

# Transfert de matière à l'interface plasma/liquide

Stéphanie Ognier

« plasma, processes, microsystems »  
Institut de Recherche de Chimie de Paris

# plan

**1) Généralités sur le transfert de matière à l'interface gaz-liquide**

**2) Etude expérimentale et théorique du transfert de radicaux à l'interface plasma/liquide**

# **Généralités sur le transfert de matière à l'interface gaz-liquide**

# Equilibre liquide-vapeur

## Loi de Henry:

À l'équilibre thermodynamique, la pression partielle dans la phase vapeur d'un **soluté** volatil (fraction molaire inférieure à 0,05) est proportionnelle à la fraction molaire de ce corps dans la solution liquide.

La constante de proportionnalité est appelée la constante de partage ou la constante de Henry

$$H(\text{sans unité}) = \frac{C_l(\text{mol.L}_{liq}^{-1})}{C_g(\text{mol.L}_{gaz}^{-1})}$$

$$H(\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}) = \frac{C_{liq}^i(\text{mol.L}_{liq}^{-1})}{P^i(\text{atm})}$$

$$H(\text{sans unité}) = \frac{x}{y}$$

x: fraction molaire en phase liquide

y: fraction molaire en phase gazeuse

*L'unité de la constante de partage dépend des unités dans lesquelles sont exprimées les quantités en phase liquide et gazeuse*

# Equilibre liquide-vapeur

## Données de constante de partage

Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (solution aqueuse)

<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

*IUPAC-NIST solubility data series*

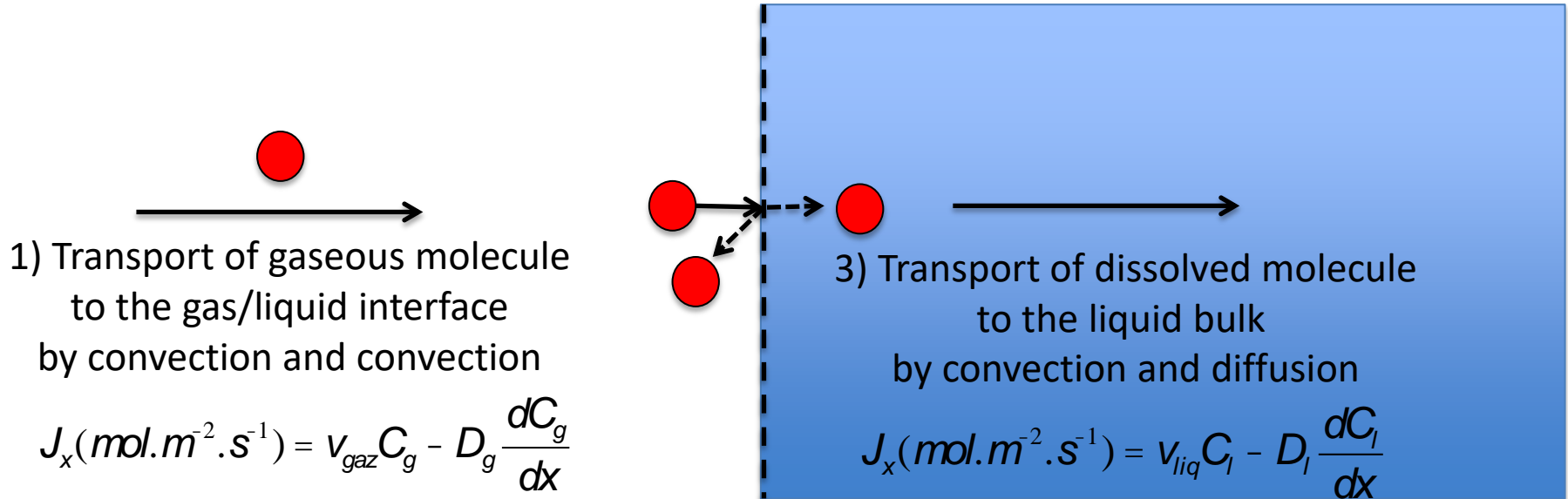
<http://dx.doi.org/10.18434/T4QC79>

# Constantes de Henry dans le cas des espèces **stables** lorsque le solvant est l'eau

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
H (mol.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>3</sup>

	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
H (mol.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>3</sup>	2.10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-2</sup>

# Transport à l'interface gaz/liquide (sans réaction chimique)



The mass accommodation coefficient  $\alpha$  (unitless) is the probability for a vapor molecule, which hits the liquid surface to be incorporated into the bulk liquid

$v_{\text{gaz}}$  : vitesse en phase gazeuse ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$v_{\text{liq}}$  : vitesse en phase liquide ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$D_g$  : coefficient de diffusion en phase gazeuse ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$D_l$  : coefficient de diffusion en phase liquide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

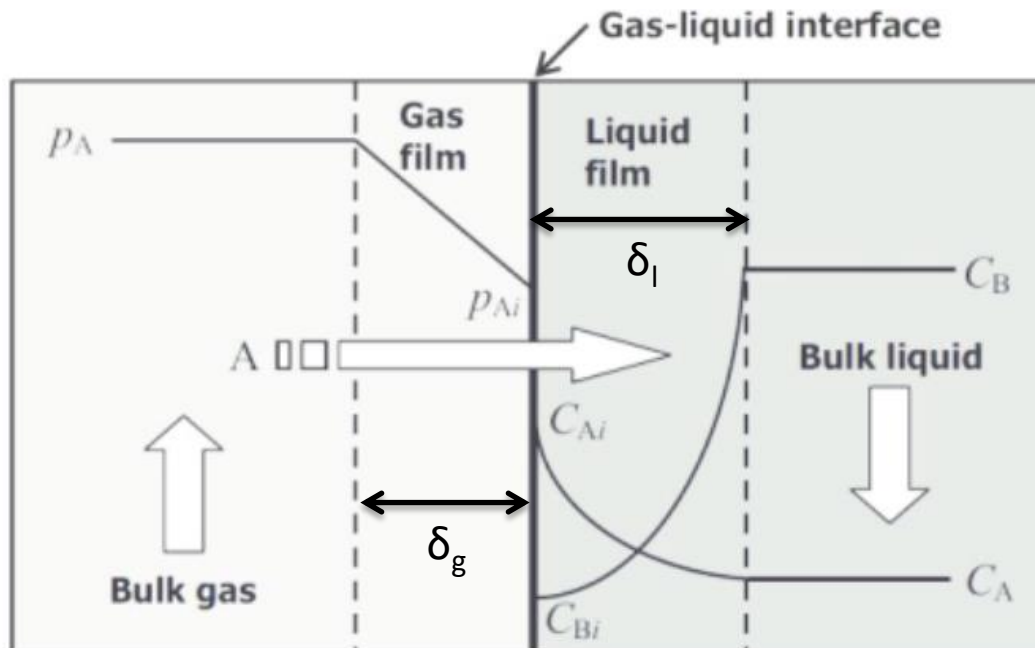
$C_g$  et  $C_l$  : concentrations volumiques en phases gazeuse et liquide ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$v$  : vitesse moyenne d'une molécule en phase gazeuse liée à l'agitation thermique ( $\text{m.s}^{-1}$ )

# Transport à l'interface gaz/liquide

## Modèle du film stagnant (Whitman, 1923)

Si les phases gazeuses et liquides peuvent être supposées parfaitement mélangées loin de l'interface, on utilise le modèle du film stagnant faisant intervenir  $\delta_g$  et  $\delta_l$ , les épaisseurs des couches limites côté gaz et liquide



En régime stationnaire et en l'absence de réaction chimique le flux de matière s'écrit:

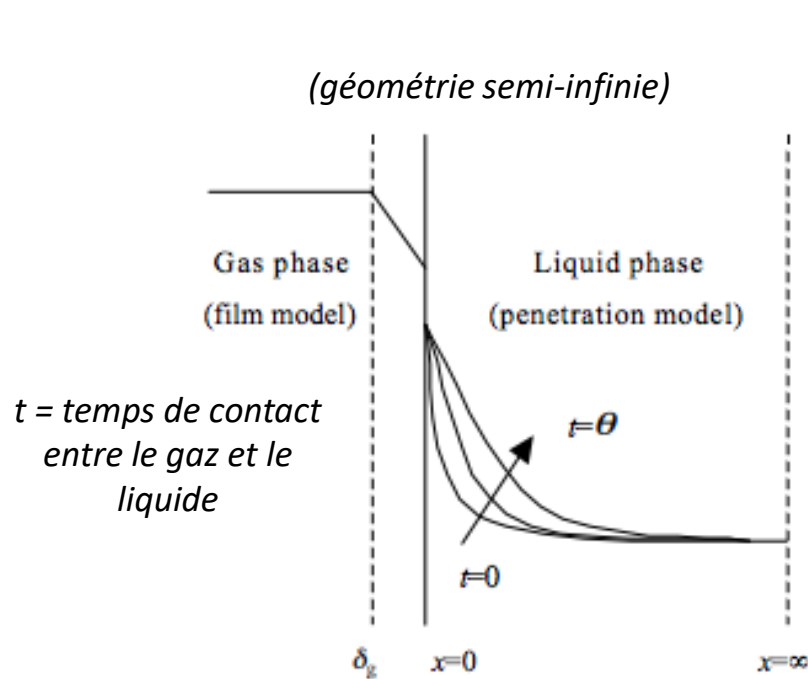
$$J(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{1}{\left(\frac{D_g}{H d_g}\right) + \left(\frac{a \langle v \rangle}{4H}\right) + \left(\frac{D_l}{d_l}\right)} (H \cdot C_g - C_l)$$



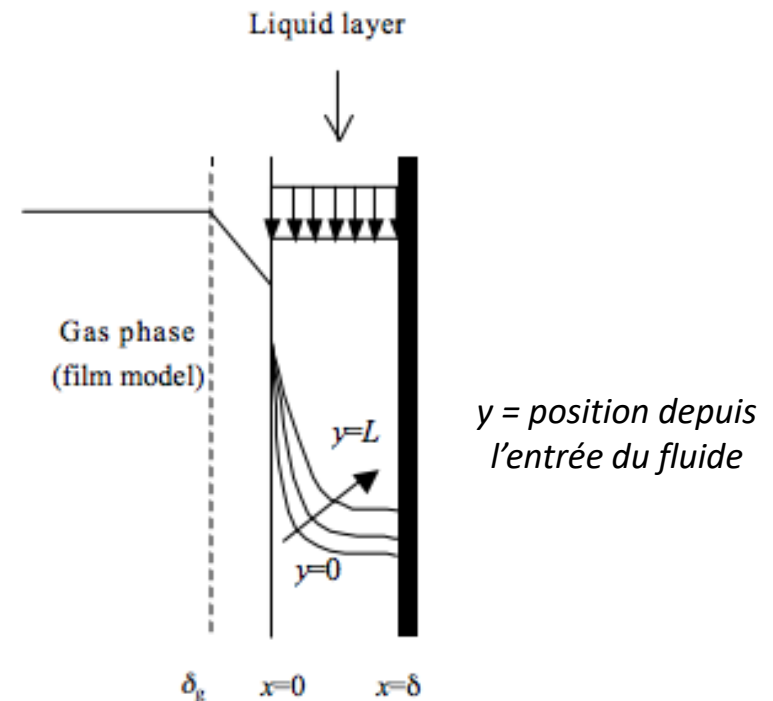
# Transport à l'interface gaz/liquide

## Modèle de pénétration de Higbie (Higbie, 1935)

Dans le cas où la phase liquide n'est pas mélangée loin de l'interface, on utilise le modèle de pénétration: le transport dans le liquide est supposé purement diffusif



**Figure 2.1:** Penetration model for systems with liquid bulk.



**Figure 2.2:** Penetration model for systems without liquid bulk.

# Transport à l'interface gaz/liquide

Modèle de pénétration de Higbie (Higbie, 1935)

## *Résolution analytique*

Pour une **géométrie semi-infinie**, Dankwerts a donné les expressions **analytiques** du flux transféré en présence et en l'absence de réactions chimiques en phase liquide lorsque les conditions suivantes sont remplies:

- le transport des espèces en phase liquide est purement diffusif
- la diffusion en phase gazeuse et l'accommodation à la surface du liquide ne sont **pas** des processus limitants

$$J(t') = 2HC_g \sqrt{\frac{D_l}{\rho t'}}$$

*J*: Molar flux density ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )

*H*: Henry constant ( $\text{m}^3_{\text{gaz}}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{liq}}$ )

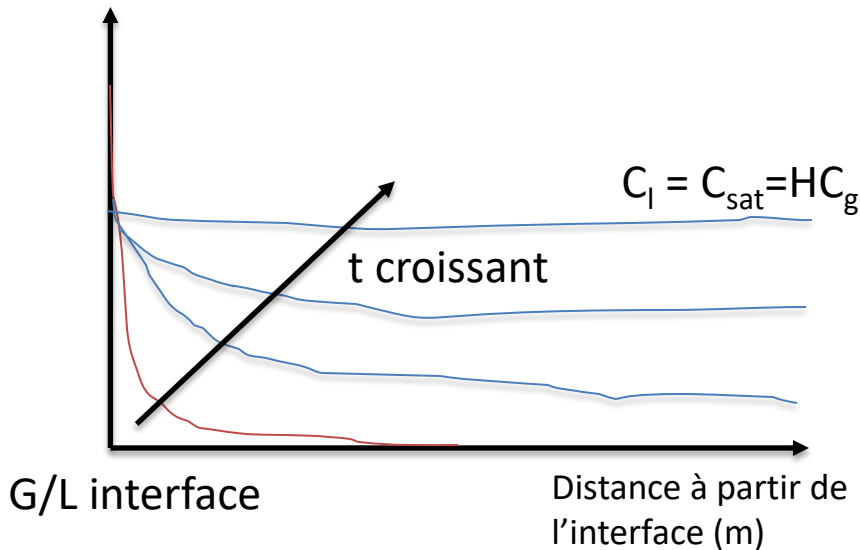
*C<sub>g</sub>*: volumic concentration in gas phase ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

*D<sub>l</sub>*: gas phase molecular diffusion coefficient ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

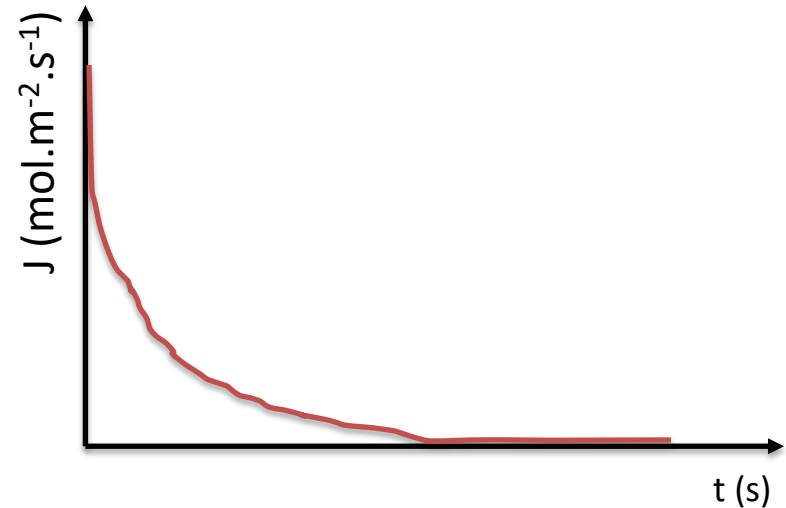
*t'*: gas-liquid contact time (s)

Dans la pratique les conditions ci-dessus sont respectées lorsque la quantité qui se transfère est très faible

# Transport à l'interface gaz/liquide en absence de réactions chimiques en phase liquide



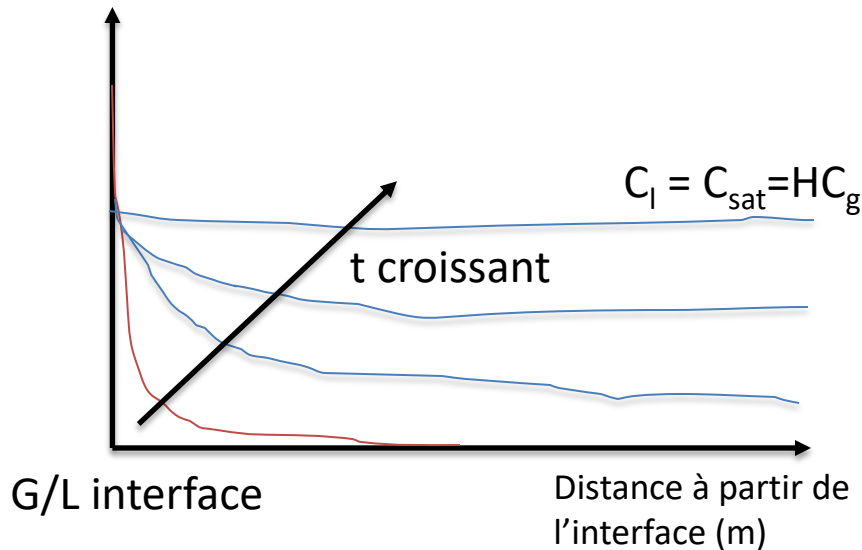
*Evolution de la concentration dissoute en phase liquide en l'absence de réaction*



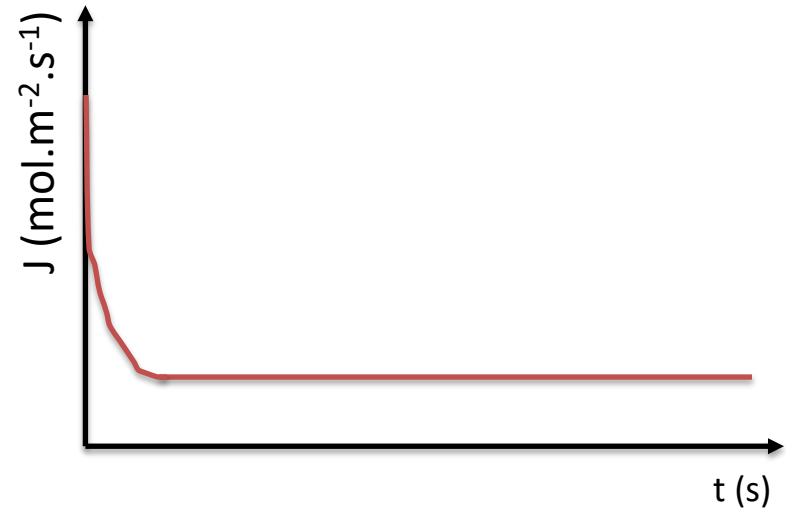
*Evolution du flux de soluté à l'interface gaz/liquide en l'absence de réaction*

En l'absence de réaction chimique, le flux transféré à l'interface devient rapidement nul et la quantité transférée est faible

# Transport à l'interface gaz/liquide en présence d'une réaction lente en phase liquide



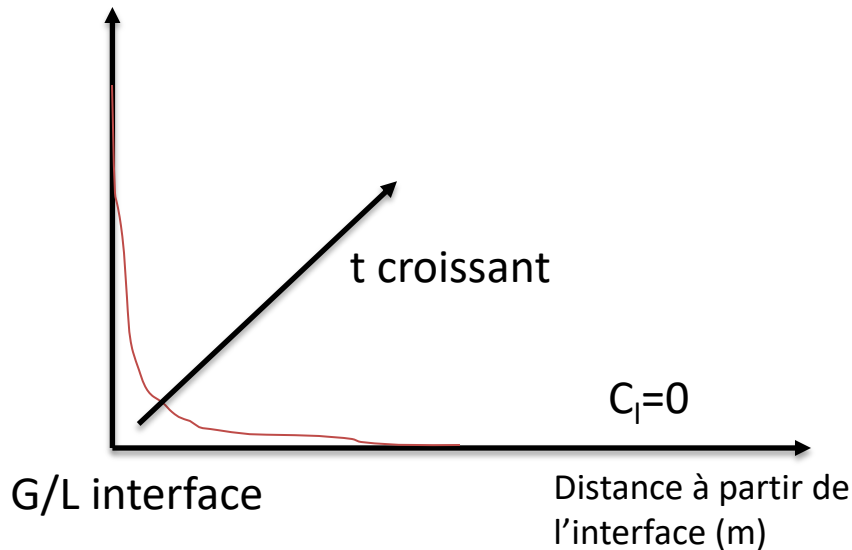
*Evolution de la concentration dissoute en phase liquide en présence d'une réaction lente*



*Evolution du flux de soluté à l'interface gaz/liquide en présence d'une réaction lente*

Si une réaction chimique lente a lieu dans le liquide, le flux transféré à l'interface se stabilise rapidement à une valeur constante peu élevée

# Transport à l'interface gaz/liquide en présence d'une réaction rapide en phase liquide



*Evolution de la concentration dissoute en phase liquide en présence d'une réaction rapide*



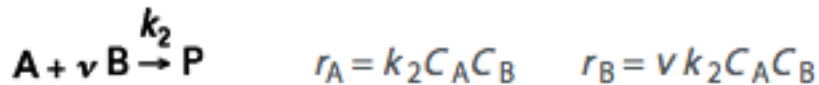
*Evolution du flux de soluté à l'interface gaz/liquide en présence d'une réaction rapide*

Si une réaction chimique rapide a lieu dans le liquide, le flux transféré à l'interface se stabilise rapidement à une valeur constante élevée

# Transport à l'interface gaz/liquide en présence de réactions chimiques en phase liquide

- En présence de réactions chimiques, le transfert de matière à l'interface gaz/liquide **peut** être accéléré
- Le nombre de Hatta est un outil permettant de déterminer si c'est la réaction chimique ou le transfert de matière qui est l'étape limitante du système

# Transport à l'interface gaz/liquide en présence de réactions chimiques



$$Ha := \frac{\sqrt{k_2 C_{Bs} D_A}}{k_L} \quad \text{critère de Hatta}$$

$D_A$  = coefficient de diffusion molaire de A en phase liquide ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$k_L$  = coefficient de transfert dans le film liquide ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$C_{Bs}$  = concentration en B au sein de la phase liquide ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$k_2$  = constante cinétique de la réaction d'ordre 2 ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$$Ha > 3$$

étape limitante = transfert de matière  
(dans le film liquide)

$$Ha < 0.3$$

étape limitante = réaction chimique

# Transport à l'interface gaz/liquide

Pour une géométrie semi-infinie, Dankwerts a donné les expressions analytiques du flux transféré en présence de réactions chimiques en phase liquide lorsque les conditions suivantes sont remplies:

- le transport des espèces en phase liquide est purement diffusif
- la diffusion en phase gazeuse et l'accommodation à la surface du liquide ne sont **pas** des processus limitants
- La réaction a lieu exclusivement en phase liquide et est de 1<sup>er</sup> ordre par rapport à l'espèce qui se transfère

$$J = HC_g \sqrt{D_l k}$$

*J*: Molar flux density ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

*H*: Henry constant ( $\text{m}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{liq}}$ )

*C<sub>g</sub>*: volumic concentration in gas phase ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

*D<sub>l</sub>*: gas phase molecular diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

*k*: first order kinetic constant ( $\text{s}^{-1}$ )

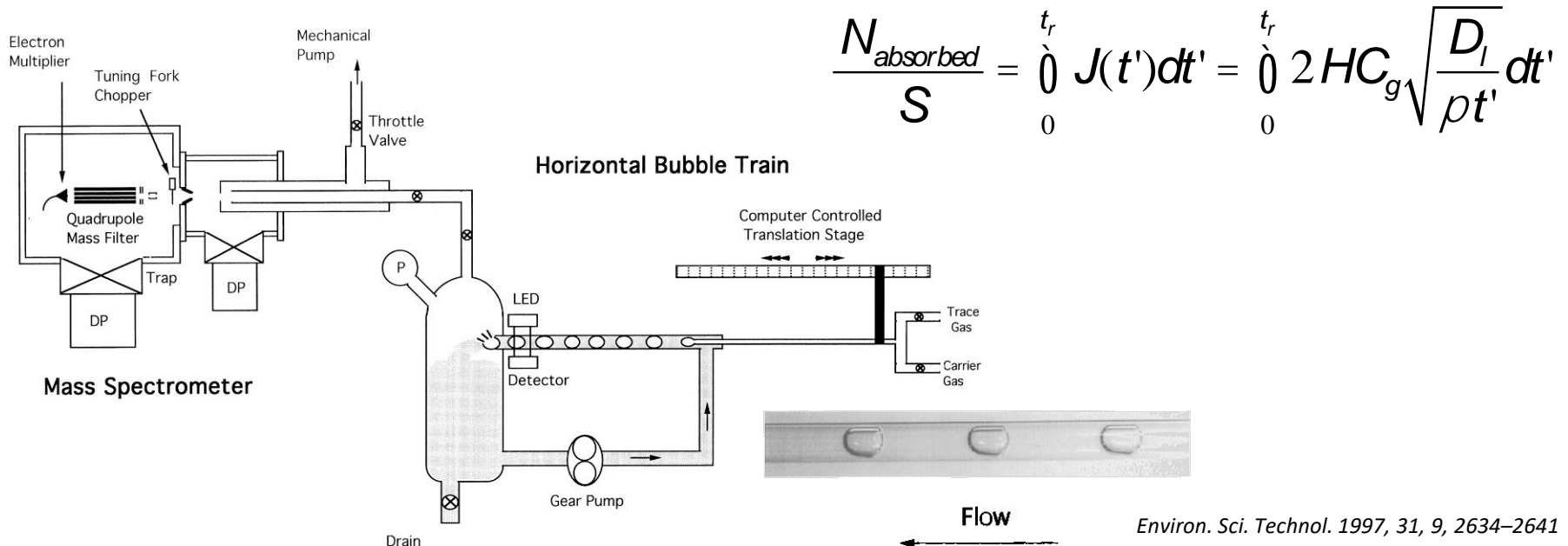
Dans la pratique les conditions ci-dessus sont respectées lorsque la quantité qui se transfère est très faible



# Transport à l'interface gaz/liquide

Les expressions analytiques de Dankwerts ne peuvent être appliquées que lorsque  
La quantité qui se transfère est très faible

Elles sont donc essentiellement utilisées pour exploiter les données de systèmes de mesure visant à déterminer des constantes de Henry ou des constantes cinétiques hétérogènes à l'interface gaz/liquide



# Transport à l'interface gaz/liquide

Dans le cas général, on peut calculer l'évolution du flux de matière de façon numérique en résolvant numériquement les bilans de conservation du soluté dans les phases gaz et liquide à l'aide de la méthode des différences finies.

L'espace est représenté par une géométrie 1D, 2D ou 3D et divisé en cellules de petites dimensions (« mailles »). A chaque pas de temps, les bilans sont effectués sur chaque maille.

Le transport dans la couche limite gazeuse et le liquide est supposé purement diffusif  
Dans le cas d'un film liquide en écoulement, l'écoulement peut être supposé piston ou avec un profil de vitesse parabolique

A l'interface gaz/liquide, soit les concentrations du soluté en gaz et liquide peuvent être supposées en équilibre ou non

Outils possibles: MATLAB, COMSOL, FLUENT

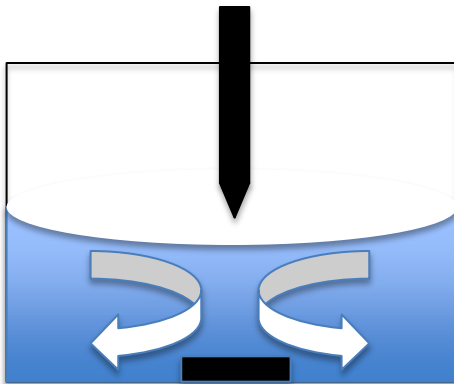
# Transport à l'interface gaz/liquide

## Points essentiels

Dans les procédés mettant en jeu des transferts de matière entre deux phases, les critères essentiels pour un transfert gaz/liquide efficace sont:

**1) Une surface d'échange développée entre les deux phases élevée**

**2) Des conditions hydrodynamiques favorisant le transport des espèces**

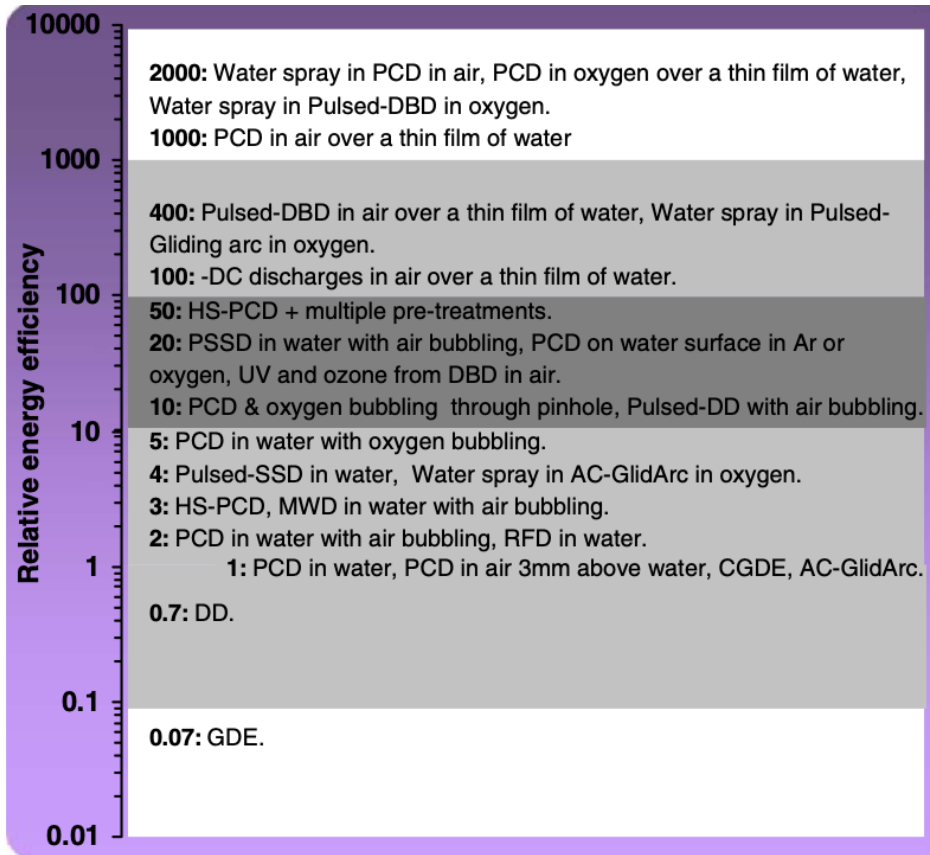


*Configuration pointe/plan  
au dessus d'un liquide en agitation*

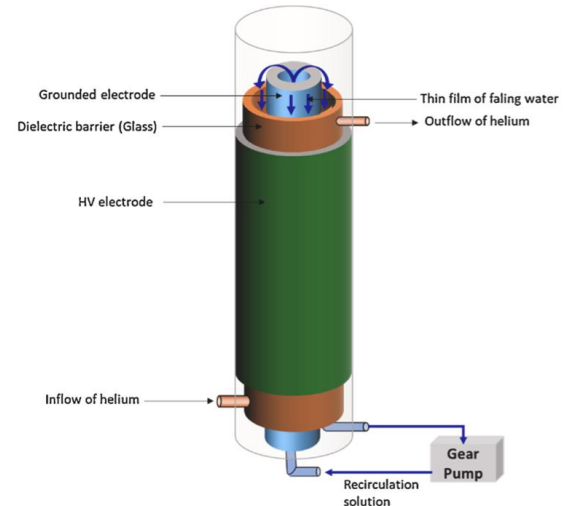
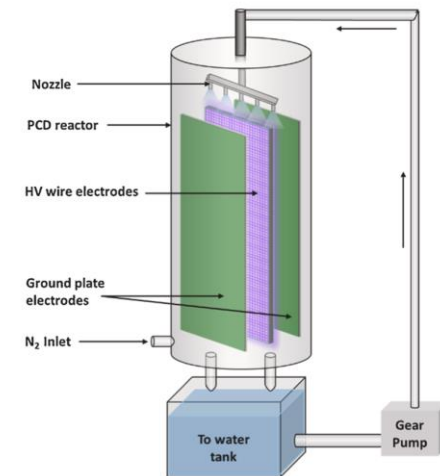
De façon générale, le transport convectif étant bien plus efficace que le transport diffusif, la résistance au transfert de matière est localisée dans les couches limites hydrodynamiques de part et d'autre de l'interface G/L. On cherchera donc des conditions hydrodynamiques permettant de réduire le plus possible l'épaisseur de ces couches, via l'agitation du milieu par exemple.

# Transport à l'interface gaz/liquide

Importance de la surface d'échange développée entre les deux phases



*Plasma Chem Plasma Process (2010) 30:21–31*



<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>

**Etudes expérimentale et théorique du  
transfert de radicaux  $\text{OH}^\circ$  à l'interface  
plasma/liquide**

Remarque:

Les espèces radicalaires étant très réactives, on sera dans la situation d'une réaction chimique rapide en phase liquide

# Caractérisation expérimentale du transfert radicalaire à l'interface gaz/liquide

## Méthodes expérimentales disponibles pour le suivi des radicaux:

- Piégeage des radicaux par une molécule spécifique (TEMPO, DMPO...) puis détermination de la nature et de la concentration des radicaux soit par RPE, soit par chromatographie en phase gazeuse

*Avantage: une seule réaction sélective se produit*

*Inconvénient: technique couteuse et peu disponible*

- Suivi de la transformation d'une molécule chimique dont l'oxydation ne peut être initiée qu'en présence du radical visé

Exemple: acides carboxyliques simples

*Avantage: simple à mettre en œuvre (mesure par HPLC ou par kits spécifiques)*

*Inconvénient: réactions en chaîne possibles*

# Données pour le calcul théorique du transfert radicalaire à l'interface gaz/liquide

## Henry constants

	H	OH	HO <sub>2</sub>	F	Cl
H (mol.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	2,6.10 <sup>-6</sup>	3.10 <sup>-1</sup>	50	2.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-2</sup>

*Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*

Dans le cas des espèces radicalaires il n'existe pas de dispositif expérimental pour mesurer des constantes de Henry

Les valeurs disponibles dans la littérature sont calculées à partir de l'énergie libre de solvation  $\Delta G_{sol}$  qui peut être estimée indirectement via des calculs thermodynamiques

$$H(\text{matm}^{-1}) = \exp(-\Delta G_{sol} / RT)$$

*m is the molal concentration in mol/kg<sub>solvent</sub>*

## Accommodation coefficients

OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0,83	0,109



# Controlled plasma–droplet interactions: a quantitative study of OH transfer in plasma–liquid interaction

Gaku Oinuma<sup>1,2</sup>, Gaurav Nayak<sup>1</sup>, Yanjun Du<sup>1,3</sup> and Peter J Bruggeman<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, University of Minnesota, 111 Church Street SE, Minneapolis, MN 55455, United States of America

<sup>2</sup> Advanced Technology R & D Center, Mitsubishi Electric Corporation, Hyogo 661-8661, Japan

<sup>3</sup> Institute for Plasma and Atomic Physics, Ruhr University Bochum, D-44780 Bochum, Germany

E-mail: [pbruggem@umn.edu](mailto:pbruggem@umn.edu)

Received 11 June 2020, revised 21 July 2020

Accepted for publication 27 July 2020

Published 4 September 2020

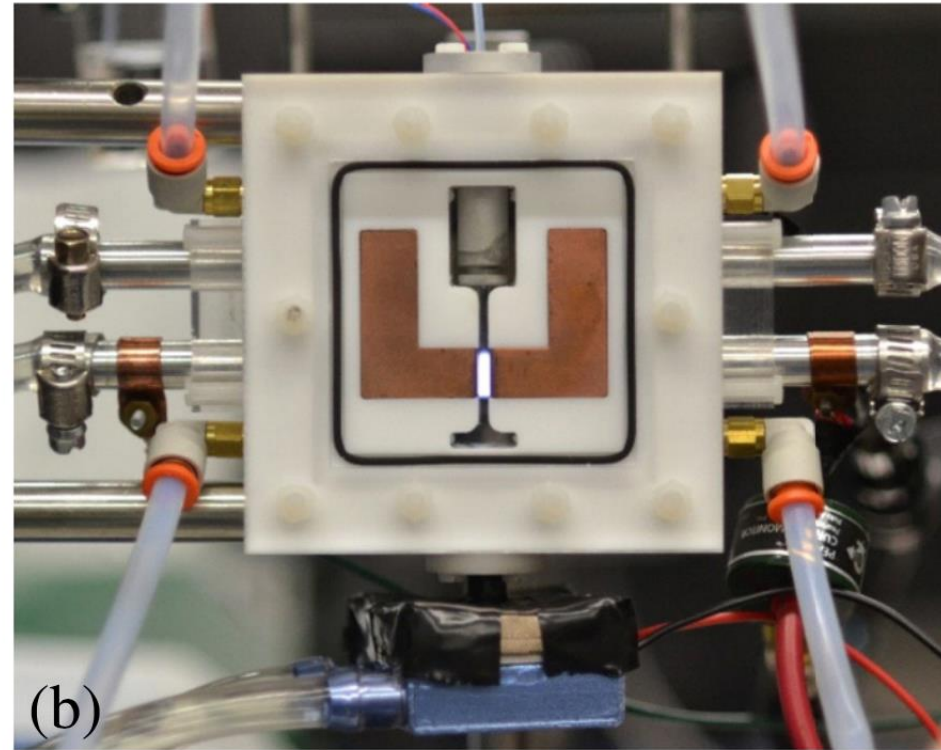
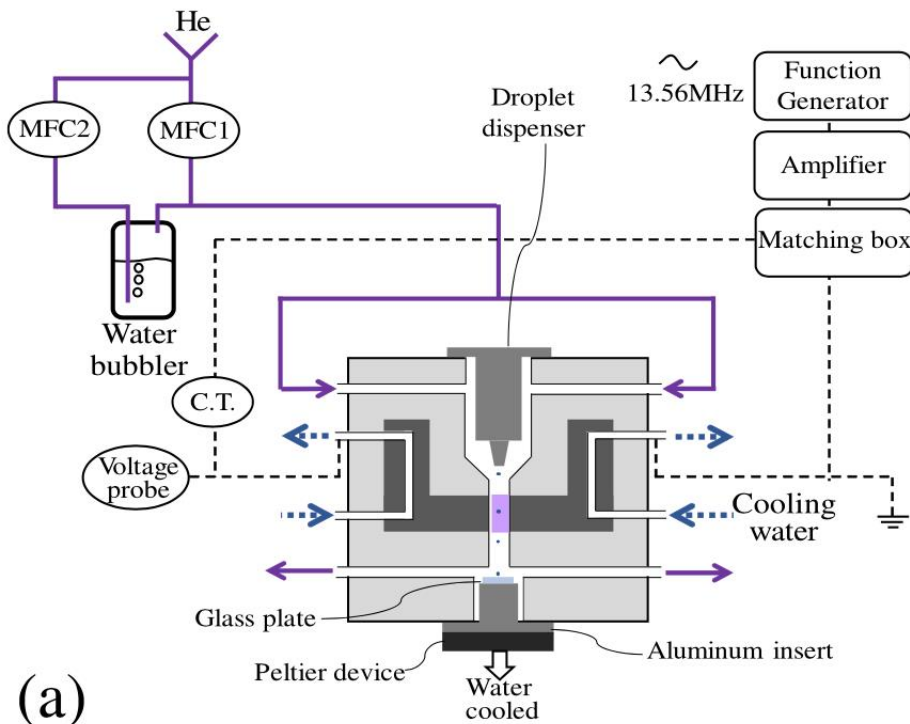


## Abstract

Plasmas in contact with liquids are a rich source of OH radicals and have been extensively studied in the last decade to leverage the ability to generate chemically reactive species in gas phase plasmas to decompose organics. Multiphase transfer of OH radicals is highly transport limited and to overcome transport limits, the plasma activation of aerosols, small liquid droplets, interspersed in the plasma has been proposed. In this work, we report a combined experimental and modeling study of a controlled plasma–droplet interaction experiment using a diffuse RF glow discharge in He + 0.2% H<sub>2</sub>O with detailed plasma diagnostics, *ex situ* analysis of the plasma-induced chemistry in the droplet containing formate, droplet trajectory and size measurements. This enables a quantitative study of the reactivity transfer of OH from the gas phase plasma to the liquid phase and how its diffusion limitations impact formate decomposition in the water droplet. For a droplet with a diameter of 36  $\mu\text{m}$ , we observed 50% reduction in formate concentration in the droplets after plasma treatment for droplet residence times in the plasma of  $\sim 10$  ms. These short droplet residence times in the plasma allow in some cases for droplet size reductions of  $\sim 5\%$  in spite gas temperatures of 360 K. A one-dimensional reaction–diffusion model was used to calculate the OH transport and formate oxidation inside the droplet and was able to predict the conversion of formate by plasma in a droplet without any fitting parameters. The model further shows that formate conversion is dominated by near-interfacial reactions with OH radicals and is limited by diffusion of formate in the droplet. The results show that a controlled plasma–micro-droplet reactor as reported in this study might be an excellent tool for detailed quantitative plasma–liquid interaction studies.

Keywords: plasma–liquid interaction, droplet, atmospheric pressure plasma, OH radicals, plasma–induced liquid phase chemistry

# Experimental set-up



$D_g = 50$  micrometer

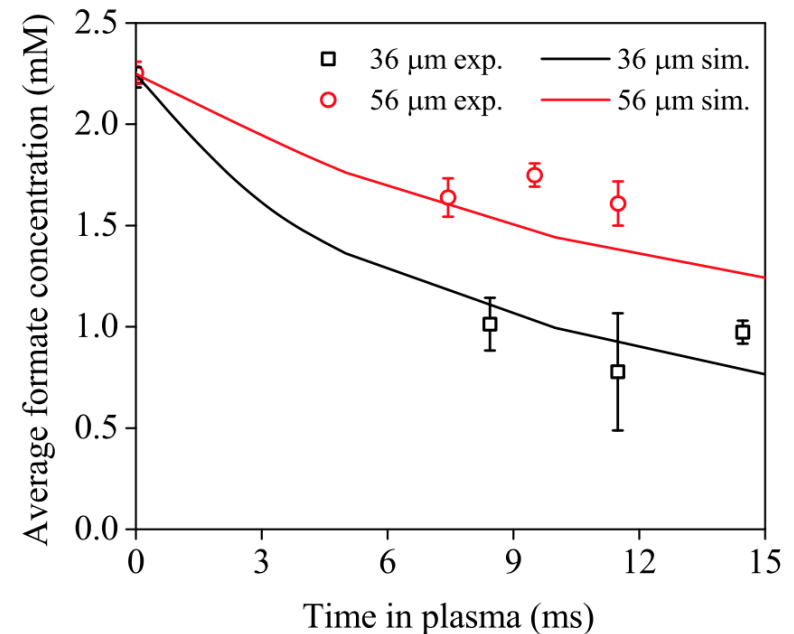
Residence time of droplets in plasma: 10 ms

Chemical reaction in liquid phase:  $\text{HCOO}^- + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^-$

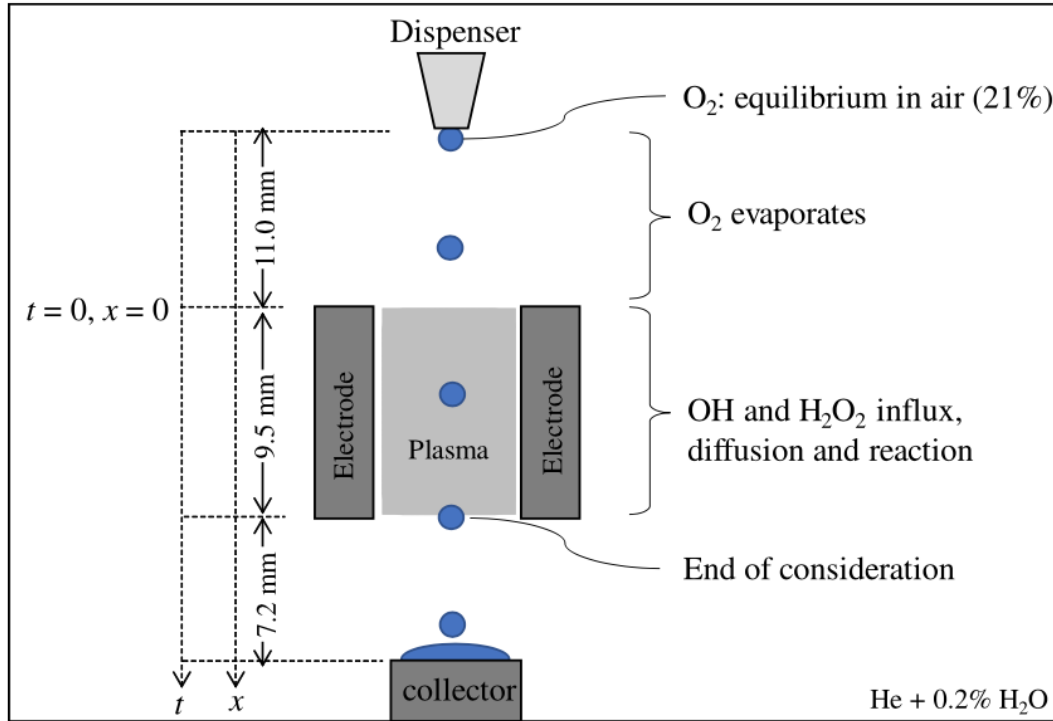
$\text{HCOO}^- = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/L

# Experimental measurements

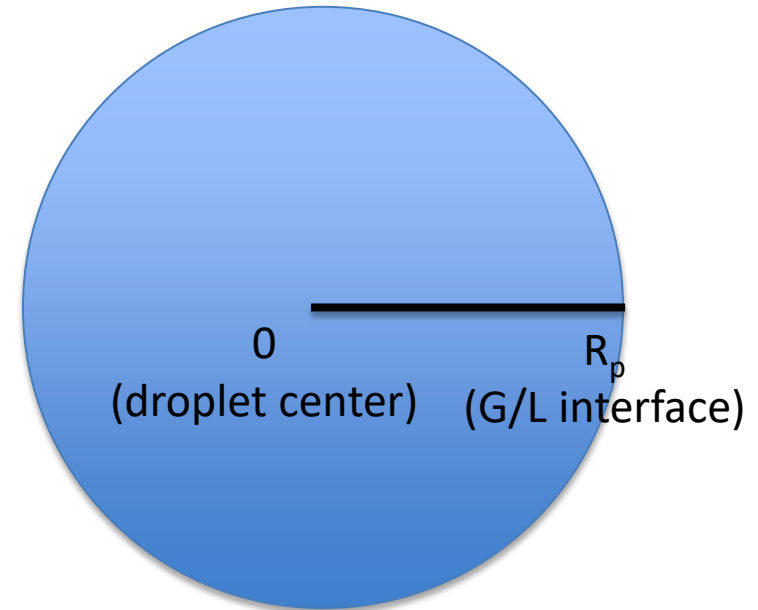
- $\text{OH}^\circ$  in plasma =  $2,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  (broadband UV absorption technique)
- $\text{H}_2\text{O}_2$  in plasma:  $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  (specific colorimetric kit)
- Concentration of formate  $\text{HCO}_2^-$  in aqueous droplet by a specific enzymatic kit



# Modelling



1 D geometry



Numerical Time-dependent resolution with a finite difference scheme

$$\frac{\partial A_j}{\partial t} = D_{l,j} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial A_j}{\partial r} + \frac{\partial^2 A_j}{\partial r^2} \right) + \sum_i k_{ij} A_i A_j,$$

*Reaction-diffusion equation in liquid phase*

$$G(r, t) = G_\infty - \frac{R_p}{r} [G_\infty - G(R_p, t)]$$

*Diffusion equation in gas phase (gas reactions are not considered)*

$$D_g \left( \frac{\partial G}{\partial r} \right)_{r=R_p} = \frac{1}{4} \alpha v_{th} \left[ G(R_p, t) - \frac{A(R_p, t)}{H'} \right] = D_l \left( \frac{\partial A}{\partial r} \right)_{r=R_p}$$

*Continuity equation at the G/L interface*

# Modelling: kinetic model in liquid

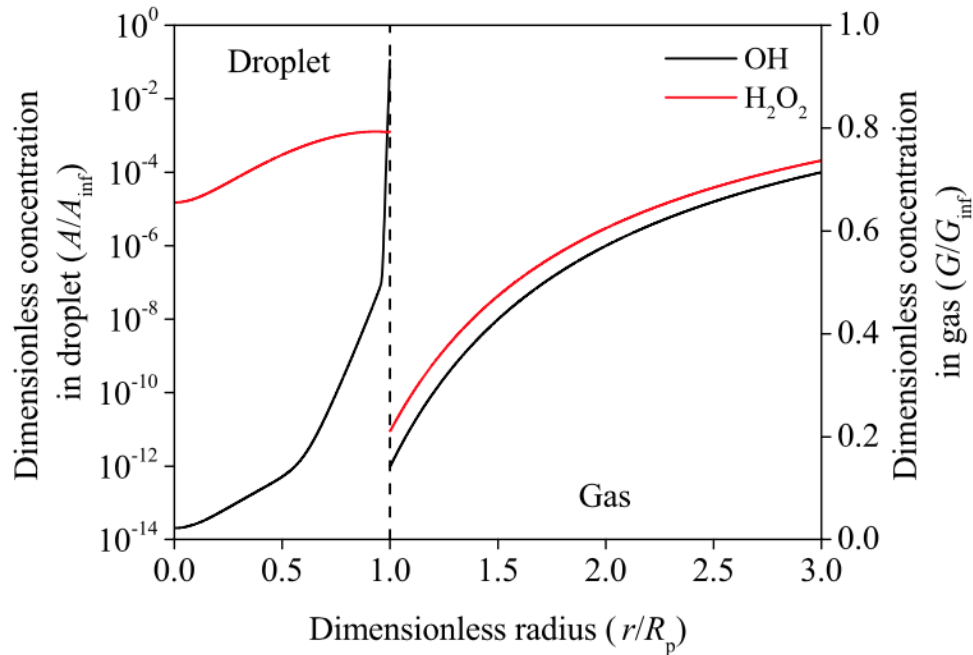
**Table 2.** Reaction mechanisms used in the model.

No.	Reaction	Rate coefficient <sup>a</sup>	Reference
R1	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1 \times 10^{10}$	[36]
R2	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$4 \times 10^9$	[36]
R3	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.3 \times 10^7$	[36]
R4	$\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^-$	$1.2 \times 10^{10}$	[36]
R5	$\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.7 \times 10^{10}$	[36]
R6	$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$9.1 \times 10^9$	[36]
R7	$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2$	$7.5 \times 10^9$	[36]
R8	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$3 \times 10^{10}$	[36]
R9	$\text{HO}_2 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$	$1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	[36]
R10	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.7 \times 10^{10}$	[36]
R11	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$5.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	[36]
R12	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$1.8 \times 10^6$	[36]
R13	$\text{O}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{OH}^-$	$4 \times 10^8$	[36]
R14	$\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_3^-$	$3.5 \times 10^9$	[36]
R15	$\text{O}^- + \text{O}_2^- (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{O}_2$	$6 \times 10^8$	[36]
R16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^8$	[36]
R17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$5.3 \times 10^2$	[36]
R18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH} + \text{OH}^-$	$1.6 \times 10^1$	[36]
R19	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{10}$	[36]
R20	$\text{HO}_2^- + \text{O}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2^-$	$8.9 \times 10^5$	[36]
R21	$\text{O}^- + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	$1 \times 10^9$	[36]
R22	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^6$	[36]
R23	$\text{OH}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{10}$	[36]
R24	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{10}$	[36]
R25	$\text{O}^- + \text{O}_3^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	$7 \times 10^9$	[36]
R26	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3 \times 10^{10}$	[36]
R27	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2 \times 10^6$	[36]
R28	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.6 \times 10^6$	[36]
R29	$\text{O}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$5 \times 10^7$	[36]
R30	$\text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$3 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	[36]
R31	$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	$7 \times 10^9$	[36]
R32	$\text{OH} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	$8.5 \times 10^9$	[36]
R33	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9 \times 10^{10}$	[36]
R34	$\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$	$4.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[36]
R35	$\text{HCOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^8$	[37]
R36	$\text{HCOO}^- + \text{OH} \rightarrow \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$3.2 \times 10^9$	[37]
R37	$\text{HCOO}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^-$	$3 \times 10^9$	[37]
R38	$\text{COO}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$	$2.4 \times 10^9$	[37]
R39	$\text{HCOOH} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$1 \times 10^1$	[36]
R40	$\text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.65 \times 10^4$	[36, 37]

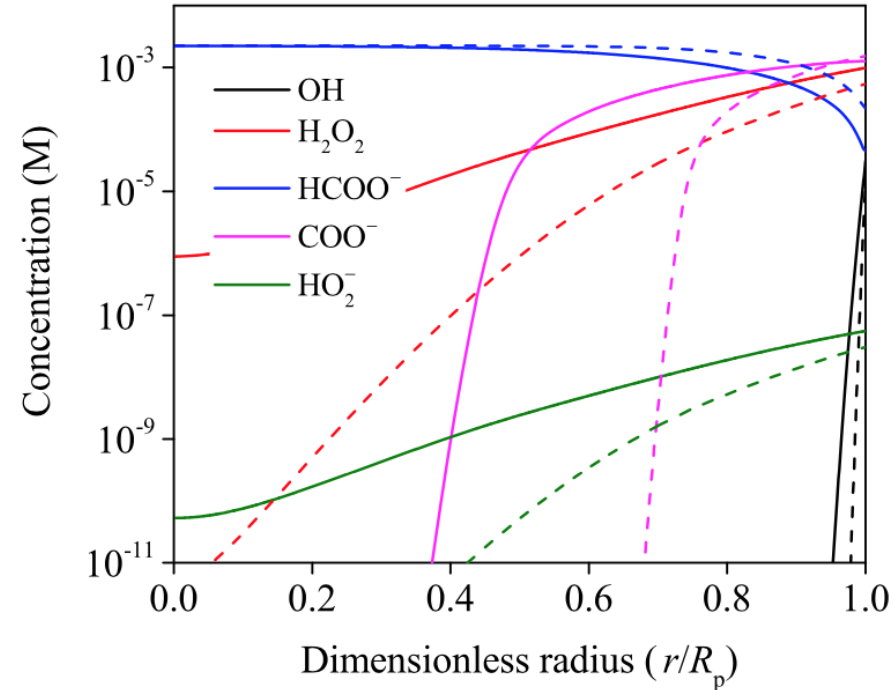
<sup>a</sup>Rate coefficients have units of  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  unless stated otherwise.

The effect of H radicals on formate decomposition was neglected as the Henry's law constant of H is 5 orders of magnitude smaller than that of OH

# Modelling results



**Figure 10.** Radial distributions of OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> densities near the gas–droplet interface for the 36 μm droplet. The distributions are shown for a droplet residence time of 10 ms in the plasma.



**Figure 11.** Radial profile of species in a droplet after 10 ms in plasma for droplet diameters of 36 μm (solid line) and 56 μm (dashed line).

La diffusion du polluant (formate) vers l'interface Gaz/Liquide devient vite limitante

La formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devient alors prépondérante par rapport à l'oxydation du formate

# Efficacité du transfert de radicaux OH° à l'interface plasma/liquide

$$\text{Efficacité} = \frac{\text{Nombre de radicaux OH}^\circ \text{ utilisés pour oxyder le polluant cible}}{\text{Nombre de radicaux OH}^\circ \text{ générés par la décharge}}$$

Plus l'efficacité définie ci-dessus est élevée, plus le procédé sera **économique** d'un point de vue énergétique.

L'efficacité dépend directement des réactions impliquant les radicaux en phase liquide **et** en phase gazeuse

D'après Oinuma et al., La diffusion du substrat en phase liquide est rapidement responsable d'une diminution de l'efficacité, même avec des gouttes d'environ 50 micromètres de diamètre.

En outre, la perte de radicaux dû aux réactions de recombinaison en phase gaz est également certainement importante

# Réactions radicalaires en phase gazeuse

Temps caractéristiques des réactions de recombinaison radicalaires  $X^\circ + X^\circ \rightarrow X_2$

	Ordre 3	Ordre 2 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$t_{50\%}$ si $C_{ini} = 10 \text{ ppm}$ ( $2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ) (ms)
$\text{Cl}^\circ + \text{Cl}^\circ \rightarrow \text{Cl}_2$	$3 \cdot 10^{-32}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$	0,06
$\text{H}^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2$	$9 \cdot 10^{-33}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	290
$\text{CH}_3^\circ + \text{CH}_3^\circ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2 \cdot 10^{-26}$	$6 \cdot 10^{-11}$	0,06
$\text{O}^\circ + \text{O}^\circ \rightarrow \text{O}_2$	$10^{-33}$	No data	
$\text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$6 \cdot 10^{-31}$	$3 \cdot 10^{-11}$	0,13
$\text{CF}_3^\circ + \text{CF}_3^\circ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$	$3 \cdot 10^{-31}$	$10^{-11}$	0,4
$\text{NH}_2^\circ + \text{NH}_2^\circ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$4 \cdot 10^{-28}$		
$\text{CH}_3\text{CO}^\circ + \text{CH}_3\text{CO}^\circ \rightarrow \text{CH}_3(\text{CO})_2$		$2 \cdot 10^{-11}$	0,2
$\text{CH}_3\text{O}^\circ + \text{CH}_3\text{O}^\circ \rightarrow \text{products}$		$3 \cdot 10^{-11}$	0,14
$\text{CH}_2^\circ + \text{CH}_2^\circ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$		$5 \cdot 10^{-11}$	0,08

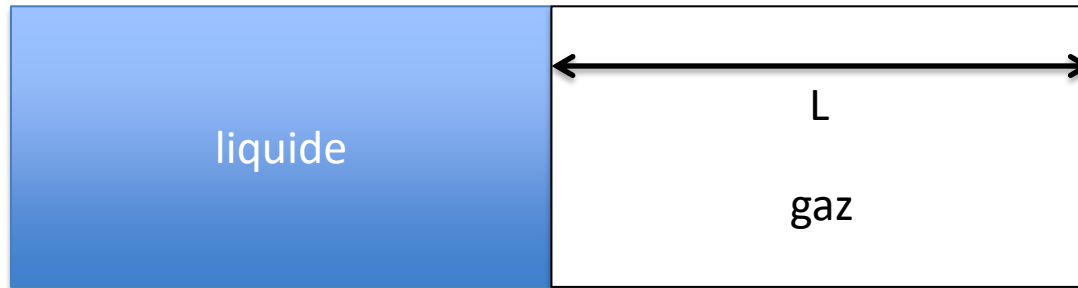
Conclusion: pour qu'un procédé soit efficace d'un point de vue énergétique les espèces radicalaires à courte durée de vie doivent être **rapidement** mise en contact avec le liquide



# Transport d'espèces radicalaires à l'interface plasma/liquide

- Une problématique supplémentaire dans le cas des espèces radicalaires est qu'une partie importante peut être consommée dans la phase gazeuse AVANT d'atteindre la phase liquide en raison de leur forte réactivité
- Pour être sobres d'un point de vue énergétique, les procédés plasma pour le traitement de l'eau doivent donc être conçus pour minimiser également les recombinaisons radicalaires en phase gazeuse

# Temps de diffusion



L (mm)	$t_{\text{diffusion}}$ (seconds)
10	10
1	0.1
0.1	0.001
0.01	$10^{-5}$

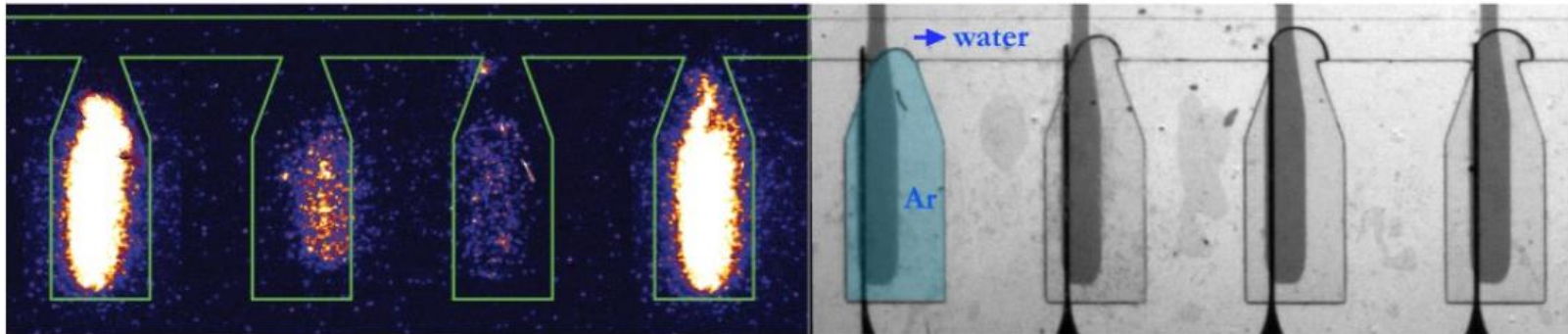
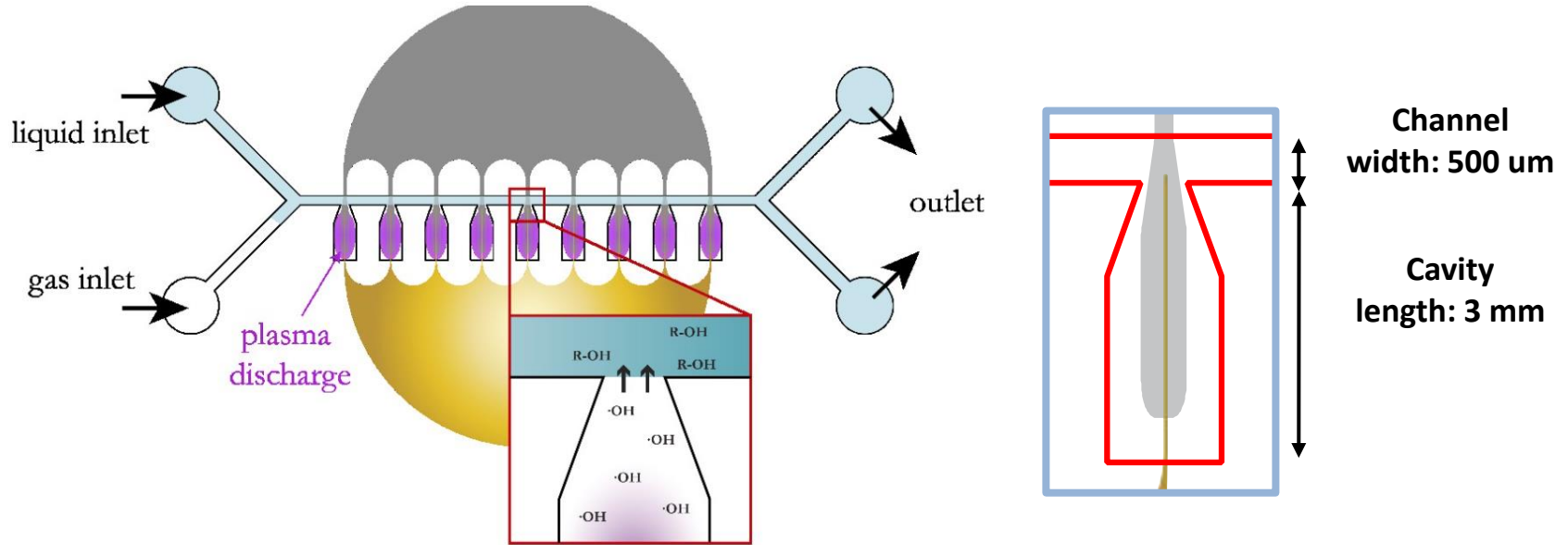
$$t_{\text{diffusion}} = \frac{L^2}{D}$$

*D*: molar diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

The width *L* of the plasma zone should not be too large so that the radical species diffuse rapidly in the liquid phase!

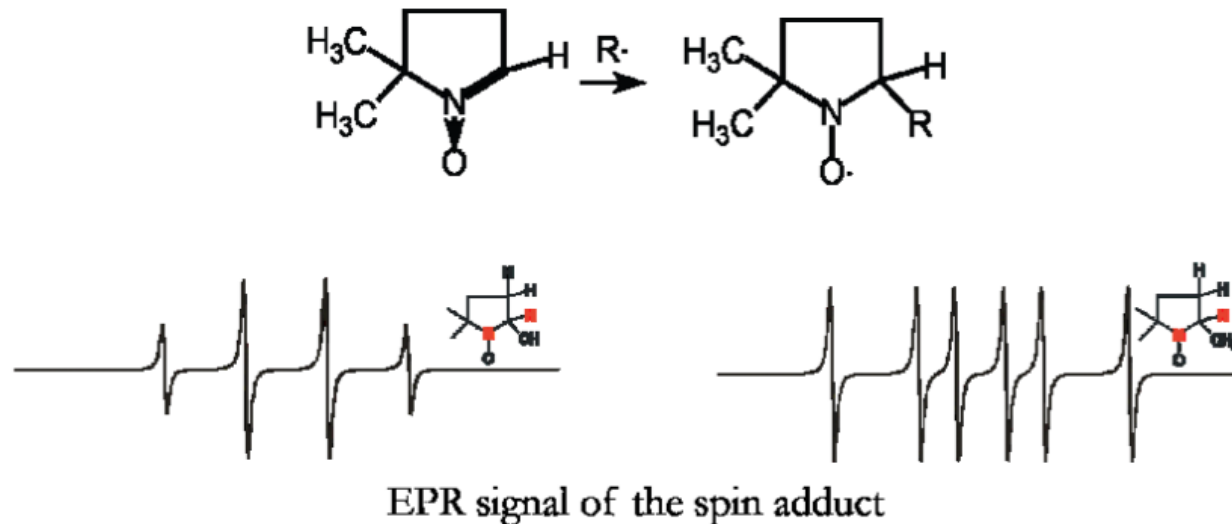
# Etude expérimentale et théorique du transfert des radicaux générés par une décharge Ar/H<sub>2</sub>O

*Thèse Mengxue Zhang*



# Mesure expérimentale du transfert de radicaux

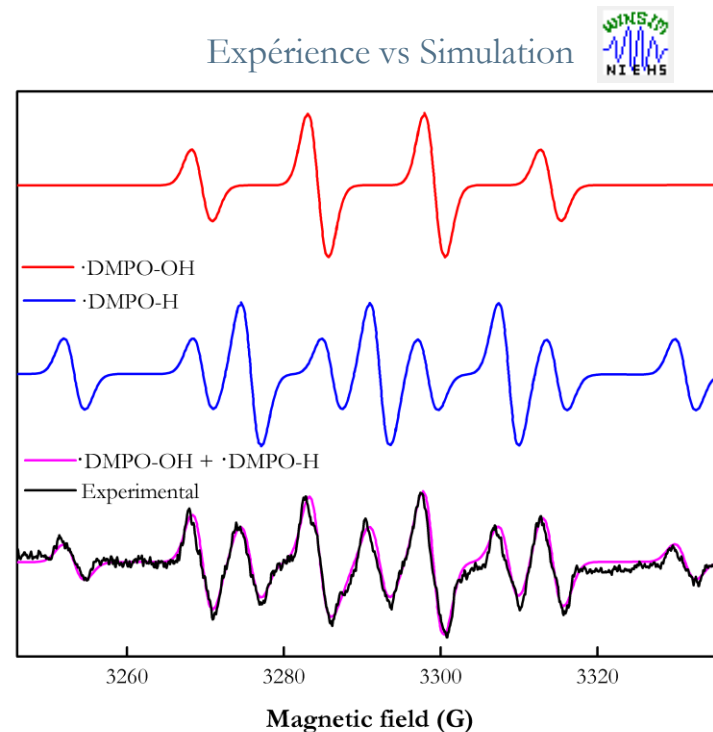
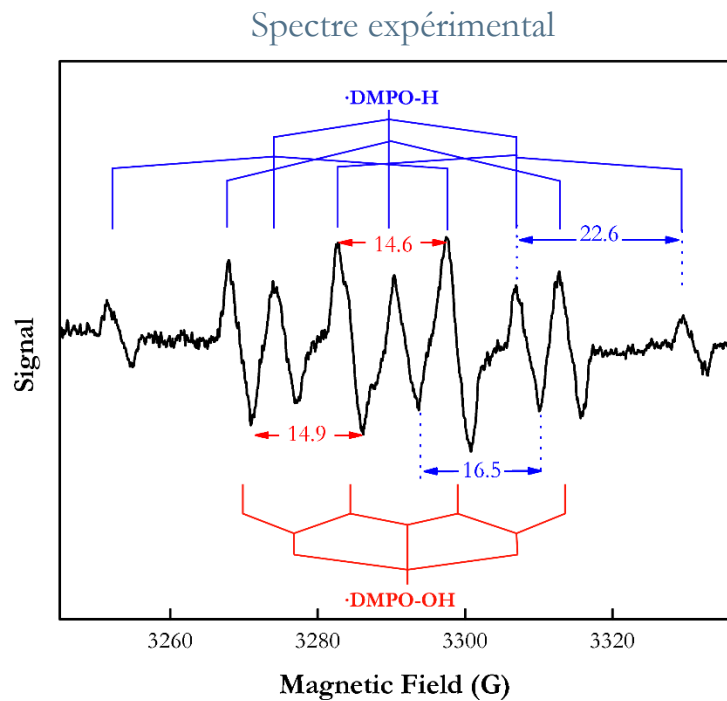
> **DMPO**, 5,5-diméthylpyrroline N-oxide



La DMPO est ajoutée dans l'eau avec une concentration de 0,4 mol/L.

Il est nécessaire d'avoir une concentration en DMPO élevée afin d'être toujours en excès de DMPO à l'interface gaz/liquide

# Mesure expérimentale du transfert de radicaux



Piégeage de ·H et de ·OH en phase liquide

[DMPO-OH] ~ [DMPO-H] ~  $10^{-6}$  mol/L

# Modélisation du transfert d'espèces radicalaires à l'interface gaz/liquide

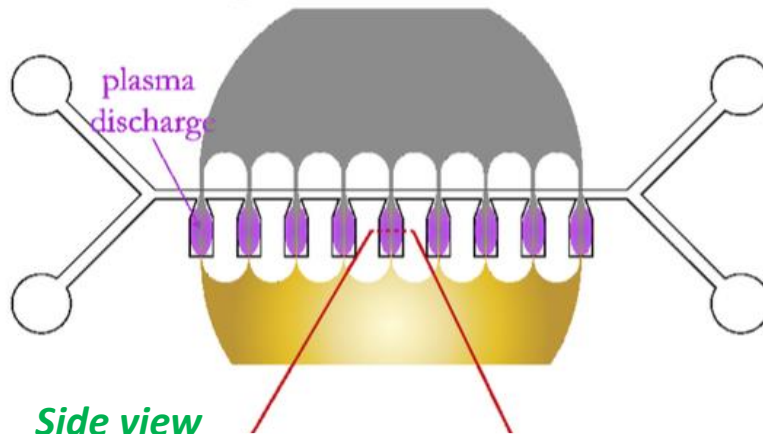
2 « sous-modèles »

- Modèle 1 D simulant la fabrication des radicaux en phase gaz par plasma dans l'espace Inter-électrode (COMSOL « Plasma Module »)
- Modèle 1 D simulant le transfert des radicaux à l'interface gaz/liquide

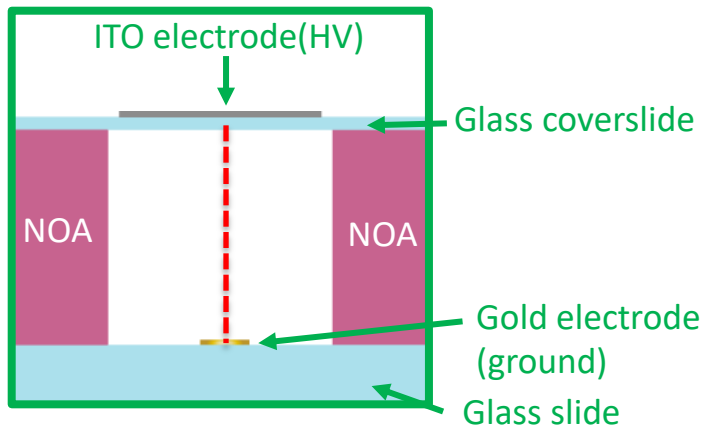
OUTIL: COMSOL « Transport of diluted species »

# Modèle 0D pour la génération des espèces radicalaires en phase gazeuse

Top view of the reactor

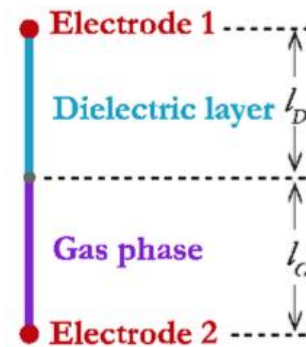
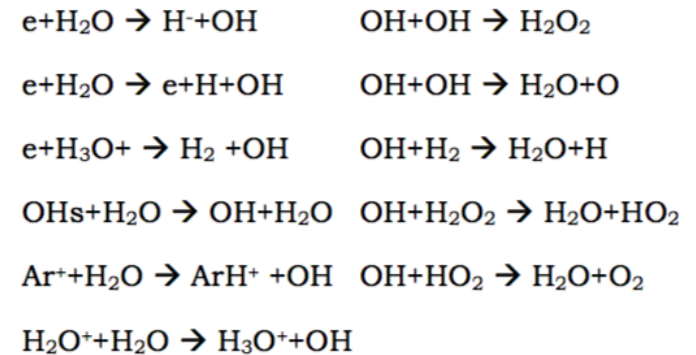


Side view



Side view of the cavity

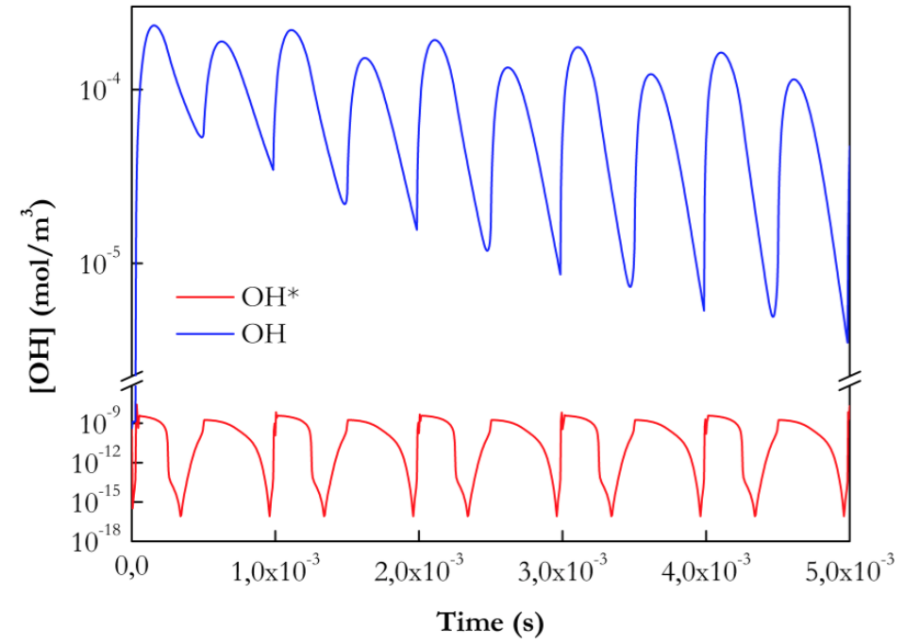
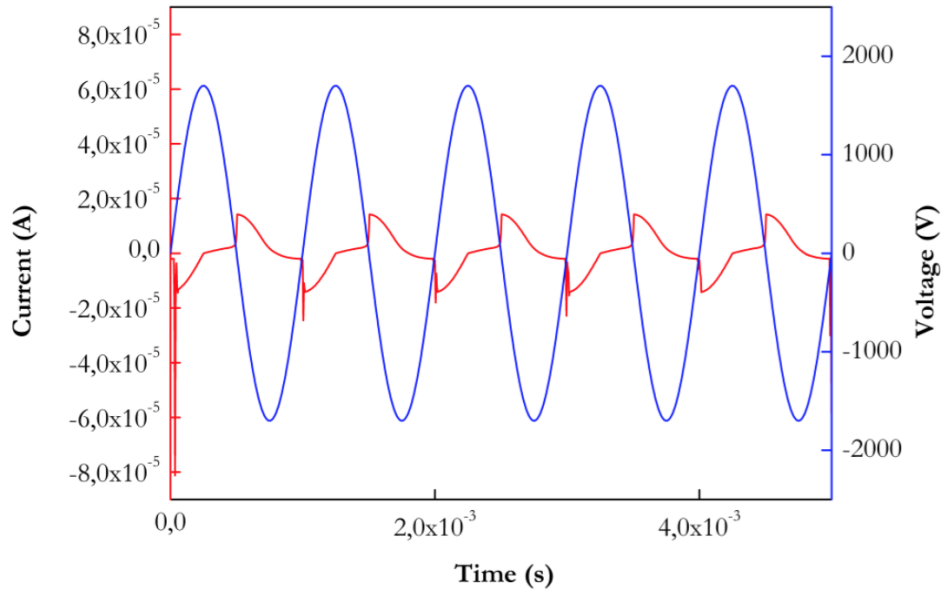
Réactions en phase gaz



1D geometry

# Modèle 0D pour la génération des espèces radicalaires en phase gazeuse

Signal appliqué: 3400 V<sub>pk-pk</sub>, 1 kHz

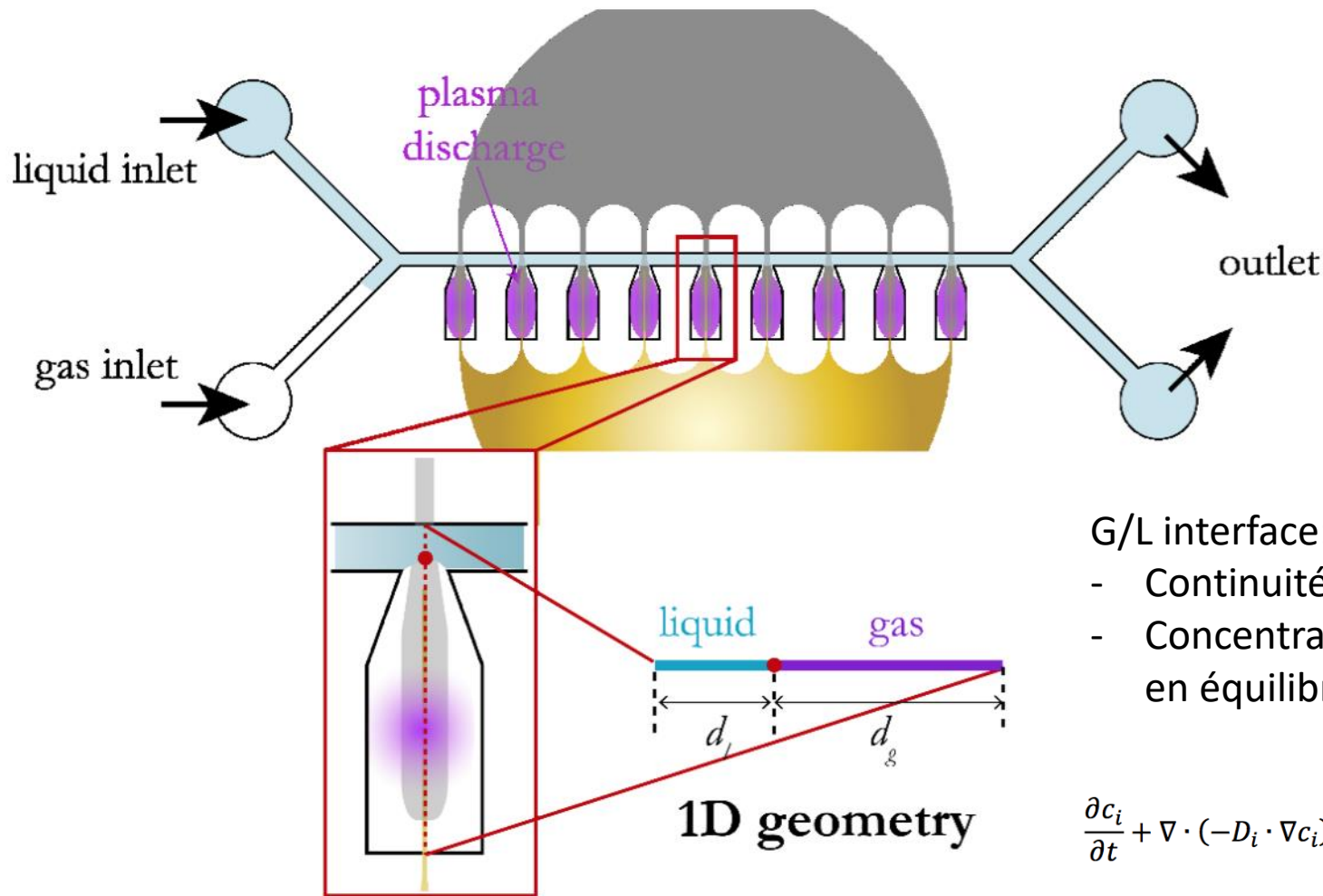


Les radicaux sont générés à chaque demi-période pour atteindre une concentration d'environ  $10^{-4}$  mol.m<sup>3</sup> ( $6 \cdot 10^{19}$  m<sup>-3</sup>)

La concentration en radicaux OH° diminue rapidement en raison des réactions de recombinaison radicalaires en phase gaz



# Modèle 1D couplant phase gazeuse et phase liquide



G/L interface:

- Continuité du flux
- Concentrations liquide et gaz en équilibre thermodynamique

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \cdot \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i$$

# Modèle 1D couplant phase gazeuse et phase liquide

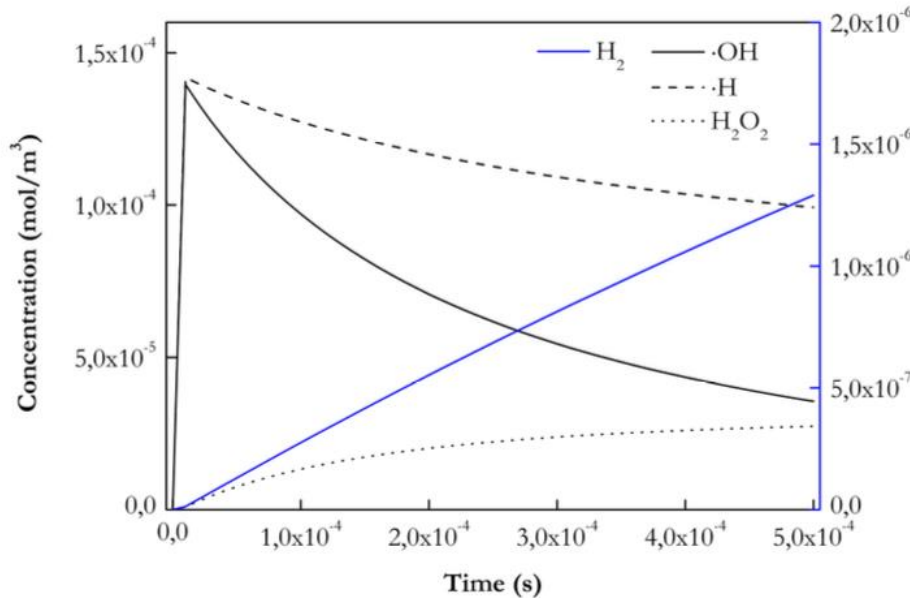
N°	Reaction	$k$
12	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}^+$	$3.2 \times 10^2 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [195]
13	$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$	$2 \times 10^7 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [195]
14	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1 \times 10^5 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [196]
15	$\cdot\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1.05 \times 10^7 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [197]
16	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$4.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [195]
17	$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1 \times 10^7 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [195]
18	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [196]
19	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	$7.5 \times 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [198]
20	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.6 \times 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [199]
21	$\text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2$	$5.5 \times 10^2 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [200]
22	$\text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	$3.6 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [201]
23	$\text{H} \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2$	$5 \times 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [196,202]
24	$\text{H} \cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$7 \times 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [203]
25	$\text{R} + \text{H} \cdot \rightarrow \text{R-H}$	$3.8 \times 10^6 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [204]
26	$\text{R} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R-OH}$	$4 \times 10^6 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [125]

*Réactions en phase liquide*

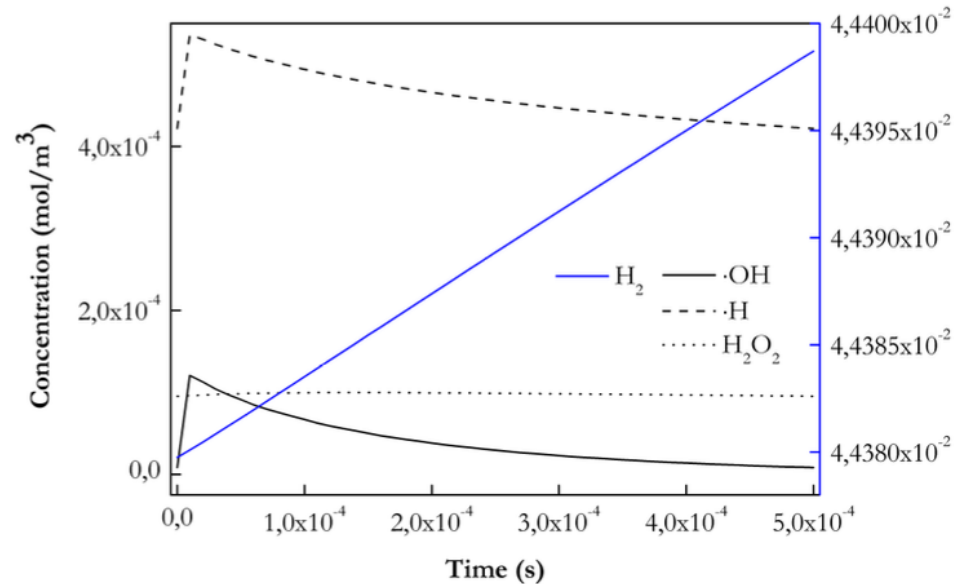
N°	Reaction	$k$
1	$\text{H} \cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$4.14 \times 10^6 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [123]
2	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1.05 \times 10^7 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [123]
3	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} \cdot$	$8.9 \times 10^5 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [123]
4	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} \cdot$	$4.033 \times 10^3 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [123]
5	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.02 \times 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [123]
6	$\text{H} \cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$9.7 \times 10^4 \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ [124]
7	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \cdot \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.52 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [124]
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$3.1 \times 10^3 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [124]
9	$\text{O} \cdot + \text{HO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$	$3.5 \times 10^7 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [123]
10	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.62 \times 10^7 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [123]
11	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9.63 \times 10^5 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [123]

*Réactions en phase gazeuse*

# Concentrations en phase gazeuse dans la cavité



Après 0,5 ms



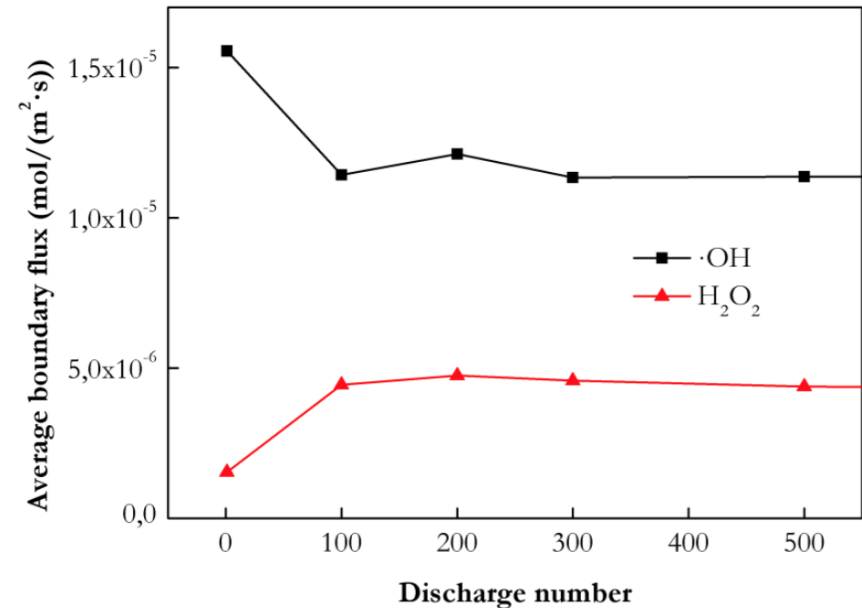
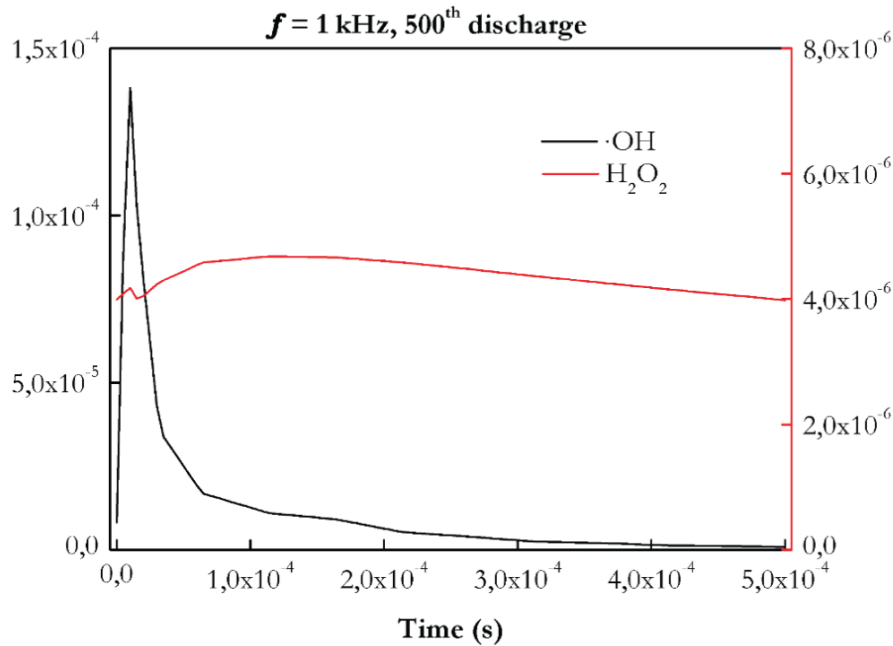
Après 1 seconde

The gaseous concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaches a steady-state meaning that there is a balance between production and transfer into the liquid phase. On the contrary, due to its poor water solubility, the concentration of H<sub>2</sub> increases continuously

The gaseous concentration of H° becomes larger than the one of OH° because it recombines less rapidly

# Calcul des flux de OH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'interface gaz/liquide

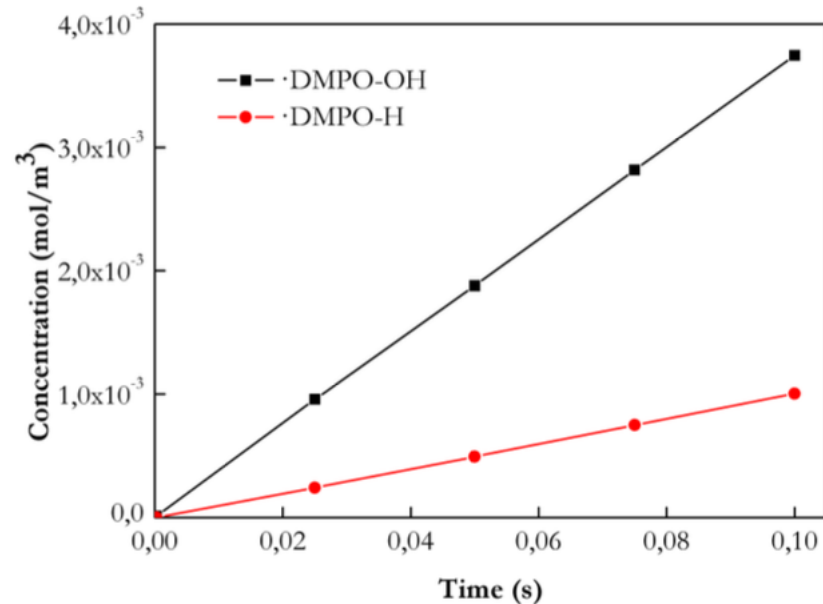
(b)



En moyenne, le flux de  $\text{OH}^\circ$  est plus de deux fois supérieur au flux de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Le dispositif permet théoriquement de favoriser le transfert de  $\text{OH}^\circ$  par rapport à celui de  $\text{H}_2\text{O}_2$

# Concentrations en phase liquide



La théorie prévoit des concentrations en DMPO-OH et DMPO-H du même ordre de grandeur, aux environ de  $10^{-6}$  mol/L en accord avec les mesures expérimentales

L'efficacité d'utilisation des  $\text{OH}^\circ$  n'est que de 1% environ

# Conclusions

- Une bonne efficacité de transfert nécessite idéalement une grande aire interfaciale et un transport efficace au sein du liquide
- Dans le cas d'un procédé plasma, l'efficacité d'utilisation des radicaux sera élevée si les recombinaisons en phase gaz et liquide sont minimisées. Pour cela, une solution peut être de travailler avec des concentrations radicalaires peu élevées, et des ratios  $S/V_{\text{plasma}}$  élevés