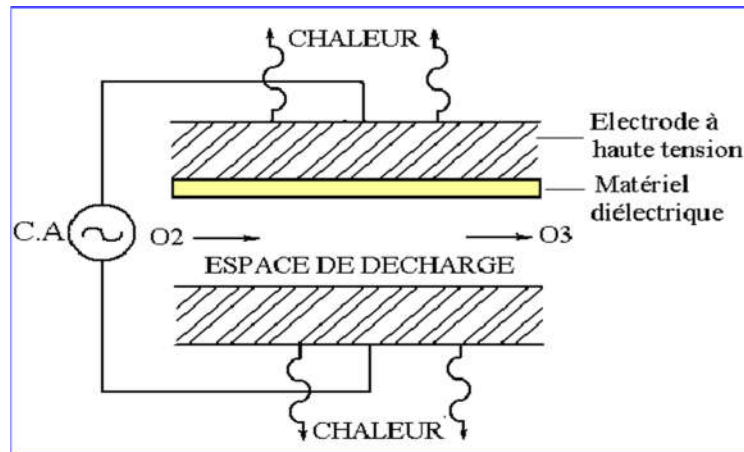
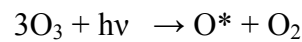
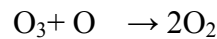
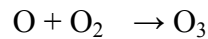


Figure I.2 : configuration d'une cellule de décharge couronne.

Cette technique est une méthode commerciale nommée décharge silencieuse. Dans ces générateurs d'ozone, le gaz d'alimentation (air sec, oxygène, ou mélanges), passe entre deux électrodes étroitement espacées (dont l'une est couverte par un matériel diélectrique) sous une tension appliquée de l'ordre du potentiel électrique de claquage. Une décharge silencieuse se produit quand le gaz devient partiellement ionisé, ayant pour résultat une lueur violette caractéristique quand l'air est le gaz d'alimentation (avec l'oxygène de grande pureté la coloration violette est rarement observée). L'efficacité de la production d'ozone par décharge électrique dépend, surtout, de l'intensité des micro décharges (qui est influencée par un certain nombre de facteurs tels que la largeur d'espace, la pression du gaz, propriétés des électrodes "métal et diélectrique", d'énergie d'alimentation, et de la présence de l'humidité). Une grande portion d'énergie électrique utilisée dans une décharge couronne (approximativement 85%) est dissipée principalement sous forme de chaleur, avec une faible portion sous forme de lumière. Les générateurs produisent l'ozone à des concentrations de 1-5% du poids d'air et jusqu'à 14% du poids d'oxygène de grande pureté. Si l'air comprimé est employé comme gaz d'alimentation, il doit être bien séché et exempt des traces de pétrole et de graisses (oxydés par l'ozone).

I.3.2. La méthode photochimique:

La création d'ozone par photodissociation de l'oxygène est le principal processus de formation de l'ozone stratosphérique, et donc de la très connue "couche d'ozone" (mécanisme de Chapman).



Les atomes d'oxygène constitués par la photodissociation d'oxygène moléculaire par rayonnement UV de longueur d'onde courte ($< 242 \text{ nm}$) réagissent avec les molécules d'oxygène pour former l'ozone. Par cette technique, le rendement théorique de l'ozone est assez grand, ce qui n'est pas confirmé pratiquement, 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. Les avantages principaux de production d'ozone par rayonnement UV sont:

- L'air ambiant peut être employé efficacement comme gaz d'alimentation sans le besoin de le sécher.
- Les coûts d'équipements sont beaucoup inférieurs à celles des générateurs de décharge couronne.

D'autre part, les maximums de concentration d'ozone et les meilleurs taux de production ne peuvent pas être atteints simultanément par la méthode UV. Les basses concentrations d'ozone fournies par les générateurs UV limitent leurs applications au traitement de l'eau. Cependant, leur utilisation de produire l'ozone pour le traitement d'air peut être efficace quand les concentrations très élevées d'ozone ne sont pas exigées. Les inconvénients de production d'ozone par rayonnement UV :

- Le taux maximum de production de l'ozone est de 2 g/h .
- La concentration la plus élevée de l'ozone qui peut être produite par des lampes d'UV à 185 nm est de 0.2% en poids, est approximativement 10% de la concentration moyenne donnée par décharge couronne.

- Plus d'énergie électrique est nécessaire pour produire une quantité donnée de l'ozone par rayonnement UV comparant à la décharge couronne.
- Les lampes UV nécessite aussi un remplacement périodique.

I.3.3. La méthode électrochimique:

Habituellement, dans la méthode électrochimique de production d'ozone, un courant électrique est appliqué 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. Cette technique produit des concentrations très élevées (jusqu'à 50 % du poids d'air). Mais l'ozone et l'air forment un mélange explosif au-dessus de 20 % d'ozone en poids. En outre, puisque des concentrations d'environ 16% peuvent être atteintes par des techniques de décharge couronne en utilisant l'oxygène de grande pureté comme gaz d'alimentation, la possibilité de réaliser une concentration plus élevée n'est pas un avantage important. L'électrolyse de l'eau puisse produire des concentrations élevées de l'ozone, mais le rendement demeure faible, et le coût est très important comparant à la décharge couronne ou d'UV. Actuellement, la génération électrolytique de l'ozone est employée seulement pour des études de laboratoire et des applications à très petite échelle pour produire l'eau de ultra-haute pureté pour l'électronique et les industries pharmaceutiques. D'autres recherches de développement doivent être réalisés bien que cette technique puisse avoir des applications commerciales à grande échelle. Toutes les projections économiques pour la production électrolytique de l'ozone semblent actuellement être les plus défavorables. Bien que la génération de l'ozone par électrolyse soit moins efficace que par décharge couronne, l'avantage des concentrations élevées (> 20 %) continuent à encourager les efforts de recherches sur cette méthode.

I.3.4. Stabilisation et stockage de l'ozone:

La majeure partie de l'ozone consommé est produite sur site et directement utilisé dans un processus ou dans d'autres applications, sans stockage ou transport intermédiaire. Le taux de décomposition thermique spontanée de l'ozone dépend principalement de la température selon les lois générales de la cinétique de réaction. En diminuant la température, le taux de décomposition est fortement diminué, par exemple, la demi de vie est de 3 jours à 293K, de 8 jours à 248K et de 3 mois à 223K [4].

Selon Streng et Grosse, le taux de décomposition homogène du gaz d'ozone pur à la pression atmosphérique et une température de 195K est moins de 10^{-5} % par jour. Aux températures supérieures à la température ambiante le taux de décomposition augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à un degré tel que la décomposition lente se transforme en explosion thermique. L'ozone pur ou concentré tendre à exploser, dans l'état liquide ou gazeux, du fait de son instabilité, indépendamment au taux de décomposition thermique (lente) spontanée, qui dépend essentiellement de la température et de la présence des catalyseurs (Élément qui provoque une réaction par sa seule présence ou par son intervention). La condition importante de sécurité pour la manipulation de l'ozone pure, ou fortement concentré, dans l'état liquide ou gazeux, est l'absence total de trace de catalyseurs responsable à la décomposition, ou généralement réagissant avec, l'ozone. Cette condition implique des précautions à prendre: L'oxygène utilisé comme matière première pour la génération d'ozone doit être libéré de divers contaminants, principalement organiques, avant d'être utilisé dans le générateur d'ozone. Prendre le soin spécial en nettoyant la surface interne des récipients, de l'appareil et de la tuyauterie en contact avec l'ozone.

Dans le cas de l'appareil de verre, ceci peut être réalisé en manipulant les surfaces internes avec la solution d'acide sulfurique de dichromate de potassium suivie par le rinçage avec de l'eau distillée et ensuite avec un jet d'oxygène pur et sec. Les matériaux résistant qui ne réagissent pas et n'ait aucun effet catalytique sur l'ozone, devraient être choisis en tant que matériaux structuraux pour les pièces d'équipements.

Pour les hautes concentrations d'ozone seulement le verre, l'acier inoxydable, et les polymères fluorés peuvent être utilisés pour l'usage comme matériaux de fabrication. Compte tenue de sa réactivité et sa tendance élevée d'explosion, l'ozone gazeux pur et les mélanges gazeux à des taux élevés d'ozone ne peuvent pas être stockés dans les bouteilles de gaz utilisées normalement pour le stockage des autres gaz.

Néanmoins Grosse et Streng ont déclaré que les mélanges de l'oxygène de l'ozone contenant moins de 16 % d'ozone pourraient être stockés sans risque dans des bouteilles standard de gaz à la pression atmosphérique et à de basses températures, c'est, cependant, sans utilisation pratique.

I.4. Les décharges électriques dans les gaz :

Les charges d'espace produisent leur champ propre E' qui s'ajoute vectoriellement au champ externe E_0 et le déforme à proximité de l'avalanche. Cet effet devient importante, si la multiplication de la charge continue et influe sur le processus d'ionisation. La charge d'espace forme une sorte de dipôle : tous les électrons sont à la tête de l'avalanche, alors que la plupart des ions positifs restent en arrière (fig. I.3.).

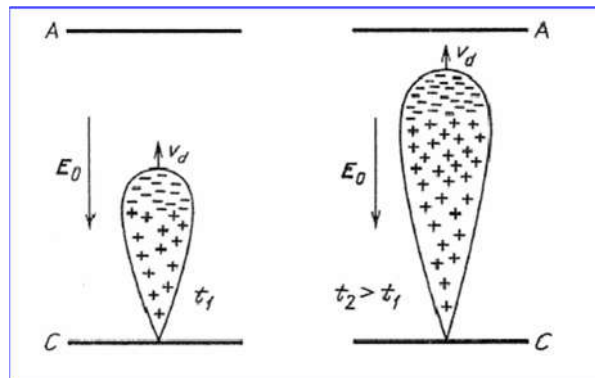


Figure I.3.: Distribution de charge dans une avalanche d'électrons à des temps consécutifs.

La distance par laquelle les électrons sont séparés de la partie principale d'ions est déterminée par la longueur d'ionisation α^{-1} qu'un électron traverse avant qu'il produise une paire d'ions. Quand l'amplification devient haute, le coefficient et la distribution spatiale des charges deviennent dépendantes du champ résultant E (fig. I.4). Les champs E' et E_0 à la tête de l'avalanche s'ajoutent pour donner un champ plus intense que E_0 . Les champs E' et E_0 dans la zone entre les centres des charges d'espace de signes opposés se dirigent dans des directions opposées et le champ résultant est plus faible que E_0 .

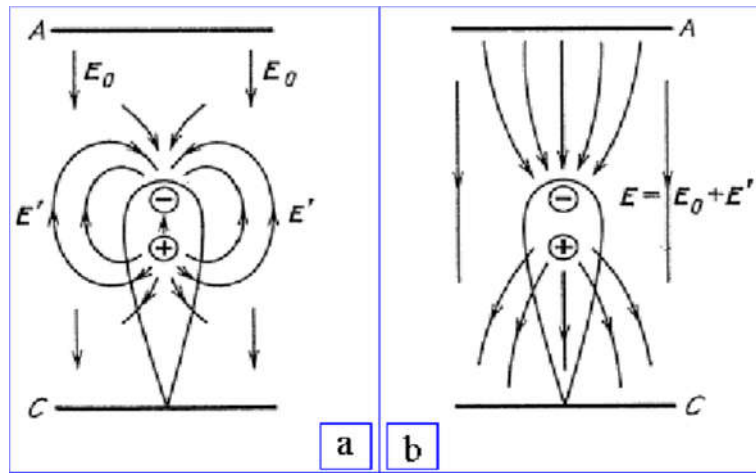


Figure I.4: Champs électriques dans un espace contenant une avalanche d'électron. (a) Les lignes du champ externe E_0 et du champ de la charge d'espace de l'avalanche, E' , sont montrés séparément. (b) Les lignes du champ résultant $E = E_0 + E'$.

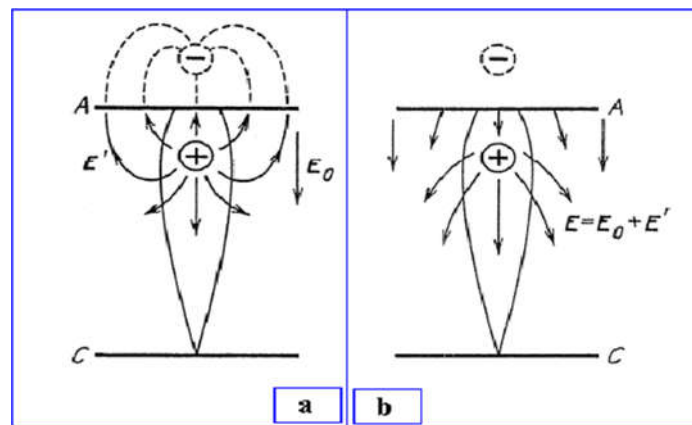


Figure I.5: Champ électrique dans l'espace après que l'avalanche a atteint l'anode et tous les électrons entrent dans le métal. (a) Les lignes du champ E' de la charge d'espace causé par l'avalanche et son image dans l'anode. (b) Les lignes du champ résultant, $E = E_0 + E'$.

Quand l'avalanche atteint l'anode, les électrons entrent dans le métal et seulement la charge d'espace positive reste dans l'espace (Fig.I.5). Le champ est constitué par la charge ionique et son "image" dans l'anode. L'image du champ dans la cathode est relativement éloignée donc joue un rôle moins important.

I.4.1. Concept des streamers :

Un streamer est un canal mince faiblement ionisé formé de l'avalanche primaire dans un champ électrique suffisamment intense ; il se développe dans l'une ou les deux directions vers les électrodes. Dans le claquage pour un espace plat, il se développe de l'anode vers la cathode.

Un streamer, possédant une certaine conductivité, peut ainsi modifier le champ quand il atteint les électrodes et que le degré d'ionisation et le courant peuvent considérablement croître; finalement, ceci mènera à une décharge d'étincelle « *spark* ». La création d'un streamer (et la fermeture résultante d'espace inter électrodes) n'est pas une condition nécessaire -mais parfois suffisante- pour le claquage. Pour qu'une avalanche se transforme en streamer, elle doit atteindre une amplification suffisamment élevée. Le champ de la charge d'espace doit croître pour être de l'ordre du champ appliqué. Si l'espace de décharge n'est pas trop grand et la tension est faible (en comparaison de la tension de claquage), la transformation se produit quand l'avalanche atteint l'anode. Le streamer est maintenant initié à la surface de l'anode, dans la région de la charge d'espace maximum, et se propage alors vers la cathode, donc c'est les streamers positifs (*fig.I.6*).

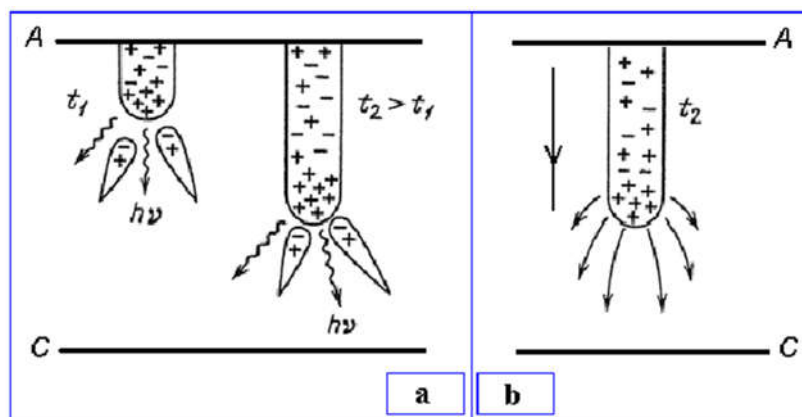


Figure I.6: Streamer positif.

(a) Streamer à des temps consécutifs, avec des avalanches secondaires se déplaçant vers la tête positif du streamer. (b) Lignes de force du champ près de la tête du streamer.

Le nombre de charges dans l'avalanche augmente avec l'espace inter-électrode plate et (ou) la tension. L'avalanche se transforme en streamer avant qu'elle atteigne l'anode. Dans ce cas le streamer se développe vers les deux électrodes. Si il est formé avant que l'avalanche ne s'éloigne de la cathode, il se développe dans la plupart du temps vers l'anode ; c'est le streamer *négatif* (fig.I.7).

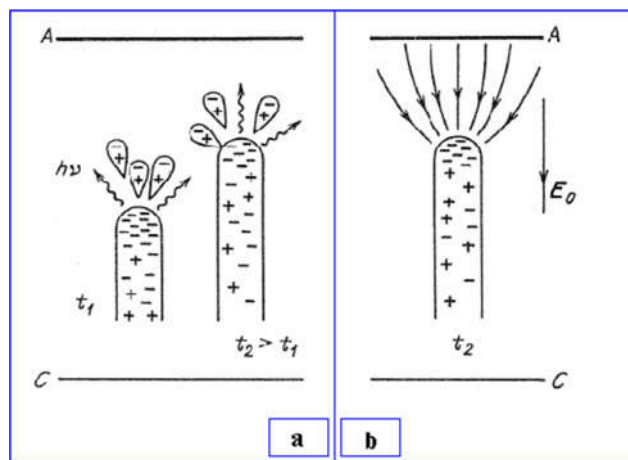


Figure I.7: *Streamer négatif.*

(a) Les photons et les avalanches secondaires devant la tête du streamer à des temps consécutifs. (b) Le champ à proximité de la tête du streamer.

I.4.2. Classification des décharges électriques dans les gaz :

Si le champ électrique appliqué à un gaz est suffisamment intense, celui-ci devient plus ou moins conducteur et les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharge dans les gaz : ils sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres. La décharge électrique peut être classifiée, suivant le milieu où la décharge a lieu : Décharge électrique dans les gaz, Décharge électrique dans les liquides, Décharge électrique dans les solides, Décharge électrique dans le vide.

La décharge dans les gaz est la plus courante son mécanisme est basé généralement sur la collision entre les électrons et les molécules du gaz. Cette décharge qui est divisée en deux grandes catégories : La décharge autonome qui peut durer sans supplément d'électrons externes et la décharge non autonome qui ne dure pas sans supplément d'électrons externes, peut être classifiée

suivant différents critères: la pression, la caractéristique tension courant, la nature du gaz, la configuration des électrodes, etc.....[15].

Les plus importants processus physiques d'une décharge électrique dans les gaz sont:

- La formation des électrons libres et des ions positifs par ionisation,
- La formation des ions négatifs par attachement,
- La formation des électrons secondaires à la cathode,
- Le détachement d'un électron venant d'un ion négatif instable,
- La conversion d'un ion négatif instable vers un ion stable.

I.4.3. La décharge électrique à basse pression:

La différence principale entre la décharge à basse et à haute pression dans un réacteur est le nombre de molécules du gaz. Généralement, la densité volumique du gaz dans la décharge à basse pression est $3,5 \times 10^{13} \sim 3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à la pression $10^{-3} \sim 10 \text{ mm Hg}$ tandis que le nombre de molécules des gaz aux conditions normales de température et de pression ($T = 273 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique $P = 760 \text{ mm Hg}$) est $2,69 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ (nombre de Loschmidt). Par conséquent à basse pression on peut facilement contrôler la densité des électrons, des ions, la température, et la distribution d'énergie.

I.4.3.1. Avalanche d'électrons :

Les décharges électriques dans les gaz sont habituellement déclenchées par un champ électrique intense accélérant les électrons libres. Ces électrons initiaux qui commencent le processus d'ionisation sont souvent créés par photo-ionisation: un photon venant d'une source extérieure ionise un atome donnant une paire électron ion. Quand ces électrons acquièrent une énergie suffisante, ils peuvent produire de nouveaux ions par collisions. Ce processus s'appelle l'ionisation par effet d'impact d'électrons. Les électrons se multiplient jusqu'à atteindre le processus secondaire qui conduit à la décharge autonome.

Townsend a décrit à l'aide d'un coefficient le nombre d'électrons produit par un seul électron parcourant une distance de 1cm dans un champ uniforme : un électron crée de nouveaux électrons à un taux α par unité de longueur (cm) de sorte que dans une distance x la quantité d'électrons est $\exp(\alpha x)$, formant ce qu'on appelle une avalanche d'électron. Ce coefficient α est connu en tant que premier coefficient d'ionisation de Townsend qui change

avec l'intensité du champ électrique, la pression du gaz, et d'autres conditions qui influencent la production des paires d'électrons. A titre d'exemple la figure I.8. Représente un régime de décharge où sur le palier BC : Quand on s'approche du point B de petites variations de V correspondent à des accroissements très importants de i

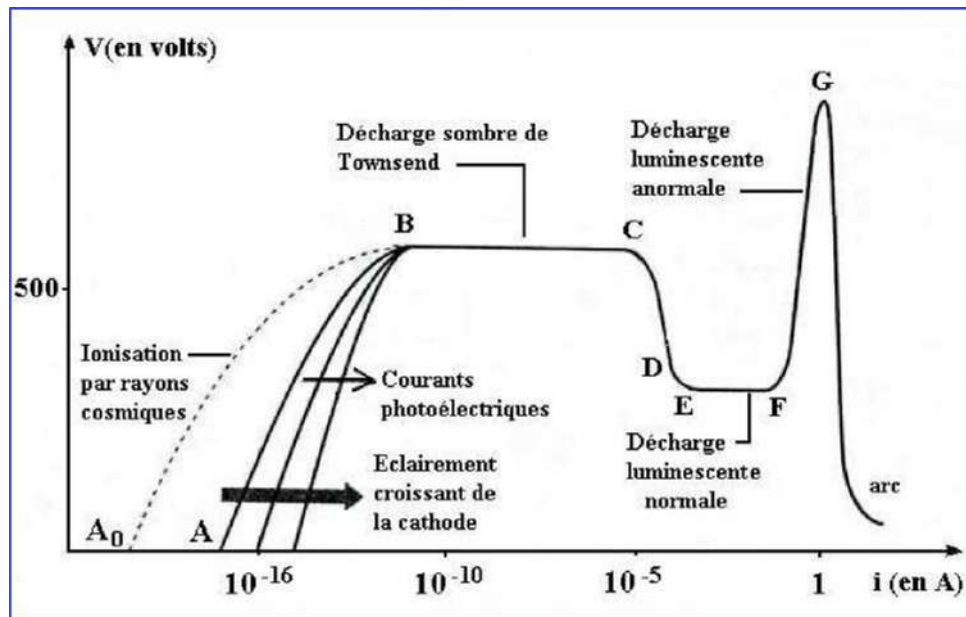


Figure I.8: Régime de décharge en courant continu.
Néon, électrodes en Cu de 10 cm^2 , $p = 1 \text{ torr}$, $d = 50 \text{ cm}$ [15].

I.4.3.2. La décharge luminescente :

La décharge luminescente est une décharge autonome avec une cathode froide émettant des électrons (émission secondaire) due généralement au bombardement par des ions positifs. Cette décharge est caractérisée par une grande charge d'espace positive formant une couche à la cathode, avec un champ intense à la surface et une chute considérable de tension de 100-400V (ou plus). Cette chute est nommée "la chute cathodique", et l'épaisseur de la couche de chute cathodique est inversement proportionnelle à la densité (pression) du gaz. Si la distance inter électrode est suffisamment grande, une région de plasma électriquement neutre caractérisée par un champ assez faible est formée entre la couche cathodique et l'anode. La partie relativement homogène s'appelle la colonne positive, elle est séparée de l'anode par la zone anodique. L'existence de la couche cathodique est essentielle pour la décharge luminescente contrairement à la colonne positive, donc

si la distance est insuffisante pour la formation de la couche cathodique, la décharge luminescente ne peut pas être produite.

Dans la figure I.8, si l'on augmente encore le courant on constate que le tube devient assez lumineux et que le potentiel V décroît. La luminosité n'est pas homogène: le tube présente une suite caractéristique de régions lumineuses et sombres. Cela tient au fait que les effets de la charge d'espace sont maintenant importants: le champ électrique entre les électrodes n'est plus uniforme; il est concentré au voisinage de la cathode; ce réarrangement du champ le rend plus efficace pour l'ionisation, d'où la diminution de V . Après les régions de transition CDE , on atteint le palier EF qui correspond à la décharge luminescente dite normale.

I.4.3.3. Le régime d'arc :

La décharge d'arc est une décharge autonome caractérisée par une faible chute cathodique (de l'ordre du potentiel d'ionisation ou d'excitation des atomes c.-à-d. de l'ordre de 10eV). Cette caractéristique distingue la décharge d'arc de la décharge luminescente dans laquelle la chute cathodique est de l'ordre de centaines de volts. La petite chute cathodique résulte des mécanismes d'émissions cathodiques qui sont capable de fournir un courant important d'électrons égal à peu près au courant totale de la décharge. Ce facteur élimine le besoin d'une amplification considérable de courant d'électrons qui est réalisé par la grande chute cathodique dans la décharge luminescente. Ce régime peut prendre des formes diverses, mais il est toujours caractérisé par l'apparition d'effets thermiques importants : le gaz est fortement chauffé, les électrodes également, la cathode peut émettre des électrons par effet thermoïonique.

Dans la figure I.8, si l'on augmente suffisamment i dans une décharge luminescente normale, toute la surface de la cathode est utilisée et on pénètre dans la zone FG) qui est le régime de décharge luminescente anormale caractérisée par une augmentation rapide de V .

Si l'on augmente encore le courant, V recommence à décroître et, après une région de transition, on atteint le régime d'arc. La tension V devient très basse (quelques dizaines de volts) et le courant n'est en général limité que par la résistance de charge. Un tube fonctionnant en régime d'arc devra être en général robuste et sérieusement refroidi ; l'apparition accidentelle d'un régime d'arc dans un tube non spécialement étudié pour celui-ci conduit en général à la destruction du tube.

I.5. Production d'ozone par décharge électrique :

La méthode la plus courante pour la génération de l'ozone est la décharge électrique dans l'air ou l'oxygène pur qui dépend aussi du matériel diélectrique, de la configuration des électrodes, de la source d'énergie, ...etc., et peut être réalisée par différents types de décharges: Décharge silencieuse, Décharge surfacique, Décharge couronne pulsée, Décharge « DC streamer corona », Décharge superposée, etc.

I.5.1. La décharge silencieuse:

Les décharges silencieuses (décharge à barrière diélectrique 'DBD') sont largement utilisées dans l'industrie pour la génération de l'ozone, la dépollution, le traitement des surfaces, le traitement des effluents gazeux, la formation d'excimère...etc.

La caractéristique la plus importante des DBD est la réalisation des conditions de plasma hors équilibre thermique à haute pression (pression atmosphérique). Les configurations des électrodes planaires et cylindriques d'une DBD sont représentées dans la figure I.10. l'espace de décharge s'étend de moins de 0.1 mm à plusieurs centimètres, selon l'application ($d=1mm$ pour la génération de l'ozone). Les matériaux préférés de diélectrique sont le verre ou le verre de silice et, à cause de la présence de cette barrière ces décharges exigent des tensions alternatives.

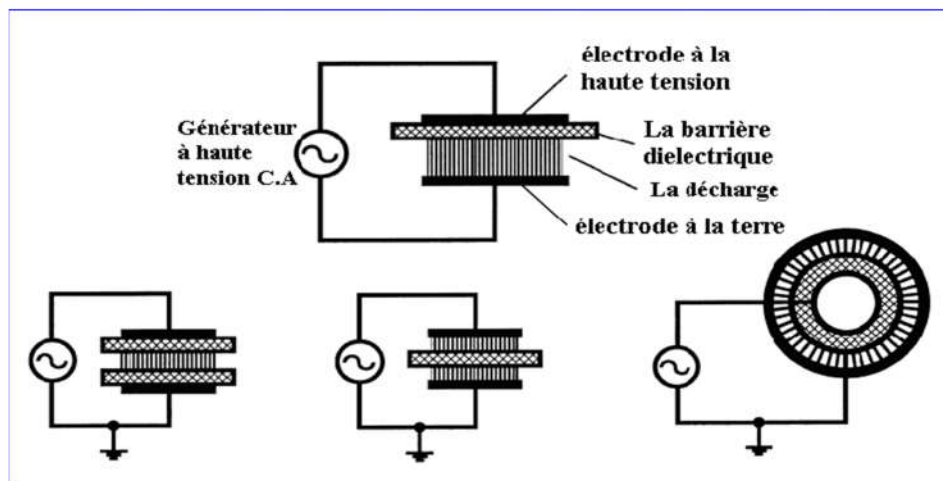


Figure I.10 : Configurations des électrodes de DBD.

Dans la plupart des applications le diélectrique limite la densité de courant moyenne dans l'espace de décharge, mais aux très hautes fréquences cette limitation de courant devient moins efficace, pour cette raison qu'on utilise des fréquences dans la gamme de 1 kHz à 10MHz (pour la génération de l'ozone : 0,5 kHz – 5 kHz). Quand le champ électrique est assez intense pour atteindre le claquage, on observe dans la plupart des gaz un grand nombre de micro décharges,

Chaque micro décharge à un canal de plasma presque cylindrique, de rayon d'environ $100\mu\text{m}$, qui s'écarte dans une grande surface de décharge sur la surface du diélectrique.

I.5.2. Décharge couronne streamer :

Le système de la décharge couronne streamer à courant continu a été étudié comme une méthode alternative à la décharge silencieuse pour la génération de l'ozone puisqu'elle n'exige pas une barrière diélectrique entre les électrodes métalliques. Par cette méthode on peut obtenir un grand rendement et une grande concentration d'ozone dans un espace inter-électrodes large comparé à celui d'un ozoniseur de décharge silencieuse. Cette propriété a quelques avantages pour la production et la maintenance d'un ozoniseur, de même une haute tension appliquée comparée à celle d'une décharge silencieuse est nécessaire. Il est difficile d'obtenir une décharge stable qui peut facilement se développer à un arc ou spark. La génération d'ozone dépend de la tension appliquée:

- Dans le cas d'une tension positive la décharge apparaît dans l'espace inter-électrodes entièrement.
- Dans le cas d'une tension négative la décharge n'apparaît que près de la région d'électrode active.

Notons que la polarité positive représentée par le grand volume de décharge est effective pour la génération de l'ozone que la polarité négative. Le rendement d'un dispositif composé d'un arrangement de fils pour la même tension appliquée et de distance inter-électrode est plus grand que celui d'un arrangement de barres à cause du grand transfert de charges. La haute densité d'énergie provoque l'augmentation de la température qui réduit le rendement.

I.5.3. Décharge couronne pulsée:

La haute tension pulsée est habituellement employée pour obtenir un rendement élevé de génération de l'ozone dans un espace large. La puissance pulsée peut fournir une énergie limitée à la décharge, tandis que l'alimentation CC (courant continu) a une grande possibilité de fournir une puissance excessive conduisant à la production d'étincelle (spark). Cependant la concentration d'ozone est inférieure à celle de la décharge silencieuse à la même puissance d'entrée. Presque toute la puissance d'entrée est absorbée par le générateur de puissance d'impulsion. Quelque pour cent restant est seulement employée pour la production d'ozone.

I.6. Méthodes de mesure de la concentration d'ozone:

L'association internationale d'ozone (IOA) a spécifié les méthodes analytiques pour mesurer la concentration d'ozone dans sa phase gazeuse: la méthode iodométrique, la méthode chimiluminescence, le titrage de la phase gazeuse « GPT » et la méthode d'absorption des rayons UV. L'unité ppm (partie par million) est adoptée pour exprimer la concentration d'ozone à l'état gazeux, elle est définie par le taux de volume; le volume d'ozone divisé par le volume total du gaz incluant l'ozone. Le tableau I.2. Donne la gamme de mesure de chaque méthode et l'incertitude obtenue:

Méthodes	Gamme de mesure (mg/L)	Exactitude espéré (±%)
l'absorption d' UV	0.5 - 50,000	2
La méthode iodométrique	0.5 - 100	1 - 35
La Chimiluminescence	0.005 - 1	7
La méthode GPT	0.005 - 30	8

Tableau I.2: *Comparaison entre les méthodes analytiques de mesure de la concentration d'ozone à l'état gazeux [27].*

I.6.1. La méthode iodométrique :

La méthode iodométrique est employée pour toutes les gammes de concentration d'ozone produites en usine de traitement des eaux. Ceci inclut la mesure d'ozone directement du générateur. L'ozone contenu dans le gaz passe dans un soluté contenant l'iodure de potassium en excès. Tout autre matériau d'oxydation comme les oxydes d'azote (qui peuvent être présents quand l'ozone est produit de l'air) agit gênent la mesure avec l'iodométrie [27]. On peut éliminer les effets des oxydes d'azote en passant le gaz contenant l'ozone par les absorbants telles que le permanganate de potassium qui est spécifiques pour le gaz d'oxyde d'azote. Cependant, aucune méthode iodométrique n'est recommandée pour la détermination de l'ozone en solution en raison du manque de fiabilité de la méthode.

I-6-2 La chimiluminescence:

La chimiluminescence peut être employée pour la détermination des basses concentrations d'ozone dans la phase gazeuse. La chimiluminescence d'éthylène est l'une des méthodes les plus utiles. Quand on mélange l'air et l'éthylène dans l'instrument d'analyse, l'ozone réagit avec l'éthylène pour émettre la lumière. Cette lumière est mesurée par un photomultiplicateur. Si les débits d'air et d'éthylène sont constants, et la proportion d'air et d'éthylène donc connus, le signal résultant peut être lié à la concentration d'ozone. Des analyseurs sont calibrés avec une concentration connue d'ozone. Cette méthode est spécifique à l'ozone et convient à la mesure dans l'air ambiant. Ce procédé a été adopté en 1985 par l'EPA (Environmental Protection Agency) en tant que méthode de référence pour déterminer l'ozone dans l'atmosphère ambiante. Les instruments de la chimiluminescence sont approuvés par l'EPA pour surveiller des concentrations d'ozone de 0 à 1.0 ppm par volume. Avec le calibrage régulier, ce type d'instrument est capable de fournir l'analyse fiable de n'importe quelle quantité d'ozone dans l'air ambiant d'une usine d'ozonation.

I-6-3 Titrage de la phase gazeuse GPT :

Deux méthodes de titrage ont été étudiées en tant que méthodes possibles de calibrage pour les analyseurs d'ozone. Ces procédures sont basées sur le titrage avec de l'oxyde nitrique. Ces procédures ont été comparées à l'absorption UV, et à l'iodométrie, comme méthodes de calibrage pour les analyseurs de chimiluminescence d'éthylène. En raison de ces comparaisons, l'absorption UV a été indiquée comme méthode de calibrage pour les analyseurs d'ozone.

Par conséquent, les méthodes GPT ne sont pas recommandées pour l'usage aux équipements d'ozonation.

I.6.4. Mesure par absorption des rayons ultraviolets:

La source de lumière UV est une lampe à vapeur de mercure (Hg) basse pression. Afin d'étudier l'émission lumineuse de cette lampe nous allons utiliser un photomètre décrit dans la figure I.12. L'élément principal du photomètre est le réseau de diffraction dont son rôle est de décomposer la lumière incidente selon ses composantes spectrales. On utilise un système monofaisceau dans la bande 254 nm (pour l'ozone $\lambda_{\max} = 253,7\text{nm}$). Par le biais d'une valve on fait passer alternativement le mélange gazeux par la voie de référence et la voie de mesure. Dans la voie de référence, l'ozone est totalement décomposé par un catalyseur. On peut ainsi s'affranchir des interférences dues aux poussières, au vieillissement de la source ou à un gaz parasite absorbant dans la même plage UV.

La longueur du trajet optique permet d'atteindre une sensibilité de l'ordre de 1 ppm.

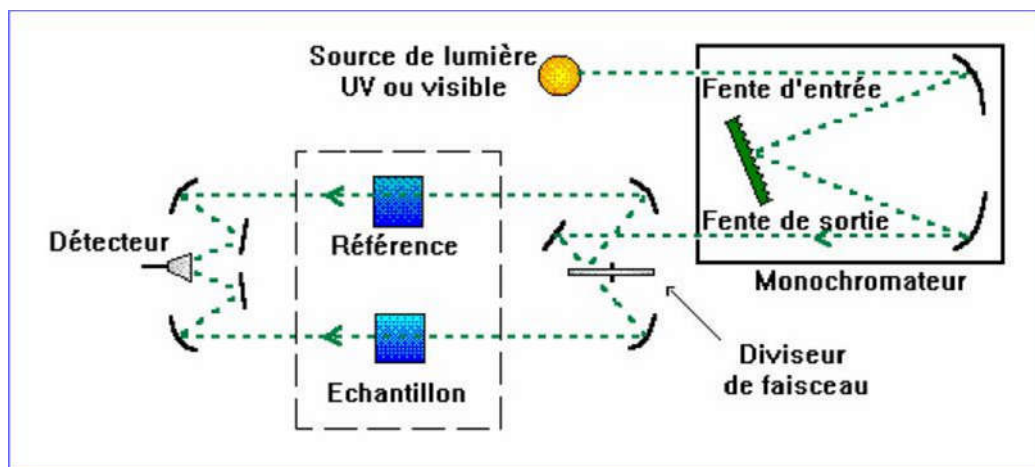


Figure I.12: Schéma d'un photomètre UV.

I.7. Les applications de l’ozone:

L’ozone a plusieurs applications dans différents domaines dont voici une liste non exhaustive:

La purification de l’eau, la désinfection, l’oxydation des polluants inorganiques incluant le fer, le manganèse, et le sulfure, l’oxydation des micropolluants organiques incluant les ressources de goût et d’odeur, polluants phénoliques, et quelques pesticides; le traitement des déchets dans l’industrie, la stérilisation, la désodorisation etc...

I.8. Les avantages et les inconvénients de l’utilisation de l’ozone :

I.8.1. Les avantages:

L’ozone est plus efficace que le chlore pour la destruction des virus et des bactéries. Le processus d’ozonation nécessite une courte durée de contact (approximativement de 10 à 30 min). Aucun résiduel nocif n’a besoin d’être éliminé après l’ozonation puisque l’ozone se décompose rapidement. L’ozone est un oxydant très puissant et un désinfectant utilisé commercialement pour le traitement des solutions aqueuses et les mélanges de gaz contenant des polluants oxydables et des microorganismes. Bien que les réactions de l’ozone dans sa phase gazeuse soient sensiblement plus lentes que dans la phase aqueuse, l’ozone dans sa phase gazeuse est un déodorant prouvé pour une variété de matériaux odorants.

I.8.2. Les inconvénients:

Le taux de génération d’ozone est faible (6-12% pour l’oxygène et 4-6% pour l’air), de même pour la concentration d’ozone. Les petites doses ne peuvent pas inactiver quelques virus et spores.

La production et l'utilisation de l'ozone nécessitent des coûts plus élevés comparés aux autres techniques d'oxydation/désinfection car l'ozone doit être produit sur site et ne peut pas être stocké ou transporté. Pour la méthode la plus commune et la plus économique pour produire l'ozone commercialement (décharge couronne), plus de 75% du courant électrique employé pour la génération d'ozone est converti en chaleur et lumière inutilisable. L'équipement d'ozone est complexe et cher.

L'ozone est l'oxydant le plus puissant disponible, il est également potentiellement le plus dangereux, en particulier en ce qui concerne l'humain exposés au gaz. Néanmoins, des techniques ont été développées pour réduire au minimum de tels accidents.

Les avantages et les inconvénients ne sont pas toujours clairs et dépendent souvent de l'application. Par exemple, si l'ozone est comparé au chlore gazeux pour une application de traitement de l'eau, l'ozone perd toujours si les coûts sont la seule considération. C'est parce que le coût d'une livre d'ozone est environ trois fois du coût du livre de chlore (abstraction faite du fait que livre de l'ozone a de plus grandes possibilités d'oxydation/désinfection qu'a livre de chlore). Dans les endroits où le transport du chlore gazeux à l'emplacement est démesurément cher. L'ozone a un avantage parce qu'il peut se produire sur l'emplacement (supposant que l'énergie électrique est disponible).

References bibliographiques:

- [1] Schonbein, C. (1840). *Hebd. Scanees Acad. Sci.* **10**: 706-710.
- [2] Pascal, P. (1960). . *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris. **XIII**: 243-312.
- [3] Rio, M. (1962). "Nouveau traité de chimie minérale." *Revue de L'Air Liquide* **40**: 20-25.
- [4] J. D. Skalny, S. Matejcik, T. Mikoviny, S. Eden, and N. J. Mason, "Ozone generation in a negative corona discharge fed with N₂O and ⁰2," *Journal Of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 1052-1057, 2004.
- [5] L. T. Molina and M. J. Molina, "Absolute absorption cross section of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range.," *Journal of Geophysical Research*, vol. 91, no. D13, pp. 14501-14508, 1986.
- [6] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Modeling and applications of silent discharge plasmas," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, no. 2, pp. 309-323, 1991.
- [7] F. Pontiga, C. Soria, C. A., and J. D. Skalny, "Physicochemical modeling of ozone generation in a negative corona discharge," in *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 412-415, 2001.
- [8] H. Itoh, L. Rusinov, T. Suzuki, and S. Suzuki, "Investi-gation for loss rate of ozone depend on surface material of discharge chamber," in *XV Ozone World Congress*, vol. I, pp. 82-87, 2001.
- [9] J. F. Loiseau, F. Lacassie, C. Monge, R. Peyrous, B. Held, and C. Coste, "Numerical simulation of ozone axial and radial distribution in a cylindrical oxygen-fed ionizer," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 27, pp. 63-73, 1994.
- [10] F. Pontiga, C. Soria, and A. Castellanos, "Electrical and chemical model of negative corona in oxygen at atmospheric pressure," *J. Elect.*, vol. 40&41, pp. 115-120, 1997.
- [11] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Basic data for modelling electrical discharges in gases: oxygen," Tech. Rep. KLR 86-11C, Brown Boveri, 1986.
- [12] N. Spyrou, B. Held, R. Peyrous, C. Manassis, and P. Pignolet, "Gas temperature in secondary streamer discharge: an approach to the electric wind," *J. Phys. D: App/. Phys.*, vol. 25, pp. 211-216, 1992.
- [13] JEANMOUGIN, M. (1998) Problématique de l'ozone - Espaces pour demain, 56, 2ème trimestre 1998 - pp. 28-29 Code : 810/ESP Ozone, trou d'ozone, santé.
- [14] U. Kogelschatz, 1988 "Advanced Ozone Generation", in *Process Technologies for Water Treatment*, S. Stucki, Ed. (New York & London: Plenum Press) 87-120.
- [15] Physique des plasmas Delcroix J.L. et Bers A. 1994 CNRS Editions .

- [16] P.Espel, J. Paillol, T. Reess, A. Gilbert, P. Domens, "Numerical modelling of negative corona discharge in SF₆ at atmospheric pressure", *Journal of Physics D: App. Phys.*, vol. 35, pp. 318-327, février 2002.
- [17] C. Soria, F. Pontiga, A. Castellanos, *Plasma Sources Science and Technology* vol.13, pp. 95-107, 2004.
- [18] Langlais, B., D.A. Reckhow, and D.R. Brink (editors). 1991. *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*. AWWARF and Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- [19] Streng A and Grosse A, 1961, Stabilization and Storage of Ozone. *Ozone*. Academic Press, London, Ed.1985 pp 232-256, Chapter 4.
- [20] Grosse A and Streng A, 1958, Storage of explosive gases. U.S. Patent 2928529, 1960.
- [21] B. Eliasson, U. Kogelschatz, S. Strässler, M. Hirth, Electrical Discharge in Oxygen – Part 2: Generation of Ozone, Brown Boveri, February 1983, p. 2
- [22] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 309 (1991).
- [23] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1421 (1987).
- [24] F. Hegeler, H. Akiyama, "Ozone Generation by Positive and Negative Wire-to-Plate Streamer Discharges", *J.J. Appl. Phys.* Vol. 36, Part 1, No. 8, August 1997, pp. 5335
- [25] Gordon, G., W.J. Cooper, R.G. Rice, and G.E. Pacey. 1992. *Disinfectant Residual Measurement Methods*, second edition. AWWARF and AWWA, Denver, CO.
- [26] Rakness K, Gordon G, and Masschelein W, 1996, Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas from an Ozone Generator. *Ozone Science and Engineering*18:209-229.
- [27] Gordon, G. K. Rankness, D. Vornehm, and D. Wood. 1989. "Limitations of the Iodometric Determination of Ozone." *J. AWWA.* 81(6):72-76.

CHAPITRE II

MODÉLISATION MATHÉMATIQUE ET PROCÉDURE

II.1. Modélisation mathématique :

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

II.1.1. Hypothèses fondamentales:

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

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

II.2. Les équations du modèle fluide :

II.2.1. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce :

Dans le cas où le mélange gazeux ne présente pas d'écoulement convectif, l'équation d'évolution de la densité d'une espèce j dans le mélange s'écrit :

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \mathit{div} \left(n_j V_j(T) \right) = S_j(T) \quad (\text{II.1})$$

Avec :

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

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

$$P = nk_B T \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$n = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{II.3})$$

P est la pression en Pascal, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue (en Kelvin). Les équations d'évolution de chaque espèce sont très fortement couplées entre elles. En effet, le terme source de cinétique chimique et la vitesse de diffusion de chaque espèce dépendent tous les deux et à chaque instant de la densité de toutes les autres espèces chimiques présentes dans le gaz.

II.3. Modélisation de la cinétique chimique :

La réactivité du gaz (c'est-à-dire la cinétique chimique) est prise en compte dans le terme source $S_j(T)$ de chaque équation de conservation de la densité de l'équation (II.1).

Dans le cas où les réactions chimiques sont des réactions à deux corps, $S_j(T)$ est donné à un instant t par la relation :

$$S_j(T) = \sum_{\alpha} \pm K_{\alpha}(T) (n_q n_p)_{\alpha} \quad (\text{II.4})$$

$K_{\alpha}(T)$ est le coefficient de réaction chimique numéro α et $(n_q n_p)_{\alpha}$ le produit des densités des espèces q et p qui interagissent dans la réaction α . Les signes positifs et négatifs s'apparentent à des réactions de formation ou de disparition de l'espèce j . Une réaction à trois corps se modélise par le produit des trois densités des espèces mises en jeu dans la réaction.

Les coefficients de réaction sont mis sous la forme d'Arrhenius :

$$K_{\alpha}(T) = K T^{\eta} \exp(-\theta/T) \quad (\text{II.5})$$

K , η et θ sont trois coefficients d'ajustement (θ étant l'énergie d'activation de la réaction). T est la température du gaz.

La relation (II.5) montre que certains coefficients de réaction peuvent dépendre exponentiellement de la température du gaz. Dans ces conditions, le terme source $S_j(T)$ est très sensible à toute modification de la température et peut donc entraîner de fortes variations des taux de production et de disparition de l'espèce j concernée. Ceci a des répercussions directes sur l'ensemble de la dynamique du gaz à cause de la très forte interconnexion entre les équations de conservation de notre milieu réactif {les équations(II.1) à l'équation(II.5)}. La complexité du modèle de cinétique chimique vient également des échelles de temps caractéristiques très différentes de chaque réaction chimique. De ce fait, l'évolution cohérente de l'ensemble du système d'équation doit se baser sur les échelles de temps les plus faibles pour intégrer les variations rapides de certaines espèces.

Le prochain paragraphe détaille la discrétisation unidimensionnelle de l'équation (II.1) par la méthode des volumes finis et rappelle les hypothèses de discrétisation. Le second paragraphe du chapitre est consacré à la présentation de la méthode de FCT. Enfin, le dernier paragraphe expose l'algorithme de résolution du modèle mathématique choisi. La fraction de l'énergie dissipée pour chaque processus collisionnel est estimée en fonction du champ électrique par la résolution de l'équation de Boltzmann des électrons. Ce modèle prend en compte les principaux processus collisionnels présents dans un plasma non-thermique dont les espèces majoritaires sont N_2 et O_2 en proportion égale de celle de l'air. Le modèle permet de déterminer la fraction d'énergie transférée au gaz par collisions élastiques et par collisions inélastiques conduisant à des états excités sur des niveaux rotationnels, vibrationnels et électroniques. La figure II.1. montre la fraction d'énergie totale transférée suivant les différents processus d'interaction en fonction du champ électrique réduit [1 - 13].

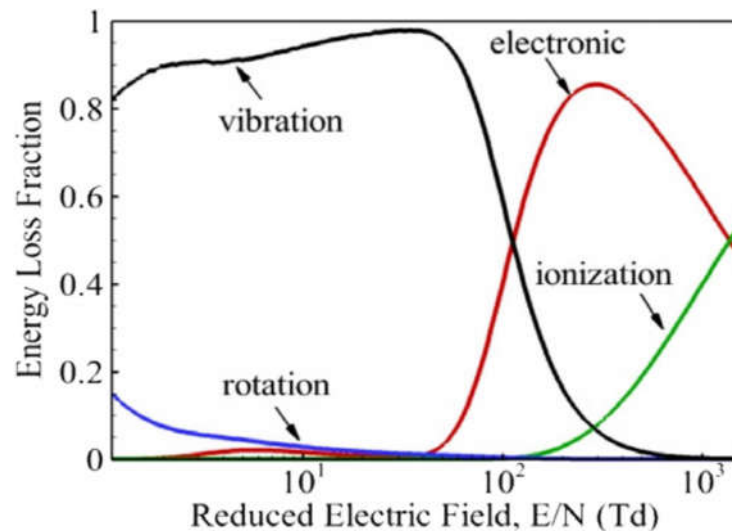


Figure II.1. Fraction de l'énergie totale consommée par les différents Processus d'interaction dans un mélange gazeux en fonction du champ électrique réduit.

II.4. Méthode numérique pour les équations de transport :

Les équations de transport qui composent notre modèle peuvent s'écrire sous la forme générique :

$$\frac{\partial}{\partial t} + \mathit{div}(\mathbf{v}) = S \quad (\text{II.6})$$

est la densité à transporter et \mathbf{v} la vitesse de transport. S est le terme source de la densité .

Le traitement numérique d'une équation de type (II.6) passe par la discrétisation de l'espace et du temps. La discrétisation du temps revient à passer de t à $t + \Delta t$ on suppose une évolution linéaire des phénomènes de transport entre ces deux instants. La discrétisation spatiale se fait en découpant l'espace en élément de volume fini et en intégrant l'équation (II.6) dans ces éléments de volume.

Cette discrétisation des équations s'accompagne inévitablement d'un certain nombre d'hypothèses de discrétisation conduisant à des pertes d'informations. Ce sont ces pertes d'informations qui sont à l'origine des fluctuations numériques (dissipation, oscillation et diffusion numérique). Il existe un grand nombre de méthodes numérique qui limitent ces fluctuations. Deux familles se distinguent, les méthodes implicites et les méthodes explicites.

Les méthodes implicites sont moins contraignantes en pas de temps d'évolution mais sont plus enclins à la diffusion numérique. Les méthodes explicites gèrent mieux les fluctuations spatiales mais leur critère de stabilité conduit à réduire les pas de temps d'évolution. Nous utiliserons dans ce travail une méthode explicite plutôt qu'une méthode implicite par souci de précision. Notre choix s'est porté sur la méthode de correction de flux F.C.T [13 -17].

II.4.1. Discrétisation par la méthode des volumes finis :

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

➤ ***Intégration du premier terme de l'équation (II.6)***

$$\int_{\tau} \rho^t d\tau = \rho_i^t \tau \quad (II.7)$$

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

➤ ***Intégration du second terme de l'équation***

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

$$\begin{aligned} \iint_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial x} v_x dt d\tau &= \iint_{S_t} \rho_{i+1/2} v_{xi+1/2} dt dS - \iint_{S_t} \rho_{i-1/2} v_{xi-1/2} dt dS \\ &= \int_t \rho_{i+1/2} v_{xi+1/2} S_{i+1/2} dt - \int_t \rho_{i-1/2} v_{xi-1/2} S_{i-1/2} dt \\ &= \rho_{i+1/2}^t v_{xi+1/2}^t S_{i+1/2} - \rho_{i-1/2}^t v_{xi-1/2}^t S_{i-1/2} \end{aligned} \quad (II.8)$$

L'intégration dans le temps n'a été possible qu'en supposant que les densités $\rho_{i-1/2}$ et $\rho_{i+1/2}$ conservent leur valeur au temps t sur la durée Δt . Durant l'intégration spatiale du flux aucune hypothèse n'a été faite sur le profil de ρ dans la direction x . Pourtant le calcul des densités aux bords $i + 1/2$ et $i - 1/2$ de chaque volume élémentaire ne peut se faire qu'à

l'aide des valeurs moyenne $\bar{ }_i$ établies lors de l'intégration du premier terme. C'est ce paradoxe qui est à l'origine des fluctuations numériques et qui nous oblige à utiliser des méthodes numériques de corrections de flux.

➤ **L'équation de transport discrétisée**

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

$$\bar{ }_i^{t+\tau} = \bar{ }_i^t - \frac{\tau}{\Delta x} v_{x_{i+1/2}}^t \bar{ }_{i+1/2}^t + \frac{\tau}{\Delta x} v_{x_{i-1/2}}^t \bar{ }_{i-1/2}^t + S^t \bar{ }_i^t \tag{II.9}$$

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

$$v_{x_{i+1/2}}^t = \left(\frac{1}{T_{i+1/2}^t} \right) D(T_{i+1/2}^t) \frac{\bar{ }_{i+1/2}^t - \bar{ }_i^t}{\Delta x} \tag{II.10}$$

où D et T représentent le coefficient de diffusion et T la température du gaz.

II.4.2. Principe des techniques de correction de flux :

Le principe de base de F.C.T. réside dans l'application, au profil issu du schéma de transport dispersif, d'une diffusion corrective localisée uniquement dans les régions où des oscillations considérables ont tendance à se produire à cause de la dispersion. Il apparaît ainsi que F.C.T. est une technique et non pas un algorithme de transport particulier. La qualité du profil résultat réside donc, dans les propriétés du couple (algorithme de transport, technique F.C.T) développée par J.P.Boris et D.L.Book [13 - 18]. F.C.T atteint son objectif en deux étapes. La première étape applique à tout le profil, une diffusion dont l'intensité est suffisante pour gommer les oscillations parasites superposées au signal physique. La forme du signal original en est donc évidemment altérée, et il est nécessaire de procéder à sa restauration ; c'est le but de la seconde étape appelée « anti – diffusion ». Notons Ω^t l'opération de transport effectuée par l'algorithme directement issu des équations de conservation discrétisées, Ω^d l'opération de diffusion et Ω^a l'opération d'anti diffusion, un traitement « F.C.T » classique fait passer de l'ensemble des valeurs $\{F_i^o\}$ à l'ensemble des valeurs $\{F_i^n\}$ de la façon suivante :

$$\{F_i^o\} \xrightarrow{\Omega^t} \{F_i^t\} \xrightarrow{\Omega^d} \{F_i^{td}\} \xrightarrow{\Omega^a} \{F_i^n\} \quad (\text{II.11})$$

Si nous avons choisi le schéma « upwind » à la place du schéma centré, pour exprimer les valeurs aux interfaces en fonction des valeurs aux nœuds, l'algorithme de transport aurait alors fourni un profil dépourvu d'oscillations parasites mais présentant une diffusion numérique artificielle. Il est dans ce cas possible de traiter un tel profil par F.C.T, uniquement en appliquant l'anti-diffusion. La séquence d'opérations est alors :

$$\{F_i^o\} \xrightarrow{\Omega^t} \{F_i^{td}\} \xrightarrow{\Omega^a} \{F_i^n\} \quad (\text{II.12})$$

II.4.2.1. Le transport diffusif :

Le transport de la grandeur F au point i s'écrit :

$$F_i^t = F_i^o \quad \frac{1}{2}(F_i^o + F_{i+1}^o)\varepsilon_{i+1/2}^o + \frac{1}{2}(F_i^o + F_{i-1}^o)\varepsilon_{i-1/2}^o + S^o \quad (\text{II.13})$$

Où : F_i^o est la valeur de F au point i à l'instant t, F_i^t est la valeur de F au point i après transport (l'exposant t signifie valeur obtenue après transport), et $\varepsilon_{i+1/2}^o$ un coefficient défini par :

$$\varepsilon_{i\pm 1/2}^o = (V_i^o + V_{i\pm 1}^o)(\delta t / \delta x) \quad (\text{II.14})$$

V_i^o est la valeur de la vitesse au point i à l'instant t, et V_{i+1}^o la valeur de la vitesse au point i+1 et l'instant t+ δt . La définition de la grandeur F au point i s'écrit :

$$F_i^d = F_i^o + f_{i+1/2}^o - f_{i-1/2}^o \quad (\text{II.15})$$

Ou les flux bruts de diffusion sont donnés par les expressions suivantes :

$$\begin{cases} f_{i+1/2}^o = \gamma_{i+1/2}(F_{i+1}^o - F_i^o) \\ f_{i-1/2}^o = \gamma_{i-1/2}(F_i^o - F_{i-1}^o) \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

Où : $\gamma_{i\pm\frac{1}{2}}$ est le coefficient de diffusion et dépendant du rapport $V\delta t/\delta x$. Nous définissons encore

les quantités ε^\pm , Π_i^+ et Π_{i-1}^- par :

$$\varepsilon^\pm = \frac{1}{2} \pm V_i \left(\frac{\delta t}{\delta x} \right) \quad (\text{II.17})$$

$$\Pi_i^+ = \varepsilon_i^- / (\varepsilon_{i+1}^+ + \varepsilon_i^-) \quad (\text{II.18})$$

$$\Pi_{i-1}^- = 1 + \Pi_i^+ \quad (\text{II.19})$$

Finalement la solution que nous obtenons après transport + diffusion est de la forme :

$$F_i^{td} = 4[\Pi_i^+]^2 f_{i+1/2}^o - 4[\Pi_i^-]^2 f_{i-1/2}^o + \Pi_i^+ \left(F_i^o \quad S_{i+\frac{1}{2}} \right) - \Pi_i^- \left(F_i^o \quad S_{i-\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{II.20})$$

Une telle diffusion est appliquée en tout point sans distinction. L'étape suivante consiste à annuler cette diffusion là où elle n'est pas nécessaire.

II.4.2.2. Anti – diffusion :

Notons qu'il existe plusieurs façons d'effectuer l'anti-diffusion : implicite, explicite et phoenical. L'anti-diffusion ne doit ni créer de nouveaux extremums, ni accentuer les extrêmes déjà existants. Pour cela, J.P.Boris et D.L.Book [17,18] proposent la formulation suivante pour corriger le flux d'anti-diffusion :

$$f_{i+1/2}^c = \text{sgn} \cdot \max \{ 0, \min \{ \text{sgn} \cdot \delta F_{i-\frac{1}{2}}^{td}, |f_{i+1/2}^t|, \text{sgn} \cdot \delta F_{i+\frac{3}{2}}^{td} \} \} \quad (\text{II.21})$$

$$\text{Avec : } |\text{sgn}| = 1, \quad \text{sgn} = \text{signe} \left(f_{i+\frac{1}{2}}^t \right) = \text{signe} \left(f_{i+\frac{1}{2}}^o + \frac{1}{8} (\delta F_{i+1}^t - \delta F_i^t) \right) \quad (\text{II.22})$$

$$\text{et} \begin{cases} \delta F_i^t = F_i^{td} - F_i^d \\ \delta F_{i+1/2}^t = F_{i+1}^{td} - F_i^d \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

La formulation précédente du limiteur de flux présente un léger inconvénient, en effet, si nous considérons un maximum ponctuel, celui-ci se transforme sous l'effet de la diffusion en un plateau de trois points, sur lequel l'anti-diffusion ne peut agir, c'est le phénomène de « Clipping ». Finalement, la nouvelle valeur de la grandeur F calculée au point i, à l'instant t+ δt s'obtient par la relation :

$$F_i^n = F_i^{td} - f_{i+1/2}^c + f_{i-1/2}^c \quad (\text{II.24})$$

Les coefficients de diffusion $\gamma_{i\pm 1/2}$ et d'anti-diffusion $\mu_{i\pm 1/2}$ peuvent être ajustés suivant les particularités du problème étudié et le but recherché.

$$\text{Posons : } \begin{cases} \gamma_{i\pm 1/2}^o = \frac{1}{6} + \frac{1}{3} (\epsilon_{i\pm 1/2}^o)^2 \\ \mu_{i\pm 1/2}^o = \frac{1}{6} - \frac{1}{3} (\epsilon_{i\pm 1/2}^o)^2 \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Nous noterons que, d'une part la formulation adoptée, à toutes les étapes décrites ci-dessus, toute quantité soustraite (respectivement ajoutée) au point $i+1$, de sorte que la méthode reste conservative.

D'autre part, la formulation précédente qui prévoit que la cellule i n'échange qu'avec les cellules contiguës soit $i-1$, soit $i+1$, de sorte que la vitesse de transport \bar{V} , le pas spatial δx et le pas temporel δt vérifient en tout point et à chaque instant la relation de stabilité de C.F.L :

$$|\bar{V}(\delta x / \delta t)| \leq \frac{1}{2} \quad (\text{II.26})$$

II.5. Conclusion :

La méthode de correction du flux retenue est la méthode FCT (Flux Corrected Transport) qui confère une résolution de l'équation discrétisée d'ordre 2 en espace. La mise en œuvre d'une évolution d'ordre 2 en temps a également été détaillée dans ce chapitre.

Références bibliographiques :

- [1] Spyrou N, Held B, Peyrous R, and al. 1992, J. Phys. D, **25**: 211
- [2] Creighton Y. 1994, Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment, PhD Thesis, Technische Univ of Eindhoven
- [3] Batina J, Noël F, Lachaud S, 2001, J.Phys. D: Appl. Phys, **34**: 1510
- [4] Ono R and Oda T, 2004. Japanese Journal of Applied Physics, **43**: 321
- [5] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A . 1997 J. Appl. Phys, **82**: 4781
- [6] O.Eichwald, N.A. Guntoro, M.Yousfi and M.Benhenni, proc.XIIIint.conf. On gas discharge, Glasgow, UK, vol.2, p.732-735 (2000)
- [7] Flitti A and Pancheshnyi S. 2009, Eur. Phys. J. Appl. Phys, **45** 21001
- [8] M. Yousfi, A. Hennad, and M. D. Benabdessadok.1996, J. Appl. Phys, **80**: 6619
- [9] S. Katsuki, K.Tanaka, T. Fudamoto. 2006, Japanese journal of Applied Physics, **45**: 239
- [10] Y.L.M. Creighton, Thesis Eindhoven, Nugi 812 (1994)
- [11] Eichwald O, Guntoro N A, Yousfi M, Benhenni M.2002, J. Phys.D:Appl.Phys,**35**:439
- [12] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A.1992, Plasma Sources Sci. Technol. **1**: 207
- [13]Nagaraja S, Yangand V and Adamovich I.2013, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**: 155205
- [14] D.L.Book, J.P.Boris, K.Hain, 'flux-corrected Transport, :Generalization of the method,' J.Computational phys., v.11,1975,pp.248-283.
- [15] J.P Boris & D.L. Book, 'flux-corrected Transport, :Generalization of the method,' J. Computational phys., v.11,1973,pp.38-69.
- [16] J.P Boris & D.L. Book, 'flux-corrected Transport, :Generalization of the method,' J.Computational phys., v.20,1976,pp.397-431
- [17] J.P Boris & D.L. Book, « Solution of the continuity equations by the method of Flux-Corrected Transport, » Methods in computational physics, vol.16 (J. Killeen, Ed), Academic Press, News York, 1976, pp.85-129.
- [18] D.L.Book, 'Finite difference techniques for vectorized fluid dynamics calculations', Springer Verlag, New York, (1981).

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Position du problème :

Nous simulons dans ce chapitre, la production et la réduction d'ozone qui se trouve dans un mélange gazeux soumis à une décharge couronne. La durée de cette décharge s'étend de 10^{-9} s jusqu'à 10^{-3} s. Nous analysons tout particulièrement l'influence du champ électrique réduit E/N (E champ électrique, N la densité des neutres) sur la cinétique chimique de la mixture (78% de N_2 - 18% de O_2 - 2% de H_2O et 2% de CO_2). Nous nous limitons dans cette étude aux valeurs suivantes : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td. (1 Townsend = 10^{-17} V.cm⁻²). La chimie du gaz prend en compte 16 espèces (les radicaux N , O , OH , les molécules à l'état fondamental N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , O_3 , les oxydes d'azotes NO , NO_2 , NO_3 , les ions négatifs O^- , O_2^- , O_3^- , NO_2^- et les électrons. Qui réagissent entre elles suivant 80 réactions chimiques sélectionnées (voir annexe).

Nous considérons une décharge couronne, dont la pression initiale est de 10^5 Pa et la température égale à 300K. La géométrie de la décharge utilisée est de forme pointe-plan de distance égale à 15 mm.

Le mécanisme des réactions chimiques qui se produit dans une décharge électrique peut être expliqué par le phénomène de la dissociation des molécules parents en fragments neutres et chargés par effet d'impact des électrons.

Les processus de dissociations sont la source des atomes réactifs, des radicaux et des ions participant dans des réactions ultérieures.

Le processus de génération d'ozone nécessite la production des atomes d'oxygène par dissociation directe des molécules O_2 , H_2O et CO_2 par choc électronique.

III-2- Evolution temporelle des différentes espèces:

Nous allons étudier l'évolution temporelle de la densité de certaines espèces qui entrent en compétition dans l'évolution de l'ozone, du taux de réaction des principales réactions qui sont liées soit à la création de l'ozone ou à sa destruction et enfin au taux de dépeuplement qui nous donne le pourcentage.

III-2.1. Evolution de la densité :

Sur les figures III.1 et III.2 nous avons représenté l'évolution temporelle de la densité des espèces les plus importantes du point de vue de la synthèse de l'ozone pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

Nous remarquons sur ces deux figures l'influence du champ électrique réduit sur l'évolution de la densité des différentes espèces. En effet, pour les faibles valeurs (100 et 120 Td) la densité de toutes les espèces reste presque uniforme jusqu'à l'instant $t = 10^{-4}$ s. Tandis que pour les valeurs supérieures ou égales à 140 Td certaines densités commencent à diminuer plus ou moins rapidement.

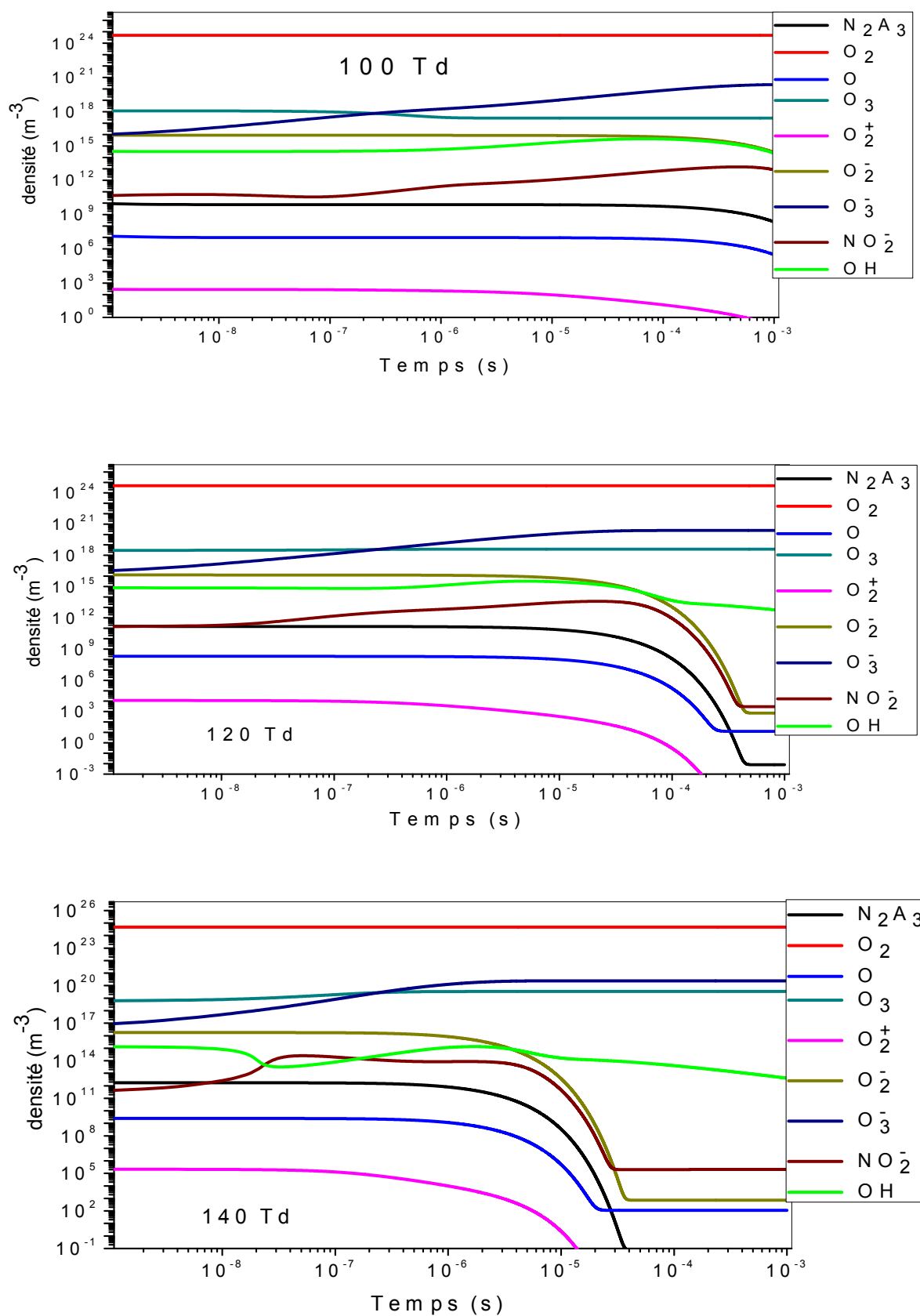


Figure III.1 Evolution temporelle de la densité d'ozone et des principales espèces intervenant dans sa synthèse pour 100, 120 et 140 ns:

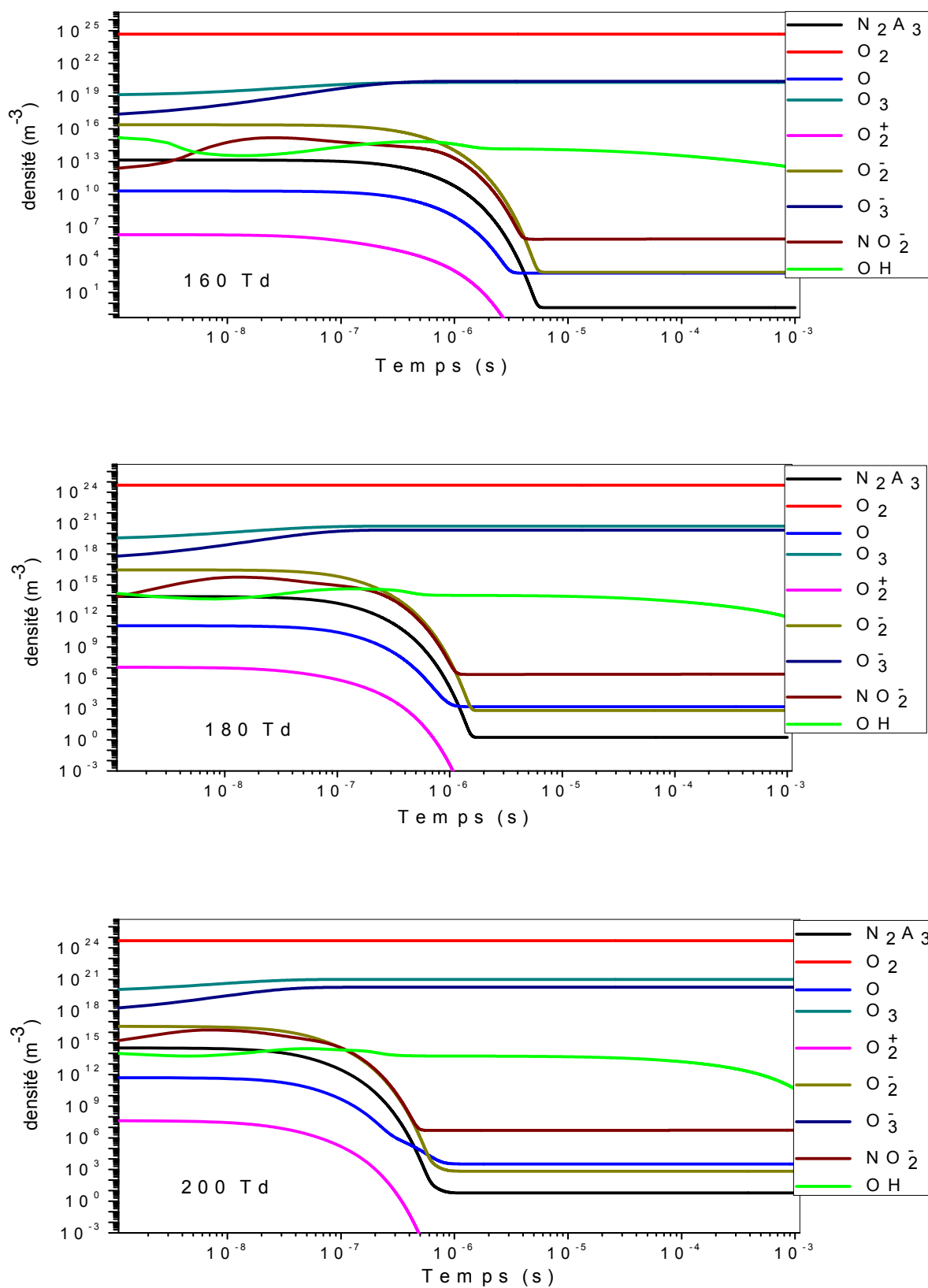
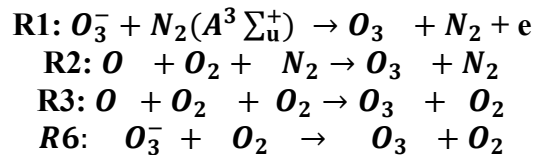


Figure III.2 Evolution temporelle de la densité d'ozone et des principales espèces intervenant dans sa synthèse pour 160, 180 et 200 ns.

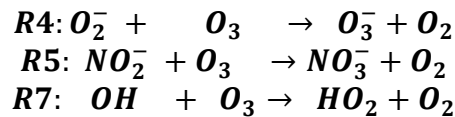
III-2.2. Evolution du taux de réaction :

Sur les figures III.3 et III.4 nous avons représenté l'évolution temporelle du taux de réaction des espèces les plus importantes du point de vue de la synthèse de l'ozone pour différentes valeurs du champ électrique réduit.

Les réactions qui participent activement à la production de l'ozone sont :



Les réactions qui participent à la consommation de l'ozone sont :



Nous observons sur la figure III.3. que les deux réactions R2 et R4 sont les plus actives pour 100 et 120 et 140Td, ensuite les autres réactions commencent à être compétitives surtout pour 140 Td. Dans l'ensemble l'effet de toutes les réactions diminue avec le temps quand le champ réduit augmente. Par exemple pour 140 Td l'influence devient faible à partir de 3×10^{-5} s, alors que pour 120 Td on peut aller jusqu'à 4×10^{-4} s et pour 100 Td jusqu'à 1×10^{-3} s. Ceci est dû à la pression du mélange gazeux, c'est-à-dire que pour 100 Td l'ozone ne participe pas à la réactivité du gaz, alors que pour 120 et 140 Td la pression devient plus importante et la réactivité chimique entre les espèces commence à augmenter ce qui entraîne une consommation significative de l'ozone.

Quand on augmente encore plus le champ électrique réduit (160, 180 et 200 Td) nous remarquons ces effets encore plus. Par exemple sur la figure III.4. on note que les réactions R4 et R5 deviennent importantes pour 160 Td, alors que pour 180 et 200 Td ce sont les réactions R2 et R3 qui participent plus à la synthèse d'ozone. En générale, l'augmentation du champ réduit influe sur la réactivité chimique des espèces contenues dans la mixture.

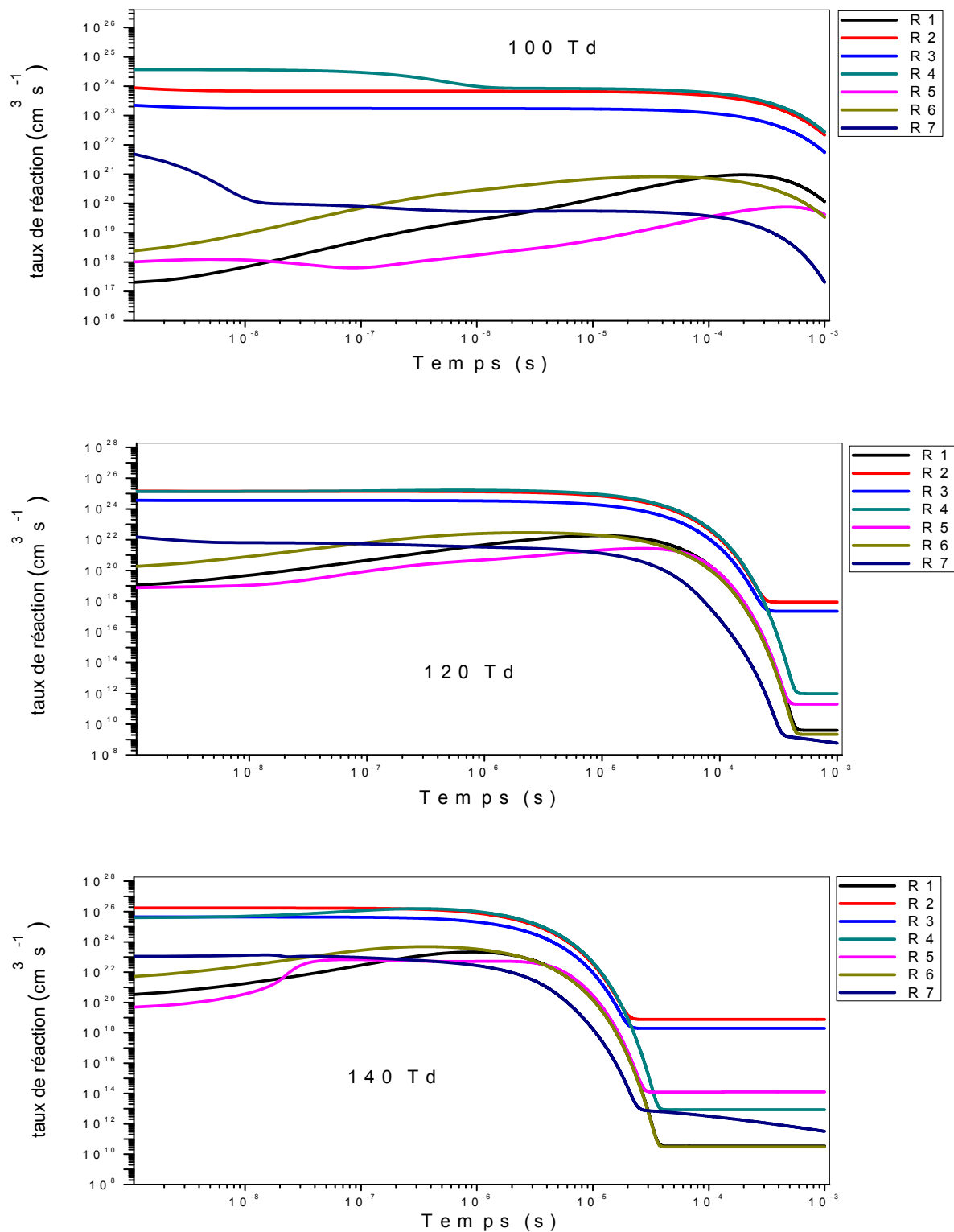


Figure III.3 Evolution temporelle du taux de réaction des principales réactions intervenant dans la synthèse d'ozone pour 100, 120 et 140 ns:
R1: $O_3^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_3 + N_2 + e$; **R2:** $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$
R3: $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$; **R4:** $O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$
R5: $NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$; **R6:** $O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$
R7: $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$

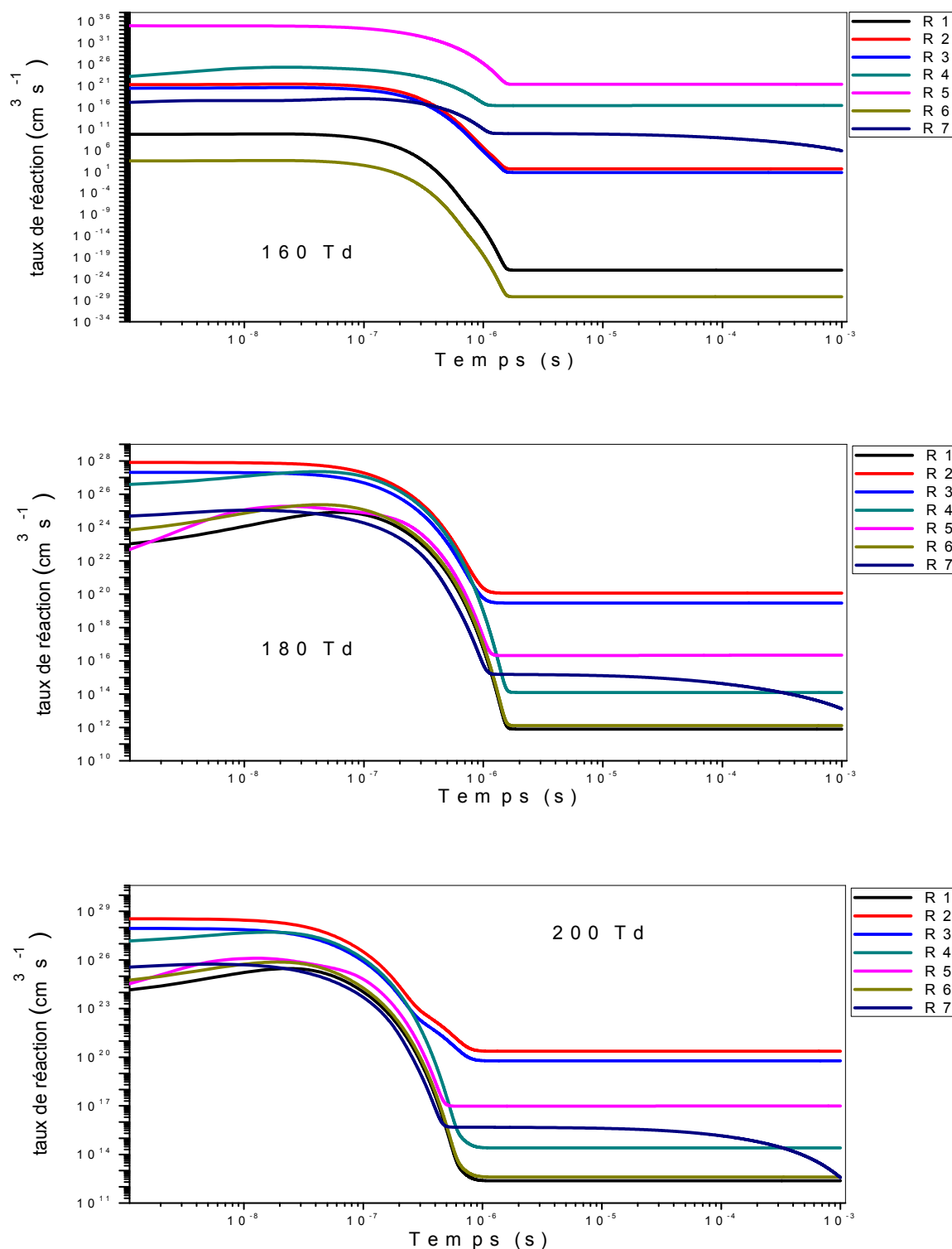
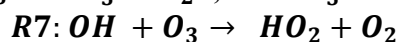
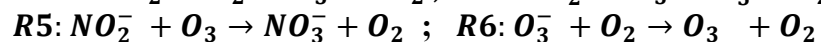
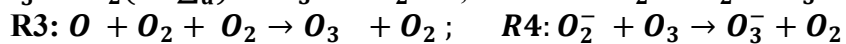
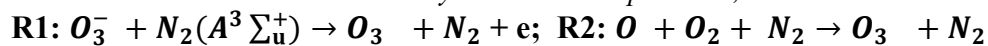


Figure III.4 Evolution temporelle du taux de réaction des principales réactions intervenant dans la synthèse d'ozone pour 160, 180 et 200 ns:



III-2.3. Evolution du taux de dépeuplement :

Pour terminer l'analyse temporelle, nous avons représenté sur les figures III.5 et III.6 l'évolution du taux de dépeuplement de l'ozone pour différentes valeurs du champ électrique réduit. Cette étude va nous permettre de bien comprendre comment l'ozone peut être créé ou réduit au cours du temps.

Nous observons pour les trois valeurs 100, 120 et 140 Td une légère consommation de l'ozone qui se stabilise aux environs de 1×10^{-5} s.

Pour 160 et 200 Td la production de l'ozone commence à apparaître et se stabilise aux environs de 3×10^{-6} s.

Pour 180 Td nous observons la grande influence du champ électrique réduit sur la diminution de l'ozone, puisqu'elle atteint presque 100% à partir 1×10^{-6} s.

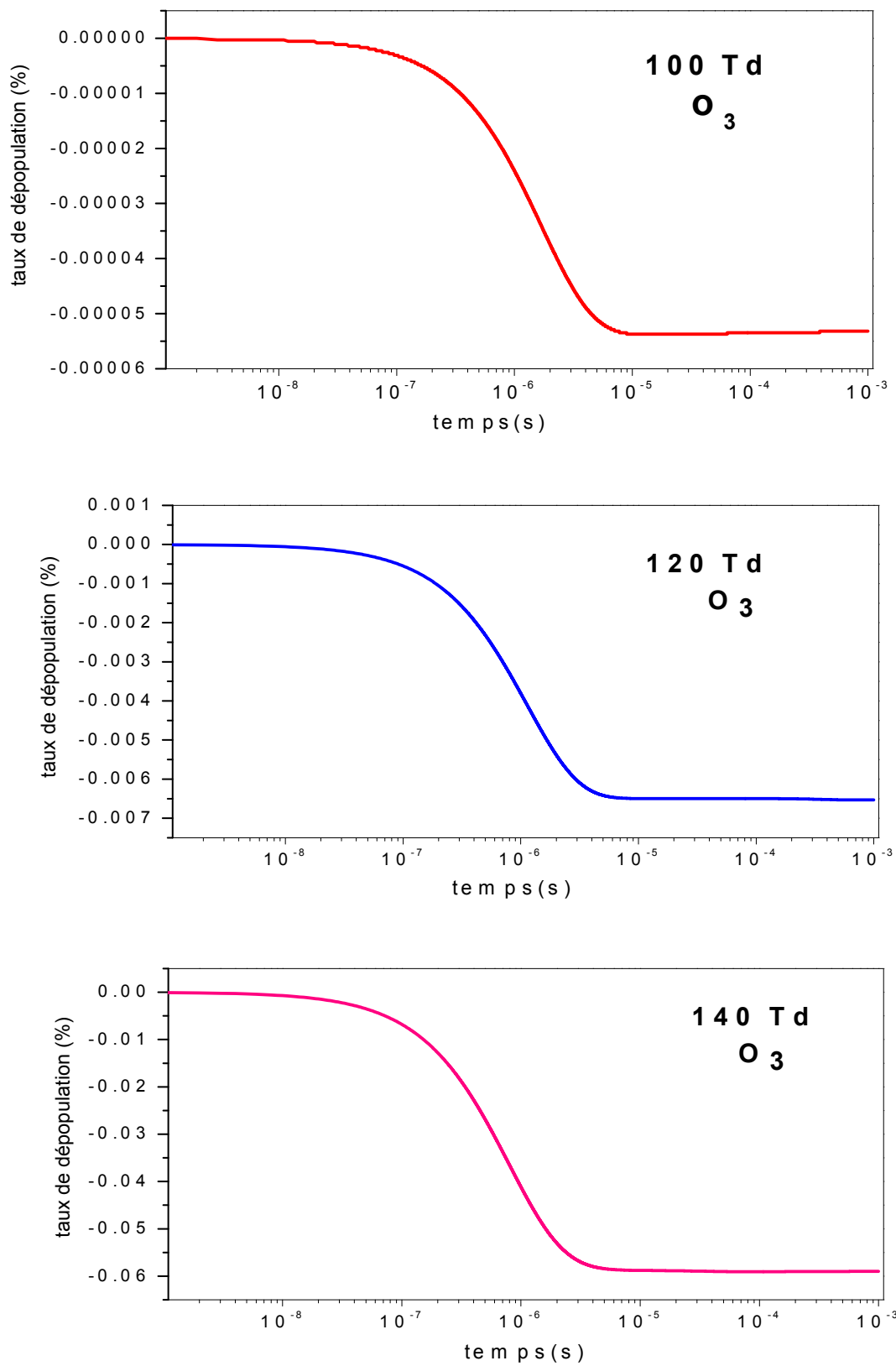


Figure III.5. distribution du taux de dépeuplement de l'ozone O_3 pour 100, 120 et 140 Td

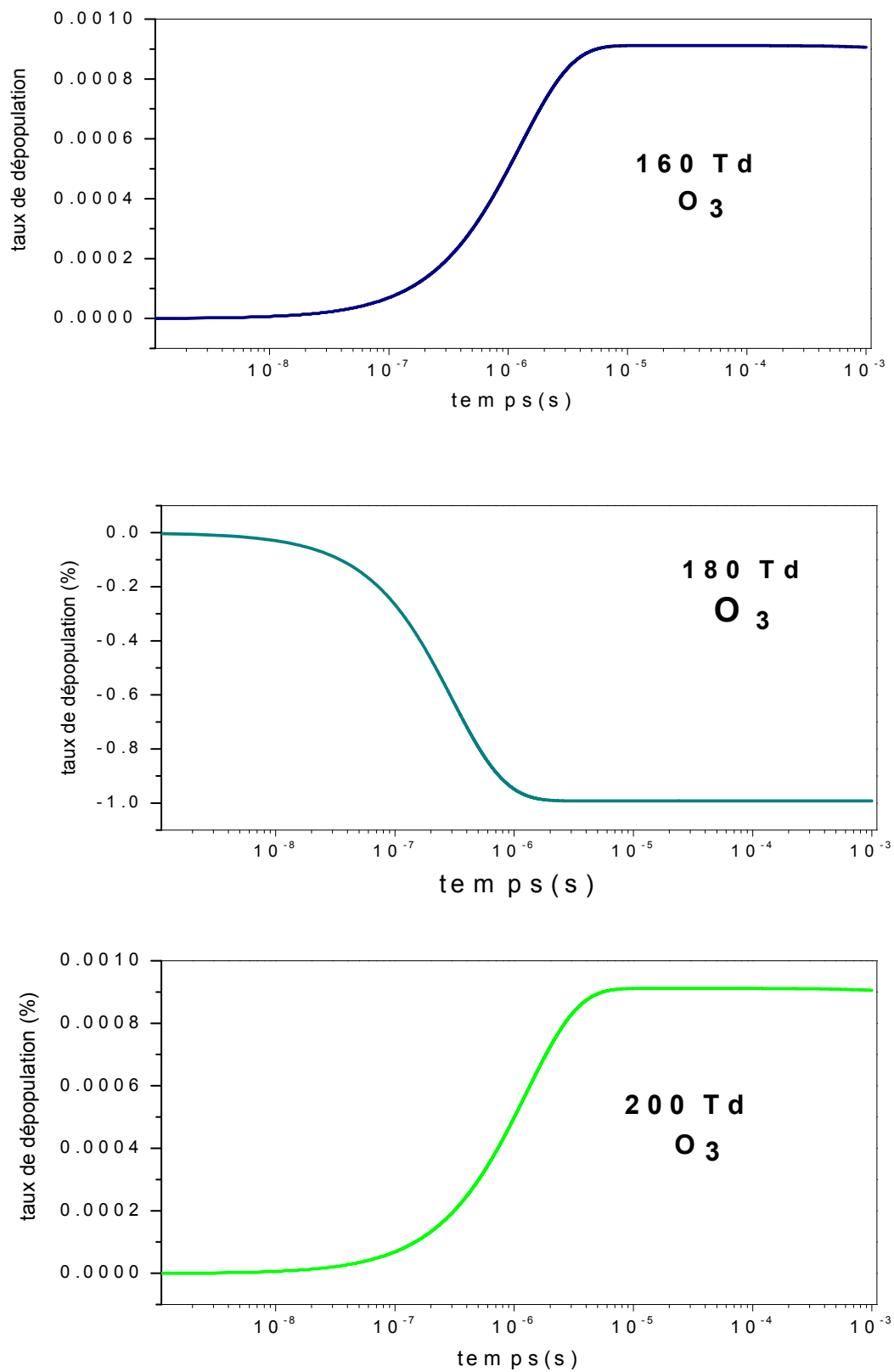


Figure III.6. distribution du taux de dépeuplement de l'ozone O_3 pour 160, 180 et 200 Td

III-3. Evolution spatiale de la densité :

III-3.1. Evolution axiale de la densité d'ozone :

La série de courbes tracées sur la figure III.7. Représente l'évolution axiale de la densité d'ozone pour trois positions différentes :

- $r = 0$ qui représente l'axe de la décharge,
- $r = 1\text{mm}$ qui représente une position proche de l'axe de la décharge
- $r = 2\text{mm}$ qui représente une position un peu plus loin de l'axe de la décharge.

Pour ces trois positions nous avons représenté l'évolution de la densité pour plusieurs instants allant de 20 à 200 ns.

Nous remarquons de façon globale que plus on s'éloigne de l'axe de la décharge plus la densité de l'ozone diminue. Nous apercevons aussi que la densité est plus faible au voisinage de la pointe qu'au plan entraînant ainsi un mouvement de diffusion vers les endroits où l'influence de la charge d'espace est plus importante. Nous pouvons dire aussi d'après les courbes que le dépeuplement de l'ozone augmente avec le temps.

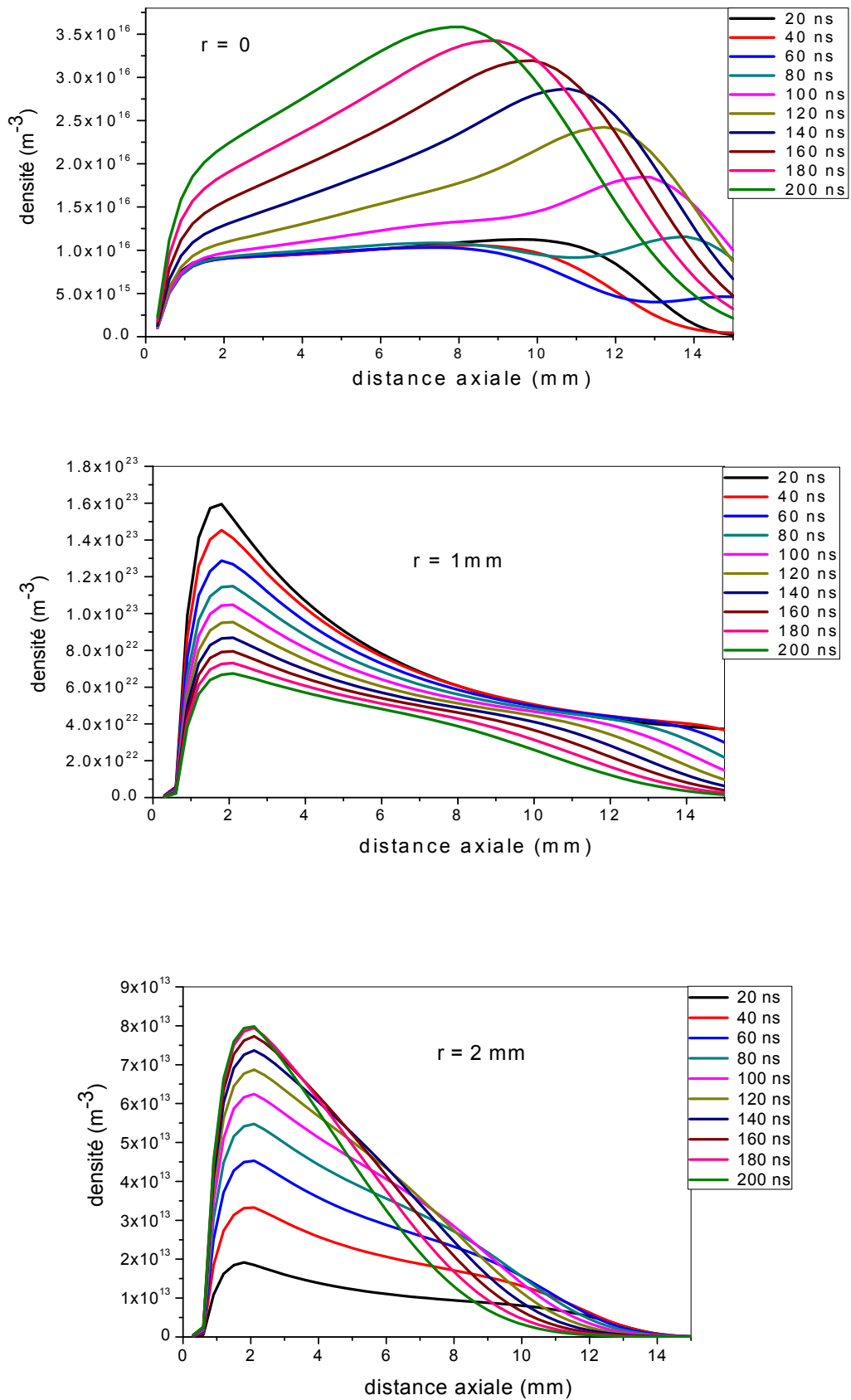


Figure III.7. distribution axiale de la densité d'ozone O_3 pour différents instants (20 - 200 ns) et différentes positions de r

III-3.2. Evolution radiale de la densité d'ozone :

Pour représenter et analyser l'évolution radiale de la densité d'ozone, nous avons représenté sur la figure III.8. l'évolution de la densité pour trois positions différentes :

- $z = 5$ mm qui représente la région cathodique,
- $z = 10$ mm qui représente la région centrale,
- $z = 15$ mm qui représente la zone proche de l'anode.

De la même façon que pour l'analyse précédente, nous avons représenté l'évolution de la densité pour plusieurs temps allant de 20ns à 200 ns. Nous remarquons sur cet ensemble de courbes les mouvements convectifs qui provoquent un dépeuplement de la zone axiale qui varie avec le temps.

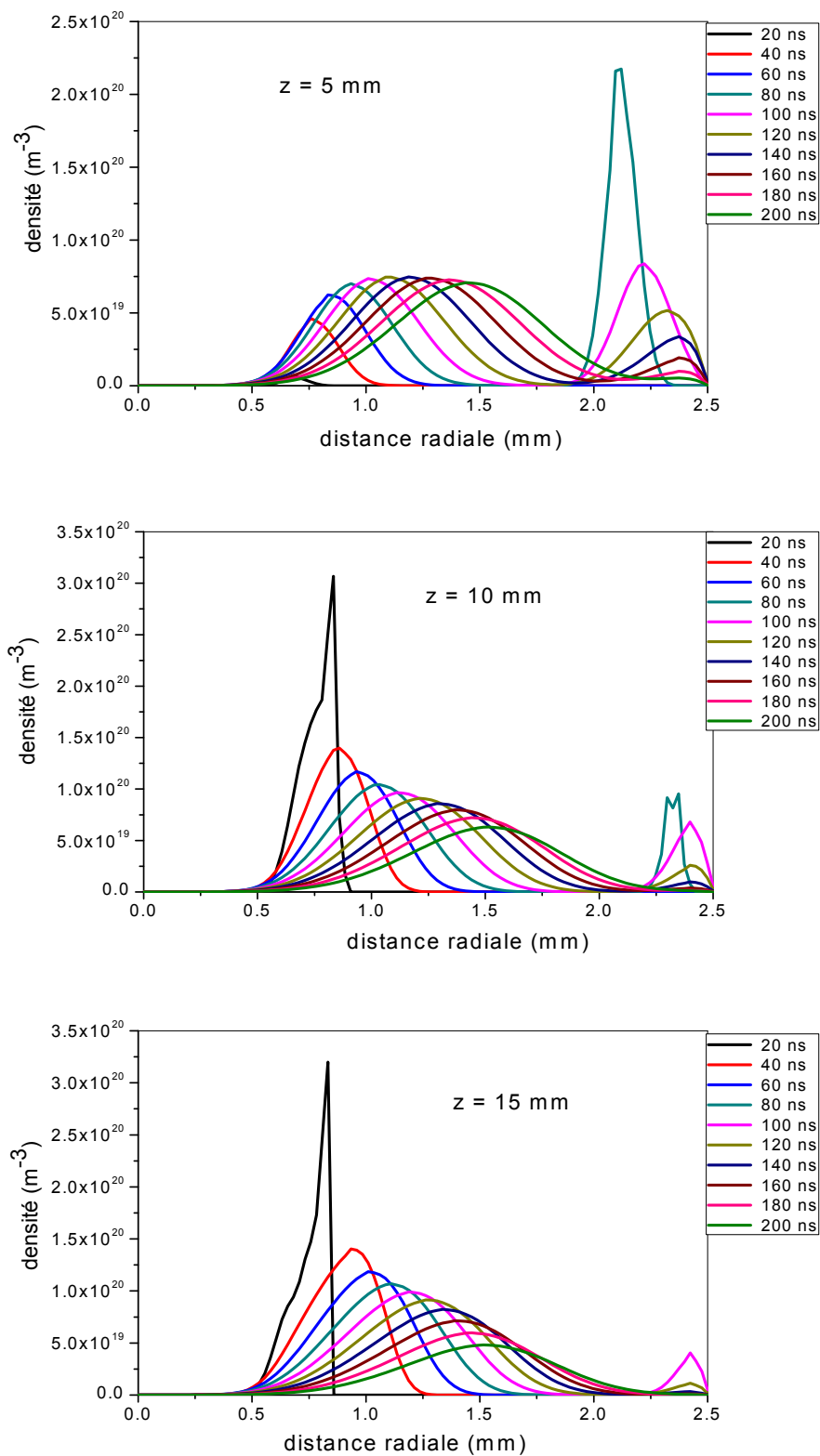


Figure III.8. distribution radiale de la densité d'ozone O_3 pour différents instants (20 - 200 ns) et différentes positions de z

III-4.cartographie de la densité d'ozone :

Pour compléter l'analyse des résultats nous avons introduit une représentation spatiotemporelle 2D (image III.9. jusqu'à l'image III.14.). Ces images représentent les distributions spatiotemporelles de la densité d'ozone pour les différentes valeurs du champ électrique réduit : 100, 120, 140, 160 180 et 200 Td à l'instant : 100ns.

D'un point de vue physique, la représentation en image 2D montre de façon qualitative le mouvement global du gaz d'ozone dans tout le domaine d'étude et en fonction du temps. En effet, nous pouvons en même temps :

- suivre la diffusion de la densité d'ozone dans n'importe quelle endroit du domaine étudié.
- Nous pouvons comparer l'influence du champ électrique réduit en ce qui concerne la création ou la destruction d'ozone.

Sur l'image III.9. correspondante à 100 Td on observe l'apparition de deux zones symétriques par rapport à l'axe de la décharge qui témoignent de la création d'ozone, alors qu'au centre il n'y a presque pas d'ozone.

Sur l'image III.10. correspondante à 120 Td on observe clairement l'apparition d'une troisième zone en plus des deux précédentes mais cette fois-ci au cœur de la décharge et au voisinage du plan. Cette création d'ozone est causée par la dissociation de la molécule d'oxygène permettant ainsi la formation de la molécule d'ozone.

Pour les autres images III.11; jusqu'à III.14. qui correspondent respectivement aux valeurs 140, 160, 180 et 200 Td, nous remarquons la poursuite de la création d'ozone au centre de la décharge au profit de sa destruction dans les zones initiales. Ceci est dû au fait que plus le champ électrique réduit augmente plus la dissociation des molécules d'oxygène est plus importante sur l'axe de la décharge et donc la production d'ozone devient plus intense.

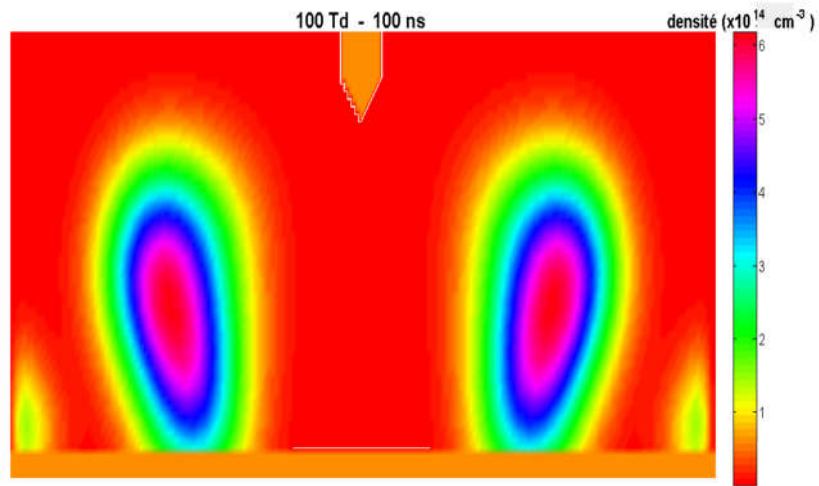


Figure III.9. cartographie de la densité d'ozone O_3 pour 100Td à l'instant 100 ns

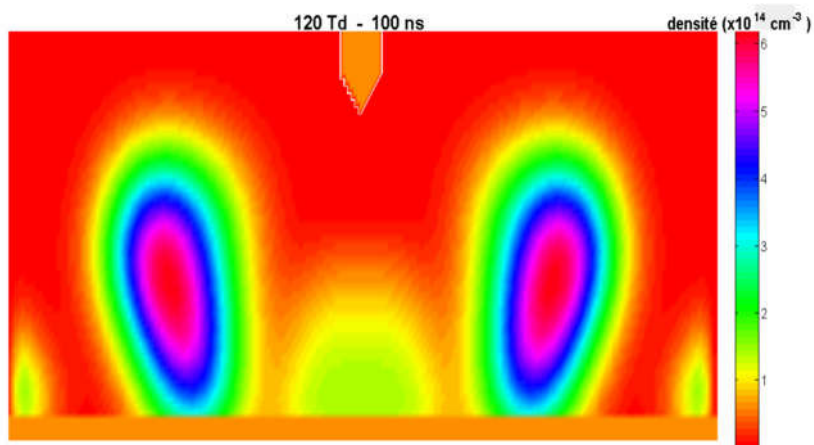


Figure III.10. cartographie de la densité d'ozone O_3 pour 120Td à l'instant 100 ns

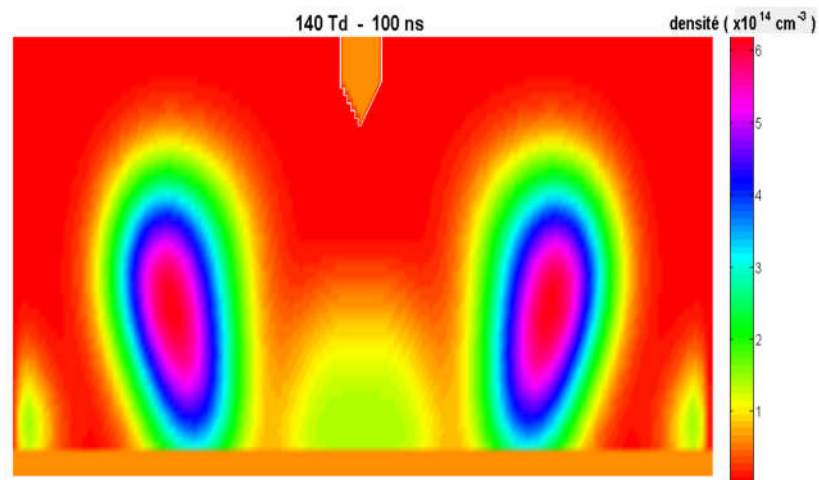


Figure III.11. cartographie de la densité d'ozone O_3 pour 140Td à l'instant 100 ns

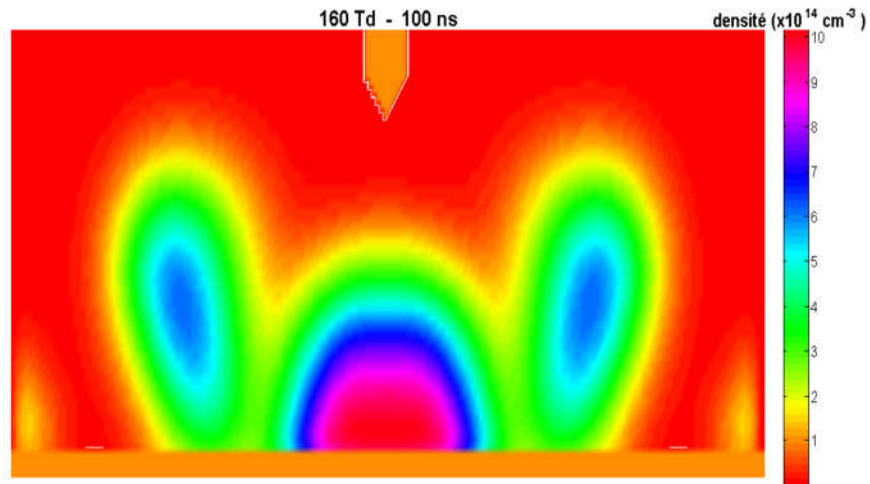


Figure III.12. cartographie de la densité d'ozone O_3 pour 160Td à l'instant 100 ns

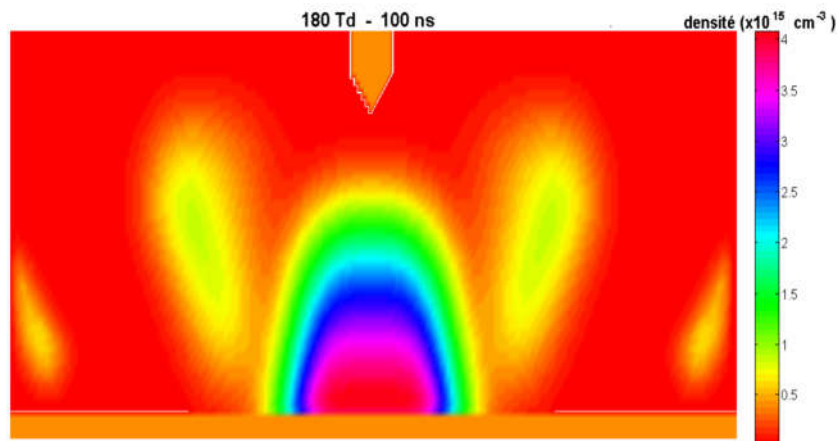


Figure III.13. cartographie de la densité d'ozone O_3 pour 180Td à l'instant 100 ns

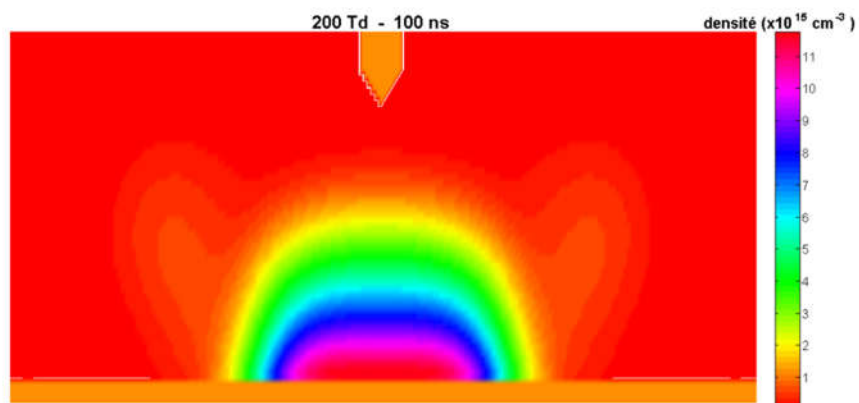


Figure III.14. cartographie de la densité d'ozone O_3 pour 200Td à l'instant 100 ns

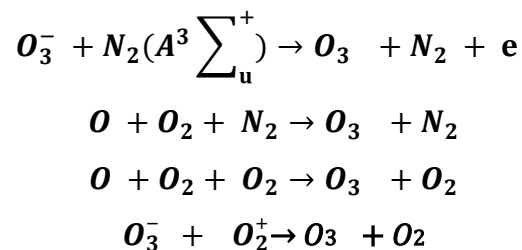
III.5 conclusion :

Les résultats obtenus montrent clairement l'influence du champ électrique réduit sur la synthèse d'ozone. Les images 2D intégrées nous ont permis de raffiner le comportement des particules créées ou détruites dans tout le domaine d'étude.

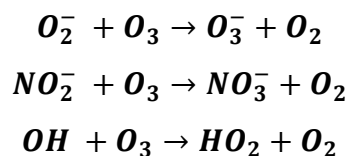
CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de notre travail est de simuler numériquement la synthèse d'ozone (production et réduction) à partir de la mixture $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ qui est soumise à une décharge couronne (configuration pointe plan de distance inter électrode égale à 15mm), à la pression atmosphérique $P = 1.0135\text{atm}$, et à la température ambiante $T = 300\text{K}$. La réactivité du gaz prend en compte 16 espèces réagissant entre elles suivant 80 réactions chimiques préalablement sélectionnées.

La simulation a été réalisé grâce à un programme informatique conçu dans notre groupe de recherche du laboratoire de physique théorique, et écrit en Fortran 90. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit. En ce qui concerne la production de l'ozone nous remarquons que les réactions suivantes jouent un rôle significatif:



Tandis que les réactions suivantes participent activement à sa réduction:



Parmi les valeurs qui influent de façon importante sur la destruction de l'ozone, nous avons noté la valeur 180 Td qui permet de réduire presque 100% l'ozone à partir de 1×10^{-6} s.

Enfin, ce travail nous a permis de bien comprendre les réactions chimiques qui permettent la production de l'ozone par la décharge couronne. Il serait intéressant, comme perspective d'avenir, d'inclure dans le modèle, l'influence des phénomènes de diffusion et de perte par les parois ou encore la présence d'une humidité relativement importante dans le gaz initial.

ANNEXE

Les principales réactions que nous avons utilisé et leurs constantes de vitesse ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour réactions à 2 corps, et $\text{cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour réactions à 3 corps. T est la température du gaz en Kelvin). Ces réactions ont été tirées des références suivantes : Y. S. Mok and S. W. Ham, *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1667 (1998). et R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Coa, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 521 (1997).

	Réactions	Taux des réactions
R1	$\text{O}_3^- + \text{N}_2(\text{A}^3) \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{e}$	$k_1 = 15 \times 10^{-9}$
R2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$k_2 = 6.2 \times 10^{-34}$
R3	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$k_3 = 6.9 \times 10^{-34}$
R4	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_4 = 5.0 \times 10^{-10}$
R5	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_5 = 1.8 \times 10^{-11}$
R6	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$k_6 = 1.0 \times 10^{-10}$
R7	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_7 = 2.8 \times 10^{-11}$
R8	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_8 = 6.4 \times 10^{-14}$
R9	$\text{N} + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$k_9 = 1.76 \times 10^{-31} \times T^{-0.5}$
R10	$\text{N} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$k_{10} = 1.76 \times 10^{-31} \times T^{-0.5}$
R11	$\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$k_{11} = 8.3 \times 10^{-34}$
R12	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$k_{12} = 8.9 \times 10^{-17}$
R13	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$k_{13} = 2.3 \times 10^{-12}$
R14	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$k_{14} = 3 \times 10^{-11}$
R15	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$k_{15} = 8.9 \times 10^{-17}$
R16	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{16} = 7 \times 10^{-13}$
R17	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$K_{17} = 2 \times 10^{-11}$
R18	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$K_{18} = 2 \times 10^{-11}$
R19	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{19} = 2 \times 10^{-11}$
R20	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$k_{20} = 1.8 \times 10^{-12}$
R21	$\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{21} = 7.0 \times 10^{-10}$
R22	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$	$k_{22} = 1.0 \times 10^{-10}$
R23	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$k_{23} = 2.0 \times 10^{-12}$
R24	$\text{O}_3^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{e}$	$k_{24} = 5.0 \times 10^{-10}$
R25	$\text{O}_3^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_3$	$k_{25} = 5.0 \times 10^{-10}$
R26	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_{26} = 2 \times 10^{-11}$
R27	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$	$k_{27} = 7 \times 10^{-10}$
R28	$\text{O}_4^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_{28} = 2.5 \times 10^{-10}$
R29	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	$k_{29} = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
R30	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$	$k_{30} = 1.01 \times 10^{-27}$
R31	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$k_{31} = 1.01 \times 10^{-27}$
R32	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k_{32} = 7 \times 10^{-13}$
R33	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	$k_{33} = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
R34	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$k_{34} = 1.1 \times 10^{-12}$
R35	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$k_{35} = 4.05 \times 10^{-12}$
R36	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{36} = 1.2 \times 10^{-15}$
R37	$\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{37} = 2.35 \times 10^{-11}$
R38	$\text{NO}_3^- + \text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$k_{38} = 2 \times 10^{-7} \times (300/T)^{0.5}$
R39	$\text{NO}_3^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{e}$	$k_{39} = 5.0 \times 10^{-10}$
R40	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$k_{40} = 1.6 \times 10^{-19}$
R41	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$k_{41} = 5.2 \times 10^{-12}$
R42	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$k_{42} = 1.45 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$
R43	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{43} = 1.45 \times 10^{-14} \exp(-480/T)$
R44	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$k_{44} = 13.5 \times 10^{-11}$
R45	$\text{CO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	$k_{45} = 3.2 \times 10^{-13} \exp(-1711/T)$
R46	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$K_{46} = 13.5 \times 10^{-11}$

Mémoire de Master de l'université abou bekr Belkaïd – Tlemcen
Spécialité : physique des plasmas et gaz ionisés

Titre :

**Etude de l'influence du champ électrique réduit
sur la synthèse d'ozone par décharge couronne**

Résumé: Ce travail rentre dans le cadre général de modélisation de la synthèse d'ozone dans un plasma hors équilibre. Nous simulons tout particulièrement l'évolution spatio temporelle d'ozone créé dans le mélange gazeux (78% de N₂ - 18% de O₂ - 2% de H₂O et 2% de CO₂) qui est soumis à une décharge couronne. La durée de cette décharge s'étend de 10⁻⁹s jusqu'à 10⁻³s. Nous nous sommes intéressés à étudier l'influence du champ électrique réduit E/N (E champ électrique, N la densité des neutres) sur la cinétique chimique de cette mixture. Nous nous limitons dans cette étude aux valeurs suivantes : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 Td. (1 Townsend = 10⁻¹⁷ V.cm⁻²). La chimie du gaz prend en compte 16 espèces (les radicaux N, O, OH, les molécules à l'état fondamental N₂, O₂, H₂O, CO₂, O₃, les oxydes d'azotes NO, NO₂, NO₃, les ions négatifs O⁻, O₂⁻, O₃⁻, NO₂⁻ et les électrons) réagissant entre elles suivant 80 réactions chimiques sélectionnées. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit.

Mots-clés: décharge couronne - synthèse d'ozone - champ électrique réduit - cinétique chimique

Abstract: This work enters the general modeling framework of the synthesis of ozone in a non-equilibrium plasma. We simulate particular spatio temporal evolution creates ozone in the gas mixture (78% N₂ - 18% O₂ - 2% H₂O and 2% CO₂) which is subjected to a corona discharge. The duration of this discharge is from 10⁻⁹s to 10⁻³s. We are interested in studying the influence of the electric field reduces E/ N (E electric field, N neutral density) on the chemical kinetics of this mixture. We limit ourselves in this study to the following: 100, 120, 140, 160, 180 and 200 Td. (1Td = 10⁻¹⁷ V.cm⁻²). Gas chemistry considers 16 species (radicals N, O, OH, molecules in the ground state N₂, O₂, H₂O, CO₂, O₃, the nitrogen oxides NO, NO₂, NO₃, negative ions O⁻, O₂⁻, O₃⁻, NO₂⁻ and electrons) reacts them following 80 selected chemical reactions. The results show an evolution closely related to reduced electric field.

Keywords : corona discharge -ozone synthesis - reduced electric field - chemical kinetic

ملخص: يدخل هذا العمل في إطار دراسة الأوزون في البلازما منعقدة التوازن. ندرس خاصة التطور الزمني و المكاني بواسطة النموذج الرياضي المستخدم في المعادلات الكلاسيكية الهيدروديناميكية للسوائل في خليط الغاز (78% N₂ - 18% O₂ - 2% H₂O و 2% CO₂) الذي تعرض لكورونا التفريغ. مدة هذا التفريغ هي من 10⁻⁹s إلى 10⁻³s ونحن مهتمون في دراسة تأثير المجال الكهربائي E/N (المجال الكهربائي E، N الكثافة المحايدة) على حركية الكيمياء من هذا الخليط. ونحن نقتصر في هذه الدراسة إلى ما يلي: 100، 120، 140، 160، 180 و 200 الدفتيريا (1Td = 10⁻¹⁷ V.cm⁻²). يعتبر الكيمياء الغاز 16 نوعا (N, O, OH) الجزيئات في الحالة الأرضية، N₂, O₂, H₂O, CO₂, O₃ وأكسيد النيتروجين، NO, NO₂, الأيونات السالبة (O⁻, O₂⁻, O₃⁻, NO₂⁻ والإلكترونات) يتفاعل لهم بعد 80 التفاعلات الكيميائية مختارة. وتشير النتائج إلى تطور وثيق الصلة إلى انخفاض الحقل الكهربائي.

الكلمات المفتاحية : كورونا التفريغ- تركيب الأوزون - تخفيض الحقل الكهربائي - حركية الكيمياء