



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



**Саша А. Ранчев**

**Атмосферско импулсно корона пражњење  
изнад водене површине и актуелни  
физичко-хемијски процеси**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Текст ове докторске дисертације ставља се на увид јавности,  
у складу са чланом 30., став 8. Закона о високом образовању  
("Сл. гласник РС", бр. 76/2005, 100/2007 – аутентично тумачење, 97/2008, 44/2010,  
93/2012, 89/2013 и 99/2014)

**НАПОМЕНА О АУТОРСКИМ ПРАВИМА:**

Овај текст сматра се рукописом и само се саопштава јавности (члан 7. Закона о ауторским  
и сродним правима, "Сл. гласник РС", бр. 104/2009, 99/2011 и 119/2012).

**Ниједан део ове докторске дисертације не сме се користити ни у какве сврхе,  
осим за упознавање са њеним садржајем пре одбране дисертације.**

Ниш, 2020.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



**Saša A. Rančev**

**Atmospheric pulsed corona discharge above the  
water surface and current physical-chemical  
processes**

DOCTORAL DISSERTATION

Ниш, 2020.

## Подаци о докторској дисертацији

Ментор: Проф. др Чедомир Малуцков, редовни професор, Универзитет у Београду, Технички факултет

Наслов: Атмосферско импулсно корона пражњење изнад водене површине и актуелни физичко-хемијски процеси

Многе гране индустрије генеришу отпадне воде које садрже разне органске полутанте штетне по животну средину, који се не могу ефикасно уклонити стандардним поступцима. Они могу бити разграђени применом напредних оксидационих процеса, где спадају и разни плазма процеси. Међу њима, атмосферско пулсирајуће корона пражњење у гасу изнад водене фазе има веома велики потенцијал. Предмет ове докторске дисертације је детаљно проучавање елементарних процеса пулсирајућег позитивног корона пражњења у гасу изнад раствора, и одговарајућих физичко-хемијских реакција. Циљ је успоставити што ефикаснији систем за разградњу стабилних органских полутаната. Конструисан је реактор који ради на знатно вишим фреквенцијама него слични реактори, на ваздуху при атмосферском притиску без појаве варница. Овим су избегнути скуп, сложени системи и вакуум пумпе. У току рада присутан је континуални јонски ветар који побољшава мешање раствора и одржава га хладним што побољшава степен разградње, као и енергетску ефикасност. Вршена је разградња антрахинонске боје Реактивна Плава 19 (Reactive Blue 19, RB19). Разградња је вршена оксидацијом боје  $\cdot\text{OH}$  радикалима, насталих разградњом корона генерисаног водоник пероксида у воденој фази. Брзина разградње расте са порастом густине струје пражњења, а опада са порастом почетне концентрације боје. Најбржа разградња је у неутралној области рН. Одређени су оптимални параметри разградње. Реакција обезбојавања следи кинетику псеудо-првог реда. Постигнути су висок степен минерализације (преко 85%) и висока енергетска ефикасност од 2,45g/kWh за раствор концентрације од 50 mg/l. Нема потребе за додавањем додатних хемијских реагенаса. Разградња се убрзава, а степен минерализације и енергетска ефикасност се повећавају у присуству катализатора, који се побуђује честицама и UV зрачењем довољне енергије генерисаним у корона пражњењу. Систем има потенцијал примене на индустријском нивоу.

Научна област:	Физика
Научна дисциплина:	Физика електричних пражњења у гасу
Кључне речи:	Корона, водена површина, реактор, обезбојавање, катализатори, јонски ветар
УДК:	537.523.3:537.528+544.344.016(043.3)
CERIF класификација:	P 002 Физика
Тип лиценце Креативне заједнице:	<b>CC BY-NC-ND</b>

## Data on Doctoral Dissertation

Doctoral  
Supervisor:

Prof. dr Čedomir Maluckov, Full Professor, University of Belgrade,  
Technical faculty

Title:

Atmospheric pulsed corona discharge above the water surface and  
current physical-chemical processes

Abstract:

Many industries generate wastewaters which contain various organic pollutants harmful to the environment, which can not be effectively removed by standard procedures. They can be degraded by the advanced oxidation processes, which include, among the others, various plasma processes. Among them, the atmospheric pressure pulsating corona discharge in gas above the water phase has a great potential. The subject of this dissertation is a detailed examination of basic processes of the pulsating positive corona discharge in gas above the solution and corresponding physico-chemical reactions. The aim is to set up highly effective system for the stable organic pollutants degradation. The reactor which operates without sparks at much higher frequencies than similar ones in the air at atmospheric pressure was constructed. This enabled to avoid the expensive complicated systems and vacuum pumps. During the operation, constant ion wind improves the mixing of liquid and maintains it cold, which further improves degradation rate, as well as energy efficiency. Degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 was done by  $\cdot\text{OH}$  radicals, generated by decomposition of corona-generated hydrogen peroxide in water phase. Degradation rate increases with the increase of discharge current density, and it decreases with the increase of initial dye concentration. Degradation is the fastest at neutral pH. The optimal degradation parameters are determined. Decolorization reaction follows the pseudo-first order kinetics. High mineralization degree (over 85%) and high energy efficiency of 2,45 g/kWh for a solution concentration of 50mg/l. There is no need for addition of chemicals. Degradation rate, mineralization degree and energy efficiency increase in the presence of catalyst, which is excited by the corona generated particles and UV radiation of a high enough energy. The system posses a potential for the industrial scale application.

Scientific Field:	Physics
Scientific Discipline:	Physics of electrical gas discharges
Key Words:	Corona, water surface, reactor, decolorization, catalysts, ion wind, pulsating
UDC:	537.523.3:537.528+544.344.016(043.3)
CERIF Classification:	P 002 Физика
Creative Commons License Type:	<b>CC BY-NC-ND</b>



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, <b>РБР:</b>	
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>	
Тип документације, <b>ТД:</b>	монографска
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	текстуални / графички
Врста рада, <b>ВР:</b>	докторска дисертација
Аутор, <b>АУ:</b>	Саша А. Ранчев
Ментор, <b>МН:</b>	Чедомир Малуцков
Наслов рада, <b>НР:</b>	Атмосферско импулсно корона пражњење изнад водене површине и актуелни физичко-хемијски процеси
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	српски
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	енглески
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Србија
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Србија
Година, <b>ГО:</b>	2020.
Издавач, <b>ИЗ:</b>	ауторски репринт
Место и адреса, <b>МА:</b>	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, <b>ФО:</b> (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	7 поглавља, 121 страна, 100 цитата, 5 табеле, 47 слика
Научна област, <b>НО:</b>	Физика
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Физика електричних пражњења у гасу
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	Корона, пулсирајуће, јонски ветар, обезбојавање, реактор, катализатори, енергетска ефикасност
<b>УДК</b>	537.523.3:537.528+544.344.016(043.3)
Чува се, <b>ЧУ:</b>	библиотека
Важна напомена, <b>ВН:</b>	

Многе гране индустрије генеришу отпадне воде које садрже разне органске полутанте штетне по животну средину, који се не могу ефикасно уклонити стандардним поступцима. Они могу бити разграђени применом напредних оксидационих процеса, где спадају и разни плазма процеси. Међу њима, атмосферско пулсирајуће корона пражњење у гасу изнад водене фазе има веома велики потенцијал. Предмет ове докторске дисертације је детаљно проучавање елементарних процеса пулсирајућег позитивног корона пражњења у гасу изнад раствора, и одговарајућих физичко-хемијских реакција. Циљ је успоставити што ефикаснији систем за разградњу стабилних органских полутаната. Конструисан је реактор који ради на знатно вишим фреквенцијама него слични реактори, на ваздуху при атмосферском притиску без појаве варница. Овим су избегнути скупи, сложени системи и вакум пумпе. У току рада присутан је континуални јонски ветар који побољшава мешање раствора и одржава га хладним што побољшава степен разградње, као и енергетску ефикасност. Вршена је разградња антрахинонске боје Реактивна Плава 19 (Reactive Blue 19, RB19). Разградња је вршена оксидацијом боје  $\cdot\text{OH}$  радикалима, насталих разградњом корона генерисаног водоник пероксида у воденој фази. Брзина разградње расте са порастом густине струје пражњења, а опада са порастом почетне концентрације боје. Најбржа разградња је у неутралној области рН. Одређени су оптимални параметри разградње. Реакција обезбојавања следи кинетику псеудо-првог реда. Постигнути су висок степен минерализације (преко 85%) и висока енергетска ефикасност од 2,45g/kWh за раствор концентрације од 50 mg/l. Нема потребе за додавањем додатних хемијских реагенса. Разградња се убрзава, а степен минерализације и енергетска ефикасност се повећавају у присуству катализатора, који се побуђује честицама и UV зрачењем довољне енергије генерисаним у корона пражњењу. Систем има потенцијал примене на индустријском нивоу.



---

Датум прихватања теме, ДП:

02.07.2018.

---

Датум одбране, ДО:

Чланови комисије, КО:

Председник:

Члан:

Члан, ментор:

---



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	monograph
Type of record, <b>TR</b> :	textual / graphic
Contents code, <b>CC</b> :	doctoral dissertation
Author, <b>AU</b> :	Saša A. Rančev
Mentor, <b>MN</b> :	Čedomir Maluckov
Title, <b>TI</b> :	Atmospheric pulsed corona discharge above the water surface and current physical-chemical processes
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Serbia
Publication year, <b>PY</b> :	2020
Publisher, <b>PB</b> :	author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, <b>PD</b> : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small>	7 chapters, 121 pages, 100 references, 5 tables, 47 figures
Scientific field, <b>SF</b> :	Physics
Scientific discipline, <b>SD</b> :	Physics of electrical gas discharges
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	Corona, water surface, reactor, decolorization, catalysts, ion wind, pulsating
UC	537.523.3:537.528+544.344.016(043.3)
Holding data, <b>HD</b> :	library
Note, <b>N</b> :	

Abstract, **AB**:

Many industries generate wastewaters which contain various organic pollutants harmful to the environment, which can not be effectively removed by standard procedures. They can be degraded by the advanced oxidation processes, which include, among the others, various plasma processes. Among them, the atmospheric pressure pulsating corona discharge in gas above the water phase has a great potential. The subject of this dissertation is a detailed examination of basic processes of the pulsating positive corona discharge in gas above the solution and corresponding physico-chemical reactions. The aim is to set up highly effective system for the stable organic pollutants degradation. The reactor which operates without sparks at much higher frequencies than similar ones in the air at atmospheric pressure was constructed. This enabled to avoid the expensive complicated systems and vacuum pumps. During the operation, constant ion wind improves the mixing of liquid and maintains it cold, which further improves degradation rate, as well as energy efficiency. Degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 was done by  $\cdot\text{OH}$  radicals, generated by decomposition of corona-generated hydrogen peroxide in water phase. Degradation rate increases with the increase of discharge current density, and it decreases with the increase of initial dye concentration. Degradation is the fastest at neutral pH. The optimal degradation parameters are determined. Decolorization reaction follows the pseudo-first order kinetics. High mineralization degree (over 85%) and high energy efficiency of 2,45 g/kWh for a solution concentration of 50mg/l. There is no need for addition of chemicals. Degradation rate, mineralization degree and energy efficiency increase in the presence of catalyst, which is excited by the plasma generated particles and UV radiation of a high enough energy. The system posses a potential fot the industrial scale application.

Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :	02.07.2018.
Defended on, <b>DE</b> :	
Defended Board, <b>DB</b> :	President:
	Member:
	Member, Mentor:

*Ова дисертација настала је као резултат мог вишегодишњег рада у лабораторији за физику јонизованих гасова, на Департману за физику Природно-математичког факултета у Нишу. Велику захвалност дугујем проф. др Миодрагу Радовићу, коме се овом приликом посебно захваљујем на указаном поверењу, несебичној стручној помоћи, подршци и великом ангажовању током планирања и израде ове дисертације.*

*Истраживања представљена у овој докторској дисертацији рађена су у Лабораторији за физику јонизованих гасова, Департмана за физику и Лабораторији за примењену и хемију животне средине, Департмана за хемију, Природно-математичког факултета у Нишу. Део експерименталних мерења из ове докторске дисертације урађен је у следећим институцијама:*

*Факултету за техничке и природне науке Универзитета у Гриничу, Велика Британија (Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK) и Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“. Захваљујем се запосленима у овим институцијама на пруженој помоћи.*

*Такође, захваљујем се ментору др Чедомиру Малуцкову, редовном професору Технолошког факултета у Бору Универзитета у Београду, на указаном поверењу, несебичној стручној помоћи, на корисним саветима и сугестијама током завршне фазе израде дисертације и др Александру Бојићу редовном професору Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу на веома корисним сугестијама и уступању опреме за мерење из Лабораторије за примењену и хемију животне средине, Департмана за хемију, Природно-математичког факултета у Нишу.*

*Захваљујем се члановима комисије на корисним саветима и сугестијама током завршне фазе израде дисертације.*

*Посебну захвалност на подршци дугујем мени веома драгим особама, Драгану Радивојевићу и др Милицы Петровић који су били ту увек кад је требало.*

## Садржај

<b>1. Основни облици корона пражњења</b> .....	3
1.1. Критеријуми паљења короне.....	5
1.2. Позитивна корона.....	6
<b>2. Прелаз короне у тињаво пражњење на сниженом притиску</b> .....	10
2.1. Експеримент.....	11
2.2. Резултати и дискусија .....	14
2.2.1. Резултати мерења у стационарном режиму .....	15
2.2.2. Резултати мерења у динамичком режиму.....	19
2.3. Резиме .....	20
<b>3. Корона на атмосферском притиску</b> .....	21
3.1. Корона пражњење на атмосферском притиску изнад металне електроде.....	22
3.2. Корона пражњење на атмосферском притиску изнад водене површине .....	24
3.3. Реакције у гасној фази .....	28
3.4. Реакције у прелазној зони гас-течност .....	30
3.5. Реакције у течној фази .....	31
3.6. Реакције изазване фотонима .....	32
<b>4. Прототип корона реактора</b> .....	34
4.1. Тестирање реактора.....	38
4.1.1. Густина струје и њена веза са укупним бројем и фреквенцијама стримерних струјних импулса .....	38
4.1.2. Припрема раствора боје, методе мерења и енергетска ефикасност .....	46
<b>5. Преишћавање индустријских отпадних вода, RB 19</b> .....	47
5.1. Утицај густине струје пражњења на раствор RB 19 .....	47
5.2. Утицај почетне концентрације боје и кинетика обезбојавања раствора .....	50
5.3. Промена температуре, рН, електричне проводљивости и COD анализа током третмана корона пражњењем .....	52
5.4. Енергетска ефикасност разградње .....	53
5.5. Резиме.....	57

<b>6. Примена оксида молибдена у својству катализатора</b> .....	<b>59</b>
6.1. Механизам плазма катализе .....	59
6.2. Материјали .....	62
6.2.1. Припрема и карактеризација молибден оксида .....	62
6.2.2. Експерименти обезбојавања и разградње боје .....	64
6.3. Резултати и дискусија .....	65
6.3.1. Електрохемијско испитивање процеса електродепозиције .....	65
6.3.2. Морфологија површине катализатора и елементарни састав .....	67
6.3.3. FTIR анализа .....	69
6.3.4. XRD анализа .....	70
6.4. Убрзање реакција у присуству катализатора.....	71
6.4.1. Обезбојавање RB 19 .....	71
6.4.2. Ефекат густине струје пражњења .....	72
6.4.3. Ефекат почетног рН .....	73
6.4.4. Ефекат почетне концентрације боје и кинетика обезбојавања .....	74
6.4.5. Енергетска ефикасност обезбојавања.....	75
6.5. Каталитички механизам у присуству корона пражњења .....	77
6.5.1. Карактеризација пражњења .....	77
6.5.2. Побуда катализатора у пражњењу, настајање и разлагање $H_2O_2$ .....	79
6.5.3. ТОС и могући пут разградње боје .....	84
6.5.4. Вишеструка употреба синтетисаних оксида .....	86
6.6. Резиме .....	87
<b>7. Закључак</b> .....	<b>89</b>
<b>8. Литература</b> .....	<b>91</b>
<b>9. Биографија са библиографијом</b> .....	<b>98</b>

# 1. Основни облици корона пражњења

Електрично пражњење које се јавља у јаком нехомогеном електричном пољу, у непосредној близини проводника са малим полупречником кривине (као што су шиљак или жица) назива се корона. Одликује се струјом малог интензитета и slabим светлом. У зависности од поларитета примењеног напона на електроду (шиљак), корона може бити позитивна или негативна (униполарна) или наизменична (биполарна). Носиоци наелектрисања генерисани у корона пражњењу, крећу се кроз гас даље у простор, где електрично поље брзо опада и пражњење се гаси. Код позитивне короне ови носиоци су позитивни јони, а код негативне короне негативни јони или електрони ако гас не садржи електронегативне компоненте. Наелектрисане честице, убрзане електричним пољем, крећу се кроз међуелектродни простор и сударају се са неутралима у гасу. При томе преносе део своје кинетичке енергије на њих, што проузрокује макороскопско кретање гаса које се назива јонски ветар [1]. Струја короне је ограничена спољашњом слабо проводном зоном нејонизованог гаса. Корона обично настаје при високом притиску реда атмосферског, али може настати и при нижим и вишим притисцима [2]. Импулсна корона је тип короне који под одређеним условима настаје у облику периодичних струјних импулса, упркос константном напону. Код позитивне короне фреквенција ових импулса је најчешће до 10kHz, док код негативне короне фреквенција може достигнути и вредности од око 1Mhz [3].

Приликом прорачуна расподеле електричних поља, користе се следеће релације за неке карактеристичне и једноставније геометрије [3]:

Поље у простору између коаксијалних цилиндара унутрашњег радијуса  $r$  и спољашњег  $R$  на растојању  $x$  од осе износи:

$$E = \frac{V}{x \ln\left(\frac{R}{r}\right)}, \quad E_{max} = \frac{V}{r \ln\left(\frac{R}{r}\right)}, \quad (1.1)$$

где је  $V$  напон између цилиндара.



Између концентричних сфера радијуса  $r$  и  $R$  поље је дато са:

$$E = \frac{VrR}{x^2(R-r)}, \quad E_{max} \approx \frac{V}{r} \text{ за } R \gg r. \quad (1.2)$$

У простору између сфере и удаљене равни  $\frac{R}{r} \rightarrow \infty$ , поље је:

$$E \approx \frac{Vr}{x^2}. \quad (1.3)$$

Између параболичног шиљка са полупречником кривине  $r$  и равни нормалне на њега на растојању  $d$ , поље на растојању  $x$  од врха дуж осе је:

$$E = \frac{2V}{(r+2x) \ln\left(\frac{2d}{r}+1\right)}, \quad E_{max} \approx \frac{2V}{r \ln\left(\frac{2d}{r}\right)}. \quad (1.4)$$

Ако је напон  $V$  примењен између две паралелне жице на међусобном растојању  $d$ , максимално поље на жици радијуса  $r$  је:

$$E_{max} = \frac{V}{2r} \ln\left(\frac{d}{r}\right). \quad (1.5)$$

Или ако је примењен напон  $V$  између једне жице и паралелне равни на растојању  $h$ , максимално поље на жици радијуса  $r$  је:

$$E_{max} = \frac{V}{r} \ln\left(\frac{2h}{r}\right). \quad (1.6)$$

## 1.1. Критеријум паљења короне

Корона припада групи самосталних пражњења. Ако је, за задате услове, примењени напон  $V$  нижи од напона паљења короне  $V_k$ , може се детектовати струја несамосталног пражњења реда величине  $10^{-14}$ А. Паљење короне манифестује се не само светлим слојем око шилка (који не мора бити видљив због слабог интензитета светлости), већ и скоком струје у пражњењу на око  $10^{-6}$ А. Механизам мултипликације електрона зависи од поларитета електроде окружене короном [3]. Ако је та електрода катода, онда долази до мултипликације електрона у лавинским процесима. Други процес је емисија са катоде и, вероватно, фотојонизација у запремини гаса. У принципу механизам паљења негативне короне се не разликује од механизма Townsend-овог пробоја у гасу. Критеријум паљења короне, генерализован на нехомогена поља уз узимање ефеката припајања електрона (код електронегативних гасова) гласи [3]:

$$\int_0^{x_1} [\alpha(x) - a(x)] dx = \ln(1 + \gamma^{-1}), \quad (1.7)$$

где је  $\gamma$  ефективни коефицијент секундарне емисије,  $\alpha$  јонизациони коефицијент и  $a$  коефицијент припајања електрона. Интеграциона област у овој једначини протеже се од врха катоде до тачке  $x_1$  где је  $\alpha = a$  и мултипликација електрона престаје. У гасовима где нема припајања електрона, област интеграције се формално протеже све до аноде, али у пракси довољно је узети до неке блиске тачке  $x_1$  где је поље значајно ослабљено и  $\alpha[E(x_1)] \approx 0$ , зато што се  $\alpha(E)$  смањује врло брзо са удаљавањем од врха електроде. У зони мултипликације молекули се такође ексцитују у сударима са електронима. Иза ове зоне код електронегативних гасова готово да нема електрона, јер они након кратког пута формирају негативне јоне, док су код електропозитивних гасова због слабог поља, електрони сувише спори, па опет нема ексцитације ни светла у зони ван короне [3].

Ако је шилка анода, удаљена катода не учествује у процесима мултипликације, због слабог поља у њеној близини. Продукција електрона је осигурана секундарним фотопроеесима у гасу око аноде. Насупрот хомогеном светлу негативне короне, код позитивне короне се јављају светли филаменти, који увек полазе са аноде и називају се

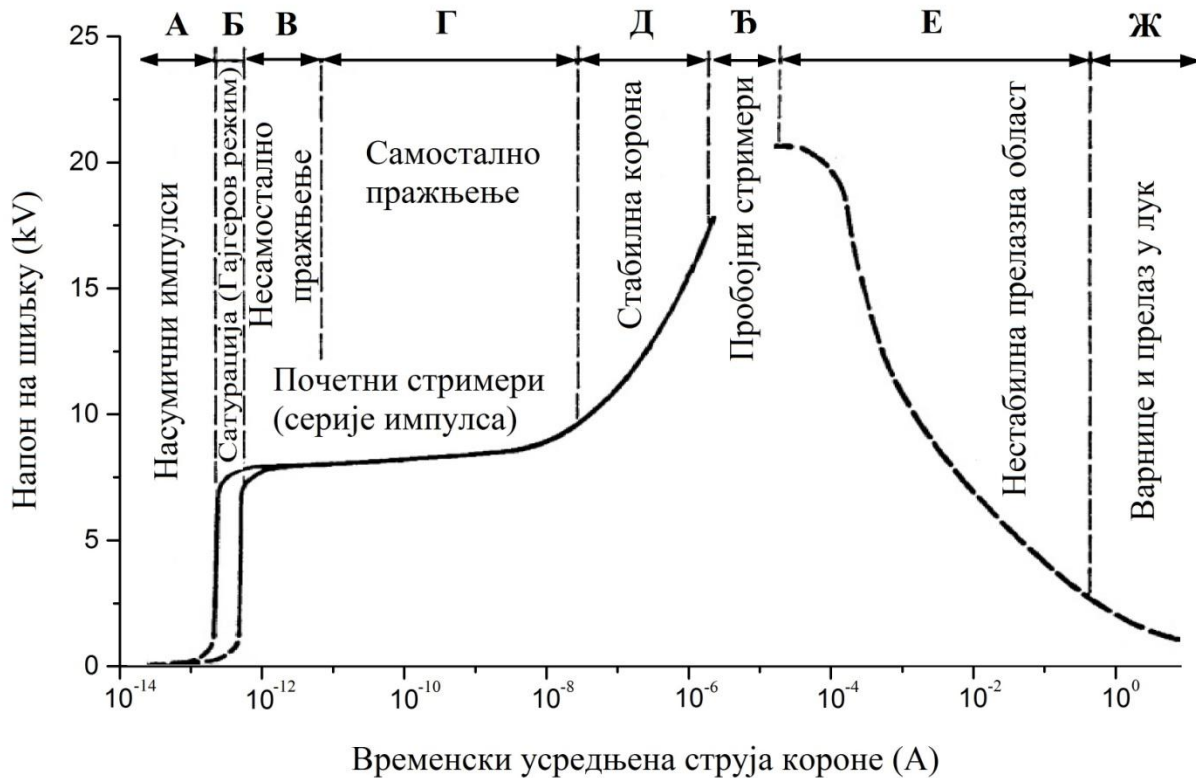
стримери. Услов формирања стримера, такође генерализован на нехомогена поља, може бити узет као критеријум паљења позитивне короне:

$$\int_0^{x_1} (\alpha - a) dx \approx 18 - 20. \quad (1.8)$$

Експерименти показују да се напони паљења позитивних и негативних корона разликују мало у већини гасова, укључујући и ваздух. ( $V_k$  негативне короне је нешто нижи, вероватно зато што је у (1.7)  $\ln \gamma^{-1} < 20$ , а  $\gamma \gg 10^{-8}$ ). [3]

## 1.2. Позитивна корона

Струјно-напонска карактеристика позитивне короне дата је на слици 1.1:



Слика 1.1. Струјно-напонска карактеристика позитивне короне за сув ваздух на атмосферском притиску у геометрији шиљак - раван. Радијус врха шиљка је био 0,5 mm, а међуелектродно растојање 8cm, (измењена слика из [4]).

Под дејством спољашњих извора јонизације у гасу настају наелектрисане честице које се под дејством слабог поља лагано крећу што чини почетну струју пражњења. Интензитет поља је слаб и електрони не могу сакупити довољно енергије за јонизацију гаса. Ова позадинска слаба струја се јавља у облику неправилних импулса. У случају да се у гасу генеришу додатне наелектрисане честице са неким додатним спољашњим извором доћи ће до пораста струје, као што је приказано у областима (А и Б) [4].

Са даљим повећањем напона, достиже се временски усредњена сатурациона струја, при којој сви носиоци наелектрисуња настали дејством спољашњих извора бивају ефикасно уклоњени из међуелектродног простора. Како сатурациона струја зависи од спољашњих извора, на слици 1.1 у области (Б) приказане су различите сатурационе криве и ово је познато као Гајгеров режим [4].

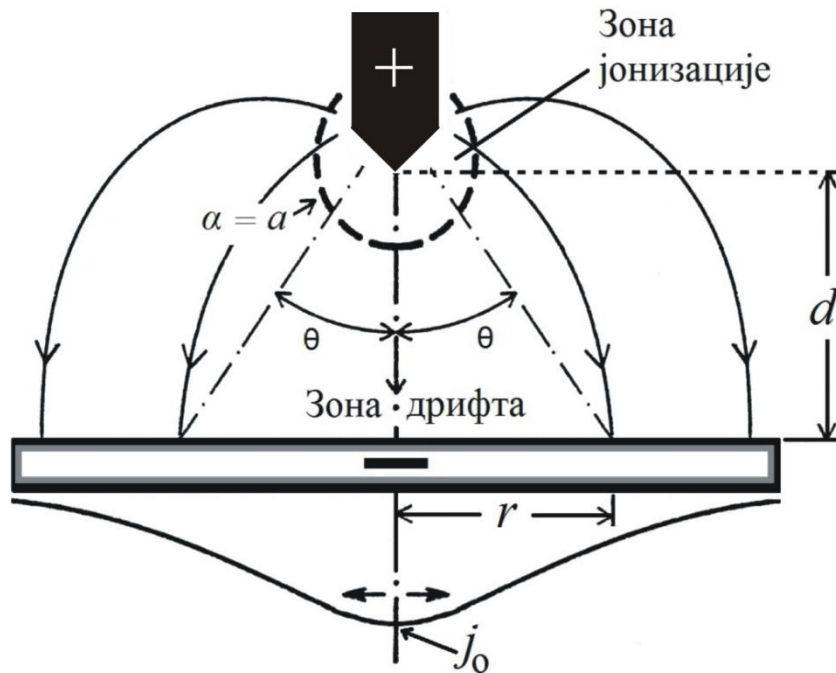
На вишим напонима, електрони могу добити довољно енергије за јонизацију гаса, када се у сударима формира још нових електрона, који такође могу добити довољно енергије и изазвати даљу јонизацију и формирање Townsend-ових електронских лавина, када долази до наглог скока струје (области В). У случају позитивног шиљка, Townsend-ове лавине се јављају у виду неправилних струјних импулса и то су почетни стримери. Како напон расте ова импулсна пражњења постају самостална путем фотојонизације гаса фотонима генерисаним у Townsend-овим електронским лавинама. Почетни стримери се јављају у областима (В и Г) [2,4].

Са даљим повећањем напона наелектрисуње из самосталног режима пражњења се акумулира, пражњење и даље остаје самостално док анода бива покривена униформним светлом короне и струја постаје флукутирајућа (област Д). Пражњење је стабилно, јер се јонизациона област налази само у близини шиљка, док је преостала област нејонизована и проводљивост је мала [4].

На вишим напонима долази до појаве струјних импулса пробојних стримера који су већи и интензивнији у односу на почетне стримере (област Ђ). Због промена у просторном наелектрисуњу и значајног појачања поља шиљка, ови јонизациони канали се протежу даље у зону слабог поља у међуелектродном простору. Када напон на електродама достигне одређену критичну вредност, пробојни стримери могу јонизовати цео међуелектродни простор. Ово проузрокује настајање нестабилне прелазне области (Е), због наглог повећања проводности, узрокованог премошћивањем целог међуелектродног

простора. Зависно од услова, има више механизма када пробојни стримери јонизују цео међуелектродни простор, а неки од њих укључују и електронску емисију са катоде. Овај нестабилни пробој прелази у варницу или чак деструктивно лучно пражњење зависно од снаге извора (област Ж) ([4]).

Расподела густине струје за униполарне короне, у геометрији шиљак-раван, одређена је Warburg-овим законом [5]. На слици 1.2 дат је шематски приказ позитивне короне у овој геометрији,



Слика 1.2. Позитивна корона у геометрији шиљак-раван. Област  $\alpha=a$  означава спољашњу зону јонизације, где је генерисање електрона јонизацијом компензовано њиховим припајањем у гасу (прерађена слика из [5]).

Warburg-ов закон описују изрази:

$$j(\theta) = j_0 \cos^5 \theta, \quad (1.9)$$

$$j_0 \sim \frac{I}{2d^2}, \quad (1.10)$$

где је  $j_0$  максимална струја короне директно испод шиљка,  $\tan \theta = \frac{r}{d}$ ,  $I$  је укупна струја короне, а  $d$  међуелектродно растојање. Линије сила и путање јона су у одређеном степену раздвојене због електростатичког одбијања просторног наелектрисања. Расподела  $j(\theta)$  уобичајено нагло пада на нулу око  $\theta \sim 65^\circ$ , због чињенице да јони дрефтују дуж линија сила и оне линије које завршавају изван  $\theta \sim 65^\circ$  обично потичу са врха шиљка изван јонизационе области (слика 1.2) [5].

Код униполарних корона у геометрији шиљак-раван, као и код геометрија жица-цилиндар, жица-раван, поља просторних наелектрисања теже да укупно поље учине униформним при већим струјама. Струја позитивне короне на датом напону  $U_0$  не може да пређе сатурациону границу [5]:

$$I_{sat} \sim 2\mu\epsilon_0 \frac{U_0^2}{d}, \quad (1.11)$$

где је  $\mu$  покретљивост јона, а вредност  $\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}$ . За јоне у ваздуху на атмосферском притиску, добија се практична релација:

$$I_{sat} (\mu\text{A}) \sim \frac{4U_0^2}{d} \left[ \frac{\text{kV}^2}{\text{mm}} \right]. \quad (1.12)$$

## 2. Прелаз из короне у тињаво пражњење на сниженом притиску<sup>1</sup>

Стационарни режим нормалног тињавог пражњења у гасним диодама ниског притиска је добро проучен. Истраживања су изведена у односу на различите гасове, притиске, вредности струје и геометрију диоде [2], [3]. На ниском притиску до изражаја долазе дифузиони процеси, па пражњење често испуњава цео простор у диоди који му је на располагању.

Формирање пражњења може се изразити као збир три временске фазе. Прва фаза почиње појавом иницијалног електрона у близини катоде. Крај ове фазе одговара тренутку када је достигнута је критична вредност  $E/N$ , која је неопходна за настајање пробоја. Друга фаза одговара трајању лавинских процеса, који стварају проводни канал између аноде и катоде. Током последње фазе појављује се додатно повећање струје у проводном каналу, што доводи до пропорционалног пада напона преко баластног отпорника, односно до приметног смањења напона пражњења [7].

Развој електричног пробоја прати емисија светлости која настаје деексцитацијом атома гаса након што су били побуђени у сударима са слободним електронима. Интензивне побуде нижих енергетских нивоа атома омогућавају секвенцијалну јонизацију [8], што је значајно за успостављање пражњења при малим пренапонима и ниским притисцима у племенитим гасовима. У стационарном режиму нижи енергетски нивои атома су јако попуњени због судара атома са електронима [9], [10]. Емисије светлости потичу од негативног светла у току процеса формирања пражњења [11]. Мерења су изведена у аргону на 4,72 mbar и пражњење је фотографисано помоћу дигиталне камере. Ови резултати показују кретање светла од аноде ка катоди у раној фази формирања пражњења.

Положај и облици светлосних зона у гасним пражњењима одређени су притисцима и геометријом електрода. Емитована светлост из пражњења при малим притисцима има мали интензитет, што одговара малој вредности густине струје у гасу. У исто време,

---

<sup>1</sup> У овој глави представљени су резултати објављени у: М.К. Radović, Љ.А. Maluckov, S.A. Rančev, “ Investigation of a dynamic corona to normal glow transition in a neon gas diode”, *IEEE Transactions on Plasma Science (USA)*, (2007), vol. 35, br.6, str. 1738 -1742 [6]

дифузиони процеси су значајни, ширећи подручје пражњења на зону око целе катоде, као и на носач катоде. Повећање струје одговара повећању подручја пражњења. Истовремено, губици носиоца наелектрисања на зидовима диоде у току пражњења постају значајни. Ове чињенице утичу на положај негативног светла у диоди, и потребно је више времена приликом формирања пражњења да би се у гасној диоди постигли стационарни услови. Регистровање временског развоја емитованог светла из разних делова диоде даје могућност да се утврде фазе формирања пражњења у датим експерименталним условима. Ово је искоришћено за одређивање просторног и временског развоја пражњења у неонској диоди на притиску од 4 mbar [12], [13], где је уочено појављивање предпробојне емисије светлости из међуелектродног простора.

Када се примењени напон на гасној диоди полако повећава, Townsend-ов услов за пробој гаса мора бити испуњен у једном тренутку. Након тога, успостављено тињаво пражњење се и даље развија по интензитету за сваку позицију у диоди све до тренутка кад се достигне стационарни режим [12], [13]. На тај начин, свака промена облика негативног светла, одговара тренутној вредности струје у диоди. Претпоставка је да под условима ниског притиска и лагано растућег напона, струје кроз диоду, густине струје, и емитоване светлости са различитих позиција у диоди пролазе кроз низ стационарних режима.

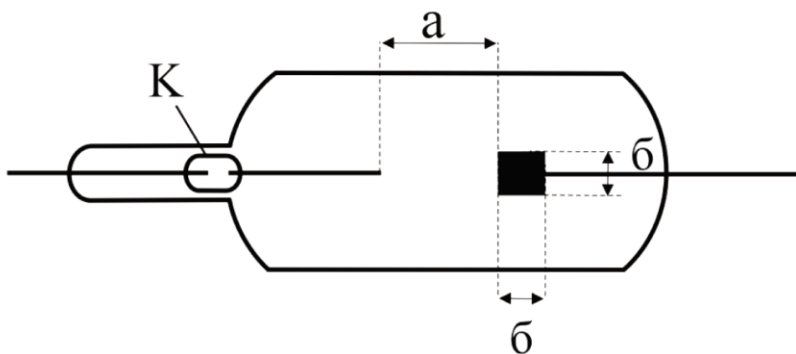
Циљ истраживања у овом поглављу је да се прецизно детектује предпробојна емисија светлости из гасне диоде. Основна претпоставка је да детектована предпробојна светлост потиче из корона пражњења, које се појављује у близини врха аноде. У динамичком режиму, ова корона је само сегмент у процесу пробоја гаса, што доводи до тињавог пражњења које је дефинисано експерименталним условима. Због тога је коришћена гасна диода са анодом у облику шиљка како би се осигурала детекција короне, као и примена споро растућег напона доведеног на диоду уз могућност одржавања одређене струје кроз њу. Овај приступ даје могућност за детектовање просторне расподеле емитоване светлости у низу стационарних режима, који одговарају неким „замрзнутим“ тренуцима развоја светла.

## 2.1. Експеримент

У овом истраживању коришћена је гасна диода запремине 300 cm<sup>3</sup> пуњена неоном са електродама различитог облика. Направљена је по X-гау стандарду. Катода је од бакра



(Cu) у облику цилиндра, пречника 6 mm и висине такође 6 mm, са жичаним носачем од молибдена (Mo) пречника 2 mm. Анода је обична неполирана жица, такође од молибдена пречника 2 mm. Растојање од чела катоде до врха аноде могло се мењати покретањем котве *K* спољним магнетом. У овом случају било је подешено на 24 mm. Електроде су жарене на 350 °C, а диода била испумпана до притиска од  $10^{-7}$  mbar. Тако припремљена диода била је напуњена неоном чистоће Matheson research-grade на притисак од 1,33 mbar. Шематски приказ гасне диоде дат је на слици 2.1.

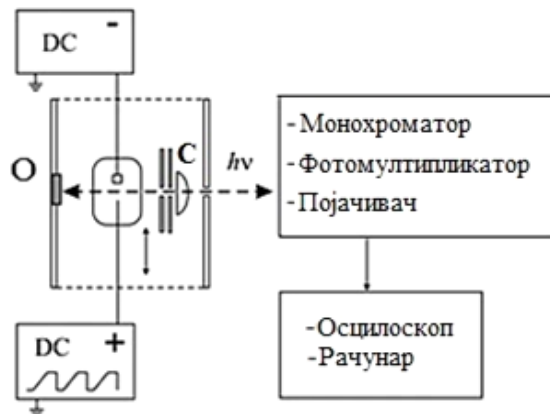


Слика 2.1. Облик коришћене гасне диоде: *K* - котва, међуелектродно растојање  $a = 24$  mm, димензије бакарне катоде  $b = 6$  mm.

### А. Динамички режим

Лагано растући позитивни једносмерни напонски импулс, константне брзине пораста од 5 V/s и амплитуде у опсегу од 0 до 150 V, генерисан је на рачунару (PC), појачан линеарним појачивачем и доведен на аноду. Катода је повезана на константан негативан напон који се доводи из другог једносмерног извора (деталји су дати у [13]). Како се струја кроз гасну диоду повећава, она производи стартни сигнал, који окида осцилоскоп (Tektronix TDS 2012B) при задатој вредности.

Област емитоване светлости из диоде изабрана је помоћу колиматора са подешеним отвором бленде од 1 mm. Диода се може кретати по оси нормалној у односу на колиматорску раван са прецизношћу бољом од 0,1 mm. Огледало и сочиво се користе за прикупљање што више светла, нормално на осу диоде у равни колиматора. Ова геометрија је приказана на слици 2.2.

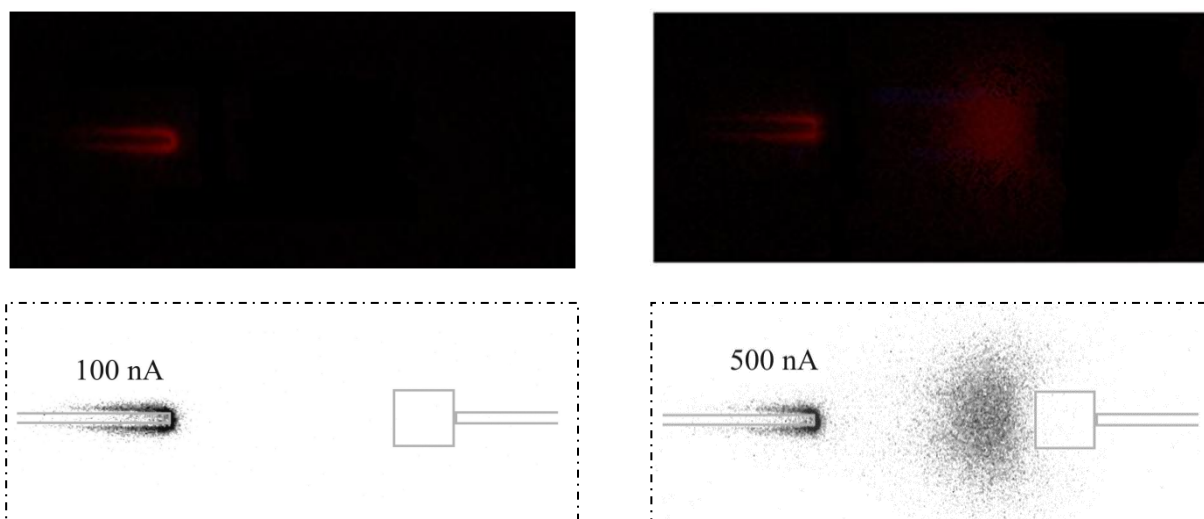


Слика 2.2. Шема експерименталне поставке: О - огледало, С - сочиво.

Доминантна линија 585,2 nm емитоване светлости која је настала релаксацијом нивоа нижих енергија атома неона, издвојена је монохроматором (Karl Zeiss SPM2). Интензитет светлости мерио се коришћењем фотомултипликаторске цеви са појачивачем (AMINCO). Коришћена опрема омогућава мерење интензитета светлости више од пет редова величине изнад прага шума када нема светлости. Промена интензитета светлости бележена је осцилоскопом истовремено са променом струје кроз гасну диоду и снимана на рачунару. На овај начин се овај светлосни сигнал могао временски разложити са прецизношћу бољом од 0,1  $\mu$ s.

## Б. Статички режим

Лагано растући напон је замењен „степенастим“ напонам, што је омогућило мерење серије стационарних режима при различитим вредностима струје од 5 nA до 10  $\mu$ A. При одређивању просторне расподеле емитованог светла из гасне диоде за сваку вредност стационарне струје, вршено је скенирање гасне диоде по свим позицијама, коришћењем опреме као на слици 2.2. При томе, извршена су мерења интензитета светлости по оси диоде за позиције од 12 mm на телу аноде иза њеног врха, до позиције на 8 mm иза цилиндричне катоде (на њеном носачу). Неки карактеристични стационарни режими су фотографисани камером (HP digital 4.2 MP), и обрађени (слика 2.3), при чему су уцртане позиције електрода које на оригиналним сликама нису видљиве због слабог интензитета светлости.



Слика 2.3. Примери обраде фотографија. Горе су представљене оригиналне фотографије пражњења у диоди, а доле негативи са уцртаним позицијама електрода и назначеним струјама пражњења.

## 2.2. Резултати и дискусија

Волт-амперна карактеристика диоде измерена је и приказана на слици 2.4, и на њој је јасно уочљива њена модификација због присуства короне. Она је била резултат постојања неуниформног електричног поља на врху аноде.

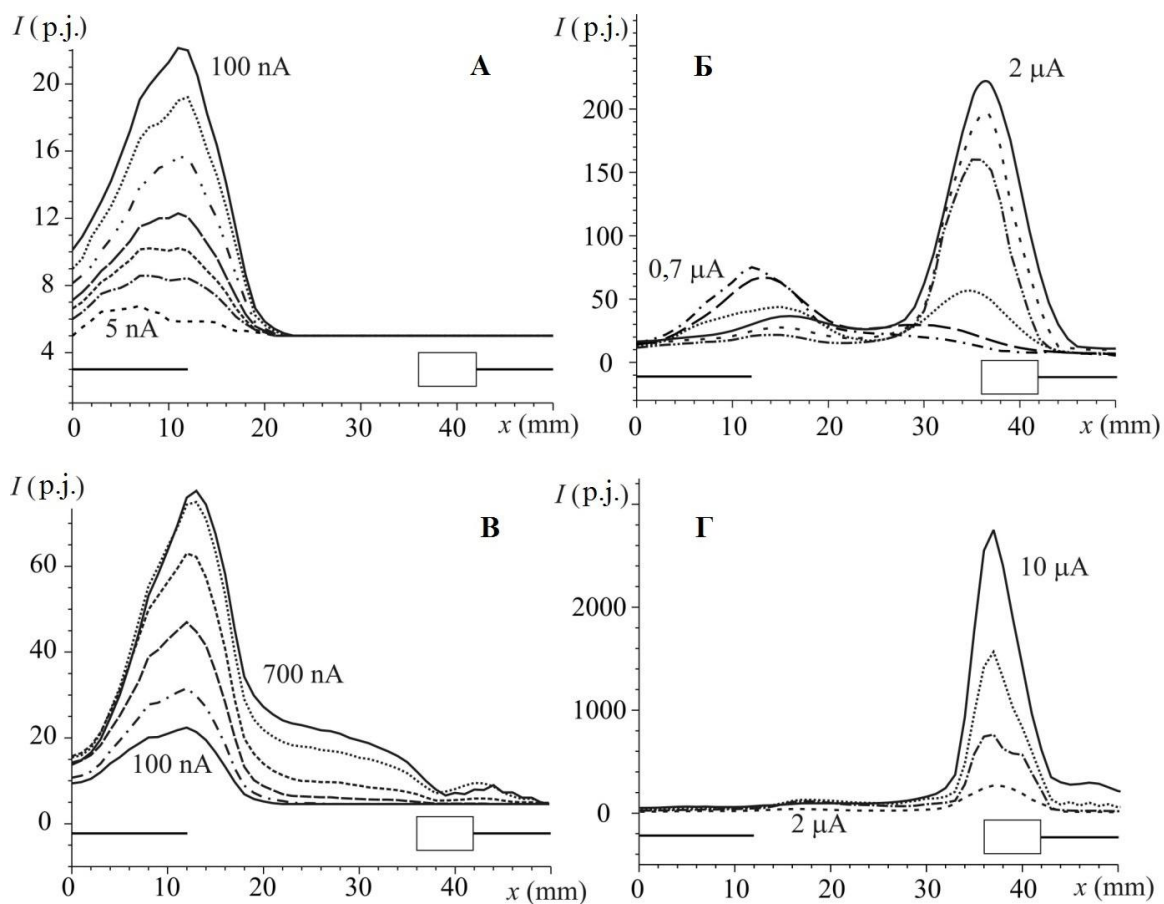


Слика 2.4. Волт-амперна карактеристика гасне диоде.

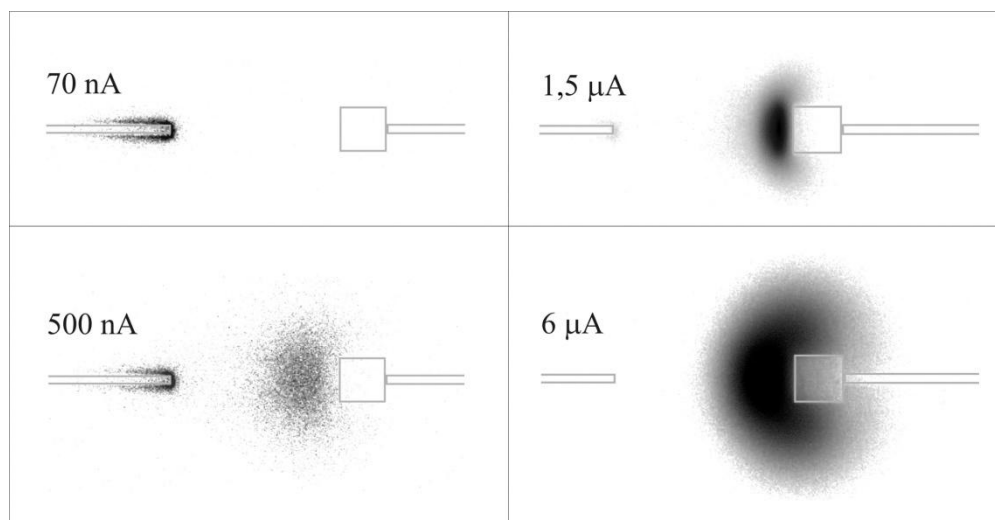
Због појаве позитивне короне, у међуелектродном простору налазили су се позитивни јони. Када је на електроде примењен напон недовољан за пробој у гасу, катода је прикупљала само део позитивних јона, који су у ствари одређивали струју короне. На слици 2.4 се види да је то област приближно за струје мање од  $1 \mu\text{A}$ . Када је одређен ниво напона био достигнут, јачина електричног поља у диоди постала је довољна за пробој и успоставио се проводни канал у међуелектродном простору. Ово је условило пад напона на диоди због прелаза из короне у тињаво пражњење, уз повећање струје преко  $1 \mu\text{A}$ . У коришћеној гасној диоди,  $pd = 3,2 \text{ mbar cm}$  што је испод  $pd_{min}$  вредности Пашенове криве, која је дата као  $pd \approx 4 \text{ mbar cm}$  [2]. Користећи једначину за услов пробоја  $U_{min} = B(pd)_{min}$  и коефицијент  $B = 75 \text{ V}/(\text{cm mbar})$  за неон [3], вредност пробојног напона је процењена на  $240 \text{ V}$ . Ово је одговарало напону на крају Townsend-овог платоа и почетку струјно-напонске карактеристике која је дефинисана короном (слика 2.4). У условима неуниформног поља корона доводи до смањења потенцијала у највећем делу међуелектродног простора. Због тога, је потребан већи напон за пробој. Процењен пробојни напон на слици 2.4, за дату геометрију диоде је  $297 \text{ V}$ .

### 2.2.1. Резултати мерења у стационарном режиму

Просторна расподела емитоване светлости за низ стационарних режима, дата је на слици 2.5. Позиција на  $12 \text{ mm}$  иза врха аноде одабрана је за нулту позицију. Укупни измерени простор износи  $50 \text{ mm}$ , с тим што се мерење задње позиције завршава на  $8 \text{ mm}$  иза тела катоде (на носачу). Неке од фотографија ових пражњења за одговарајуће вредности струја дате су на слици 2.6. Фотографије су тако одабране и поређане да одговарају једној карактеристичној струји пражњења из датог опсега за сваки сегмент на слици 2.5. За све вредности струје које се појављују на слици 2.5 одговарајуће вредности напона могу се очитати са графика струјно-напонске карактеристике диоде (слика 2.4).



Слика 2.5. Распoдела емитоване светлости за дате вредности струја. (А) и (В) приказују корону, (Б) корону и тињаво пражњење, (Г) тињаво пражњење. На слици су шематски представљене електроде, а катода је на десној страни.



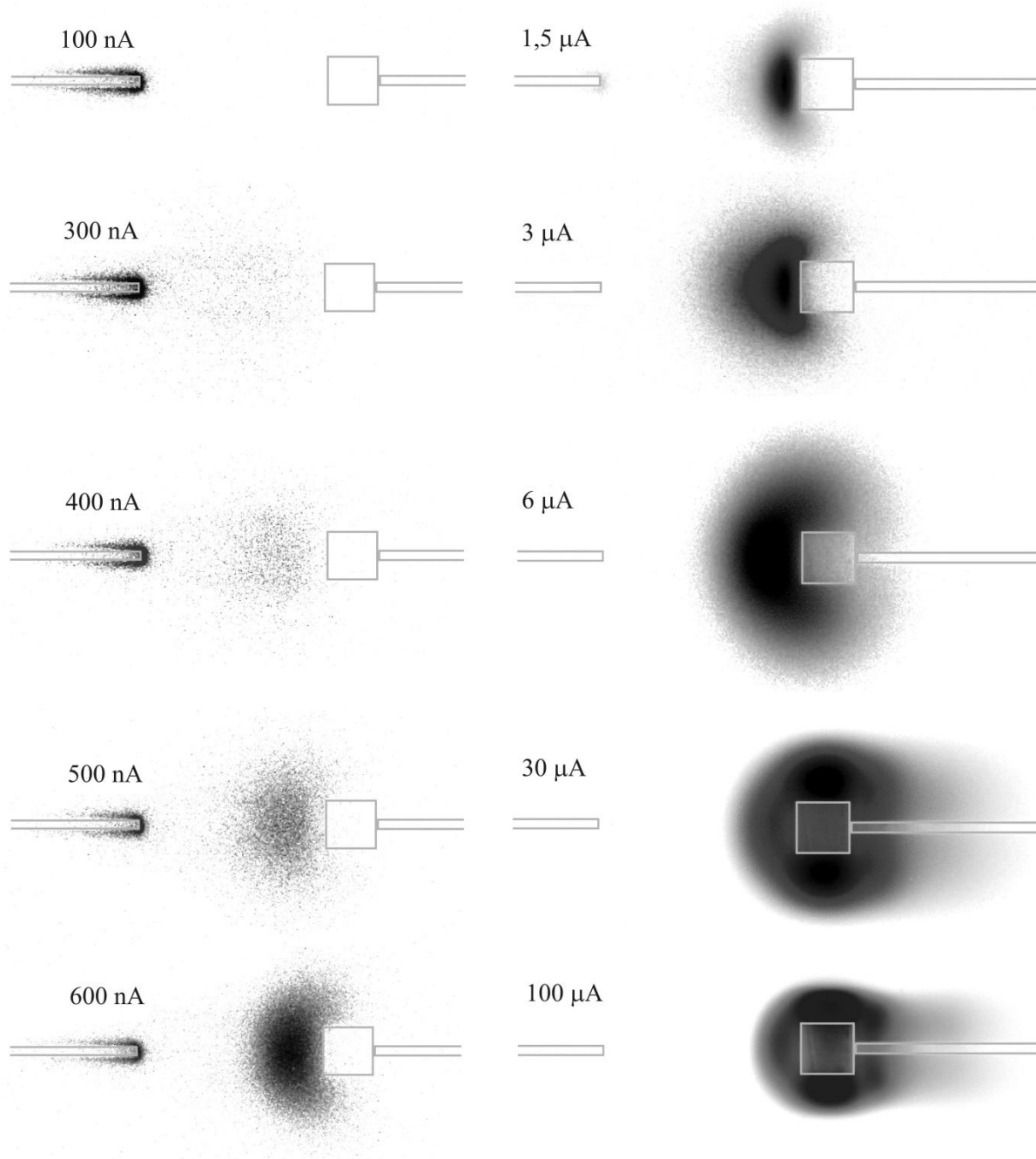
Слика 2.6. Фотографије (негативи) диоде за назначене струје пражњења.

За струје испод 100 nA (слика 2.5. (А)), детектовано је светло позитивне короне само у простору око аноде. Одговарајући интензитети светлости су представљени у релативним јединицама (р.ј.). Прва од фотографија за ове вредности струја дата је на слици 2.6, за струју од 70 nA. У електричном пољу малог интензитета, позитивни јони који настају у близини аноде углавном стижу до зидова диоде и изгубљени су за пражњење.

За вредности струја у опсегу од 100 nA до 700 nA област емитоване светлости се ширила ка катоди како се број прикупљених јона повећавао са повећањем интензитета поља (слика 2.5 (В)) и фотографија са слике 2.6 за струју од 500 nA). Активна зона у диоди је била испред катоде, али још увек није било пробоја.

Најзначајнији догађај је настао када је струја достигла вредност од око 1  $\mu$ A. Тада је настао пробој, као и прелаз из короне у тињаво пражњење, уз формирање негативног светла испред катоде. Овај прелаз показао је промене у расподели максимума емитоване светлости у простору почевши од аноде све до саме катоде. На слици 2.5 (Б) и слици 2.6 за струју од 1,5  $\mu$ A, негативно светло је било присутно само испред катоде, што указује на активну област гаса где долази до интензивне екситације. Даље повећање струје довело је до ширења негативног светла по површини катоде и повећања његовог интензитета, (слика 2.5 (Г) и слика 2.6 за струју од 6  $\mu$ A), што је било очекивано.

На слици 2.7, приказане су фотографије неких карактеристичних стационарних режима. Просторна расподела светлости на фотографијама може се упоредити са одговарајућим расподелама интензитета светлости снимљених техником скенирања гасне диоде по свим позицијама (слика 2.5).



Слика 2.7. Фотографије (негативи) пражњења са назначеним интензитетима струје. Након прелаза из короне у тињаво пражњење, за интензитете веће од 1,5  $\mu\text{A}$  приметно је само нормално тињаво пражњење.

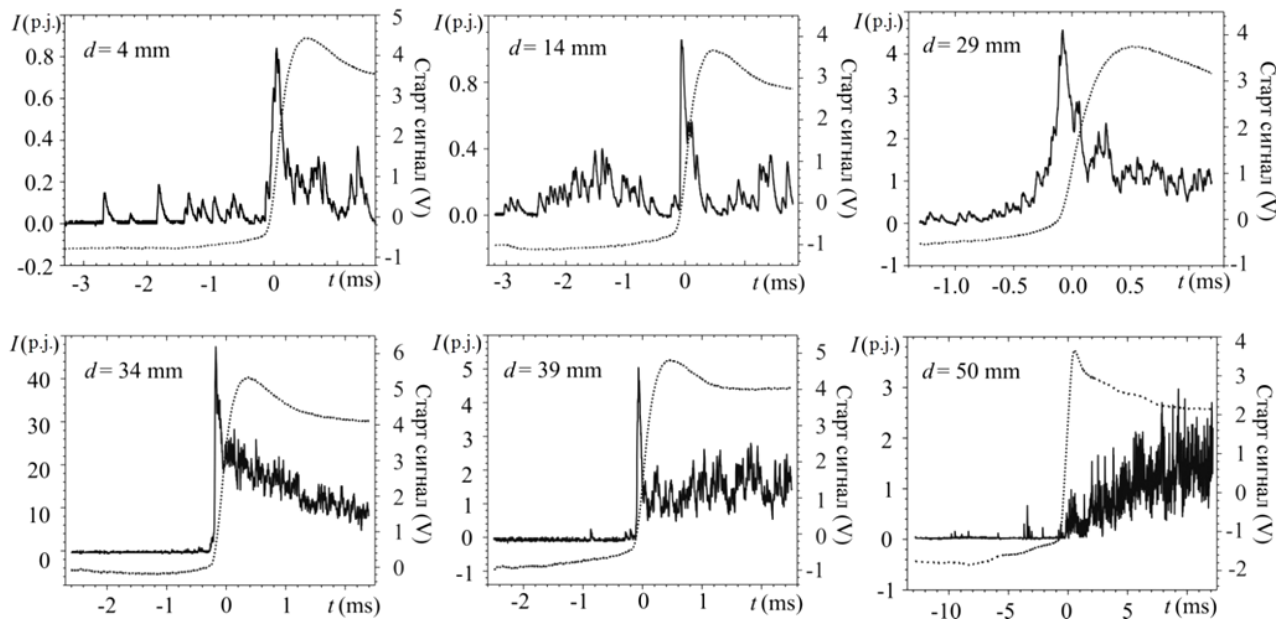
### 2.2.2. Резултати мерења у динамичком режиму

У овом режиму измерен је временски развој светла (линије 585,2 nm), за сваки милиметар дуж осе диоде полазећи од позиције 12 mm иза врха аноде ( $d = 0$  mm), до 8 mm иза тела катоде. При томе је коришћен споро растући напон 5 V/s, а као догађај за окидање осцилоскопа коришћен је пробој у гасу. Нула на временској осци одређена је као тренутак највећег струјног пораста у диоди. Неки од снимака који су снимљени осцилоскопом, за одређене позиције, дати су на слици 2.8.

Временски развој емитованог светла, показује да су на телу аноде ( $d = 4$  mm) пре пробоја, били присутни само спорадични, слаби светлосни бљескови. Оштар максимум, који је одговарао тренутку пробоја у гасу, била је у ствари рефлексција јаке светлости у самој диоди, која се формирала испред катоде. Регистрована је за сваку позицију дуж осе диоде у исто време, али са различитим интензитетима.

За позицију испред врха аноде ( $d = 14$  mm) емисија светлости је расла, па затим опадала пре пробоја и тај догађај је трајао око 2 ms (од  $t = - 2,5$  до  $t = - 0,5$  ms). То је уједно и време трајања короне у оваквим експерименталним условима. У међуелектродном простору на ( $d = 29$  mm), светло се појављивало касније и смањивало свој интензитет после пробоја. Најинтензивнија емисија светлости регистрована је испред катоде ( $d = 34$  mm) као максимум који одговара пробоју. Ово одговара фотографији, слика 2.6 за струју од 1,5  $\mu$ A. Регистровани временски развој овог интензивног пика показује да он траје око 2 ms. Његов интензитет је опадао са временом како се негативно светло ширило око катоде и иза ње, где је у каснијој фази развоја оно повећавало свој интензитет ( $d = 39$  mm). Евидентно је да се интензитет емитоване светлости повећао за време од око 10 ms на позицији ( $d = 50$  mm), што је последња позиција у диоди где је постојало светло у пражњењу које се може детектовати.





Слика 2.8. Временски развој емитованог светла по назначеним позицијама.

### 2.3. Резиме

У овом поглављу приказани су резултати истраживања прелаза из короне у тињаво пражњење. При томе коришћена је гасна диода пуњена неоном на притиску од 1,33 mbar. Анода је била од молибдена (Мо) у облику шиљка, а катода је била од бакра у облику цилиндра. Међуелектродно растојање је било 24 mm. При овој геометрији пражњење је започело на аноди, а после тога се трансформисало у нормално тињаво пражњење уз доминантно негативно светло око катоде. Мерења су изведена у динамичком и статичком режиму, где се интензитет струје кретао у границама од 5 nA до 10  $\mu$ A. Пробој је наступио при вредности струје од око 1  $\mu$ A и то је моменат када нестаје корона и прелази у тињаво пражњење. Мерења у реалном времену показују да са споро растућим напоном (5 V/s), корона постоји око 2 ms, и у следећих неколико милисекунди прелази у тињаво пражњење. Због геометрије и сниженог притиска гаса у диоди, негативно светло је претежно потицало од побуђених нивоа неона ниских енергија.

На овај начин, било је могуће регистровати такозвану другу и трећу фазу код формирања тињавог пражњења, када иницијалне лавине креирају проводни канал између електрода све до постизања стационарног режима у диоди.

### 3. Корона пражњење на атмосферском притиску

Тињаво пражњење на ниском притиску (реда 1 mbar) је дифузног типа и како је у претходном поглављу наведено, лако може испунити готово целу запремину гасне диоде. Са повећањем притиска оно има тенденцију сужавања око осе диоде, постаје нестабилно и долази до прелаза из тињавог у варнично пражњење. Ако услови буду такви да се могу остварити веће струје пражњења, реда ампера и више, варнично пражњење ће прећи у лучно. Због тога, на притисцима реда атмосферског примењују се специјалне геометрије, електроде и методе побуђивања како би се добило дифузно пражњење у гасу [14], [15].

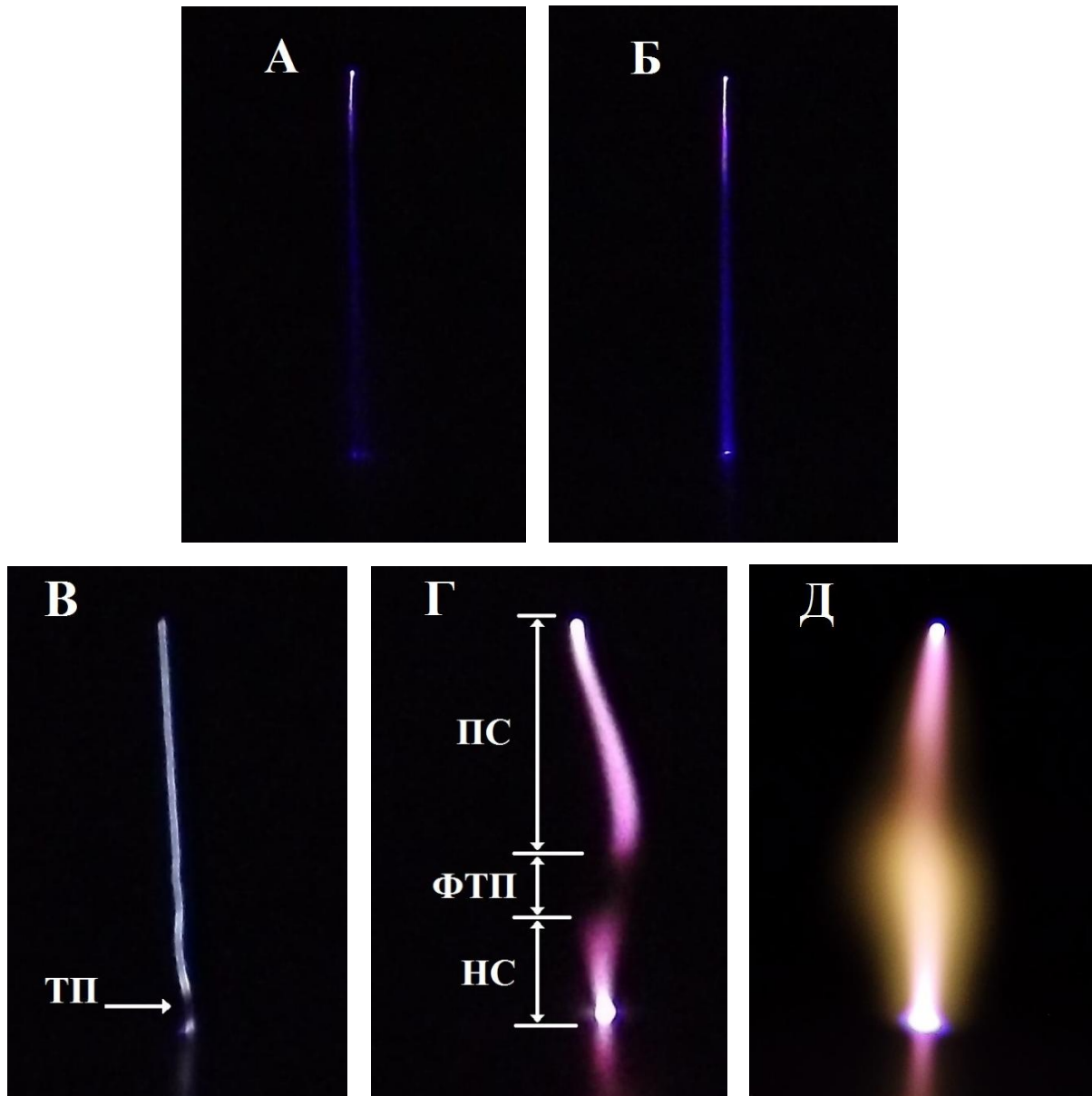
Као и у случају тињавих пражњења на ниском притиску, пражњење се често стабилише додавањем отпорника редно у коло пражњења, како не би дошло до неконтролисаног повећања струје. Поред ове методе, могуће је коришћење кондензатора или индуктивног калема везаног редно у коло пражњења, постављање диелектрика између електрода, као и коришћење електрода са великим омским отпором [14].

У овом истраживању стабилизација пражњења је извршена коришћењем отпорника редно везаног у коло пражњења или коришћењем дејонизоване воде као течне електроде са изузетно малом електричном проводљивошћу. Када је пражњење било успостављено између металне аноде и течне катоде, могуће је било добити дифузно пражњење, са сличним емисионим карактеристикама као и код пражњења на ниским притисцима.

Струју пражњења кроз течност преносе јони који имају много мању покретљивост него електрони у металу. Коефицијент секундарне електронске емисије за воду је 2 до 3 реда величине мањи него код већине метала, што узрокује значајне разлике у карактеристикама електроде. Коришћење течних електрода омогућава добијање дифузног тињавог пражњења у ваздуху на атмосферском притиску [16]. У овом истраживању, применом пулсирајућег једносмерног напона на металну аноду изнад водене површине на фреквенцији од 40 kHz пражњење је било најстабилније.

### 3.1. Корона пражњење на атмосферском притиску изнад металне електроде

На слици 3.1 приказани су различити облици корона пражњења, у ваздуху на атмосферском притиску у геометрији шиљак-раван, за случај позитивног шиљка изнад



Слика 3.1. Позитивно корона пражњење изнад металне плоче: А - позитивна корона, Б - појава светлог филамента са светлом тачком на површини катоде, В - прелазни режим пражњења са тамним простором (ТП) у близини катоде, Г - тињаво пражњење: НС - негативно светло, ФТП - фарадејев тамни простор и ПС - позитивни стуб, Д - дифузно пражњење.

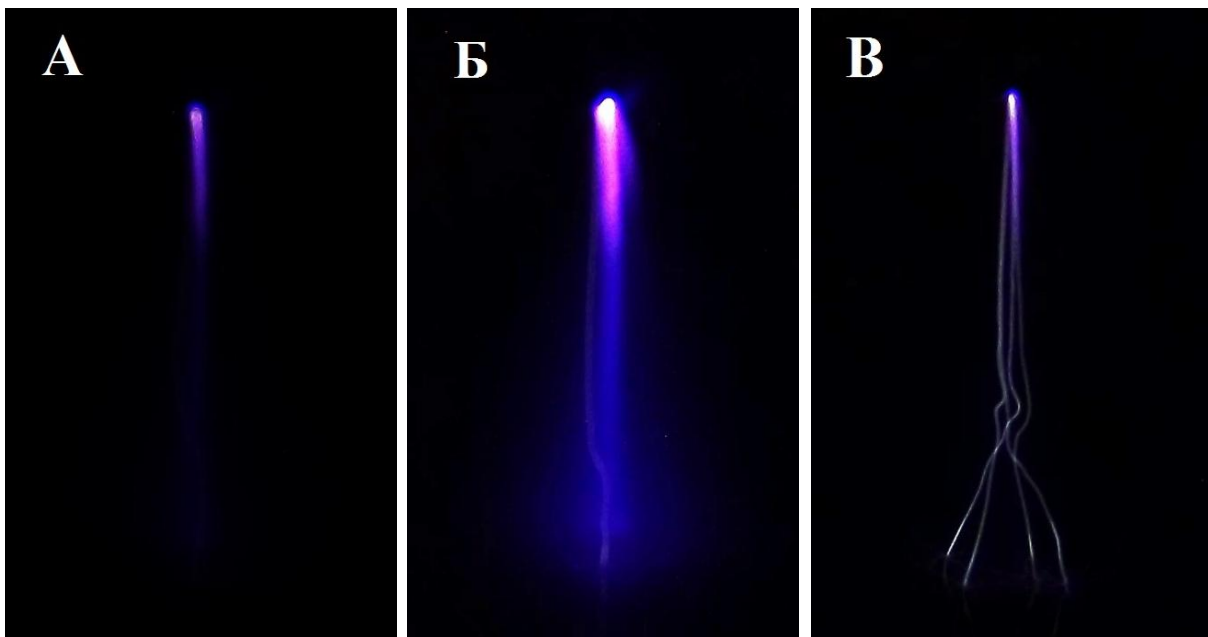
металне плоче. Пражњење је било генерисано позитивним пулсирајућим једносмерним напонам фреквенције 40 kHz. Коришћен је уређај описан у поглављу 4, с тим што је анода у овом случају била пониклована челична игла, дужине 25 mm, постављена окомито на раван катоде, са радијусом врха од 0,2 mm. Катода је била округла плоча израђена од алуминијума пречника 60 mm, постављена уместо ћелије реактора. Међуелектродно растојање је било 16 mm, а режими пражњења су бирани променом напона на аноди. Извршена су мерења усредњеног напона и струје по времену. Стабилисање пражњења вршено је додавањем отпорника у колу испред аноде зависно од услова пражњења.

На слици 3.1. (А) при напону на аноди од 11,6 kV и струји пражњења од 25  $\mu$ A, у близини шиљка уочавала се светлост позитивне короне слабог интензитета. Даљим повећањем напона, случај под (Б), дошло је до појаве филамента који се протезао кроз међуелектродни простор и спајао обе електроде. На месту његовог контакта са катодом уочавала се светла тачка. У овом случају, напон на аноди је био 12,3 kV, а струја 52  $\mu$ A. Са повећањем струје пражњења на 290  $\mu$ A, при напону на аноди од 12,2 kV, дошло је до појаве пражњења код кога се у близини површине катоде могао уочити тамни простор (ТП), док је између њега и аноде био уочљив светли стуб, случај (В). Даљим повећањем струје дошло је до наглог пада напона на аноди и брзог прелаза у тињаво пражњење са карактеристичним светлим зонама, што је дато на истој слици под (Г). Јасно су се уочавали: негативно светло (НС), Фарадејев тамни простор (ФТП) и позитиван стуб (ПС). Напон на аноди при овим условима био је 3,77 kV, а струја 4,2 mA. При још већим струјама пражњења од 10,8 mA када је напон на аноди био 3,2 kV, случај (Д), пражњење је постало дифузно и дошло је до његовог ширења у односу на уздужну осу пражњења. Слични резултати истраживања позитивног корона пражњења са електродом у облику шиљка изнад металне катоде добијени су у [17, 18, 19].

### 3.2. Корона пражњење на атмосферском притиску изнад водене површине

Интеракција између плазме и течности је растућа интердисциплинарна област која привлачи велику пажњу у смислу значајних еколошких и медицинских примена. Тестиран је већи број реактора који имају различите геометрије и принципе рада [16]. Ова пражњења карактерише неравнотежна атмосферска плазма (просечна енергија електрона је знатно виша од енергије тешке честице). Интеракција неравнотежне плазме са течностима се примењује у многим областима као што су: наука о материјалима, аналитичка хемија, напредне технологије оксидације, плазма депозиција, плазма полирање, медицинске апликације, третман воде, дезинфекција и тако даље [15].

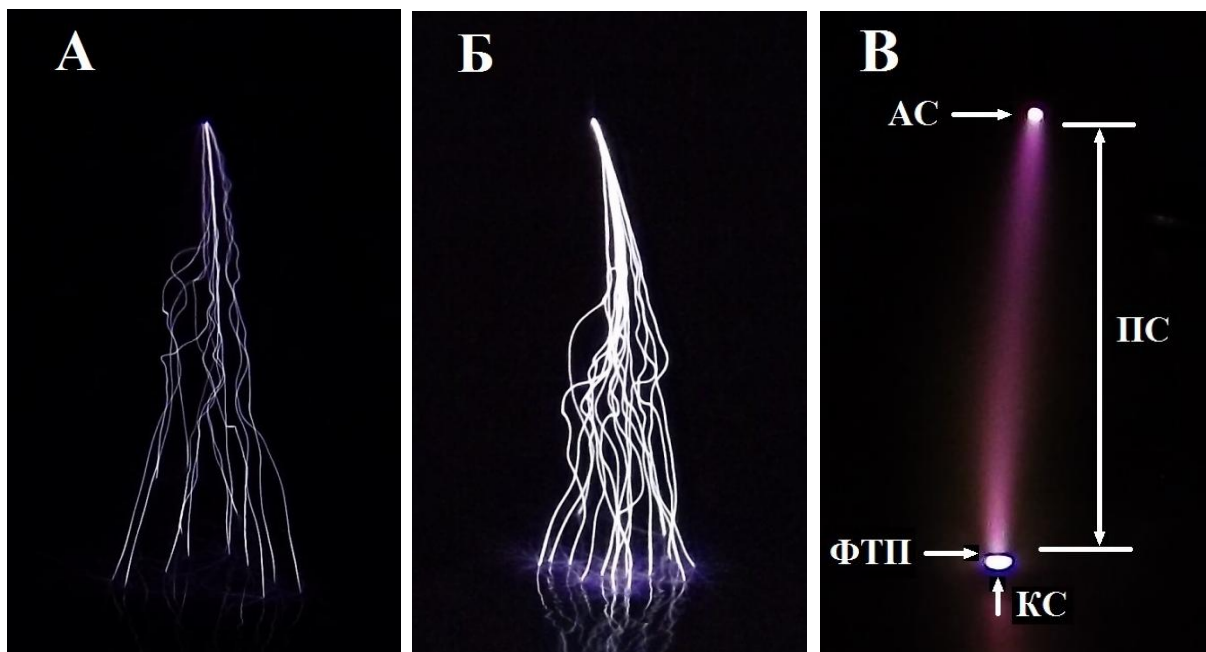
На слици 3.2 и слици 3.3 приказани су различити појавни облици пражњења у случају позитивног шиљка изнад водене површине на атмосферском притиску. Прелази



Слика 3.2. Позитивно корона пражњење изнад водене површине: А - слаба корона у близини шиљка без видљивих стримера, Б - корона јачег интензитета са видљивим стримером који се протеже од шиљка све до водене површине, В - формирање проводних канала у међуелектродном простору и почетак образовања светлих филамената.

између њих нису били нагли. Ово пражњење је било генерисано позитивним пулсирајућим једносмерним напонам фреквенције 40 kHz изнад водене катоде. Коришћен је уређај описан у поглављу 4, с тим што је анода у овом случају била пониклована челична игла дужине 25 mm, постављена окомито изнад водене површине, са радијусом врха од 0,2 mm. Међуелектродно растојање је било 16 mm, а режими пражњења су бирани променом напона на аноди. Измерени су усредњени напон и струја по времену. Пражњење је стабилисано малом проводношћу дејонизоване воде која је коришћена као течна катода.

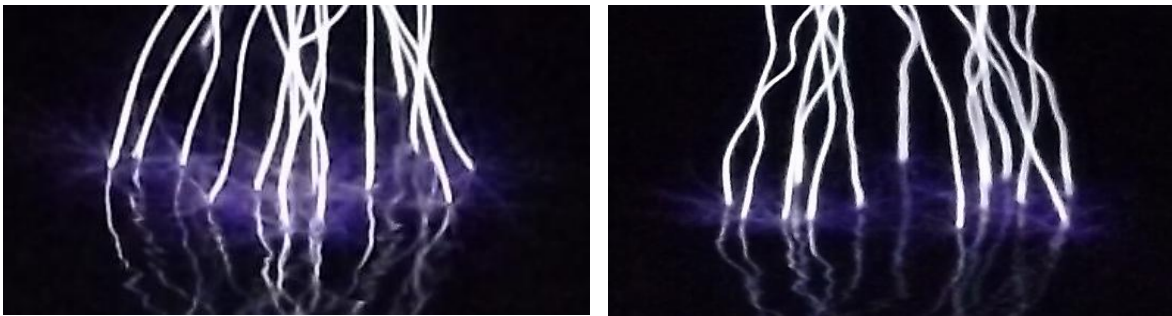
На слици 3.2. (А) при напону на аноди од 13,3 kV и струји пражњења од 30  $\mu$ A, у близини шиљка уочавала се светлост короне слабог интензитета и деформација површине воде испод шиљка. У случају под (Б) при напону на аноди од 15,8 kV и струји од 55  $\mu$ A, приказан је режим када је била приметна појава слабих стримера који су се протезали од аноде ка воденој површини и гасили у међуелектродном простору. Ова област на слици изгледа светлије и налази се у близини аноде са правцем простирања ка течној катоди.



Слика 3.3. Позитивно корона пражњење изнад водене површине: А - појава првих варница, Б - појава интензивних варница. В - прелаз из варничног пражњења у тињаво: где се уочавају: КТ - катодно светло, ФТП - фарадејев таман простор, ПС - позитивни стуб и АС - анодно светло.

Повремено је било могуће запазити стримере који су прошли кроз међуелектродни простор и стигли до водене површине, након чега је долазило до њиховог гашења. Таласање воде је било приметно. У случају приказаном на слици 3.2 (В) при напону на аноди од 16,9 kV и струји од 80  $\mu$ A, поред присутне короне и стримера у ваздуху у близини шиљка, поједини стримери су стизали до површине воде успостављајући проводне канале између аноде и катоде након чега је долазило до наглог повећања струје и загревања гаса у њима. То је изазвало настанак светлих филамената. Овакви стримери јављали су се насумично уз приметно таласање водене површине.

На слици 3.3 (А) корона се више није могла уочити и могле су се видети претежно варнице уз повремену појаву стримера. Измерен напон на аноди био је 19,7 kV и измерена струја 148  $\mu$ A. Таласање воде је било приметно, а међу звучним ефектима пуцкетање је било доминантно. У случају под (Б) при напону аноде од 15,5 kV и струји од 290  $\mu$ A, стримери се више нису уочавали, док су варнице биле доминантне, праћене јаким пуцањем, уз интензивну емитовану светлост. У контакту варнице са водом приметно је било пражњење које се ширило по њеној површини од тачке контакта варнице ка споља (слика 3.4).



Слика 3.4. Контакт варница са водом и ширење пражњења по њеној површини.

При напону од 2,85 kV и струји од 6,5 mA дошло је до наглог преласка из варничног у тињаво пражњење на високом притиску, слика 3.3 (В). Оно је постало континуално без појаве стримера, варница и пуцкетања. Јасно су се уочавали: катодно светло (КС), Фарадејев тамни простор (ФТП), позитиван стуб (ПС) и анодно светло (АС). Слични

резултати истраживања пражњења са електродом у облику шиљка изнад водене површине могу се наћи у [20, 21].

Стабилне органске полутанте је врло тешко уклонити из отпадних вода конвенционалним третманима због њихове високе стабилности и отпорности на светлост, топлоту, уобичајене оксидационе агенсе и аеробну биолошку разградњу [22]. Оксидација и разградња молекула таквих полутаната може се извести применом напредних процеса оксидације (Advanced Oxidation Process, AOP), у којима се одвија деловање реактивних врста молекула и атома са веома високим оксидативним потенцијалом, као што је реактивни краткоживећи молекул  $\bullet\text{OH}$ . Он се може генерисати електрохемијским методама [23], UV зрачењем у присуству молекула  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и фотокатализатора [24] и применом различитих врста плазме. Плазма генерисана у течности или у ваздуху је извор јона, реактивних атома и молекула, електрона, UV зрачења, што обезбеђује ефикасну разградњу органских молекула у води [25, 26].

Позитивно пулсирајуће корона пражњење са течном катодом, које је било предмет овог истраживања, карактерише се ниском температуром гаса и високим електронским температурама. У току овог пражњења у реактору настају неки од следећих атома, молекула и јона:  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\bullet\text{OH}^-$ ,  $\bullet\text{O}^-$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\bullet\text{HO}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\bullet\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  [27, 28, 29]. Створени јони, реактивни атоми и молекули као и UV зрачење, могу да пређу из гасне у течну фазу кроз прелазни слој ваздух-вода између ових фаза. Краткоживећи реактивни атоми и молекули у ваздуху могу ступити у реакције пре него што пређу у воду, док се на пример молекул озона због свог дужег времена живота може лако растворити у води и даље изазвати већи број реакција [30].

Овакав тип короне, продукује молекуле  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  у ваздуху интеракцијом са азотом. Ови молекули могу реаговати са молекулима воде,  $\bullet\text{OH}$  молекулима или другим реактивним атомима и молекулима у ваздуху и води. На тај начин долази до формирања молекула  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  и њихов прелазак у воду кроз гранични слој ваздух-вода, што доводи до повећања киселости воде, тј. смањења вредности рН (негативни логаритам концентрације  $\text{H}^+$  јона у води) [16, 29].



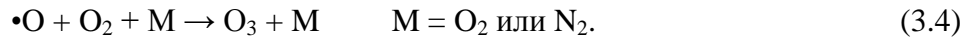
### 3.3. Реакције у гасној фази

Брзи електрони произведени у зони корона пражњења око шиљака, могу имати енергије реда 10 eV. Неки од њих могу имати и веће енергије. Овакви електрони интерагују са молекулима ваздуха, што доводи до стварања многих реактивних врста као што су молекули (радикали): •OH, •O, и •NO; побуђени молекули N<sub>2</sub>; и атомски и молекуларни јони (нпр. O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>), који могу даље да реагују са стабилнијим врстама [14]. Радикалом се назива сваки атом, молекул или јон, са једним или више неспарених електрона у спољашњој орбитали [31].

Нееластични судар електрона са молекулима кисеоника у ваздуху може произвести слободне радикале кисеоника[14]:



а након тога се озон ствара реакцијама ових слободних радикала:



Стварање NO<sub>x</sub> у ваздуху може се представити на следећи начин [14,16]:



(NO<sub>x</sub> је општи термин који се користи за једињења азот-кисеоник као што су NO и NO<sub>2</sub>), где кисеонични радикали потичу из једначина (3.1–3.3) и азотних радикала, када молекул N<sub>2</sub> буде дисоциран ударом електрона:



Произведени NO може даље да реагује са O<sub>2</sub> [32,33]:



Уклањање NO из ваздуха при ниским концентрацијама NO представља једначина (3.8), што је праћено реакцијом



Друга врста радикала која је важна је хидроксил радикал •OH. Производи се у влажним гасовима (нпр. влажан ваздух) следећом реакцијом [34]:



Стварање киселина HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> представљено је следећим реакцијама [16]:



### 3.4. Реакције у прелазној зони гас-течност

Прелазна зона гас-течност има изузетно сложу и динамичну природу. Површински напон и динамички процеси попут брзине преноса масе и енергије, који представљају макроскопска својства на прелазној зони, контролишу се међумолекуларним привлачним и одбојним силама. У течности постоји мали удео молекула који имају кинетичку енергију за превазилажење привлачних сила, док је у гасној фази или пари кинетичка енергија већа и одбојне силе су веће од привлачних сила [35]. Прелазак из течне у гасну фазу може се представити променом густине између фаза у прелазној зони гас-течност, чија је ширина највероватније неколико нанометара. Прелазна зона је веома сложена, јако динамична са брзим флукуацијама и разменом молекула воде између фаза, што може бити веома важно у транспортним процесима [15].

У прелазној зони гас-течност поред хемијских реакција појављују се истовремено и транспортни процеси. На пример, реакција:



која представља настајање водоник пероксида рекомбинацијом хидроксил радикала, може се појавити у гасу (г), течности (т) или у прелазној зони гас-течност (пз), на следећи начин [15,16]:



Реакција (3.19) представља транспорт водоник пероксида у течност из прелазне зоне гас-течност.

### 3.5. Реакције у течној фази

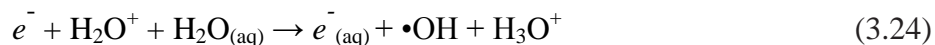
Код корона пражњења интеракцијом брзих електрона у непосредној близини шиљка са молекулима гаса, настају следеће реактивне врсте у већим концентрацијама  $\bullet\text{NO}$ ,  $\bullet\text{O}$ ,  $\bullet\text{OH}$  и  $\bullet\text{HO}_2$  [36]. Мерења реактивних врста у пражњењу, са конфигурацијом електрода, шиљак-водена површина, показују да су густине  $\bullet\text{OH}$  веће од  $10^{23}/\text{m}^3$  [37]. Код корона пражњења, због јаког електричног поља, у гасној фази долази до појаве јонског ветра, што условљава појачан транспорт јона, радикала и неутралних честица у течну фазу. У току овог процеса, долази до појачаног мешања у течности, она интензивније испарава и то утиче на реакције гасне фазе. У зависности од услова, могуће је интензивно расипање енергије у течност, посебно када је течна електрода катода [15, 16]. На пример, јони  $\text{H}_2\text{O}^+$  који настају у гасној фази бомбардују површину течности након убрзања у јаком електричном пољу и ступају у реакцију са  $\text{H}_2\text{O}$  што узрокује стварање хидроксил радикала, који се могу рекомбиновати и формирати водоник пероксид. Процењена просечна енергија позитивних јона који улазе у течну фазу је неколико eV. Поред овога и електрони ниских енергија могу такође доспети у течност ( $e^-_{(г)} \rightarrow e^-_{(т)}$ ). Они су важан прекурсор за реактивне хемијске врсте и тиме веома важни за хемијске реакције у прелазној зони гас-течност. Секундарна емисија електрона изазвана ударом јона на површину течности је веома важан процес. Значајно се разликује од секундарне емисије електрона на површини металних електрода [16].

### 3.6. Реакције изазване фотонима

Фотони већих енергија такође могу играти значајну улогу у реакцијама у нетермалној плазми. Електрична пражњења у ваздуху могу емитовати UV зрачење у следећим опсезима: UVC (100 – 280nm) са малом емисијом и UVB (280 – 320nm) и UVA (320nm – 400nm) углавном са значајном емисијом. Велика је вероватноћа да ће фотони произведени у електричном гасном пражњењу у ваздуху несметано проћи кроз прелазну зону, а затим бити апсорбовани у течности. Фотони са  $\lambda < 170 \text{ nm}$  могу се 90% апсорбовати у течном слоју дебљине дела милиметра. Дубина продирања за фотоне са  $\lambda = 185 \text{ nm}$  је око 0,1 cm. За  $\lambda > 185 \text{ nm}$  UV зрачење продире дубље у течност и производи фотохемијске реакције [15]. На пример, у случају фотојонизације у ваздуху, побуђени молекула азота емитује UV фотон у опсегу 98–102,5 nm и јонизује молекула кисеоника. У том процесу се ствара слободни електрон [14].



У случају када се UV зрачење апсорбује у води са раствореним гасовима као што је  $\text{O}_2$ , могу настати следеће реакције [15]:



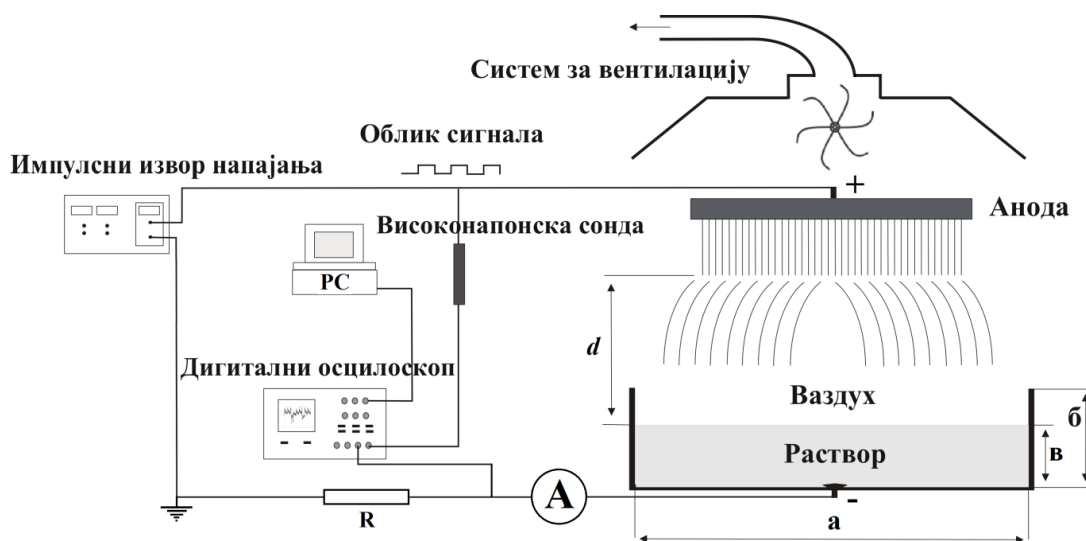


Резултати ових реакција су дисоцијација молекула воде и  $\text{O}_2$ . Присутан је и настанак атома кисеоника у основном и побуђеном стању, припајања електрона и настајања хидроксил радикала;  $\bullet\text{OH}$  настао реакцијом (3.22) може се појавити у различитим електронским, вибрационим и ротационим стањима, што зависи од апсорбоване енергије дате таласне дужине [38]. Вишак енергије фотона може се претворити у кинетичку енергију честица које су учествовале у реакцији. Продукти реакција (3.22; 3.23; 3.24) у води иницирају стварање реактивних врста као што су:  $\text{H}_2$ ,  $\bullet\text{OH}^-$ ,  $\bullet\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\bullet\text{HO}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\bullet\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_2$ , при чему реакција 3.24 следи реакцију 3.23 [27,28]. Такође, UV зрачење, може индуковати фотокаталитичке процесе у води [15].

## 4. Прототип корона реактора

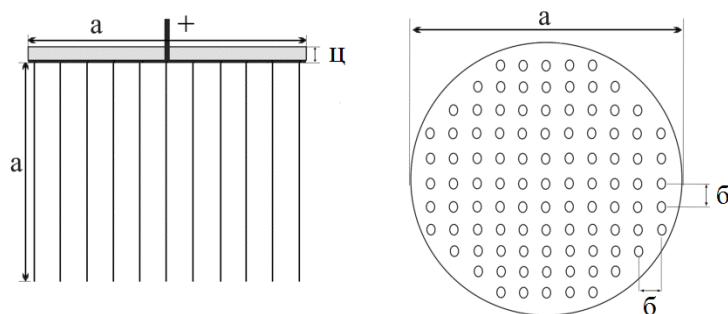
За потребе истраживања која су предмет ове дисертације развијен је отворени реактор на атмосферском притиску, заснован на нетермалном електричном пражњењу у ваздуху типа позитивне пулсирајуће короне. Коришћен је за разградњу комерцијалне реактивне антрахинонске текстилне боје, Реактивна плава 19 (Reactive Blue 19, RB 19) у воденом раствору.

Електрода која је имала улогу аноде, у својој конструкцији садржала је металне игле направљене од нерђајућег челика и коришћена је за генерисање короне у ваздуху на атмосферском притиску. Наменски су били развијени и тестирани: импулсно напајање, које се састоји од једносмерног генератора импулса и излазног степена високог напона и комплетна комора реактора отвореног типа. Комора се налазила у дигестору са центрифугалним вентилатором AC R2E225-BD92-09. Запремина ваздуха у дигестору је била много већа од запремине коморе реактора. Проток ваздуха и насталих гасова за време рада реактора на излазу из дигестора био је процењен је на  $1 \text{ m}^3/\text{min}$ . Распон фреквенције пулсирајућег напајања био је  $0,1\text{--}250 \text{ kHz}$ , највиши излазни напон  $50 \text{ kV}$  у односу на нулти потенцијал (уземљење), а максимална излазна снага је била  $110 \text{ W}$ . За потребе експеримената обезбојавања раствора боје RB 19 изабрана је константна фреквенција од  $40 \text{ kHz}$ . Експериментална поставка шематски је приказана на слици 4.1.



Слика 4.1. Шема експерименталне поставке: а и б су унутрашњи пречник и висина ћелије реактора редом, а в је ниво раствора у ћелији.

Корона пражњење се формирало на врху сваке игле на аноди, у гасној фази изнад течности. Број игала био је 97, а међусобна удаљеност 2,5 mm. Биле су залемљене на кружној штампаној плочи (PCB), пречника 29 mm, све повезане на исти потенцијал и распоређене у 11 редова, као што је приказано на слици 4.2. Максимална и минимална удаљеност од ивице штампане плоче и игле биле су 0,75 mm, односно 0,35 mm. Број игала подељених у редове од првог до једанаестог реда био је симетричан у следећем низу: 5, 7, 9, 11, 11, 11, 11, 11, 9, 7, 5. Дужина игала је такође била 29 mm. Пражњење је било најинтензивније на спољашњим иглама и његов интензитет се смањивао идући према центру аноде.



Слика 4.2. Шема металне аноде: бочни приказ - лево и поглед са предње стране (од водене површине ка електроди) - десно. Кругови означавају положаје игала. Наведене димензије су  $a = 29$ ,  $b = 2,5$  mm,  $c = 1$  mm.

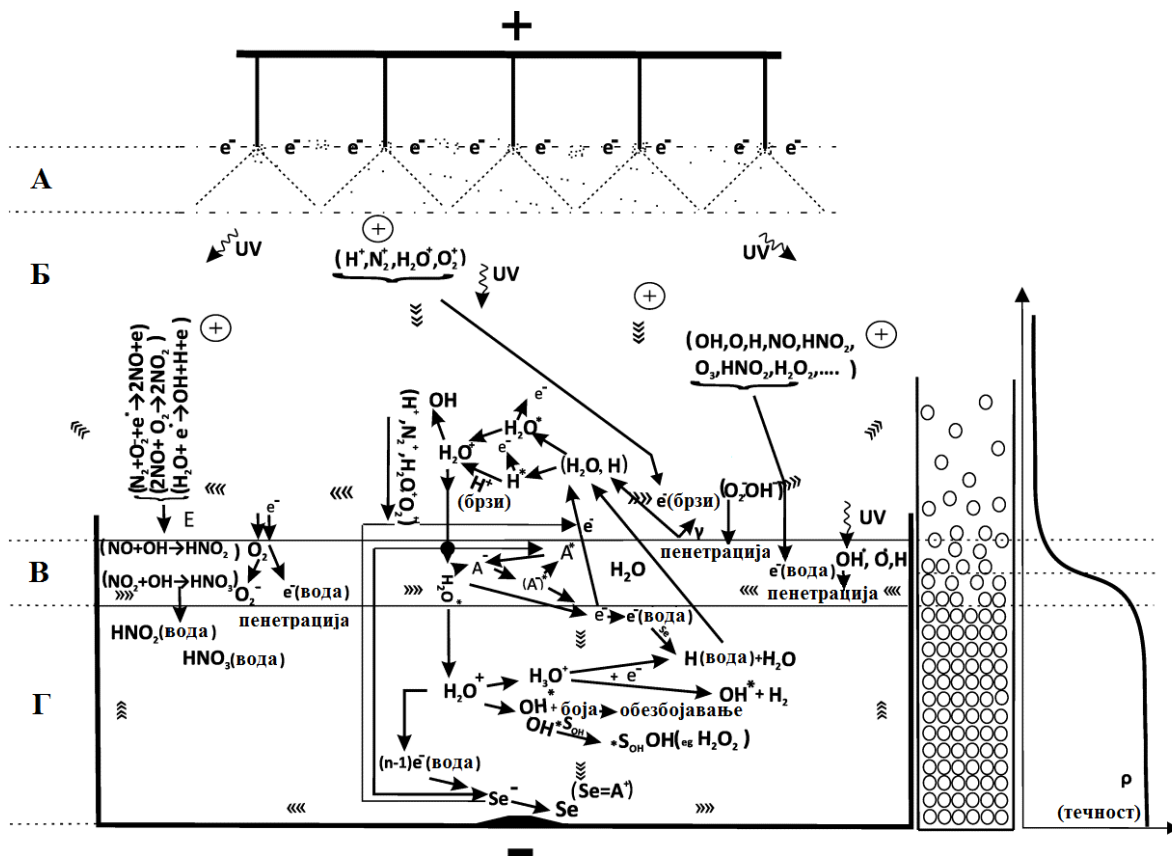
Површина течности је представљала електроду, у овом случају катоду. Ћелија реактора је била израђена од поливинил хлорида (PVC) у цилиндричном облику. Унутрашњи пречник и висина ћелије били су 46 и 27 mm, при чему је метална контактна електрода од прохромског челика (пречника 6 mm и висине 1,5 mm) била смештена у средишњем делу реактора на самом дну и спојена са нултим потенцијалом. Ниво раствора у ћелији реактора је био 6 mm. Позитивни јони који су настајали у корона пражњењу, кретали су се кроз ваздух ка течној катоди. Густина јонске струје на површини течности контролисана је међуелектродним растојањем ( $d$ ) од аноде до саме површине течности. Растојања су била у границама од 16 до 43 mm, што је одговарало густинама струје од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  до  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , израчунатих на основу површине течне електроде од  $16,61 \text{ cm}^2$ . Произведени гасови су одвођени из реактора системом за вентилацију. Струја реактора усредњена по времену, измерена је аналогним инструментом Iskra Unimer 06, а одговарајући сигнал је био узет са отпорника R (100  $\Omega$ ). Напон



пражњења мерен је високонапонском сондом Tektronix P6015A. Сигнали за струју и напон у реактору, снимљени су на рачунар помоћу дигиталног осцилоскопа TDS 2024C, а шема повезивања дата је на слици 4.1.

Шематски дијаграм хемијских процеса у реактору током корона пражњења приказан је на слици 4.3. Разликују се четири зоне: зона пражњења (А), зона дрифта позитивних јона (Б), прелазна зона гас-течност (В) и зона течне фазе (Г). Брзи електрони (енергија 10 eV и више) произведени у непосредној околини шиљака у електричном корона пражњењу иницирали су покретање бројних процеса. Судари електрона и молекула гаса били су главни покретач свих реакција, што је довело до стварања реактивних врста радикала:  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}$ , и  $\bullet\text{NO}$ , побуђивања молекула  $\text{N}_2$  и атомских и молекуларних јона (нпр.  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ), који су могли даље реаговати са стабилнијим врстама.

При максималним густинама струје у реактору, детектовано је UV зрачење слабог интензитета. У интеракцијама између корона пражњења и течности, хемијске реакције су се дешавале у течној и гасној фази, а на прелазу гас-течност присутни су били истовремено и транспортни процеси. Прелазна зона гас-течност може се представити променом густине у самом прелазу између гасне и течне фазе. Густина у прелазној зони је преко 90% мања од вредности густине течности, а њена приближна дебљина је неколико нанометара [15].



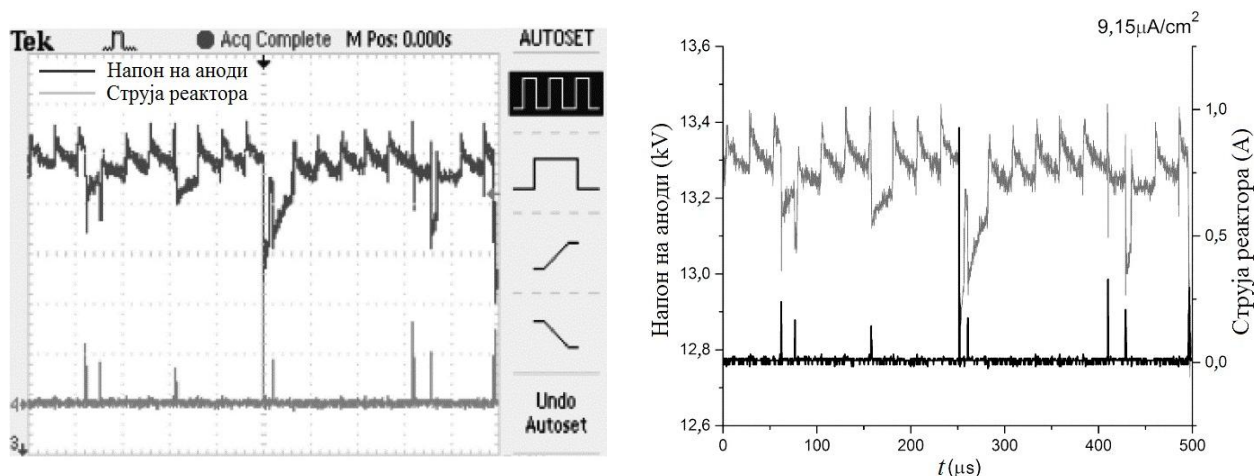
Слика 4.3. Шематски дијаграм хемијских процеса у реактору; (А) зона пражњења; (Б) зона дрифта позитивних јона; (В) прелазна зона гас-течност; (Г) зона течне фазе. Циркулација ваздуха и течности означена је стрелицама. Промена густине у фазама је означена са десне стране.

Наелектрисане честице су доспевале у течну фазу под утицајем електричног поља. Радикали и неутралне честице доспевале су у течну фазу у сударима, преносом дела кинетичке енергије јона на њих и дифузијом. Електрони малих енергија могли су доспети у течност [15]. Течност је испаравала што је утицало на реакције гасне фазе [29]. У воденом медијуму, струја пражњења се преноси јонима који имају много мању покретљивост од електрона у металима, а коефицијент секундарне емисије електрона код течне катоде ( $\gamma = 10^{-3} - 10^{-4}$ ) је за 2-3 реда величине мањи у поређењу са металном катодом. То је довело до значајно различитих својстава течне електроде и могуће је било добити дифузно пражњење на атмосферском притиску у ваздуху [16].

## 4.1. Тестирање реактора

### 4.1.1. Густина струје и њена веза са укупним бројем и фреквенцијама стримерних струјних импулса

У досадашњим публикацијама, везаним за истраживања електричних пражњења код импулсне короне у гасу изнад водене површине коришћене су фреквенције до 1 kHz. У овом истраживању коришћена је много виша фреквенција. Сваки импулс узроковао је брзи пораст напона на аноди, након чега је он почињао да опада до појаве следећег импулса и циклус се понављао. Дакле, корона се увек одржавала дефинисаним осциловањем напона на датој фреквенцији импулса око неке средње вредности, при чему напон није никада пао на нулу. Минимална вредност напона на аноди није никада била нижа од напона паљења короне  $V_k$ , који је за позитивни једносмерни напон износио 7,62 kV, при нормалним условима рада реактора. На слици 4.4 (десно), приказана је зависност струје и напона од времена: облик напонског сигнала из импулног извора напајања измерен на аноди приказан је сивом линијом, а облик струјног сигнала из реактора црном линијом, за назначену густину струје.



Слика 4.4. Оригинална слика снимљена на осцилоскопу (лево), обрађена слика (десно).

У публикацијама других аутора, са којима су вршена поређења, корона пражњење постоји строго само током импулса, на знатно нижим фреквенцијама. У овом случају, рад

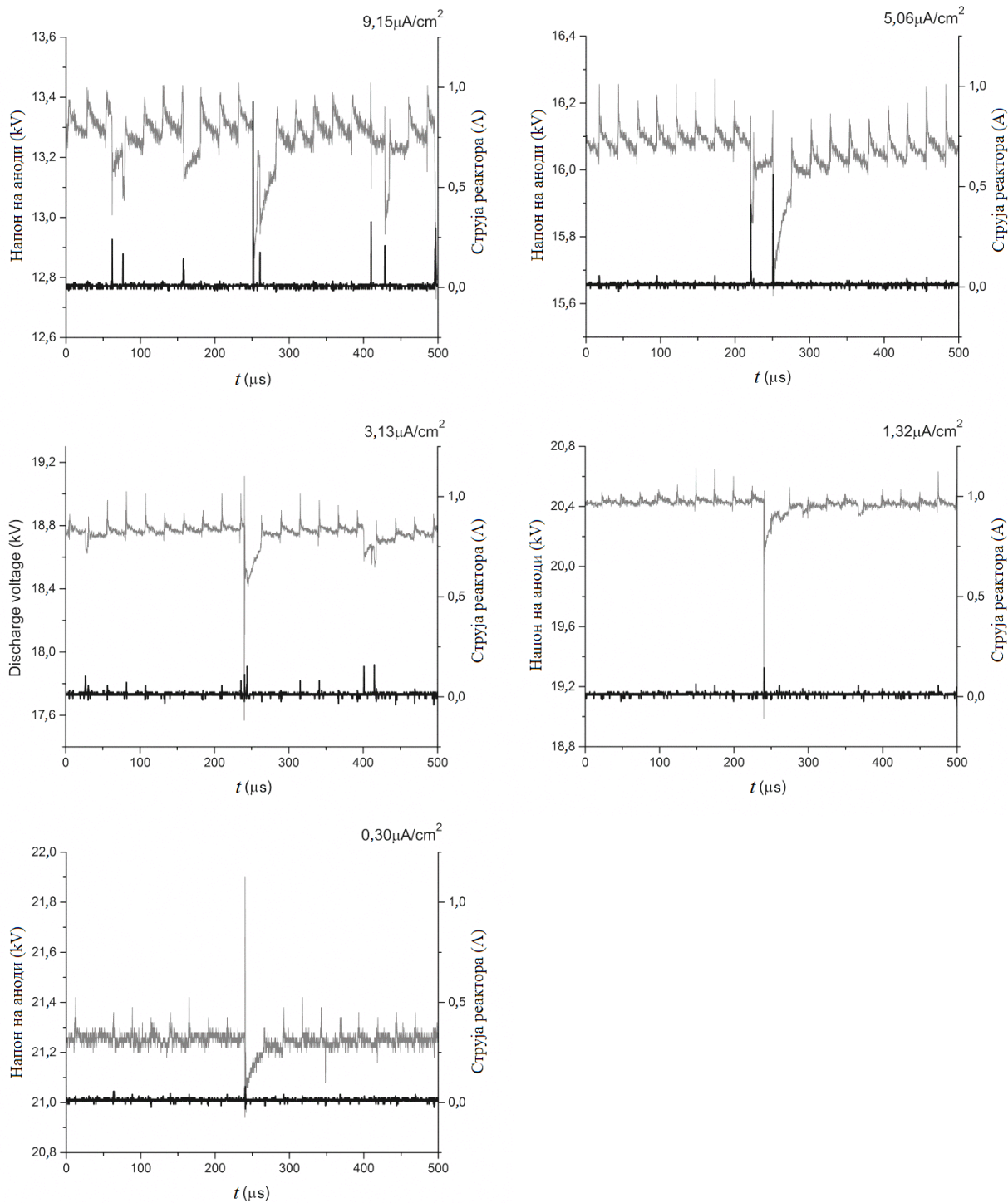
са пулсирајућим напоном при вишим фреквенцијама, снизио је напон паљења короне  $V_k$  на 7,29 kV при истим условима пражњења као код једносмерног напона и истовремено подигао праг за појаву варнице и повећао стабилност пражњења [3]. Сходно томе, снага реактора се такође могла повећати за вредност тог прага.

Током мерења уочено је да струјни импулси не прате строго пулсирајућу излазну фреквенцију од 40 kHz и њихова појава је претежно случајна. Први могући разлог је мала амплитуда пулсирајућег напона у односу на амплитуду целог напонског сигнала. У другим публикацијама, комплетна амплитуда појединачних напонских импулса јасно је одвојена периодом релаксације са напоном од нула волти, а тренутни импулси прате задату фреквенцију напонских импулса. Други могући разлог је тај што је кретање позитивних јона ка катоди и преношење дела њихове кинетичке енергије на неутрале, (јонски ветар), проузроковало видљиве деформације и таласања површине течне катодe (заједно са конвекцијом и турбуленцијом унутар течности), тако да је растојање између аноде и течне катодe стално осциловало.

Укупан број и фреквенције струјних импулса стримера у једној секунди, строго су зависили од густине струје у реактору. На већим густинама струје, удаљеност између аноде и течне катодe је била мања, електрично поље је било јаче, изазивајући чешће појављивање стримера. Сваки стример регистрован је као оштар струјни скок (импулс) са одговарајућим падом напона на аноди. Већа струја реактора резултовала је нижом средњом вредношћу напона на аноди (слика 4.5).

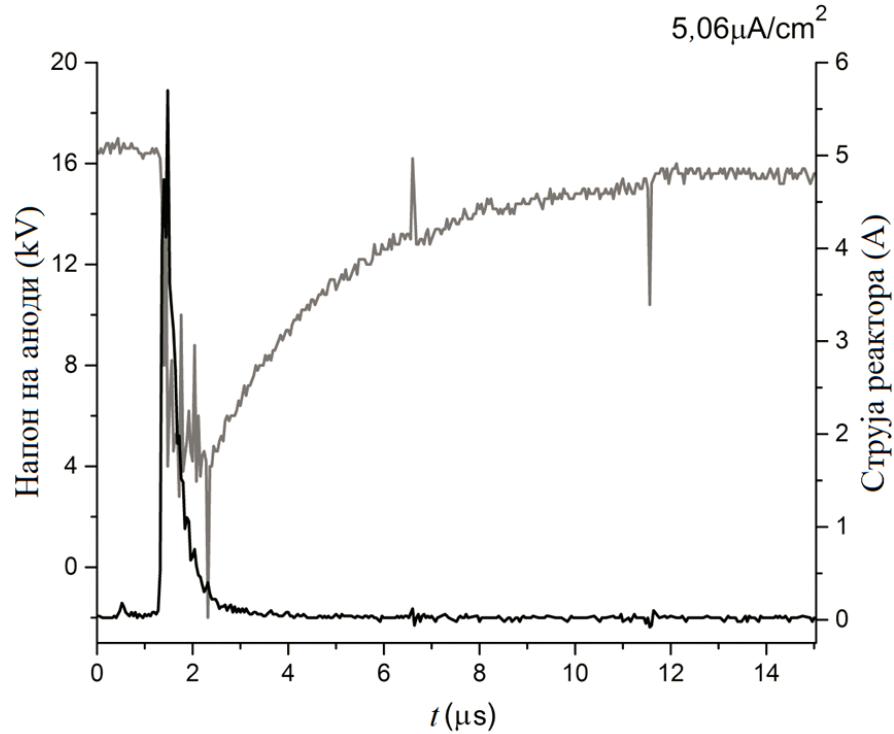
При густини струје већој од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (растојања испод 16 mm) присутна је појава варница са врло интензивним струјним импулсима и брзим падом напона. Густине струје од  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  и ниже (растојања од 43 mm и више) су биле врло ниске и обезбојавање раствора није примећено, те су та растојања изабрана као гранична растојања.

Сходно томе, добијено је корона пражњење без варница и са појавом стримера малог интензитета. Такође, интензитет UV зрачења је био веома низак, па је његов утицај био занемарен [40].



Слика 4.5. Сигнал напона измерен на аноди генерисан импулсним напонем (сива линија) и струја реактора за означене густине струје (црна линија).

У случају појаве варница, пад напона на аноди је био врло значајан и праћен веома интензивним струјним импулсима (слика 4.6). Такви случајеви су били избегнути и реактор није радио под таквим условима.



Слика 4.6. Пад напона на аноди (сива линија) и струја у реактору (црна линија), у случају појаве варнице.

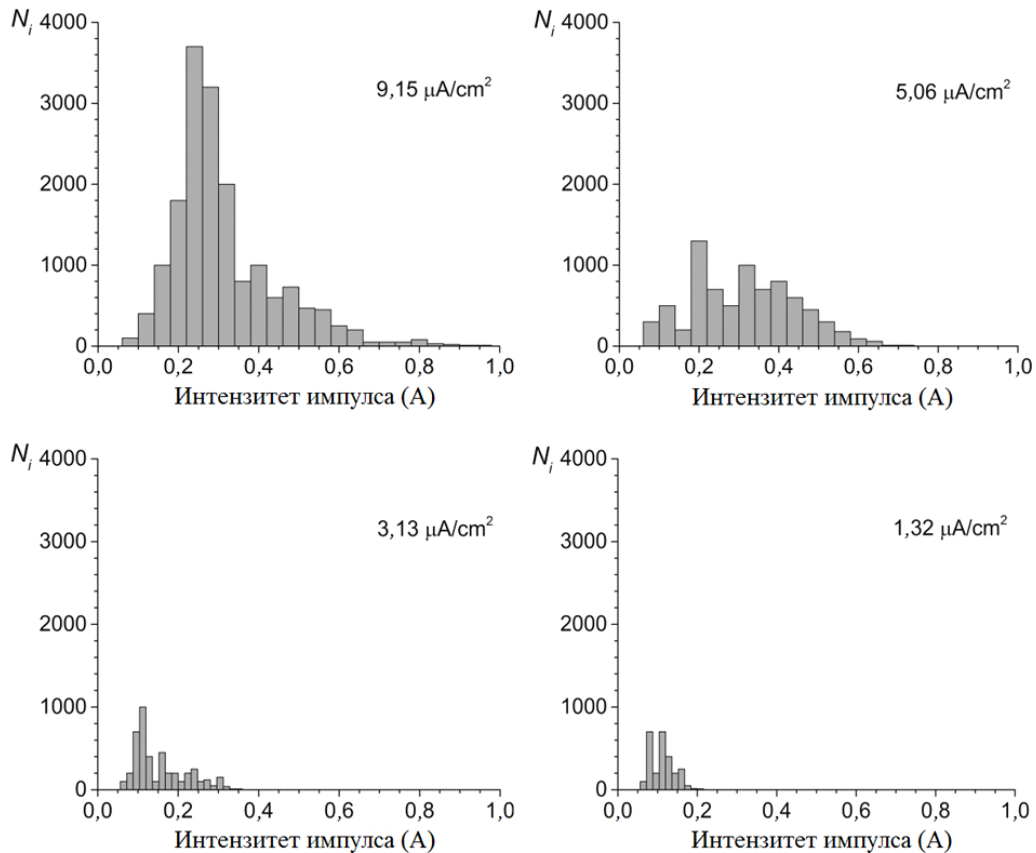
Из прикупљених података било је могуће одредити хистограм фреквенција струјних импулса стримера у једној секунди за назначене густине струје, приказан на слици 4.7.

Као што се може видети са хистограма, приказаних на слици 4.7, број струјних импулса у секунди опадао је са смањењем густине струје. Просечни укупни број струјних импулса у секунди за густине струје од 9,15; 5,06; 3,13 и 1,32  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  редом био је: 17010, 7700, 4380, 2625.

Анализа за густину струје од 0,30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  је изостављена, због малог укупног броја струјних импулса (просечно 101 у секунди). Такође, њихов интензитет је био веома низак. У таквом се случају они се нису могли јасно издвојити због сметњи током самог корона

пражњења. Истовремено, пражњење у том случају нема видљив утицај на брзину уклањања боје под тим условима (слика 5.1 (Б)). У складу с тим, у овој су анализи коришћени само струјни импулси изнад 0,05 А.

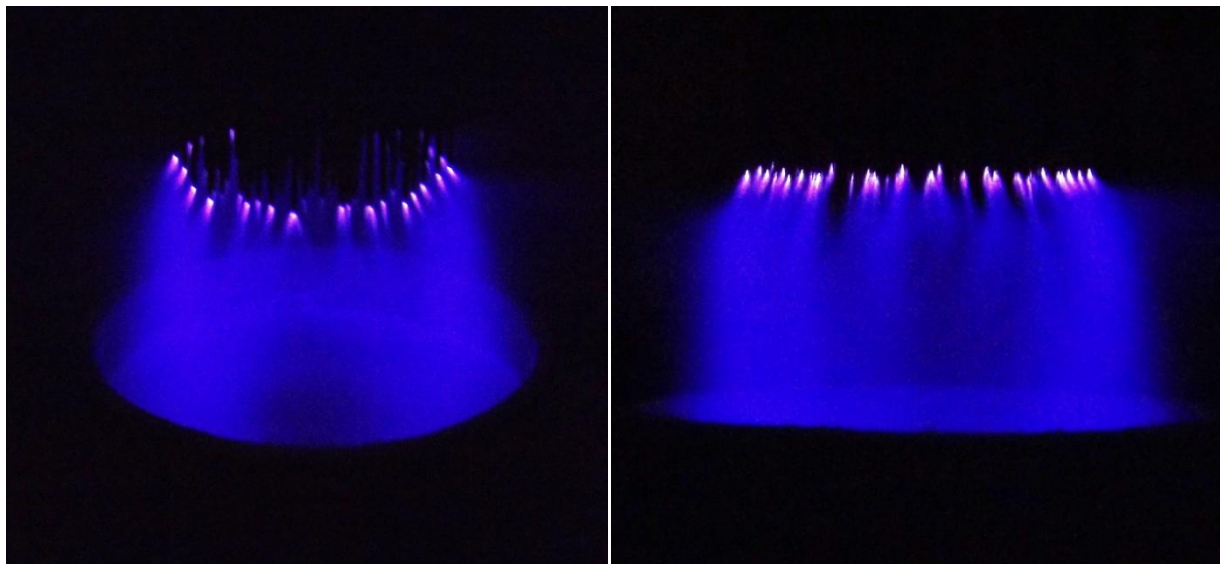
За густину струје од  $1,32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , струјни импулси се групишу око 0,1 А, а максималне вредности су на око 0,2 А. Густина струје  $3,13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  показује проширени опсег импулса до око 0,35 А са груписањем мало изнад 0,1 А. Трећи случај за  $5,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , а груписање импулса је на око 0,2 А, а распон за максималне вредности је до 0,7 А. За  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  струјни импулси се групишу на интензитетима од око 0,25 А, а њихове максималне вредности достижу скоро 1 А.



Слика 4.7. Хистограми фреквенција стримерних струјних импулса у једној секунди за назначене густине струје.

У зависности од густине струје у току рада реактора, издвојена су три карактеристична режима.

Први је радни режим који обухвата опсег густина струје од  $0,30$  до  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . У току рада реактора при овим условима није било појаве интензивних стримера и варница. Под дејством јонског ветра, површина водене катоде се стално таласала и међуелектродно растојање није било константно. Пражњење је било у облику кишобрана и покривало је готово равномерно целу водену површину. У самом њеном центру могла се уочити мања разлика при погодном углу фотографисања камером (Finerix S4000) и дужим временима отвора бленде (слика 4.8 лево). У току рада реактора детектован је звучни сигнал у виду јаког шума.



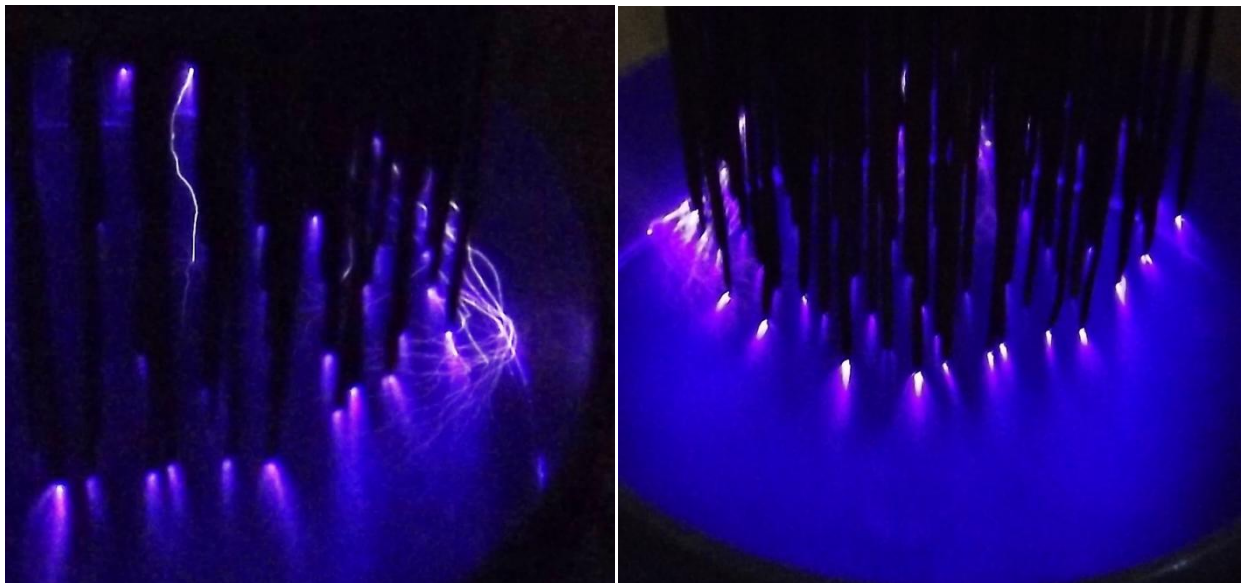
Слика 4.8. Реактор у нормалном раду при густини струје од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Лево је поглед под углом одозго, а десно поглед са стране.

Други режим карактеристичан је за густине струје ниже од  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  у ком случају није примећено обезбојавање раствора, нити друге значајније промене. Испод игала могла се приметити блага деформација водене површине због слабог јонског ветра. Интензитет емитоване светлости је био слаб и рад реактора је био неефикасан. У току рада



реактора могао се чути слаб шум и пуцкетање. Овај режим није представљен на фотографијама.

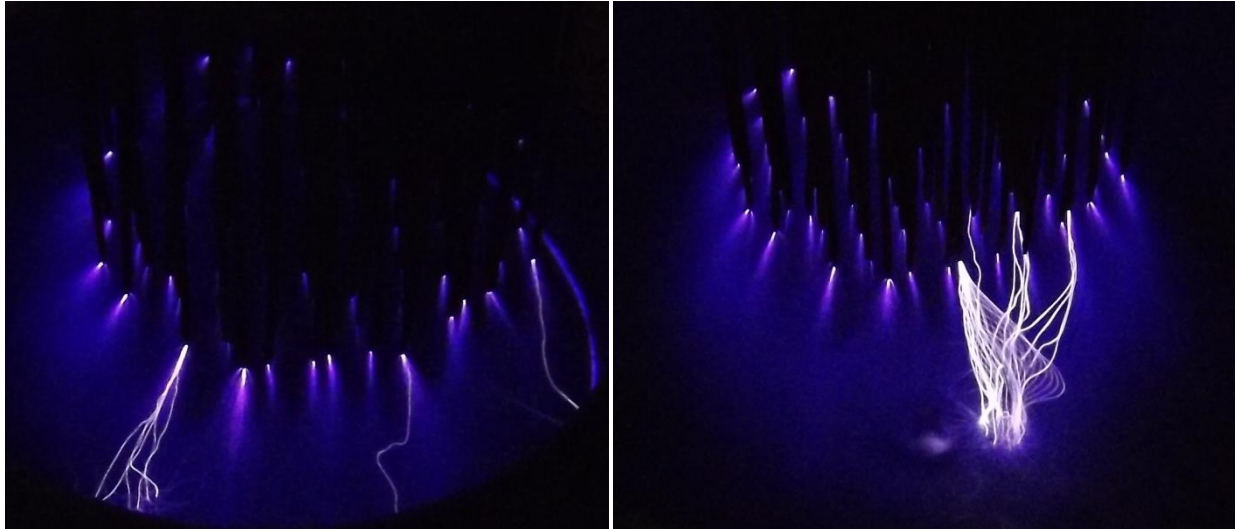
Трећи режим карактеришу веће густине струје од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . У њему је пражњење било нестабилно и долазило је до појаве интензивних стримера и варница. Под дејством јаког јонског ветра, водена површина се значајно таласала и ово је био један од главних узрока појаве варница због велике амплитуде промене међуелектродног растојања. Овај режим није коришћен за истраживање.



Слика 4.9. Реактор у раду при густини струје већој од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Лево се виде стримери већег интензитета који се шире по воденој површини и мања варница која је у директном контакту са водом, а десно стримери на шиљцима без контакта са воденом површином.

Јаки стримери који се јављају на шиљцима не морају остварити контакт са воденом површином. У случају када дође до њиховог контакта са водом могу почети да се шире по њеној површини. Поред њих, јављају се и варнице које могу премостити цео међуелектродни простор у виду светлог филамента, уз карактеристичан звук праска (слика 4.9).

На слици 4.10 приказан је случај појаве неколико варница истовремено или појаве групе варница. Ово је било карактеристично за густине струје преко  $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Пражњење је карактерисало изузетно јако таласање водене површине. Пад напона на аноди је био значајан уз појаву јаких струјних импулса.

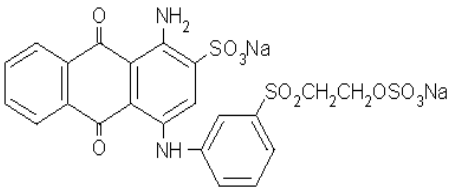


Слика 4.10. Реактор у раду при густини струје већој од  $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Лево је приметна појава варница на више места истовремено, а десно се види група јаких варница у директном контакту са водом. Ове појаве су биле потпуно искључене у току експеримената.

#### 4.1.2. Припрема раствора боје, методе мерења и енергетска ефикасност

Боја RB 19, (Aldrich) р.а. чистоће коришћена је за прављење раствора без даљег пречишћавања. Њене главне карактеристике дате су у табели 4.1. Сви раствори су припремљени у дејонизованој води (18,2 MΩ, Smart2Pure, Thermo Scientific, USA). Експерименти обезбојавања су вршени на собној температури од  $25 \pm 0,5$  °C, са  $10 \text{ cm}^3$  раствора боје при различитим почетним концентрацијама на нативној рН раствора, која је износила 5,5. Концентрација боје одређена је UV-VIS спектрофотометром Shimadzu UV-1650 PC (Јапан) на 592 nm. Водоник пероксид ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) је одређен јодометријском методом. Температура и рН раствора су мерени помоћу рН метра SensIon3, Hach (USA). Исти третмани и мерења изведени су са дејонизованом водом. Хемијска потрошња кисеоника (Chemical oxygen demand, COD) извршена је помоћу терморектора RD125 Test tube (Lovibond® COD Vario) за мерење 0–200 mg/l и Lovibond® Multidirect photometer (Lovibond, UK).

Табела 4.1. Главне карактеристике RB 19.

Боја	Хемијска структура	IUPAC име	Моларна маса (g/mol)
<b>Reactive Blue 19</b>		2-(3-(4-Amino-9,10-dihydro-3-sulpho-9,10-dioxoanthracen-4-yl)aminobenzenesulphonyl)vinyl disodium sulphate	626.54

Енергетска ефикасност пулсирајуће короне у реактору израчуната је помоћу једначине (4.1):

$$G_{50} = \frac{1}{2} \frac{C_0 V_0}{P t_{50}} \quad (4.1)$$

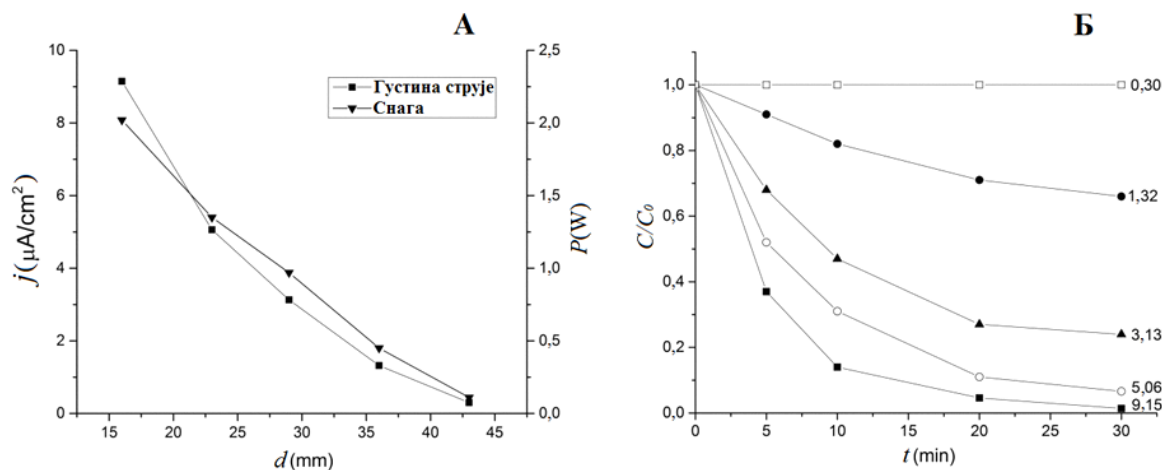
где је  $G_{50}$  (g/kWh) енергетска ефикасност,  $C_0$  (mol/l) је моларна концентрација боје,  $V_0$  (l) запремина третираног раствора,  $P$  (W) је снага реактора и  $t_{50}$  (s) је потребно време за 50% обезбојења третираног раствора боје.

## 5. Пречишћавање индустријских отпадних вода, RB 19<sup>2</sup>

### 5.1. Утицај густине струје пражњења на раствор RB 19

Водени раствор RB 19 изложен само O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или UV зрачењу показује изузетну стабилност [41]. Када је био изложен корона пражњењу, раствор боје у води се обезбојио за одређени временски период. Таласање површине и конвективна кретања унутар течности током третмана [15] омогућавала су равномерно обезбојавање.

Густина струје пражњења мењана је у интервалу од 0,30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  до 9,15  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Са повећањем удаљености електрода смањивала се одговарајућа густина струје и снага реактора (слика 5.1 (A)).



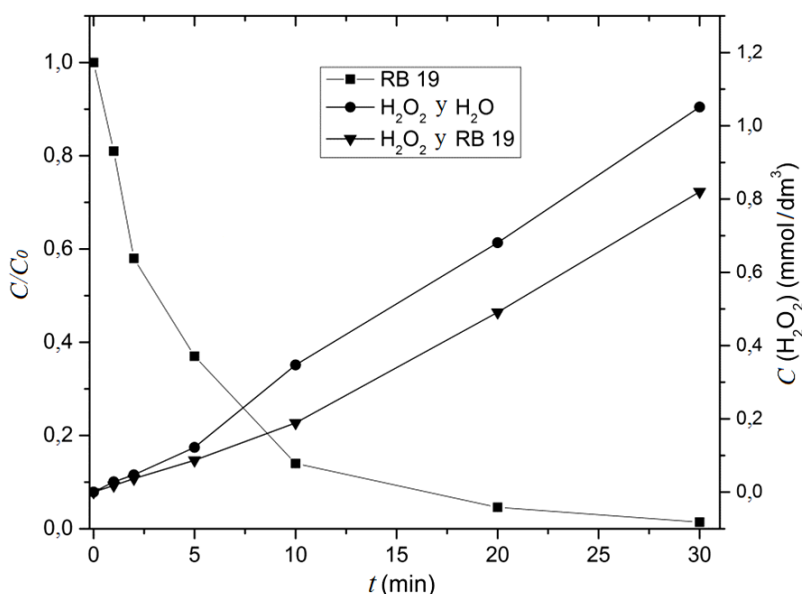
Слика 5.1. Густина електричне струје и израчуната снага реактора као функција растојања између електрода (A) и промена концентрације RB 19 у воденом раствору у функцији времена за различите густине електричне струје изражене у  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (B).

Смањењем густине струје пражњења, смањивала се и ефикасност обезбојавања (слика 5.1 (B)); На 0,30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  није примећено обезбојавање. Ово је такође била и гранична густина струје пражњења при којој је корона визуелно нестала. При овим условима, интензитет електричног поља се такође смањило, што је условило и мање енергије за убрзање јона у ваздуху. У складу с тим, дифузија јона у раствор је постала отежана [42].

<sup>2</sup> У глави 4 и 5 приказани су резултати објављени у [39].

Током третмана у пражњењу,  $\text{H}_2\text{O}_2$  се формирао и у раствору RB 19 и у води;  $\text{H}_2\text{O}_2$  је настајао реакцијом два  $\bullet\text{OH}$  радикала и у гасној и у течној фази [43], а његова се концентрација повећавала са порастом времена третмана и била је у корелацији са смањењем концентрације RB 19 (слика 5.2). Концентрације генерисаног  $\text{H}_2\text{O}_2$  корона пражњењем у раствору RB 19 су биле ниже од концентрације у води, што указује да се  $\text{H}_2\text{O}_2$  трошио у разградњи RB 19. У публикацијама је испитана разградња једињења антрахинона у лучном пражњењу типа „Gliding arch“ [44], али без испитивања формирања и утршка  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Такође, у току досадашњих истраживања, у литератури нису нађени подаци о улози  $\text{H}_2\text{O}_2$  у разградњи боје импулсном короном на тако високој фреквенцији.

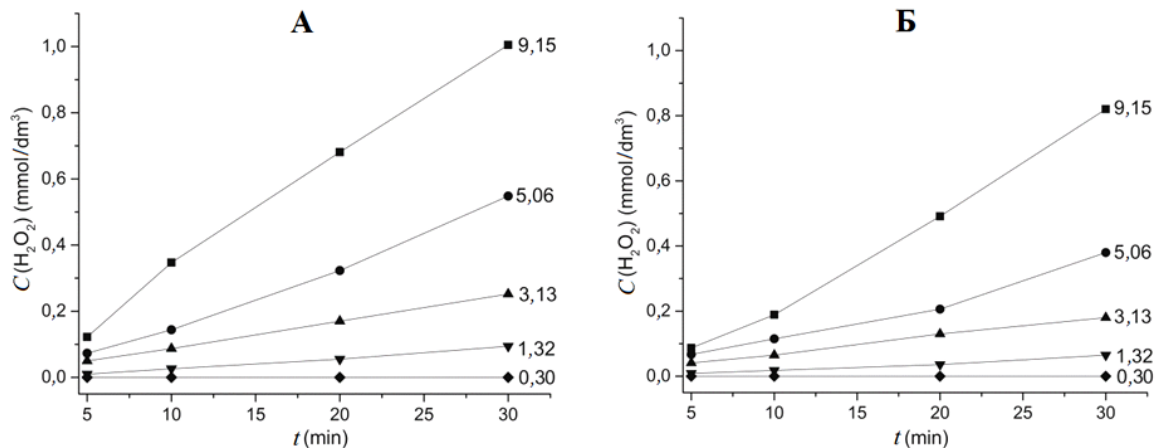
Током корона пражњења  $\text{H}_2\text{O}_2$  се истовремено формирао и разлагао у течности. Управо разградња  $\text{H}_2\text{O}_2$  у пражњењу је била извор краткоживећих  $\bullet\text{OH}$  радикала који су оксидовали RB 19, што је био доминантан механизам разградње боје у овом истраживању.



Слика 5.2. Промене концентрације боје RB 19 и  $\text{H}_2\text{O}_2$  током третмана у корона пражњењу.

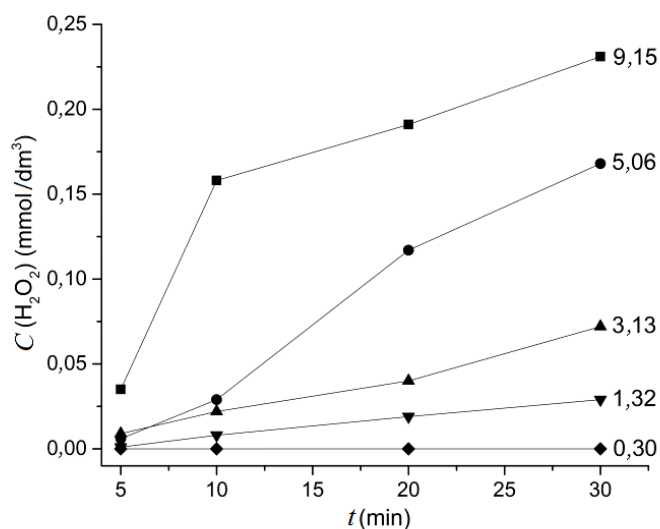
Формирање  $\text{H}_2\text{O}_2$  доказано је на свакој од испитиваних густина струје, осим на  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , како у води тако и у раствору RB 19 (слика 5.3). Концентрација  $\text{H}_2\text{O}_2$

повећавала се са повећањем густине струје која је директно утицала на концентрацију  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Слика 5.3. Концентрација  $\text{H}_2\text{O}_2$  при различитим густинама струје ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) у (А) дејонизованој води и RB 19 раствору (Б), као функција времена трајања третмана.

Повећање садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$  са порастом времена третмана било је приближно линеарно и увек је било веће у дејонизованој води него у раствору RB 19 под истим условима (слика 5.3). То је у корелацији са променом концентрације RB 19. Садржај RB 19 опада са повећањем времена третмана при константној густини струје. Супротно томе, садржај  $\text{H}_2\text{O}_2$  расте како се време третмана повећава (слика 5.2). Брзина продукције  $\text{H}_2\text{O}_2$  опада са смањењем густине струје. Највећа потрошња  $\text{H}_2\text{O}_2$  (вредности добијене као разлика између садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$  у дејонизованој води и раствора RB 19) детектована је при највећој густини струје од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (слика 5.4).



Слика 5.4. Концентрација потрошеног  $\text{H}_2\text{O}_2$  током разградње боје при различитим густинама струје (у  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) као функција времена третирања.

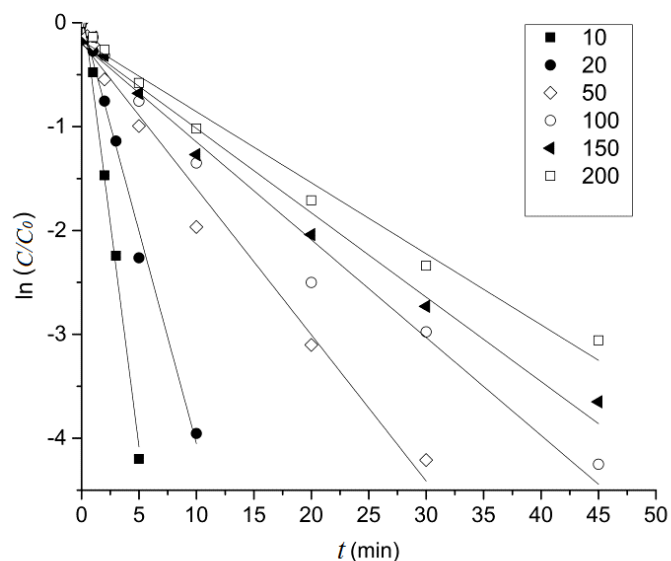
Током дужег времена третмана, када се већина молекула боје разградила, формирани  $\text{H}_2\text{O}_2$  се трошио за даљу разградњу формираних продуката [25]. Сlike 5.1 (Б) и 5.3, приказују смањење концентрације RB 19 за сваку густину струје и повезаност између формирања и утроска  $\text{H}_2\text{O}_2$ , редом. При  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   $\text{H}_2\text{O}_2$  није детектован, што је опет, у директној вези са непромењеном концентрацијом RB 19.

## 5.2. Утицај почетне концентрације боје и кинетика обезбојавања раствора

Ефикасност уклањања боје смањује се с повећањем почетне концентрације боје (слика 5.5). Обезбојавање приближно следи кинетику псеудо-првог реда, једначина (5.2):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5.2)$$

где је  $C_0$  почетна концентрација боје ( $\text{mg}/\text{l}$ ),  $C$  је концентрација боје у временском тренутку  $t$ , а  $k$  је константа брзине реакције ( $1/\text{min}$ ).



Слика 5.5. Кинетика псеудо-првог реда, са назначеним концентрацијама у mg/l, за обезбојавање RB 19.

То је потврђено високим детерминационим коефицијентом ( $R^2$ ) (табела 5.1.) и у складу је са литературом [24, 25, 45, 46, 47], што додатно потврђује разградњу боје активним кисеоничним врстама произведеним у току пражњења, највероватније  $\bullet\text{OH}$  радикалима [15, 16, 48].

Табела 5.1. Константе брзине реакције  $k$  и вредности  $R^2$  за обезбојавање RB 19.

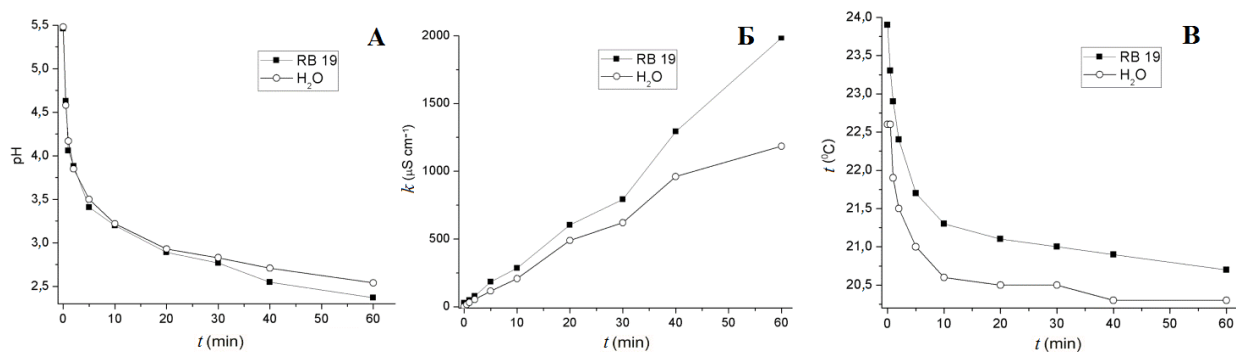
$C_0$ (mg/l)	$k$ (1/min)	$R^2$
<b>10</b>	0.8621	0.9898
<b>20</b>	0.4087	0.9913
<b>50</b>	0.1408	0.9815
<b>100</b>	0.0942	0.9770
<b>150</b>	0.0812	0.9784
<b>200</b>	0.0684	0.9799



Поређења ради, код разградње са UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за 100 mg/l RB 19 раствора са додатком 2.5 mmol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, константна брзине реакције била је 0,0137 1/min [41].

### 5.3. Промена температуре, рН, електричне проводљивости и COD анализа током третмана корона пражњењем

У литератури је нађено смањење рН вредности третираних органских раствора у плазми и у такозваној „плазма активираној води“ (Plasma Activated Water, PAW) [25, 49]. То је последица стварања HNO<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> у води током третмана плазмом, узрокованих побудом молекула O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> у ваздуху, њиховом трансформацијом у молекуле NO и NO<sub>2</sub> и њиховим даљим растварањем у воденој фази [25, 42, 44]. Временска рН зависност је скоро идентична за воду и раствор боје у отприлике првих 30 минута третмана, док након приближно 30 минута рН раствора боје почиње да се смањује брже него код воде, што указује на разградњу молекула боје у мање фрагменте, који се даље разграђују на једноставнија једињења, као што су карбоксилне киселине, закисељавајући раствор (слика 5.6 (A)).



Слика 5.6. Промене рН (А), проводљивости (Б) и температуре (В) током третмана RB 19 и дејонизоване воде.

Повећање електричне проводљивости течности са повећањем времена третмана такође је било приметно значајније у раствору боје него у води на дужим временима третмана (слика 5.6 (Б)). Разлог је генерално исти као и за смањење рН [26].

Тачан механизам и процес разградње антрахинонских једињења активним кисеоником (пре свега •ОН радикалима), укључујући идентификацију сваког интермедијарног једињења и сваког корака оксидације је врло тешко одредити. Међутим,

на основу брзог смањења апсорпције у раствору на 592 nm у раној фази третмана, вероватно је да су молекули боје најпре изгубили антрахинонску хромофору, разлажући до мањих интермедијерних ароматичних једињења, која су потом наставила даљу оксидативну разградњу. Отварање ароматичних прстенова дејством •ОН радикала довео је до стварања једноставнијих молекула. У истраживању [50] су утврдили формирање карбоксилних киселина, нитрата, амида и амина у разградњи антрахинонских једињења DBD плазмом. Нижи рН и већа електрична проводљивост третираног раствора боје у овом истраживању у поређењу са вредностима у дејонизованој води, посебно током дужег времена третмана, указују да је и формирање органских киселина корак у разлагању молекула боје. Разградња антрахинонског једињења наставила се до коначне минерализације, уз настајање CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и неких неорганских анјона, као што су NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>-</sup> [44]. Минерализација је доказана смањењем COD-а током третмана, а потпуно обезбојавање 50 mg/l боје је завршено за око 30 минута у оптималним условима. Истовремено COD је износио 65,6% од своје почетне вредности, а даљи третман довео је до смањења COD на 41,9% и 13,8% од почетне вредности за третман од 60 и 180 минута, редом. Такође, јак јонски ветар генерисан корона пражњењем доводио је до таласања површине течности [51]. Он је стварао конвективно и турбулентно кретање унутар течности што је довело до повећања брзине мешања, убрзања процеса обезбојавања и повећања брзине испаравања [48, 52]. Под овим условима, ваздух у реактору био је засићен воденом паром [15]. Пад температуре раствора боје и дејонизоване воде настао је распршивањем молекула са површине раствора и повећане брзине испаравања због јаког јонског ветра [48]. Температура раствора је остала релативно константна након 10 минута третмана, јер се уравнотежила са температуром околине (слика 5.6 (В)). Присуство растворене боје није утицало на температурни профил.

#### **5.4. Енергетска ефикасност разградње**

Један од најважнијих фактора за процену ефикасности третмана је енергетска ефикасност. Она веома зависи од врсте електричног пражњења које се користи у реактору. У описаном типу пражњења са посебно конструисаном анодом, добијено је корона пражњење у облику кишобрана без варница и са стримерима слабог интензитета. У циљу

поређења са другим радовима (табела 3) услов за 50% разградње боје је изабран због доступности података, јер за већи степен раградње од 50% долази до ометања процеса разградње услед присуства интермедијера (нупродуката разградње) [53]. Енергетска ефикасност добијена у овом истраживању израчуната је из формуле 4.1 [54] и значајно је већа него у публикацијама других аутора и износи 2,45 g/kWh за раствор концентрације од 50 mg/l.

Први могући разлог веће енергетске ефикасности је то што је течност у реактору остала хладна. Супротно импулсној DC корони, DC корона и DC пулсирајућа корона, могу континуирано стварати активне врсте радикала за хемијске реакције, што је врло важно, а такође могу произвести и интензивни континуирани проток позитивних јона ка површини течности. Тај проток је сталан и непрекидан, што смањује температуру течности и након неког времена она остаје готово константна. Главни фактор који је утицао на ефикасност обезбојавања је хидроксил радикал •ОН. При вишим температурама течности, хидроксил радикал могао је бити брзо неутрализован другим раствореним материјама у води. То су могли бити и молекули воде због веће концентрације у односу на концентрацију боје. Коначно, одржавање раствора хладним или чак снижавање његове температуре довело је до повећања брзине разградње боје [55].

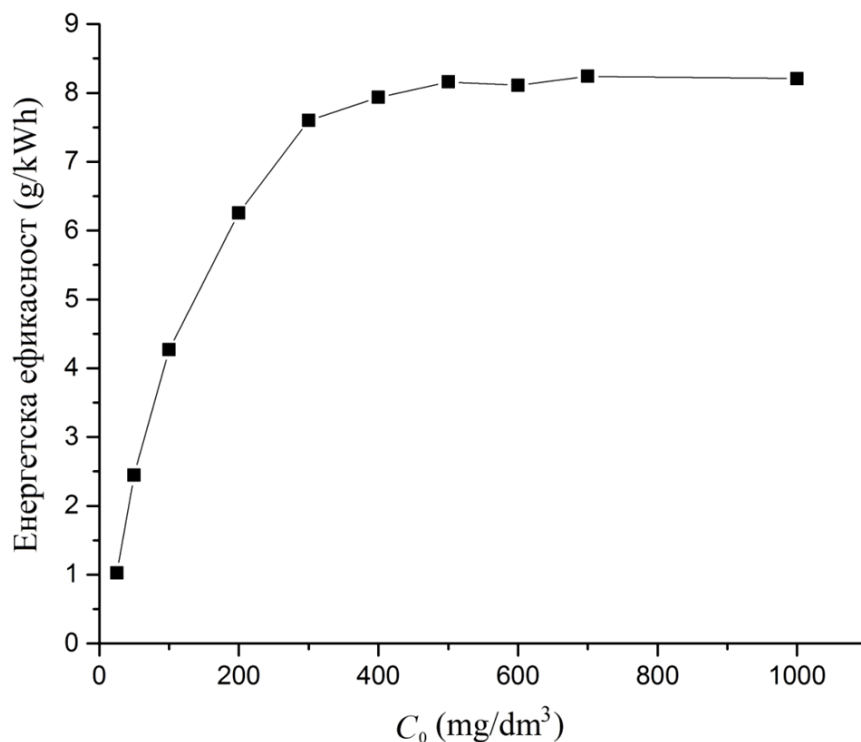
Други разлог високе енергетске ефикасности је то што је коришћено пулсирајуће корона пражњење без варница са стримерима слабог интензитета, што је побољшало топлотну стабилност процеса. Формирање снажних струјних проводних канала у ваздуху, као што су интензивни стримери и варнице (код којих је температура гаса у проводном каналу много већа него код нетермалних пражњења) загревало би гас у реактору што би довело до топлотних нестабилности [3]. Ово је такође могло проузроковати и загревање течне електроде, што би опет смањило стопу разградње [55].

Конвекција и турбуленција унутар течности, настала под дејством јонског ветра, довела је до повећања брзине мешања и такође повећала енергетску ефикасност. Термички губици су били врло мали и скоро сва унешена енергија користила се за хемијске реакције. Такође, у реактору се производила занемарљива количина топлоте. Самим тим хемијска ефикасност је била висока, што је резултирало високом енергетском ефикасношћу.

Табела 3. Поређење вредности енергетске ефикасности других аутора са израчунатом вредношћу у овом истраживању. Знак „\*“ односи се на различите типове пражњења, а знак „\*\*“ на различите радне напоне у реактору.

Публикација	Врста пражњења и тип реактора	Органски полутант који је третиран у раствору	Енергетска ефикасност (g/kWh)
Sun B <i>et al</i> , 2012 [54]	Импулсно високонапонско пражњење у ваздуху (Електрода са више шиљака и водена површина)	Боја Methyl Orange	0,45
Zhang L <i>et al</i> , 2009 [56]	Импулсно пражњење са дијафрагмом у води (уз барботирање ваздухом)	Боја Methyl Orange	0,44
Sugiarto A <i>et al</i> , 2003 [40]	Импулсно пражњење у геометрији шиљак-водена површина*	Боја Rhodamine B	
	* <sup>1</sup> Стримерно пражњење		0,025
	* <sup>2</sup> Варнично пражњење		0,080
	* <sup>3</sup> Варница-стример		0,160
	* <sup>4</sup> Варница-стример (са додатком $8.8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ хидроген пероксида)		0,320
El-Tayeb A <i>et al</i> , 2016 [57]	Импулсно високонапонско пражњење у ваздуху (шиљак-водена површина)	Боја Acid Blue 25 у раствору са различитим солима	Од 0,0001 до 0,00042
Ruma <i>et al</i> , 2018 [58]	Импулсно високонапонско пражњење у ваздуху (шиљак-водена површина) у режимима рада при различитим напонима**	Боја Indigo carmine	
	** <sup>1</sup> 9,1 kV		0,650
	** <sup>2</sup> 11,6 kV		0,335
	** <sup>3</sup> 14,0 kV		0,385
	** <sup>4</sup> 16,5 kV		0,394
	** <sup>5</sup> 21,6 kV		0,482
Истраживање из дисертације	Пулсирајуће високонапонско пражњење у ваздуху (електрода са више шиљака и водена површина).	Боја Reactive blue 19	2,45

Максимална енергетска ефикасност од 8,16 g/kWh за 50% обезбојавања раствора измерена је за концентрацију боје у раствору од 500 mg/l. На слици 5.7 се види да енергетска ефикасност опада са смањењем концентрације боје и везана је за број молекула у раствору који интерагују са производима пражњења. При мањим концентрацијама молекула боје у раствору вероватноћа за интеракцију реагујућих продуката пражњења са бојом је мања, па је самим тим и енергетска ефикасност мања. При неким оптималним концентрацијама боје, а то је у овом случају било 500 mg/l, продукти настали у пражњењу су се трошили у реакцијама са молекулима боје истом брзином којом су се генерисали, односно број молекула боје у раствору био је оптималан за реакције и енергетска ефикасност је била највећа. На слици 5.7 се уочава сатурациона граница, јер је под датим условима коначан број свих продуката пражњења који учествују у разградњи боје константан и упркос даљем повећању концентрације боје неће доћи до повећања енергетске ефикасности.



Слика 5.7. Зависност енергетске ефикасности за 50% деколоризације од концентрације боје у раствору од 25 до 1000 mg/l.

## 5.5. Резиме

За уклањање антрахинонске текстилне боје из воде примењен је прототип нетермалног система отвореног корона реактора на атмосферском притиску, који ради на знатно вишој фреквенцији од уобичајених за сличне намене. Предложени систем радио је без појаве варница. Корона је била увек присутна са дефинисаним осцилацијама на датој фреквенцији импулса. Специјално конструисана анода са више шилјака омогућавала је одличну енергетску ефикасност. При већим густинама струје пражњења, удаљеност између аноде и течне катоде била је мања, електрично поље је било јаче што је узроковало чешће појављивање стримера који су се регистровани као оштар скок струје са одговарајућим падом напона на аноди. Јонизациона ефикасност је била висока, што је узроковало интензивно генерисање јона, а такође јаче електрично поље значило је више енергије за њихово убрзање. Укупан број и фреквенција стримерних струјних импулса у једној секунди зависила је од укупне густине струје.

Разградња боје одвијала се оксидацијом активним врстама кисеоника, највероватније •ОН радикалима, насталим из водоник пероксида формираног у корона пражњењу. Концентрација пероксида расла је са повећањем времена третмана и густине струје, како у води тако и у раствору боје; нижа је била у каснијим фазама због утрошка у реакцији разградње боје. Боја је уклоњена у датом почетном распону концентрација, као и при примењеној густини струје; реакције обезбојавања су следиле кинетику псеудо првог реда. Брзина уклањања боје смањивала се с повећањем почетне концентрације боје и смањењем густине струје пражњења и то је било у корелацији са повећањем концентрације пероксида.

Температура раствора остала је релативно стабилна након 10 минута третмана; рН раствора боје се смањивала, а његова проводљивост расла због хемијских процеса изазваних пражњењем у току третмана. Температура воде третиране на исти начин као и раствор боје мења се по истом обрасцу, док су смањење рН и раст проводљивости мањи у односу на раствор боје.

Систем је показао високу брзину обезбојавања, високу енергетску ефикасност, високу радну стабилност и поновљивост уз релативно кратко време третмана. Уређај је врло једноставан, нису биле потребне вакумске пумпе, радио је у отвореном реактору на

ваздуху при атмосферском притиску, третирана течност је остала хладна, чак је и температура опала током третмана што је повећало стопу разградње. Избегавање јаких стримера и варница уз мали интензитет UV зрачења омогућавало је безбедну употребу описаног реактора за растворене супстанце, којима је потребна боља контрола процеса, без агресивних третмана који су веома деструктивни. Може се користити за уклањање полутаната из воде, на атмосферском ваздуху, без загревања и без додавања хемијских агенаса.

## 6. Примена оксида молибдена у својству катализатора<sup>3</sup>

У овом поглављу, испитано је да ли представљени процес разградње боје плазмом може бити убрзан употребом катализатора, као многи други напредни оксидациони процеси. Као потенцијални катализатори разградње RB 19 у нетермалној плазми коришћени су електрохемијски синтетисани молибден оксиди  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ . Припремани су електродепозицијом и термичком обрадом и карактерисани цикличном волтаметријом, скенирајућом електронском микроскопијом (SEM), енергетском дисперзионом спектроскопском анализом (EDX), методом дифракције X - зрака (XRD) и техником инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). RB 19 је разграђена пулсирајућим нетермалним корона пражњењем на атмосферском притиску у ваздуху. Испитани су механизам обезбојавања, параметри пражњења, кинетика и утицај катализатора. Применом молибден оксида константе брзине реакција обезбојавања повећане су за 45% - 50%, повећање је детектовано на свим испитиваним рН вредностима, што у коначном смањује енергију потребну за ове процесе. Разградња се одвијала према кинетици псеудо-првог реда и дејством  $\bullet\text{OH}$  радикала генерисаних корона пражњењем који су реаговали са молекулима боје.  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  су били побуђени првенствено путем бомбардовања позитивним јонима, радикалима и побуђеним честицама, као и UV зрачењем насталим у пражњењу и тако поспешивали разградњу  $\text{H}_2\text{O}_2$  генерисаног у корона пражњењу на  $\bullet\text{OH}$  радикале, повећавајући тако образовње активних врста које су учествовале у разградњи боје. Већи проценат минерализације постигнут је у присуству и једног и другог катализатора, који су задржали највећи део своје каталитичке способности за разградњу након пет узастопних примена.

### 6.1. Механизам плазма катализе

Молибден оксиди имају много примена због својих важних и јединствених физичко-хемијских, електронских, структурних и површинских својстава.  $\text{MoO}_2$  је коришћен као електрода код суперкондензатора [60], електрода у литијум-јонским батеријама [61] и другим метал-јонским батеријама [62].  $\text{MoO}_3$  има различите електронске

<sup>3</sup> У поглављу 6 приказани су резултати објављени у [59].



примене, попут технологија електрохромних уређаја [63] и паметних прозора [64], апсорпције електромагнетних таласа [65] и литијум-јонских батерија [66], а показао је и неке друге занимљиве способности, попут антибактеријског деловања [67] и каталитичке активности [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]. Стога, да би се добио молибден оксид одређених својстава, развијени су различити синтетички поступци, попут термичких [67], хидротермалних [61, 65, 72], солвотермалних [71], хемијске депозиције из паре [76], методе врућег убризгавања у рафинисано уље [77] и метода RF индуковане термалне плазме [74]. У зависности од синтетичког поступка, молибден-оксиди се могу добити у виду неколико кристалних модификација, у облику филмова, прахова, наночестица, са различитим морфологијама, стехиометријом и одређеним садржајем кристалне воде, што све утиче на нека њихова својства, а тиме и на њихову примену [76, 65, 72, 77, 71, 67, 61]. Електрохемијске синтетичке методе имају бројне предности, попут одличне контроле параметара, јефтине, једноставне опреме и одличне поновљивости, па се зато широко користе за добијање материјала тражених својстава, због чега се примењују електрохемијске процедуре за синтезу молибден оксида [63, 64, 66, 78, 79, 80, 81, 82].

Синтетичке органске боје, као што је већ речено, могу се разградити напредним процесима оксидације (АОР), који се заснивају на стварању јаким краткоживећих оксиданаса, попут хидроксил радикала  $\bullet\text{OH}$ , који је са својим високим оксидационим потенцијалом од 2,8 eV у стању да разгради и минерализује већину органских једињења која не могу да се оксидују са  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Хидроксил радикал  $\bullet\text{OH}$  и друге реактивне кисеоничне врсте генеришу се у воденом раствору под дејством електричног пражњења у гасу. Овакви хемијски процеси могу се унапредити употребом катализатора, који смањује време потребно за трајање реакције, а тиме се смањује и потрошња енергије. Овај синергијски ефекат је узрокован интеракцијом између плазме и катализатора, која може бити обострана: катализатор у зони пражњења може утицати на карактеристике самог пражњења, али и пражњење може променити неке физичке и хемијске карактеристике катализатора [83]. Друга потенцијална интеракција између плазме и катализатора карактеристична је за системе са електричним пражњењем у гасу изнад површине течности, где катализатор није директно присутан у зони пражњења, већ се налази у воденом медијуму изложеном пражњењу. У овом случају, корона пражњење је извор јона, радикала, побуђених врста честица и UV зрачења који имају довољно енергије за

побуђивање катализатора, тј. генерисање електрона ( $e^-$ ) у проводној и позитивних шупљина ( $h^+$ ) у валентној зони катализатора. Електрони и шупљине могу да реагују са водом и генеришу реактивне кисеоничне врсте, попут  $\bullet\text{OH}$  радикала, повећавајући тако њихову укупну производњу у пражњењу [84]. Ова појава је омогућила примену једињења са одређеном ширином забрањене зоне која се могу побудити гасним електричним пражњењима, попут  $\text{TiO}_2$ , што је побољшало процес разградње органских материја у води. У скорије време су одређена једињења примењена као катализатори у разградњи боје под дејством плазме, на пример  $\text{TiO}_2$  и молекулска сита која садрже алуминофосфат с додатком калаја, у комбинацији са лучним пражњењем [84, 85, 44] и  $\text{BiPO}_4$  у комбинацији са DBD нетермалним пражњењем [86].

Према доступним подацима, нема извештаја о могућностима молибден-оксида да катализују разградњу органских једињења изазвану електричним гасним пражњењима или њиховом утицају на производњу и потрошњу  $\text{H}_2\text{O}_2$  у води или воденом раствору под дејством пражњења. Молибден-оксиди су скоро коришћени као фотокатализатори у разградњи неких органских материја под дејством електромагнетног зрачења из UV и видљивог дела спектра или неког другог извора енергије, због могућности побуде и генерисања електрона и шупљина [69, 70, 71, 72, 75]. У овом истраживању катализатори су коришћени у комбинацији са нетермалним пулсирајућим корона пражњењем на атмосферском притиску. Иако је механизам њиховог побуђивања UV и видљивим електромагнетним зрачењем био добро окарактерисан, механизам њиховог побуђивања овом врстом пражњења и њихова улога у разградњи органских једињења још увек нису испитани. Због тога, у овом истраживању, урађена је карактеризација пражњења, испитан утицај катализатора диспергованих у воденој фази на стварање и потрошњу  $\text{H}_2\text{O}_2$  под утицајем корона пражњења, као и укупни процес разградње боје, и предложен је каталитички механизам молибден-оксида у пулсирајућем корона пражњењу.  $\text{MoO}_2$  је добијен електрохемијски, а  $\text{MoO}_3$  је добијен термичком обрадом електрохемијски добијеног  $\text{MoO}_2$ .

У раду аутора [87] описан је покушај да се RB 19 разгради плазмом, где је постигнут добар степен обезбојавања нетермалним гасним пражњењем у конфигурацији игла-плоча са разним гасовима, али је укупно уклањање органског угљеника (TOC) било ниско. Такође, постоје извештаји о разградњи RB 19 другим методама, попут фотоллизе

(UV), пероксидације ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), пероксидације у комбинацији са UV светлошћу (UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), фентон реагенса ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ ), фото-фентон процеса ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ ), и хетерогених процеса попут  $\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{KBrO}_3$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{TiO}_2 / \text{UV} / (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [88, 89]. Иако су системи фото-фентон,  $\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{KBrO}_3$  и  $\text{TiO}_2 / \text{UV} / (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  пружали брзо обезбојавање и уклањање тоталног органског угљеника (Total Organic Carbon, TOC) у високом степену, раствору боје био је потребан додатак пероксида или неких соли. Наменски направљен систем са пулсирајућим корона пражњењем на атмосферском притиску, који се користи у овом истраживању, показао је високу ефикасност уклањања боје и енергетску ефикасност, без додавања пероксида или других реагенаса. Истражени су параметри обезбојавања раствора, кинетика обезбојавања, енергетска ефикасност и могући пут разградње боје у присуству молибден-оксида.

## 6.2. Материјали

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , RB 19 и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sigma Aldrich) су били р.а. чистоће и коришћени су без даљег пречишћавања. Сви раствори су припремљени у дејонизованој води (18 M $\Omega$ ).

### 6.2.1. Припрема и карактеризација молибден оксида

Циклични волтамограми супстрата Ti у 0.01M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  електролиту снимљени су у ћелији са три електроде користећи потенциостат Palm Sens Em Stat blue, Ti лим као радну электроду, Pt као помоћну электроду и zasiћену каломел электроду (Amel) као референтну электроду, у циклусима при различитим брзинама скенирања између 5 и 100 mV/s, од -1,2 до -0,1 V у 0,2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  као позадинском електролиту. Сви потенцијали су дати у односу на SCE.

Електродепозиција је изведена у 0.01M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  воденом раствору при његовом почетном рН од 5,5, користећи Amel 510 DC потенциостат (Materials Mates, Italy), контролисан програмским пакетом VoltaScore, на  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$  у ћелији са две електроде, Ti лимом као подлогом (катада) и Pt као помоћном електродом (анода), при константној густини струје од 7 mA/cm<sup>2</sup> током 100 минута. Пре електродепозиције, подлога Ti је

полирана различитим абразивним папирима и ултразвучно очишћена ацетоном и дејонизованом водом. Након депозиције, Ti катода прекривена црним слојем је испрана дејонизованом водом и осушена на ваздуху на собној температури. Слој је затим ољуштен са површине катоде и подељен на два дела: први није био подвргнут даљој обради, а други је термички обрађен на 700°C током 90 минута у пећи на ваздуху. Након тога је охлађен на отвореном такође у ваздуху.

За SEM–EDX анализу, узорци су причвршћени на алуминијумске штапиће помоћу угљеничних плочица Agar. JEOL5310LV је коришћен за снимање узорака у режиму ниског вакума детектором Oxford Instruments X-Max 50 за полуквантитативну EDX анализу. Узорци су снимани без икаквог нанесеног слоја. Приликом снимања узорака коришћена су номинална увећања од  $\times 5,0$  k, 10,0 k и 25,0 k. FTIR спектри су забележени помоћу BOMEMMB-100 FTIR спектрометра (Hartmann & Braun, Canada) применом KBr пелета који садрже 1,0 mg узорка у 150 mg KBr. Инструмент је био опремљен стандардним детектором DTGS/KBr у опсегу од 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  са резолуцијом од 2  $\text{cm}^{-1}$ . Кристална структура је анализирана XRD филтрираним Cu K $\alpha$  зрачењем (Ultima IV Rigaku). Експерименти су изведени у опсегу скенирања  $2\theta = 5\text{--}90^\circ$  испод 40 kV, 40 mA, са брзином скенирања 5 степени/мин у корацима од 0,02 степена. Пре мерења, корекција угла извршена је висококвалитетним Si стандардом. Параметри решетке су прецизирани из измерених података методом најмањег квадрата. Стандардна девијација је била око 1%. Забрањене зоне материјала одређене су методом цикличне волтаметрије [90], користећи исту опрему као и за електросинтезу.

### 6.2.2. Експерименти обезбојавања и разградње боје

У експериментима са и без примене катализатора коришћен је раствор боје RB 19 смањене концентрације од 25 mg/l, како би се смањила апсорпција UV зрачења приликом проласка кроз њега у циљу ефикаснијег побуђивања диспергованих катализатора. Реактор је био мање ефикасан при мањим концентрацијама боје, па је зато коришћена већа ћелија реактора, унутрашњег пречника од 72mm, висине 34 mm са површином течне катоде од 40,69  $\text{cm}^2$  ради повећања енергетске ефикасности. Ниво течности у посуди је био 0,49 mm. Корона прањњење у облику кишобрана захватало је скоро целу површину течне катоде са

уским неактивним појасом по самом ободу реактора. Реактор оваквих димензија, након више проба, показао се као најефикаснији за овај систем. Мешање раствора под утицајем јонског ветра било је равномерно, док је код још већих испитаних димензија реактора са већом површином течне катодe до мешања долазило углавном у средишњем делу испод аноде, а минимално по ободу и било је веома неравномерно. Основна опрема остала је иста као на слици 4.1. У свим експериментима фреквенција је такође била 40 kHz. Густина струје пражњења  $j$  подешавана је променом растојања између аноде и површине течности (катодe). За сва мерења коришћена је густина струје претходно подешена на  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  при растојању од 16 mm. Изнад ове вредности густине струје, слично као и код мањег реактора, корона пражњење није више било стабилно, па је она изабрана за максималну. Да би се испитао ефекат густине струје на брзину обезбојавања, коришћена су растојања од 16, 25 и 34 mm, што је одговарало густинама струје од  $9,15$ ;  $5,5$  и  $3,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Експерименти обезбојавања рађени су на температури околине од  $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , са узорцима раствора боје запремине  $20 \text{ cm}^3$ , како са, тако и без присуства катализатора молибден оксида, при почетној рН вредности раствора од 5,6. Концентрације оба катализатора диспергованих у растворима RB 19 биле су  $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . После третмана, раствори боје са катализаторима били су центрифугирани.

Концентрација боје одређена је UV-VIS спектрофотометром Shimadzu UV-1650 PC мерењима на 592 nm. Генерисање  $\text{H}_2\text{O}_2$  је испитивано у дејонизованој води третираној корона пражњењем, како са, тако и без присуства катализатора.  $\text{H}_2\text{O}_2$  је одређен јодометријском методом [91]. Вредност рН је подешена додавањем  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  (само при испитивању утицаја почетне вредности рН у раствору) и мерена је помоћу рН метра (SensIon3, Hach, USA). ТОС је одређен Shimadzu ТОС V-CPH анализатором (Јапан). Потрошња енергије за обезбојавање по граму боје,  $J$  (kJ/g), израчуната је помоћу једначине (6.1):

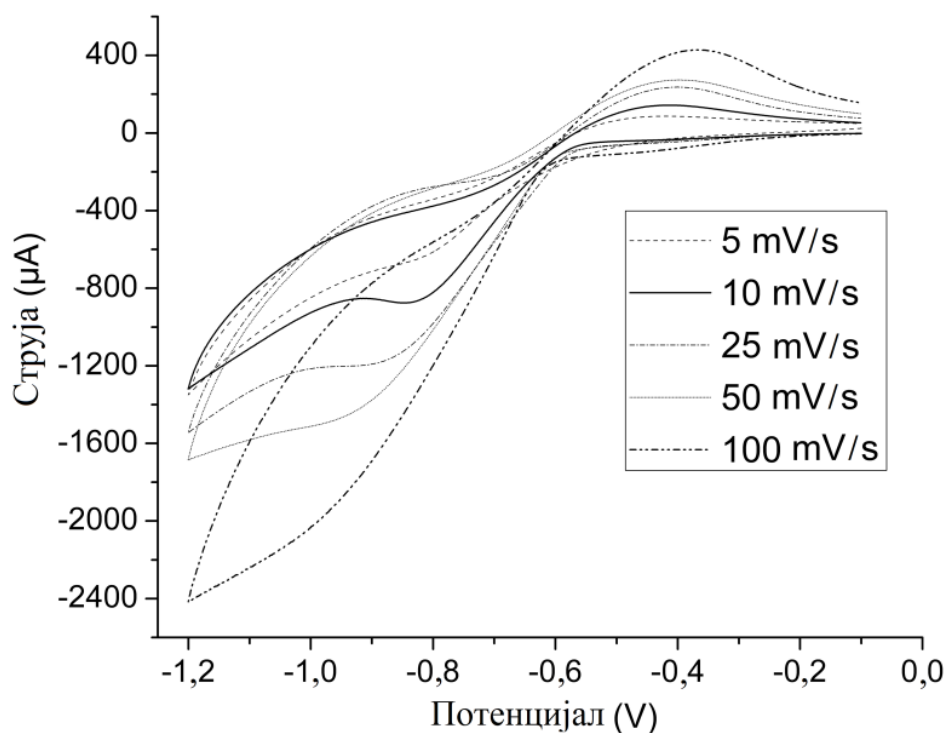
$$J = \frac{C_0 V \frac{1}{100} R}{P t_{50}} \quad (6.1)$$

где је  $C_0$  ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ) почетна концентрација боје,  $V$  ( $\text{dm}^3$ ) је запремина третираног раствора,  $R$  је стопа разградње RB 19 (%),  $P$  (kW) је примењена снага реактора (у овим експерименту  $4,8 \text{ W}$ ), а  $t_{50}$  (h) је потребно време за 50% обезбојења третираног раствора.

### 6.3. Резултати и дискусија

#### 6.3.1. Електрохемијско испитивање процеса електродепозиције

Скенирање је изведено променом потенцијала у катодном смеру, од  $-0,1$  до  $-1,2\text{V}$ , а затим је враћено на почетни потенцијал (слика 6.1). Широки редукциони пик при брзини скенирања од  $5\text{ mV/s}$  приметан је на  $-0,82\text{ V}$ . Он одговара редукцији  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , до  $\text{MoO}_2$ . У одсуству  $\text{NH}_4^+$ , у киселом раствору, овај пик се појавио на  $-0,70\text{ V}$ , али га је додавање јона  $\text{NH}_4^+$  померило ка негативнијим потенцијалима, уз могуће издвајање  $\text{H}_2$  [80]. У овом случају, амонијум јон није додат, међутим, скенирање и депозиција су изведени из слабо киселог раствора амонијумове соли, па је ово је био највероватнији разлог негативније вредности пика катодног потенцијала.

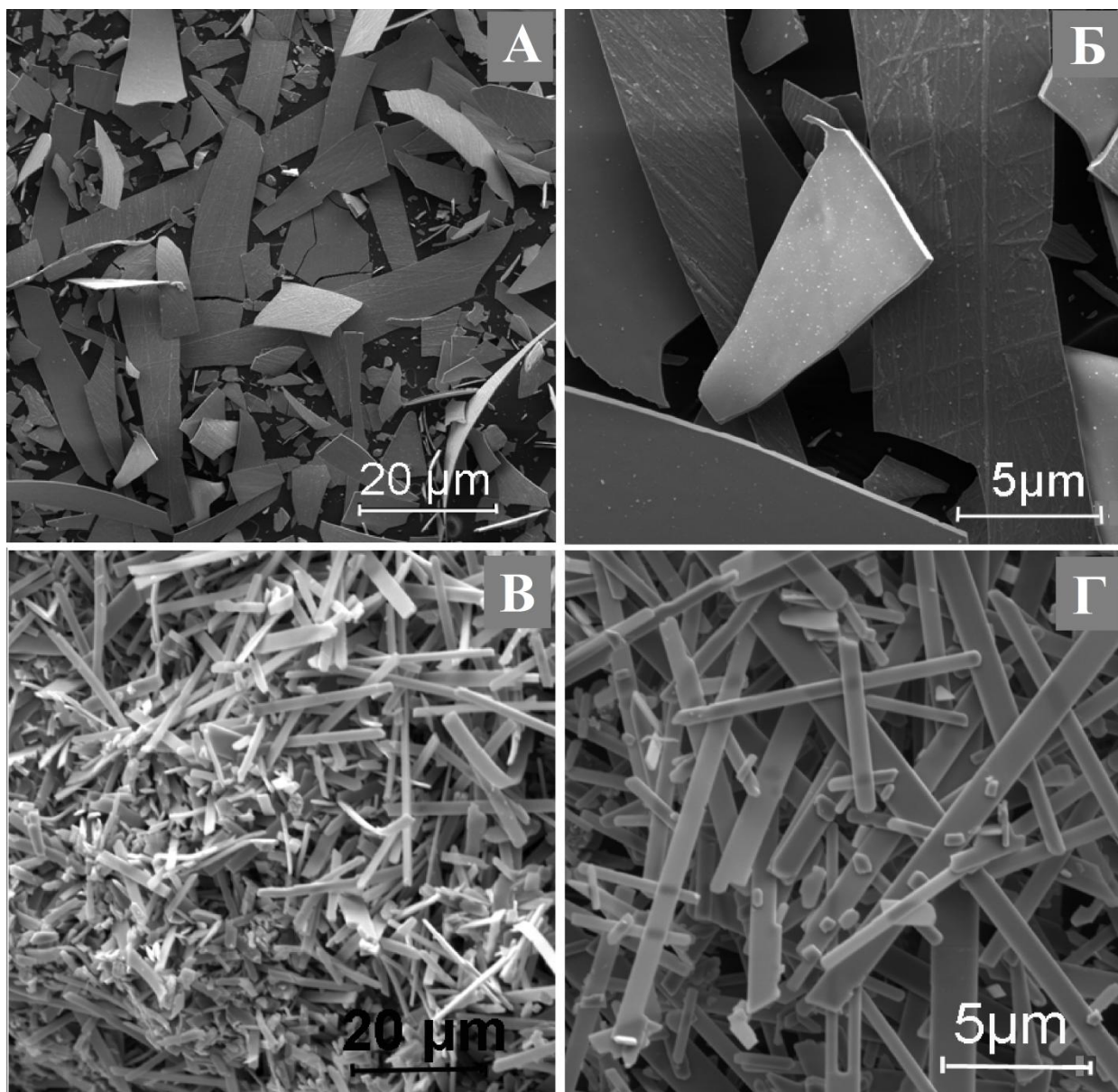


Слика 6.1. Циклични волтамограми  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  in  $0.2\text{ M K}_2\text{SO}_4$  при различитим брзинама скенирања.

Скенирање при већим брзинама померило је овај потенцијал пика ка негативнијим вредностима ( $-0,83$ ,  $-0,89$  и  $-0,93\text{ V}$  за  $10$ ,  $25$ , односно  $50\text{ mV/s}$ ), док је при  $100\text{ mV/s}$  нестало,

тј. опсег је био веома широк и постало је немогуће утврдити његову тачну вредност. Ово је указивало на неповратну катодну реакцију; код негативнијих потенцијала примећена је значајно издвајање  $\text{H}_2$ , заједно са смањењем  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Анодни пик је примећен при брзинама скенирања од 10, 25, 50 и  $100 \text{ mVs}^{-1}$  на : -0,42, -0,39, -0,38, и -0,36V, респективно. Одговарајућа анодна вршна струја повећавала се са повећањем брзине скенирања. Овај максимум приписан је оксидацији  $\text{H}_2$  насталог током процеса редукције [82].

### 6.3.2. Морфологија површине катализатора и елементарни састав



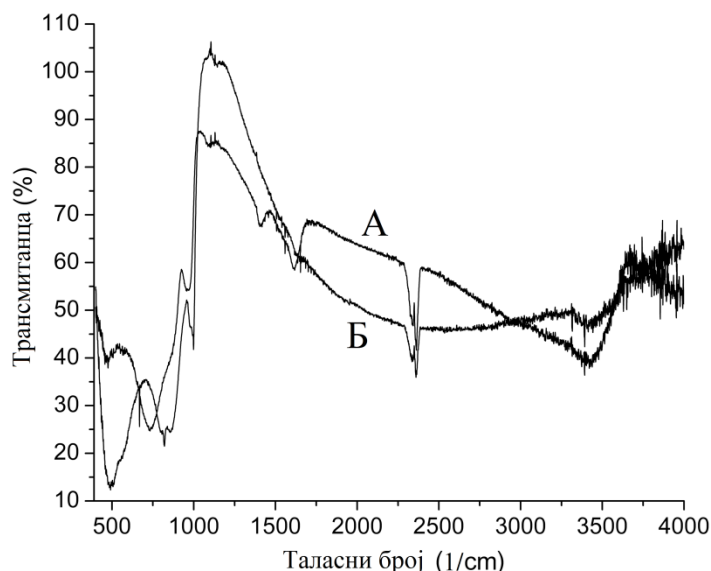
Слика 6.2. SEM слике А) и Б) MoO<sub>2</sub> и В) и Г) MoO<sub>3</sub> при различитим увећањима.

Електродепоновани материјал (слика 6.2, А и Б) имао је дводимензионалну структуру налик фолији са наизглед глатком површином на мањем увећању, изузев неких зрна реда величине нанометра, видљивих при већем увећању. То је проузроковано планарним растом током депозиције, што је довело до настанка материјала у облику



фолија, склоног стварању пукотина. Фолије су имале различите величине, од којих су неке биле дуже од 20  $\mu\text{m}$ . Дебљина фолија била је релативно уједначена и мања од 1  $\mu\text{m}$ . Ова структура била је донекле слична структури добијеној електродепозицијом молибден оксида на подлози од нерђајућег челика у лимунској киселини [64]. Термичка обрада резултирала је структуром налик тракама (слика 6.2, В и Г), сличном оној коју су неки истраживачи пријавили за један од облика  $\text{MoO}_3$  [65, 67, 72]. Траке су биле густо паковане, задржавајући релативно равномерну дебљину и наизглед глатку површину, али различите ширине и дужине. Многе од њих биле су дуже од 30  $\mu\text{m}$ , али је било и неких краћих од 3  $\mu\text{m}$ . EDX анализа електродепонованог материјала је показала да је просечан  $\text{Mo} : \text{O}$  однос био 30:70, са релативно равномерном расподелом елемената на испитиваној површини, што је било ближе  $\text{MoO}_2$  са нешто већим садржајем кисеоника у поређењу са стехиометријским садржајем. Однос  $\text{Mo} : \text{O}$  у термички обрађеном материјалу био је 19:79, што јасно показује повећање садржаја кисеоника, што указује на термичку оксидацију електродепонованог материјала. Нови однос  $\text{Mo} : \text{O}$  био је близу онеме у  $\text{MoO}_3$ , такође показујући нешто већи садржај кисеоника од стехиометријског.

### 6.3.3. FTIR анализа



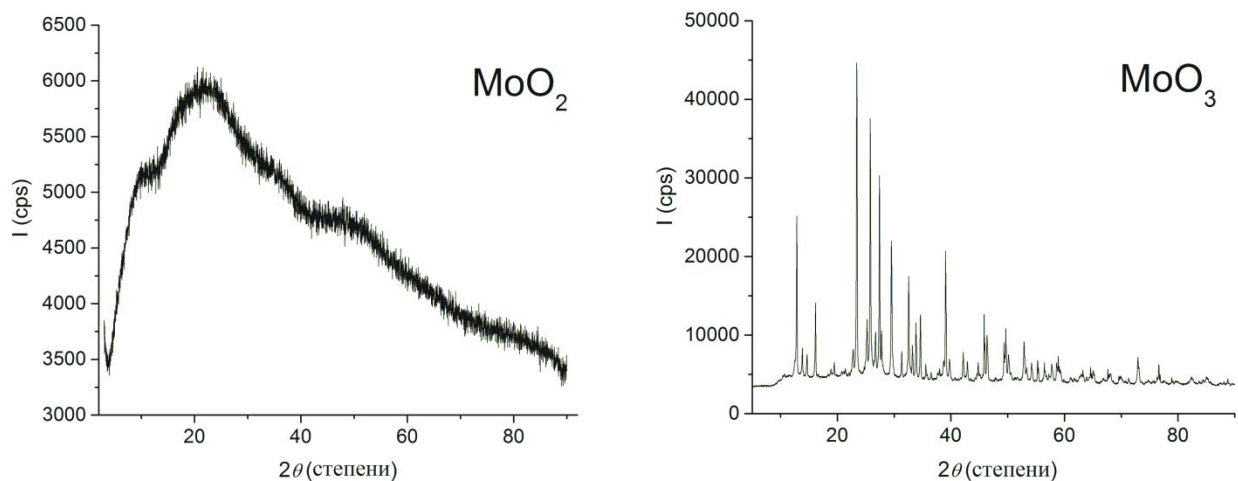
Слика 6.3. FTIR спектри А) електродепонованог и Б) електродепонованог и термички обрађеног материјала.

FTIR спектри (слика 6.3) показали су значајну разлику између електродепонованих материјала пре и после термичке обраде. Спектар електродепонованог материјала (А) садржао је пикове на: 960, 840 (O – Мо – O), 730 ( $\nu$  Мо – O из MoO<sub>2</sub>) и 470 cm<sup>-1</sup>, карактеристичне за MoO<sub>2</sub>. Пик на 960 cm<sup>-1</sup> био је карактеристичан за Мо = O везу у MoO<sub>2</sub> [80], на 840 cm<sup>-1</sup> припадао је O – Мо – O, на 730 cm<sup>-1</sup> био је карактеристичан за  $\nu$  вибрациону везу O – Мо – O, а онај на 470 cm<sup>-1</sup> потицао је од истезања  $\delta$  (OH), вероватно од Мо – OH, и нестао је након термичке обраде. Пик на 1615 cm<sup>-1</sup> и широка трака на око 3420 cm<sup>-1</sup> потицали су од присуства адсорбоване воде. Мали пик на 1413 cm<sup>-1</sup>, који је нестао након термичке обраде, указивао је на присуство резидуалних јона NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Присуство било ког облика Мо у електродепонованом материјалу, осим MoO<sub>2</sub>, није откривено.

Спектар електродепонованог и термички обрађеног материјала (Б) показао је присуство пикова на: 990, 860, 560, 506 и 490 cm<sup>-1</sup>, типичне за O – Мо – O вибрације и  $\nu$  Мо – O од MoO<sub>3</sub>; трака на 730 cm<sup>-1</sup> (спектар А) је nestала, а нови оштри и интензивни

пикови појавили су се на  $990$  и  $860\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Mo – O), што је све указивало на термичку оксидацију електродепонованог  $\text{MoO}_2$  у  $\text{MoO}_3$ . Пик на  $990\text{ cm}^{-1}$  био је карактеристичан за Mo = O истезање молекула, а у овом случају то је могло бити терминално Mo = O истезање орторомбичног облика  $\text{MoO}_3$ . Врх на  $860\text{ cm}^{-1}$  потицао је од Mo – O – Mo везе. Појава нове области на  $560\text{ cm}^{-1}$  (чему су допринеле вибрације савијања O атома повезаног са 3 атома метала) и дислокација пика са  $470$  на  $506\text{ cm}^{-1}$  такође су доказале настанак новог једињења,  $\text{MoO}_3$ , највероватније претежно  $\alpha$  - облика. Међутим, издвојени врх на  $820\text{ cm}^{-1}$  могао је указивати на трагове неког другог облика, могуће  $\text{MoO}_4$  [92].

### 6.3.4. XRD анализа



Слика 6.4. XRD снимак синтетисаних оксида.

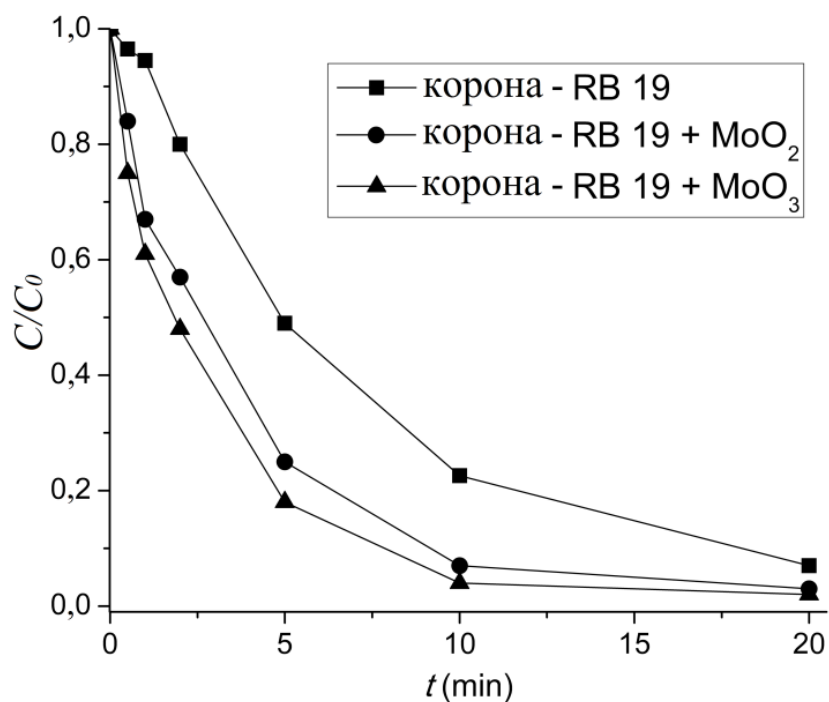
XRD узорак електродепонованог материјала (слика 6.4, лево) показао је присуство само једне фазе, слабо кристалног  $\text{MoO}_2$  (број DB (data base) картице 00-050-0739). Узорак је претежно био састављен од широких трака под карактеристичним углом  $2\theta$  од  $9,1^\circ$  и  $51,3^\circ$ , што одговара хексагоналној просторној групи 194 ( $P63/mmc$ ), са параметрима  $a = b = 2,83890$  и  $c = 4,72080 \text{ \AA}$ ; угловима  $\alpha = \beta = 90,0^\circ$  и  $\gamma = 120,0^\circ$  и запремином  $V = 32,95 \text{ \AA}^3$ . Овај материјал је такође садржао и значајан део аморфне фазе, али у овом случају резултати су били у складу са налазима FTIR-а. Израчуната густина материјала била је  $6,45 \text{ g/cm}^3$ .

XRD узорак електродепонованог и термички обрађеног материјала (слика 6.4, десно) показао је добро дефинисане уске пикове претежно кристалног орторомбичног ( $\alpha$ )  $\text{MoO}_3$  (DB број картице 01-074-7382), просторна група 62:  $P_{nma}$ ,  $a = 13,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,69 \text{ \AA}$  и  $c = 3,96 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$  и  $V = 202,23 \text{ \AA}^3$ , израчунате густине од  $4,73 \text{ g/cm}^3$ ). Његови дифракциони пикови били су позиционирани на:  $12,8^\circ$ ,  $23,4^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $27,3^\circ$ ,  $29,5^\circ$  и  $33,8^\circ$ . Неки пикови ниског интензитета указивали су на присуство трагова неке друге фазе, највероватније неког другог облика  $\text{MoO}_3$ , али га је било тешко одредити са сигурношћу. XRD је потврдио налазе до којих је дошао FTIR.

## 6.4. Убрзање реакција у присуству катализатора

### 6.4.1. Обезбојавање RB 19

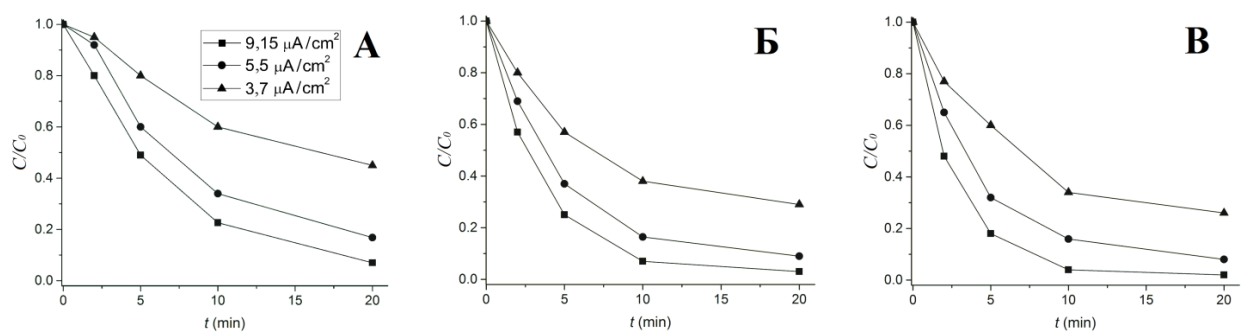
Обезбојавање воденог раствора боје се одвијало брже у присуству катализатора под истим условима. Око 77,5% и више од 95% RB 19 је обезбојено без додавања катализатора и са додавањем катализатора, редом, а на графику се види да је требало више од 20 минута да се постигне > 98% обезбојавања без и око 10 минута за исти степен обезбојавања са катализаторима (слика 6.5). Обезбојавање у присуству  $\text{MoO}_3$  текло је нешто брже него у присуству  $\text{MoO}_2$ , вероватно због различите ширине њихових забрањених зона (израчунате вредности су 3,71 eV и 3,31 eV за синтетизовани  $\text{MoO}_2$ , односно  $\text{MoO}_3$ ), али такође могу бити укључени и други разлози.



Слика 6.5. Обезбојавање RB 19 у плазми са и без присуства катализатора молибден оксида ( $C_0^{RB\ 19} = 25\ \text{mg/dm}^3$ ).

## 6.4.2. Ефекат густине струје пражњења

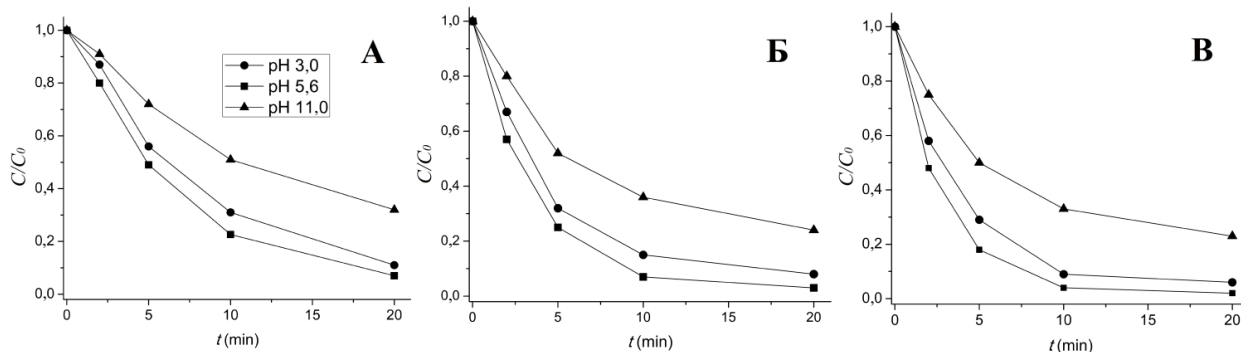
Кључни параметар пражњења који је утицао на брзину обезбојавања била је густина струје пражњења између аноде и површине течности (катоде). Слика 7 показује да се брзина обезбојавања смањивала са смањењем густине струје, како у третману са само RB 19, тако и третману раствора RB 19 са катализатором. У присуству катализатора, обезбојавање се одвијало брже за све тестиране вредности густине струја. Са смањењем густине струје пражњења (тј. повећањем размака између електрода), интензитет електричног поља се смањио, самим тим убрзање јона у ваздуху је било мање, па је последично и дифузија јона из гасне фазе у раствор постала отежана. Брзина обезбојавања смањила се на сличан начин у систему са и без катализатора, што је указало да су механизми овог процеса у основи остали исти у присуству катализатора, тј. само је повећана брзина обезбојавања. За густине струје веће од  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  долазило је до појава интензивних стримера и појаве варница. За густину струје од  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  и мању (растојања од 43 mm и више) није примећено обезбојавање раствора. Опсег густине струје у којем је дошло до стабилног пражњења короне и који може довести до обезбојавања ( $0,30 - 9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) био је исти у систему са и без молибден-оксида без мерљивих разлика у параметрима, што показује да присуство катализатора у течној фази није имало приметан утицај на процесе за овај опсег густина струја, као и на само корона пражњење.



Слика 6.6. Ефекат густине струје пражњења на обезбојавање раствора RB 19: А) без катализатора, Б) у присуству катализатора  $\text{MoO}_2$  и В) у присуству катализатора  $\text{MoO}_3$ , ( $C_0^{\text{RB 19}} = 25 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ).

### 6.4.3. Ефекат почетног рН

Код отпадних вода рН може варирати у широком опсегу, тако да је почетна вредност рН била веома важан параметар у претходним процесима оксидације. Слика 6.7 показује да је највећа брзина обезбојавања RB 19 под дејством корона пражњења постигнута на приближно неутралном или слабо киселом раствору. У киселом и алкалном раствору стопа обезбојавања је опала без катализатора као и у присуству катализатора, посебно на рН 11, док је и даље остала релативно висока при рН 3. Пад брзине обезбојавања на рН 3 могао је бити узрокован протонацијом неких реактивних врста и значајан пад рН 11 вероватно је изазван ефектом гашења реактивних радикала  $\text{OH}^-$  јонима [46]. Виши степен обезбојавања постигнут је у присуству катализатора на свим испитиваним рН вредностима и утицај рН на процес обезбојавања је сличан са као и без катализатора, што је указивало да катализатори утичу само на брзину обезбојавања, али не и на механизам обезбојавања.

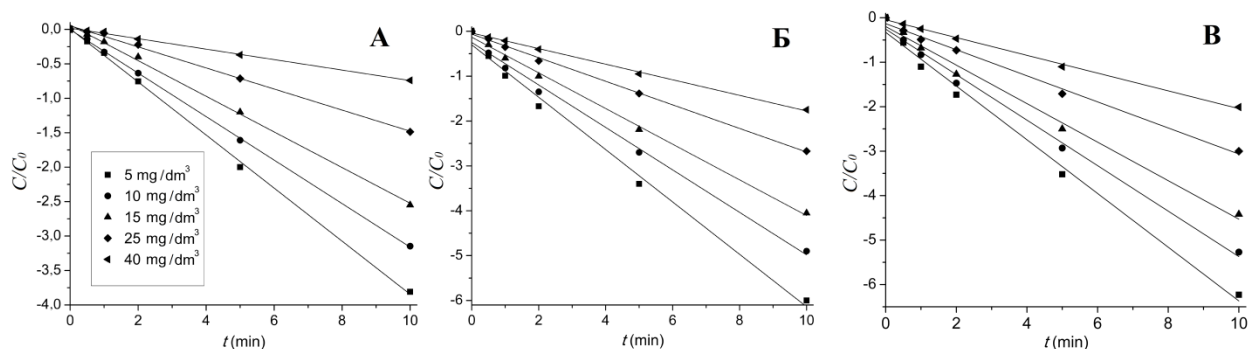


Слика 6.7. Ефекат почетног рН на обезбојавање раствора RB 19: А) без катализатора и са катализаторима Б)  $\text{MoO}_2$  и В)  $\text{MoO}_3$ , ( $C_0^{RB 19} = 25 \text{ mg/dm}^3$ ).

### 6.4.4. Ефекат почетне концентрације боје и кинетике обезбојавања

Са порастом почетне концентрације боје брзина обезбојавања се смањивала, како са катализаторима, тако и без њих, на шта су указивале њихове константе брзине реакције (Табела 6.1). Реакције обезбојавања под утицајем корона пражњења одвијале су се према кинетици псеудо-првог реда, како са катализаторима, тако и без њих (слика 6.8), што је било у складу са неким претходним резултатима добијеним за друге материјале који се

користе за повећање степена разградње органских материја са различитим врстама електричних пражњења [85].



Слика 6.8. Кинетика псеудо-првог реда за обезбојавање RB 19, А) у плазми без катализатора и са катализаторима Б) са  $\text{MoO}_2$  и В) са  $\text{MoO}_3$ .

То је подразумевало да се реакција обезбојавања одвијала у основи истим механизмом и са и без катализатора, оксидацијом боје активним врстама генерисаним пражњењем, највероватније  $\bullet\text{OH}$  радикалима, као у другим АОР-има [72]. Није било доказа о директној реакцији молибден-оксида са молекулима боје под утицајем плазме.

Константе брзине реакције у присуству и  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  биле су значајно веће од оних у њиховом одсуству у целом испитиваном опсегу концентрација (Табела 6.1).

Табела 6.1. Вредности  $R^2$  и  $k_I$  за обезбојавање RB 19 у пражњењу са и без присуства катализатора.

$C_0$ (mg/dm <sup>3</sup> )	Корона		Корона + $\text{MoO}_2$		Корона + $\text{MoO}_3$	
	$R^2$	$k_I$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_I$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_I$ (min <sup>-1</sup> )
5	0.998	0.385	0.997	0.585	0.995	0.604
10	0.998	0.316	0.998	0.473	0.992	0.511
15	0.997	0.259	0.996	0.398	0.990	0.433
25	0.997	0.153	0.997	0.263	0.992	0.293
40	0.996	0.08	0.992	0.174	0.990	0.199

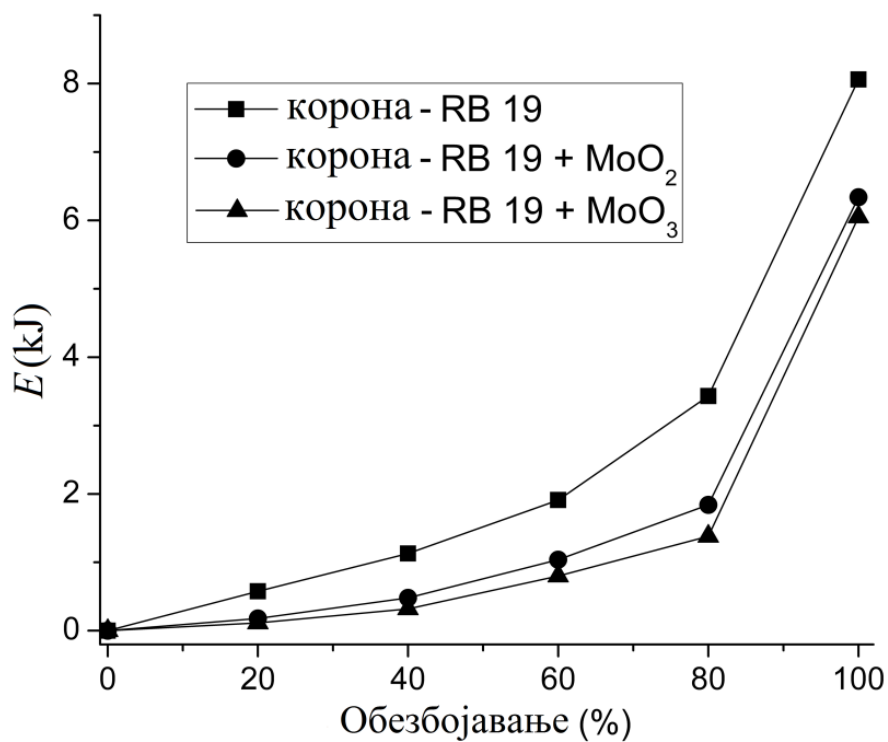
Одговарајуће константе са  $\text{MoO}_3$  биле су нешто веће од оних са  $\text{MoO}_2$ . Вредности детерминационог коефицијента  $R^2$  су биле једнаке или веће од 0,99, како са  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , тако и без њих, што потврђује кинетику псеудо-првог реда. У сва три случаја  $R^2$  се благо



смањило како се повећавала почетна концентрација боје, вероватно зато што је моларни однос •ОН и боје постао неповољнији.

#### 6.4.5. Енергетска ефикасност обезбојавања

Слика 6.9 показује да се потрошња енергије  $E$  (kJ) постепено повећавала до 80% обезбојења, а затим је почела брже да расте, јер су заостале концентрације боје постале врло ниске. Потрошња енергије је била знатно нижа у систему са катализаторима, посебно у опсегу нижег процента уклањања боје. Да би се постигло 50% обезбојавања под датим условима, било је потребно 1,48 kJ енергије или 5600 kJ/g за RB 19, у случају када је третиран само раствор RB 19; док је за раствор са RB 19 и  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , било потребно 0,75 kJ или 3080 kJ/g и 0,56 kJ или 2144 kJ/g, редом. Као што се може видети, катализатори су значајно смањили утрошену енергију, посебно  $\text{MoO}_3$ . Ради лакшег поређења са подацима из публикација, израчуната је и енергетска ефикасност (изражена као грам уклоњене боје по kWh) за обезбојавање у износу од 50% и износила је редом 0,64, 1,17 и 1,48 g/kWh само за раствор, раствор са  $\text{MoO}_2$ , односно са  $\text{MoO}_3$ . Ови резултати су били бољи или у опсегу неких резултата недавно нађених у литератури за различите системе електричних пражњења који су се користили за третирање боје. Вредности су биле у границама од 0,037 - 0,650 g/kWh [26, 25, 54, 56, 58], али је био мање ефикасан него у раду [46], који су пријавили најбољу енергетку ефикасност од 11,68 g/kWh.



Слика 6.9. Потрошња енергије за обезбојавање RB 19 ( $C_0^{RB\ 19} = 25\ \text{mg/dm}^3$ ).

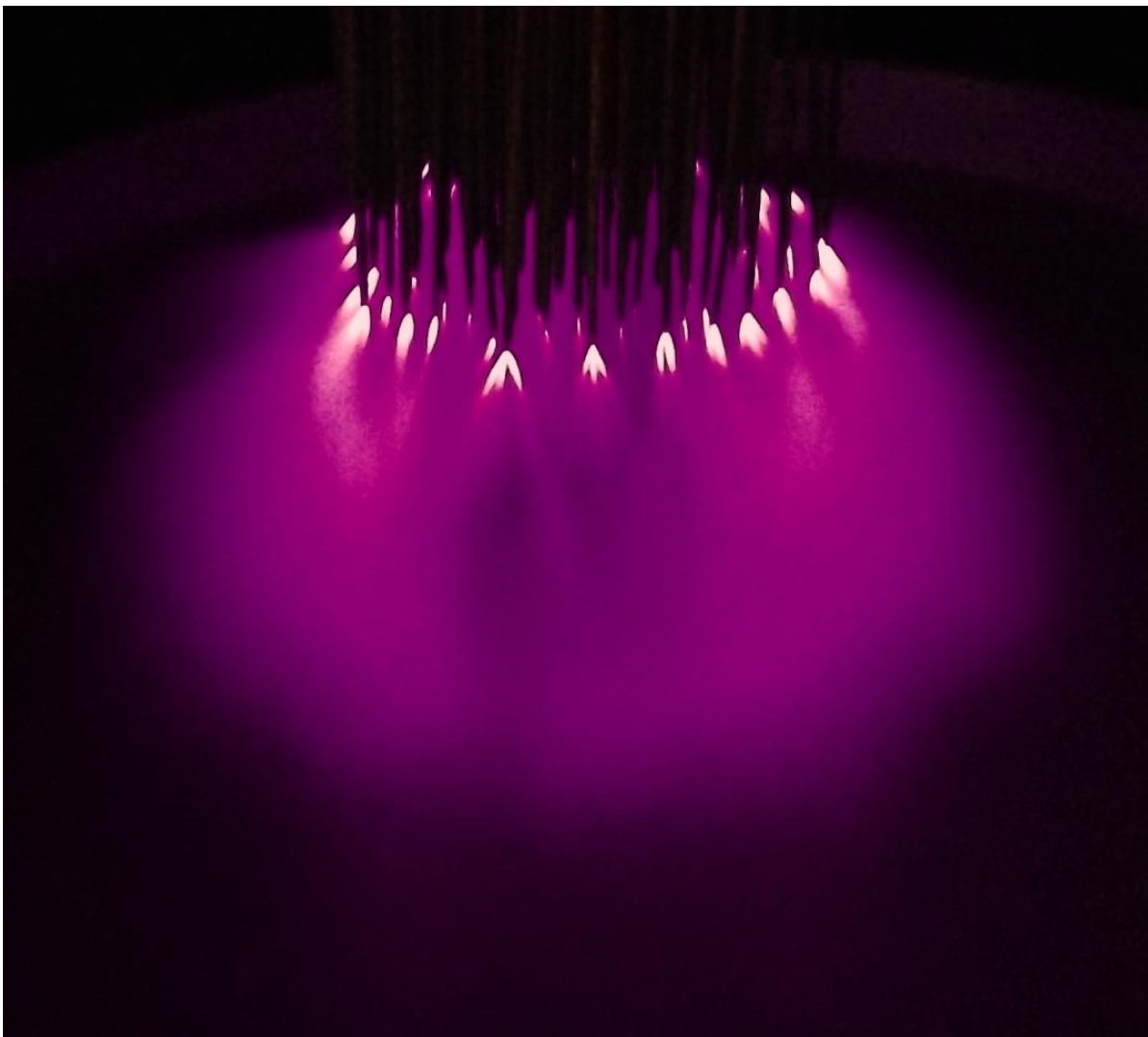
## 6.5. Каталитички механизам у присуству корона пражњења

### 6.5.1. Карактеризација пражњења

У експериментима са катализаторима коришћено је нетермално позитивно пулсирајуће корона пражњење са дефинисаним осцилацијама на датој фреквенцији изнад површине воденог раствора. У току пражњења на аноди се јасно уочавала зона короне у близини врхова шилака. Интензитет короне на шилцима опадао је од обода ка центру аноде. У самом центру готово да се није уочавала никаква светлост, а такође и на површини воде у средини зоне пражњења запажала се тамнија област где је оно слабије. Самим тим пражњење је најинтензивније у зони облика прстена између централне и спољашње зоне, без оштрих граница. Само пражњење је у облику кишобрана гледано са стране. Распростирање стримера у ваздуху је било приметно од игала ка воденој

површини уз истовремено праћење облика пражњења. Фотографија пражњења дата је на слици 6.10.

У току рада реактора микрочестице молибден-оксида су биле стално у покрету због јаког јонског ветра који је стварао конвективно и турбулентно кретање унутар течности, тако да су у било ком тренутку оне биле претежно равномерно распоређене по површини и запремини раствора. Температура течности се смањила, због распршивања молекула воде са површине раствора и после неког времена остала је готово константна. Честице катализатора на површини могле су да се побуде у интеракцијама са активним врстама. У датом случају, углавном су то били позитивни јони и радикали, под условом да је њихова енергија била једнака или већа од забрањене зоне самог катализатора што је генерисало формирање пара електрон-шупљина у полупроводничком катализатору [93, 94, 95, 96]. Такође, одређени број стримера, који се распростиру ваздухом између аноде и катоде на крају могу доспети до површине раствора. У том процесу енергија честица најчешће је била у опсегу од 1-10eV [15], емитовало се додатно UV зрачење и створиле кратко живеће реактивне врсте близу водене површине које су интераговале са воденом површином и катализатором [97]. Варнице у додиру са микрочестицама катализатора на површини воденог раствора су могле довести до њихове разградње, па су параметри пражњења подешени тако да се оне не појављују.



Слика 6.10. Контакт стримера са течном површином раствора у реактору. Због врло ниског нивоа емитоване светлости, коришћено је дуго време експозиције од 8 секунди, па се права филаментарна природа стримера није могла уочити. Слика је обрађена у „лажним бојама“ како би стримери били видљивији.

Измерене спектралне линије укупног емитованог UV зрачења из пражњења припадале су другом позитивном систему трака  $N_2$ , за прелазак  $C^3P_u$  у  $B^3P_g$  који је био најстабилнији и најинтензивнији у спектру емисије  $N_2$ , табела 6.2.

Табела 6.2. Измерено UV зрачење емитовано из пражњења позитивне короне.

$\lambda$ [nm]	I[p.j.]	E[eV]
313,4 (2-1)	0,116	3,96
315,7 (1-0)	0,43	3,93
337,1 (0-0)	1,00	3,68
353,7 (1-2)	0,21	3,50
357,7 (0-1)	0,72	3,47
375,6 (1-3)	0,186	3,30
380,5 (0-2)	0,28	3,26
399,8 (1-4)	0,094	3,10
405,9 (0-3)	0,088	3,05

Побуђена стања  $O_2$  и осталих честица у пражњењу из других прелаза су имала врло низак интензитет емисије при датим условима, па их је било тешко открити [98]. Детектовано зрачење у измереном опсегу, са већим таласним дужинама, имало је добру пенетрацију кроз релативно танак слој воденог раствора и могло је доћи до дна реактора. На тај начин могло је да побуди катализаторе у све три зоне, на површини, унутар и на дну раствора. Међутим, тај интензитет UV зрачења је био слаб и није био примарни процес побуде катализатора [99, 100].

### 6.5.2. Побуда катализатора у пражњењу, настајање и разлагање $H_2O_2$

Као што је већ речено, стварање наелектрисаних честица, јона, одређених реактивних врста и UV зрачења настаје у јаком нехомогеном пољу у близини игала аноде. Кретање позитивних јона до површине течности (катоде) представља јонски ветар. Када су јони и реактивне врсте кисеоника убрзани снажним електричним пољем и брзи електрони из стримера, дошли у контакт са површином течности, одвијале су се многе хемијске реакције, као што је стварање јаких оксиданаса у води, попут  $\bullet OH$  радикала, који могу разградити органске материје:



Највероватније је дошло до хемијске реакције и између радикала формираних у пражњењу, што доводи до стварања  $\text{H}_2\text{O}_2$ , који је детектован и у дејонизованој води и у воденом раствору RB 19, са и без присуства молибден-оксида:

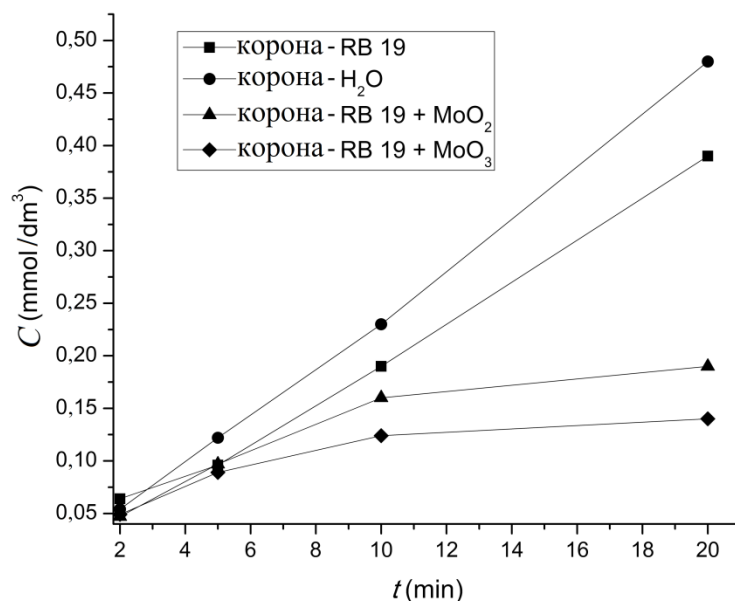


$\bullet\text{OH}$  радикал је ступио у реакцију са бојом, узрокујући њену оксидативну разградњу. Истовремено, пражњење је проузроковало разградњу већ насталог  $\text{H}_2\text{O}_2$  у  $\bullet\text{OH}$  радикале:



који су такође учествовали у разградњи боје.

Концентрација  $\text{H}_2\text{O}_2$  се линеарно повећавала са повећањем времена пражњења и у води и у раствору RB 19 (слика 6.11), а била је нижа у раствору RB 19 током целог времена третмана. У сложеном систему: корона пражњење - ваздух - вода - RB 19,  $\bullet\text{OH}$  радикал може учествовати у више реакција, али његова нижа концентрација у раствору RB 19, као и чињеница да се концентрација RB 19 истовремено смањује, снажно указује да је део насталог  $\text{H}_2\text{O}_2$  учествовао у разградњи боје, разлагањем на  $\bullet\text{OH}$  радикале (једначина 6.6), које троше молекули боје, имајући у виду да сам  $\text{H}_2\text{O}_2$  не може разградити RB 19. Обезбојавање је последица кидања хромофоре боје, коју су прво напали  $\bullet\text{OH}$  радикали. Како се време третмана повећавало, разлика између концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  у води и раствору RB 19 постајала је све већа. Ово је указивало на то да је при већим временима третмана започела фрагментација боје на мање молекуле и временом је постајала све интензивнија.  $\bullet\text{OH}$  радикал није селективан, па је могао даље ступати у хемијске реакције и разграђивати мање фрагменте у једноставније молекуле. Ове реакције су изазвале даљу потрошњу  $\bullet\text{OH}$  радикала, померајући удесно равнотежу реакције приказаној једначином 6.6, тј. до стварања више  $\bullet\text{OH}$  радикала у присуству органских састојака.



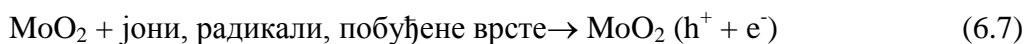
Слика 6.11. Промена концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  током корона пражњења.

Током пражњења, у присуству катализатора,  $\text{H}_2\text{O}_2$  је такође настао у раствору RB 19 али је повећање његове концентрације било нелинеарно и одвијало се спорије него у раствору без катализатора (слика 6.11) током целог третмана. Разлика између садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$  са и без катализатора у раствору RB 19 се повећава како се време трајања пражњења повећава.

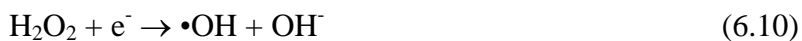
Присуство катализатора у раствору проузроковало је смањење садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$ , али је истовремено проузроковало повећање стопе разградње боје, повезано са стопом његове разградње без катализатора (слика 13). Будући да је  $\text{H}_2\text{O}_2$  извор  $\bullet\text{OH}$  радикала који су разградили боју, то показује да су катализатори поспешили разградњу корона генерисаног  $\text{H}_2\text{O}_2$ , што је довело до стварања више  $\bullet\text{OH}$  радикала, који су затим реаговали са молекулима боје.

Као што је већ наведено, јони, побуђене и хемијски реактивне врсте и UV зрачење, настали у корона пражњењу, могу изазвати побуђивање полупроводника на површини и у воденом раствору, стварајући парове електрона ( $e^-$ ) и позитивних шупљина ( $h^+$ ). Слободни електрони су генерисани у проводној зони полупроводника уз истовремено настајање позитивно наелектрисане шупљине у валентној зони. Тада су  $e^-$  и  $h^+$  генерисани у

пражњењу могли проузроковати многе хемијске реакције које су довеле до даље разградње молекула боје, као и до разградње њихових мањих фрагмената, и коначно, до потпуне минерализације полазног једињења [69, 72, 85]:



$\text{H}_2\text{O}_2$ , као добар акцептор електрона, може да реагује са електронима генерисаних пражњењем на површини Мо-оксида, што доводи до стварања још више  $\bullet\text{OH}$  радикала [72]. Ово објашњава већу потрошњу  $\text{H}_2\text{O}_2$  и разградњу боје у присуству катализатора:

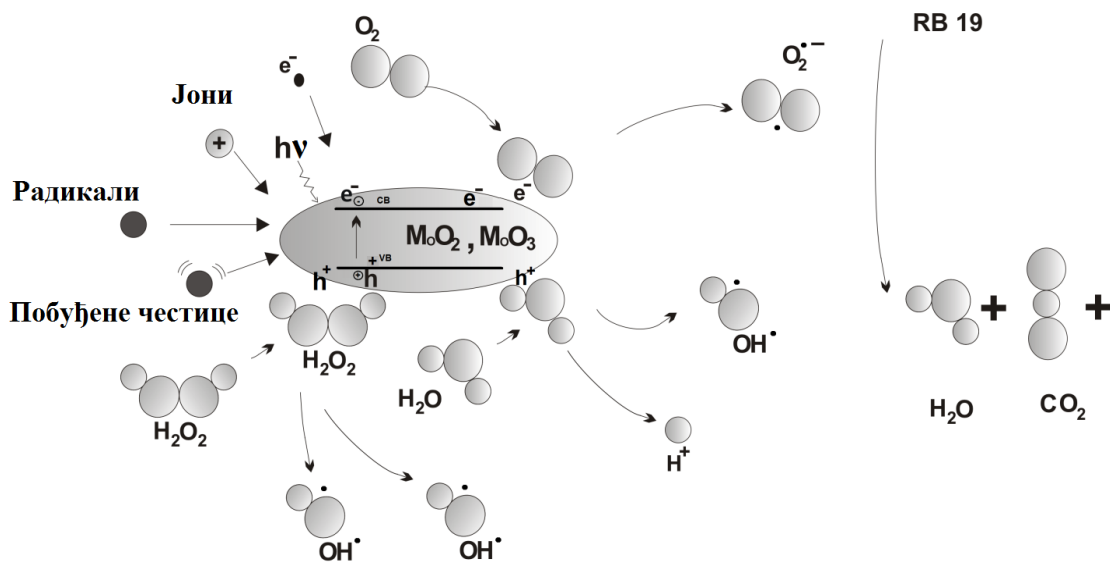


Шупљине генерисане пражњењем такође могу учествовати у генерисању  $\bullet\text{OH}$  радикала:



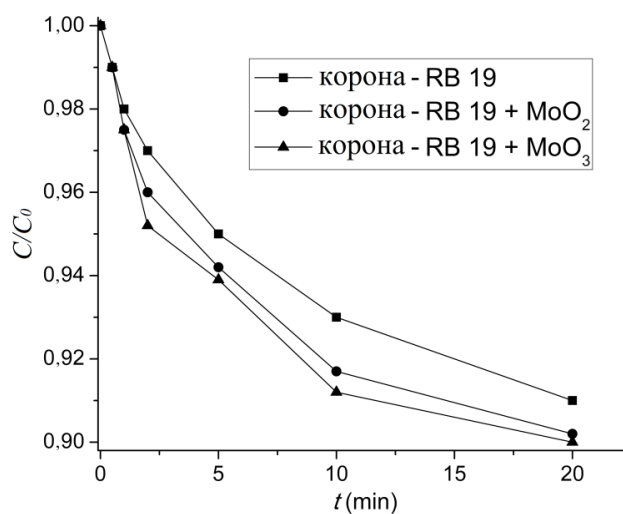
Побуда Мо оксида корона пражњењем приказана је на слици 6.12.





Слика 6.12. Шема побуде Мо оксида корона пражњењем.

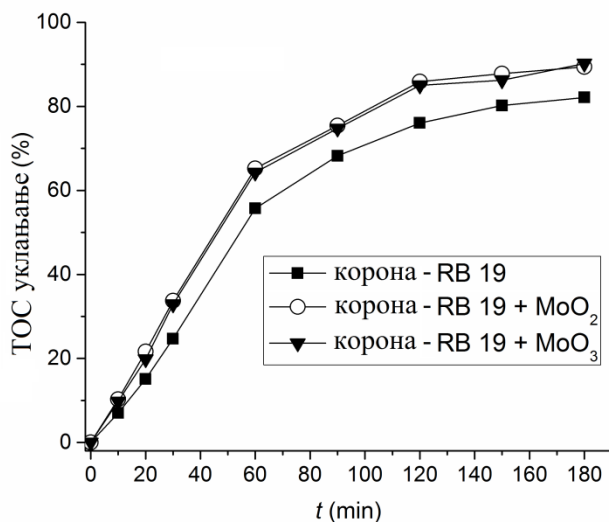
Да би се потврдила разградња боје помоћу •ОН радикала као главног хемијског агенса, диметил сулфоксид (DMSO) је додат систему, који неутралише •ОН радикале, и у његовом присуству, само је мала количина боје разграђена при истим експерименталним условима, и са и без катализатора (слика 6.13). Ово, као и претходни резултати, доказују да се разградња боје одвијала путем •ОН радикала генерисаних у корона пражњењу, те да су и МоО<sub>2</sub> и МоО<sub>3</sub> појачали реакцију стварањем додатних •ОН радикала на њиховој површини.



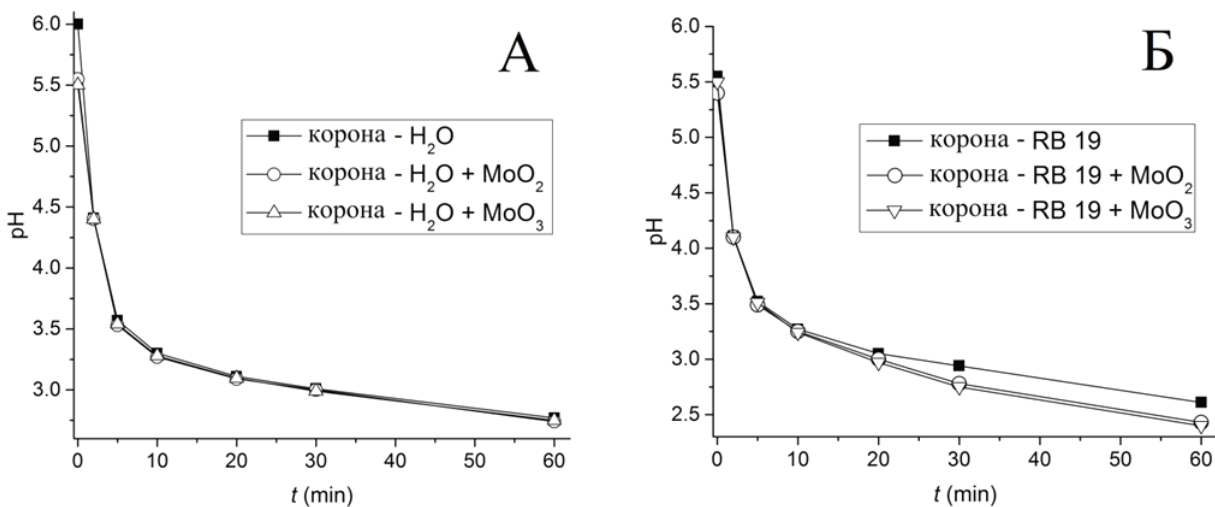
Слика 6.13. Разградња боје RB 19 у плазми у присуству DMSO.

### 6.5.3. ТОС и могући пут разградње боје

После 180 минута третмана у пражњењу, смањење ТОС било је 82,1%, 89,4% и 90,2%, редом, само за RB 19, RB 19 са  $\text{MoO}_2$ , односно RB 19 са  $\text{MoO}_3$ , што указује на значајну минерализацију. Присуство катализатора не само да је појачало обезбојавање, већ је побољшало и степен минерализације боје након продуженог третмана (слика 6.14).



Слика 6.14. ТОС деминерализација у функцији времена третмана ( $C_0^{RB\ 19} = 25\ \text{mg/dm}^3$ ).

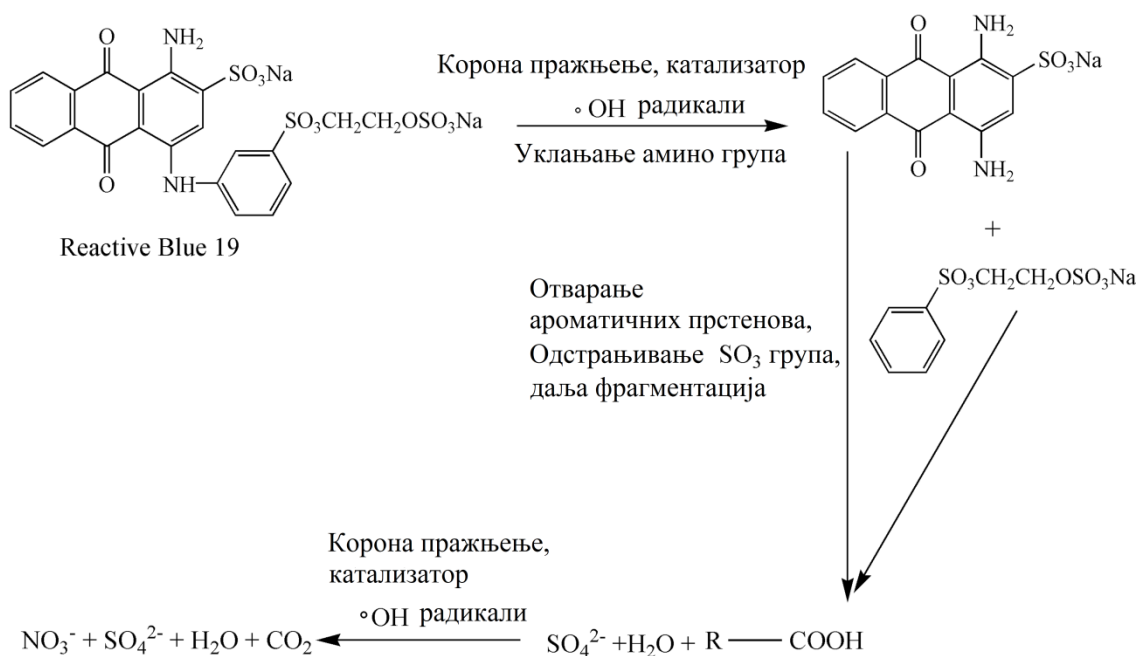


Слика 6.15. Промена рН током пражњења у (А) дејонизованој води и (Б) раствору RB 19.

Током третмана у пражњењу, рН се смањило и у дејонизованој води и у раствору RB 19, са и без катализатора. Смањење рН током третмана последица је стварања  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  у воденом раствору узрокованог побуђивањем молекула  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  у ваздуху, стварањем N и O радикала, њиховом трансформацијом у молекуле NO и  $\text{NO}_2$  и њиховим растварањем у воденој фази [25]. Слика 6.15 приказује различите рН профиле током третмана дејонизоване воде и раствора RB 19. У дејонизованој води се смањење рН, током 60 минута, одвијало на практично исти начин са и без присуства катализатора, а вредности су биле 2,77; 2,74 и 2,75, редом за воду, воду са  $\text{MoO}_2$ , односно воду са  $\text{MoO}_3$ . Ово указује да присуство молибден-оксида није имало значајног утицаја на стварање  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  током третмана воде у корона пражњењу. У RB 19 раствору смањење рН је било веће него у води, а разлика у рН између RB 19 раствора уз присуство  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  и оног без њих постаје значајна након око 20 минута третмана. После 60 минута третмана, одговарајући рН био је 2,61; 2,43 и 2,40 редом, за воду, воду са  $\text{MoO}_2$ , односно воду са  $\text{MoO}_3$ . Дакле, не само да је рН раствора RB 19 био нижи од рН воде, већ је такође био знатно нижи у растворима RB 19 са катализаторима, него у онима без њих. То снажно указује на стварање карбоксилних киселина током третмана RB 19, што је допринело укупном смањењу рН система [50]. У присуству катализатора, ово смањење је било значајније, што указује на већи степен разградње RB 19.

На основу обезбојавања, потрошње  $\text{H}_2\text{O}_2$  током третмана у корона пражњењу, мерења ТОС и рН профила, може се предложити могући пут разградње RB 19. •ОН радикали генерисани у пражњењу реаговали су са молекулом боје који губи антрахинонску хромофору, разлажући се на мања интермедијерна ароматична једињења [89]. То показује и брзо смањење апсорпције у раствору на 592 nm у раној фази третмана. Интермедијерна ароматична једињења су затим подвргнута даљем оксидативном разлагању. Отварање ароматичних прстенова дејством •ОН радикала доводи до стварања једноставнијих, највероватније алифатичних молекула. [50] известио је о стварању карбоксилних киселина, нитрата, амида и амина у разградњи антрахинонских једињења у DBD гасном пражњењу. Нижи рН третираног раствора боје у поређењу са водом током дужих третмана, снажно је указао на стварање органских киселина као кораку у разградњи молекула боје. Даље реакције ових једињења са •ОН радикалима довеле су до коначне минерализације, уз настајање  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и неких неорганских јона [44]. Минерализација је

у овом случају потврђена значајним смањењем ТОС-а, које је било веће у присуству катализатора.  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ , који потичу из сулфонилне групе молекула RB 19, такође су откривени у растворима након завршетка третмана. Врло је вероватно да су главни кораци процеса разградње у основи били исти са и без молибден оксида, али се процес одвијао брже у присуству оксида. Главни кораци могућег пута разградње шематски су представљен и на слици 6.16.

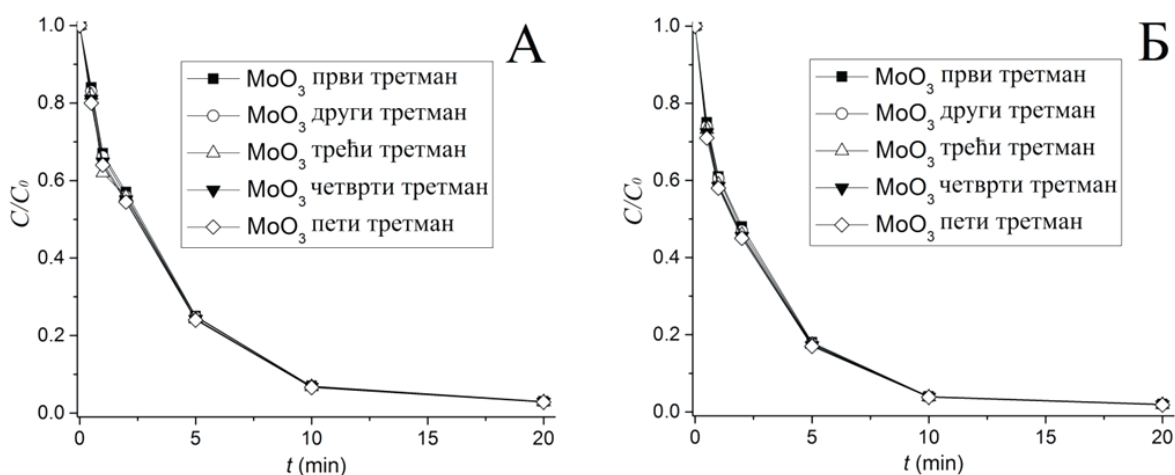


Слика 6.16. Шема могућег пута разградње боје RB 19 третиране корона пражњењем.

#### 6.5.4. Вишеструка употреба синтетисаних оксида

Синтетисани  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  су углавном микрокристални, нису склони стварању колоида и лако се одвајају од течне фазе. После третмана у корона пражњењу, испрани су дејонизованом водом и сушени на  $100^\circ\text{C}$  на ваздуху у трајању од 120 минута. После њихове употребе у 5 циклуса узастопно, активност је износила 96,2% и 95,4% за  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  редом, у односу на њихову прву примену чиме су показали високу стабилност

(слика 6.17). Ово указује на генерално занемарљив утицај корона пражњења на карактеристике ових катализатора под примењеним условима. XRD карактеризација катализатора након ових 5 циклуса и регенерација није показала промену њихове кристалне структуре (слике нису приказане јер су у основи исте као што је дато на слици 5), што је показало да корона пражњење није утицало на њихову кристалну структуру.



Слика 6.17. Активност разградње боје А)  $\text{MoO}_2$  и Б)  $\text{MoO}_3$  након поновне употребе ( $C_0^{RB\ 19} = 25 \text{ mg/dm}^3$ ).

## 6.6. Резиме

$\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  су по први пут коришћени за катализу разградње органске боје помоћу нетермалне пулсирајуће позитивне короне на атмосферском притиску у ваздуху. Слабо кристални хексагонални  $\text{MoO}_2$  припремљен је електродепозицијом. Кристални орторомбични ( $\alpha$ )  $\text{MoO}_3$  припремљен је термичком обрадом електродепонованог  $\text{MoO}_2$  на  $700^\circ\text{C}$  у ваздуху. Оба материјала су била микрокристална, са релативно глатком површином, и оба су побољшала обезбојавање раствора и разградњу RB 19, повећали проценат минерализације и скратили време реакције под дејством корона пражњења у односу на третман без њих. Реакције разградње боје пратиле су кинетику псеудо-првог реда, како са, тако и без присуства Мо-оксида. Одговарајуће константе брзине су биле око 45% - 50% веће у присуству Мо-оксида.  $\text{MoO}_3$  је показао нешто већу ефикасност од  $\text{MoO}_2$ . Смањење брзине обезбојавања смањивало се са смањењем густине струје пражњења и било је најбрже при слабо киселом / неутралном рН, и са и без катализатора. Значајно већа

енергетска ефикасност постигнута је у присуству катализатора. Реакције разградње одвијале су се путем  $\bullet\text{OH}$  радикала генерисаног корона пражњењем, који је ступао у реакције са молекулима боје. Садржај генерисаног  $\text{H}_2\text{O}_2$  у раствору RB 19 био је нижи у присуству Мо-оксида него у њиховом одсуству током целог трајања пражњења. Мо-оксиди, побуђени корона пражњењем изазвани ударима позитивних јона, реактивним и побуђеним врстама и UV зрачењем, појачавају разградњу  $\text{H}_2\text{O}_2$  у  $\bullet\text{OH}$  радикале на својој површини, пружајући тако више реактивног агенса за разградњу боје. И  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  имају висок потенцијал за поновну употребу. Узимајући у обзир све особине које су показали, материјали на бази молибден-оксида обећавају за даља испитивања и развој с обзиром на каталитичке реакције у корона пражњењу.

## 7. Закључак

У овом раду је испитано позитивно пулсирајуће корона пражњење за деградацију органског једињења. Постигнуто је позитивно корона пражњење у ваздуху на атмосферском притиску, по први пут на значајно вишој фреквенцији од стандардних које се користе за сличне намене. Ово пражњење карактерише велика стабилност уз појаву слабих стримера без варница. За ову сврху конструисан је реактор са анодом са више металних игала, при чему напон на аноди никад није падао на нулу, што је омогућавало појаву континуалног јонског ветра. Напон паљења короне је био нижи него код једносмерне короне под истим условима, па је самим тим рад реактора био ефикаснији. Испитане су карактеристике пражњења, физичко хемијски параметри водене катоде као што су концентрација плазма генерисаног водоник пероксида, промена рН, проводљивости и температуре у води. Као модално једињење за раградњу коришћена је антрахинонска боја Реактивна плава (RB 19). Испитани су параметри разградње, кинетика, степен минерализације, енергетска ефикасност, производња и утрошак пероксида и могућност катализације процеса. На основу добијених резултата, изведени су следећи закључци:

- Пражњење карактерише појава слабих стримера али не и варница.
- Пражњење омогућава константно бомбардовање површине течне катоде јонима и молекулима гаса.
- Због непрекидног јонског ветра хлађење течности је било константно и изражено.
- Тип пражњења је омогућавао да се снага реактора подигне за одређени износ, јер је долазило до одлагања појаве варница.
- Укупни број и фреквенција појављивања струјних импулса стримера је строго зависио од струје реактора.
- Пражњење је било изузетно стабилно.
- У току пражњења у воденој фази се генерише водоник пероксид, чија концентрација расте са повећањем густине струје пражњења и са порастом времена третмана. У раствору боје је детектована нижа концентрација водоник пероксида јер се пероксид троши у реакцији разградње боје.

- Проводљивост воде као и воденог раствора боје расте, док рН у оба случаја опада са порастом времена третмана. При дужим временима третмана, пораст проводљивости и пад рН постају израженији у раствору боје него у води, што је последица појаве киселих и других проводних интермедијера разградње.
- Температура раствора константно опада до вредности када дође до уравнотежења са температуром околине.
- Брзина обезбојавања раствора расте са порастом густине струје пражњења и опада са порастом почетне концентрације боје. Оптимална густина струје пражњења је  $9,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Изнад те вредности долази до појаве варница, а за вредности испод  $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  обезбојавање престаје. Обезбојавање је најбрже у неутралној области рН. Реакција обезбојавања следи кинетику псеудо-првог реда.
- Разградња боје се врши оксидацијом реактивном кисеоничним врстом, •ОН радикалом, који настаје разградњом пероксида генерисаног у пражњењу. Могуће је постићи висок степен минерализације почетног једињења (преко 85% под оптималним условима).
- Енергетска ефикасност при оптималним условима је веома висока (2,45) g/kWh у поређењу са сличним пражњењима овог типа.
- Разградња боје, под утицајем корона пражњења се убрзава употребом катализатора. Катализатор се побуђује ударима генерисаних честица и UV зрачењем који имају довољно енергије да побуде катализатор. Степен минерализације и енергетска ефикасност расту у присуству катализатора у односу на случај без катализатора под истим условима третмана.

Систем је једноставан, ради у ваздуху на атмосферском притиску, без додатних вакум пумпи и скупе опреме. Након пада температуре раствора, он остаје хладан, што побољшава степен деградације. Рад без присуства варница, јаким струмера и интензивног UV зрачења омогућава безбедну употребу приликом третмана осетљивих растворених супстанци, што омогућава бољу контролу процеса, без агресивних третмана који могу бити деструктивни. Може се користити за уклањање полутаната на атмосферском притиску из водених раствора без загревања и без додавања хемијских додатака. Све ово отвара могућност потенцијалне примене овог система у индустријским размерама.



## 8. Литература

- [1] M.R. Bouazzaa, K. Yanallaha, F. Pontigab , J.H. Chen, A simplified formulation of wire-plate corona discharge in air: Application to the ion wind simulation, *J. Electrostat.* 92 (2018) 54-65.
- [2] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gases*. New York: Wiley, 1978.
- [3] Y. P. Rajzer, *Fizika Gazovogo Razryada*, 1987, Nauka, Moskow.
- [4] C.F.Gallo, Corona - A Brief Status Report, *IEEE Trans.*, 1977 , IA-13, pp. 550-557
- [5] M. Goldman, A. Goldman and R. S. Sigmond, The corona discharge, its properties and specific uses, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 9, pp. 1353—1362, 1985.
- [6] Miodrag K. Radović, Čedomir A. Maluckov, Member *IEEE*, and **Saša A. Rančev**, 2007, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 35, No. 6
- [7] R. S. Moss, J. G. Eden, and M. J. Kushner, Avalanche processes in an idealized lamp: I. Measurements of formative breakdown time, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 37, no. 18, pp. 2502–2509, Sep. 2004.
- [8] D. A. Bošan, M. K. Radović, and D. M. Krmpotić, The study of the non-radiative life-time of the  $1S_5$  metastable states of neon atoms under its own gas pressure of 13.3 mbar, *J. Phys D, Appl. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 2343–2349, Dec. 1986.
- [9] Y. Ichikawa and S. Teii, Molecular ion and metastable atom formations and their effects on the electron temperature in medium-pressure rare-gas positive-column plasmas, *J. Phys D, Appl. Phys.*, vol. 13, no. 11, pp. 2031–2043, Nov. 1980.
- [10] D. H. Stedman and D. W. Setser, Chemical applications of metastable rare gas atoms, in *Progr. Reaction Kinetics*, vol. 6. New York: Wiley, 1978, p. 193.
- [11] E. Wagenaars, M. D. Bowden, and G. M. W. Kroesen, “Plasma emission imaging of a low-pressure argon breakdown,” *Plasma Sources. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 342–350, May 2005.
- [12] M. K. Radović and Č. A. Maluckov, Temporal and spatial formation of

- the glow discharge in neon filled diode at 4 mbar pressure, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 33, no. 6, pp. 1968–1972, Dec. 2005.
- [13] S. D. Mitić, Č. A. Maluckov, and M. K. Radović, Investigation of the early multiplication processes of the glow discharge formation in neon filled diode at 1.33 mbar pressure, *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 46, no. 4, pp. 294–300, 2006.
- [14] Nijdam S *et al* 2012, An introduction to nonequilibrium plasmas at atmospheric pressure, In: Parvulescu V I, Magureanu M and Lukes P *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* New York: Wiley 2012 (DOI:10.1002/9783527649525)
- [15] Bruggeman P J *et al* 2016, Plasma–liquid interactions: a review and roadmap, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 053002
- [16] Bruggeman P and Leys C 2009, Non-thermal plasmas in and in contact with liquids, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 053001
- [17] Shuqun Wu *et al* 2018, Positive streamer corona, single filament, transient glow, dc glow, spark, and their transitions in atmospheric air, *Physics of Plasmas* 25, 123507
- [18] Z. Machala, E. Marode, C. O. Laux, and C. H. Kruger, 2004 , DC glow discharges in atmospheric pressure air, *J. Adv. Oxid. Technol.* 7, 133
- [19] David Staack, Bakhtier Farouk, Alexander Gutsol and Alexander Fridman, 2008, DC normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 025013
- [20] P. Bruggeman, J. J. Liu, J. Degroote, M. G. Kong, J. Vierendeels, and C. Leys, Dc excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to water electrode systems, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 215201 (2008).
- [21] Z. Machala, I. Jedlovsky, and V. Martisovits, “DC discharges in atmospheric air and their transitions,” *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36, 918 (2008).
- [22] Q. Sun, L. Yang, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle, *Water Res.*, 37 (2003) 1535-1544.
- [23] C.A Martinez-Huitle, E Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl Catal B*, 87 (2009) 105–145.

- [24] E. Simonenko, A. Gomonov, N. Rolle, L. Molodkina, Modeling of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV Oxidation of Organic Pollutants at Wastewater Post-treatment, *Procedia Engineering*, 117 ( 2015 ) 337 – 344.
- [25] L. Chandana, P. Manoj, R. Kumar, C. Subrahmanyam, Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 116–122.
- [26] M.C. García, M. Mor, D. Esquivel, J.E. Foster, A. Rodero, E. Jimenez-Sanchidri, F. J. Romero-Salguero, Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye, *Chemosphere* 180 (2017) 239 - 246.
- [27] V.L. Bugaenko, V.M. Byakov, Quantitative model of the radiolysis of liquid water and dilute solutions of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide. I. Formulation of the model *High Energy Chem.* 33 (1998) 365-371.
- [28] H. Jablonowski, R. Bussiahn, M.U. Hammer, K.D. Weltmann, T. von Woedtke, S. Reuter, Impact of plasma jet VUV-radiation on reactive oxygen species generation in bio-relevant liquids *Phys. Plasmas* 22 (2014) 122008.
- [29] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann, Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment, *Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 882-905.
- [30] Bing Sun, Nyein Nyein Aye, Zhiying Gao, Dan Lv, Xiaomei Zhu, Masayuki Sato, Characteristics of gas-liquid pulsed discharge plasma reactor and dye decoloration efficiency, *Journal of Environmental Sciences* 24(2012) 840–845.
- [31] Jelka Stevanović i sar.: Fiziologija slobodnih radikala, *Vet. glasnik* 65 (1-2) 95 - 107 (2011)
- [32] Penetrante, B.M. (1993), *Non- Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, NATO ASI Series, Vol. **G34**, Springer-Verlag, pp. 65–89
- [33] Urashima, K., Chang, J.S., Park, J.Y., Lee, D.C., Chakrabarti, A., and Ito, T. (1998), Reduction of nox from natural gas combustion flue gases by corona discharge radical injection techniques [thermal power plant emissions control]. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **34** (5), 934–939.
- [34] Itikawa, Y. and Mason, N. (2005) Cross sections for electron collisions with water molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34** (1), 1–22

- [35] Carey V P 2008, *Liquid–Vapor Phase-Change Phenomena*, (London: Taylor and Francis)
- [36] Bobkova E, Smirnov S, Zalipaeva Y and Rybkin V 2014 Modeling chemical composition for an atmospheric pressure DC discharge in air with water cathode by 0D model, *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 721–43
- [37] Xiong Q, Yang Z and Bruggeman P J 2015 Absolute OH density measurements in an atmospheric pressure DC glow discharge with water electrode by broadband UV absorption spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 424008
- [38] Yuan K, Cheng L, Cheng Y, Guo Q, Dai D and Yang X 2009, Two-photon photodissociation dynamics of H<sub>2</sub>O via the D electronic state, *J. Chem. Phys.* **131** 074301
- [39] **Rančev S.**, Petrović M., Radivojević D., Bojić A., Maluckov C. Radović M., Prototype of highly efficient liquid electrode pulsating corona plasma reactor for degradation of organics in water, *Plasma Sci. Technol.* 21 (2019) 125501  
<https://open.ni.ac.rs/handle/123456789/6950>
- [40] Sugiarto A T *et al*, Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water, 2003 *J. Electrostat.* **58** 135
- [41] Rezaee A *et al* 2008 *J. Appl. Sci.* 8 1108
- [42] Shang K *et al* 2017, Synergetic degradation of Acid Orange 7 (AO7) dye by DBD plasma and persulfate, *Chem. Eng. J.* 311 378
- [43] Takeuchi N and Ishibashi N 2018, Generation mechanism of hydrogen peroxide in dc plasma with a liquid electrode, *Plasma Sources Sci. Technol.* 27 045010
- [44] Hentit H *et al* 2014, Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 390 37
- [45] Liu Y N *et al* 2014, Enhanced Degradation of Acid Orange 7 Solution by Non-thermal Plasma Discharge with TiO<sub>2</sub>, *Plasma Chem. Plasma Process.* 34 1403
- [46] Jiang B., Zheng J., Liu Q., Wu M., Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system, *Chem. Eng. J.*, 204 – 206 (2012) 32 – 39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.088>
- [47] Petrović M M *et al*, Synthesis and characterization of new Ti–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode and its

- use for reactive dye degradation, 2015 *Mat. Chem. Phys.* 158 31
- [48] Barthakur N N 1990, Electrohydrodynamic enhancement of evaporation from NaCl solutions, *Desalination* 78 455
- [49] Brisset J L and Pawlat J 2016, Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water *Plasma Chem. Plasma Process.* 36 355
- [50] Tichonovasa M *et al* 2013 *Chem. Eng. J.* **229** 9
- [51] Kawamoto H and Umezu S 2005, Electrohydrodynamic deformation of water surface in a metal pin to water plate corona discharge system *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 887
- [52] Barthakur N N 1988, Impact of air ions on mass transfer from liquids *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 15 773
- [53] Malik M A 2010, Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?, *Plasma Chem. Plasma Process.* 30 21
- [54] Sun B *et al* 2012, Characteristics of gas-liquid pulsed discharge plasma reactor and dye decoloration efficiency, *J. Environ. Sci.* 24 840
- [55] Jiang B *et al* 2014  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894713012941> *Chem. Eng. J.* 236 348
- [56] Zhang L, Sun B and Zhu X M 2009 Organic dye removal from aqueous solution by pulsed discharge on the pinhole, *J. Electrostat.* 67 62
- [57] El-Tayeb A, El-Shazly A H and Elkady M F 2016, Investigation the Influence of Different Salts on the Degradation of Organic Dyes Using Non-Thermal Plasma, *Energies* 9 874
- [58] Ruma, Hosano H., Sakugawa T., Akiyama H., The Role of Pulse Voltage Amplitude on Chemical Processes Induced by Streamer Discharge at Water Surface. *Catalysts* 8 (2018) 213 – 224.
- [59] Article in press: Milica Petrović, **Saša Rančev**, Marija PrekajskiĐorđević, Slobodan Najdanović, Nena Velinova, Miljana RadovićVučić Aleksandar Bojić, ochemically synthesized Molybdenum Oxides for enhancement of atmospheric pressure non-thermal pulsating corona plasma induced degradation of an organic compound

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116209>.

- [60] Wu K., Zhao J., Zhang X., Zhou H., Wu M., Hierarchical mesoporous MoO<sub>2</sub> sphere as highly effective supercapacitor electrode, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 102 (2019) 212 – 217. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.06.002>
- [61] Zhou E., Wang C., Shao M., Deng X., Xu X., MoO<sub>2</sub> nanoparticles grown on carbonfibers as anode materials for lithiumion batteries, *Ceram. Int.* 43 (2017) 760–765. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.006>
- [62] Rao Y., Yu S., Gu X., Duan X., Prediction of MoO<sub>2</sub> as high capacity electrode material for (Na, K, Ca)-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.206>
- [63] McEvoy T.M. and Stevenson K.J., Electrochemical Preparation of Molybdenum TrioxideThin Films: Effect of Sintering on Electrochromic and Electroinsertion Properties, *Langmuir* 19 (2003) 4316-4326.  
DOI: 10.1021/la037020u
- [64] Pathan H.M., Min S., Jung K., Joo O., Electrosynthesis of molybdenum oxide thin films onto stainless substrates, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.11.022>
- [65] Lyu L., Wang F., Qiao J., Ding X., Zhang X., Xu D., Liub W., Liu J., Novel synthesis of MoO<sub>3</sub>/Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>/MoO<sub>2</sub> heterogeneous nanobelts for wideband electromagnetic wave absorption, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 153309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153309>
- [66] Zhao G., Zhang N., Sun K., Electrochemical preparation of porous MoO<sub>3</sub> film with a high rate performance as anode for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* 2 (2013) 221 – 224. <https://doi.org/10.1039/C2TA00361A>
- [67] Kumar A., Pandey G., Synthesis, Characterization, Effect of Temperature on Band Gap Energy of Molybdenum Oxide Nano Rods and Their Antibacterial Activity, *American Journal of Nanosciences*, 3 (2017) 81 – 85. <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ajn>
- [68] Marin-Flores O., Scudiero L., Ha S., X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy studies of MoO<sub>2</sub> as catalyst for the partial oxidation of isooctane, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2327–2332.

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.05.010>

- [69] Yang Z., Teng F., Gu W., Hao W., Shi S., Zhao F., Influence of structure water on crystal structure of hydrated molybdenum oxide and its interesting photothermal catalytic performances under indoor ambient conditions, *Mater. Today Chem.* 14 (2019) 100196.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100196>
- [70] Beaula M., Kamalam R., Inbanathan S.S.R., Sethuraman K., *Appl. Surf. Sci.* 449 (2018) 685–696. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.099>
- [71] Tang B., Du J., Feng Q., Zhang J., Wu D., Jiang X., Dai Y., Zou J., Enhanced generation of hydroxyl radicals on well-crystallized molybdenum trioxide/nano-graphite anode with sesame cake-like structure for degradation of bio-refractory antibiotic, *J. Colloid Interface Sci.* 517 (2018) 28–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.098>
- [72] Xi Q., Liu J., Wu Z., Bi H., Li Z., Zhu K., Zhuang J., Chen J., Lu S., Huang Y., Qian G., In-situ fabrication of MoO<sub>3</sub> nanobelts decorated with MoO<sub>2</sub> nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.009>
- [73] Bento A., Sanches A., Medina E., Nunesa C.D., Vaz, P.D., MoO<sub>2</sub> nanoparticles as highly efficient olefin epoxidation catalysts, *Appl. Catal. Agen.* 504 (2015) 399–407. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.024>
- [74] Li J., Hu R., Qu H., Su Y., Wang N., Su H., Gu X., Radio-frequency thermal plasma-induced novel chainmail-like core-shell MoO<sub>2</sub> as highly stable catalyst for converting syngas to higher alcohols, *Appl. Catal. B.* 249 (2019) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.060>
- [75] Ji J., Aleisa R.M., Duan H., Zhang J., Yin Y., Xing M., Metallic Active Sites on MoO<sub>2</sub> (110) Surface to Catalyze Advanced Oxidation Processes for Efficient Pollutant Removal, *iScience*, 23 (2020) 100861.  
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.100861>
- [76] Trung T.N., Kamand F.Z., Altahtamouni T.M., Elucidating the mechanism for the chemical vapor deposition growth of vertical MoO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> flakes toward photoelectrochemical applications, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020)

144551. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144551>

- [77] Nishanthi S.T., Baruah A., Yadav K.K., Sarker D., Ghosh S., Ganguli A.K., Jha M., New low temperature environmental friendly process for the synthesis of tetragonal MoO<sub>2</sub> and its field emission properties, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1148–1156.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.173>
- [78] Yao D.D., Ou J.Z., Latham K., Zhuiykov S., O'Mullane A.P., Kalantarzadeh K., Electrodeposited  $\alpha$ - and  $\beta$ -Phase MoO<sub>3</sub> Films and Investigation of Their Gasochromic Properties, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1865-1870.  
[https:// dx.doi.org/10.1021/cg201500b](https://dx.doi.org/10.1021/cg201500b)
- [79] Petrova M.L., Bojinov M.S., Gadjov I.H., Electrodeposition of molybdenum oxides from weakly alkaline ammonia-molybdate electrolytes, *Bulg. Chem. Commun.* 43 (2011) 60 – 63.
- [80] Cao H., Tong C., Zhang H., Zheng G., Mechanism of MoO<sub>2</sub> electrodeposition from ammonium molybdate solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 29(2019) 1744-1752. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65082-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65082-X)
- [81] Patil R.S., Uplane M.D., Patil, P.S. Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8050–8056. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.016>
- [82] Quintana A., Varea A., Guerrero M., Suriñach S., Baró M.D., Sort J., Pellicer E., *Electrochim. Acta* 173 (2015) 705–714  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.112>
- [83] Lu N., Hui Y., Shang K., Jiang N., Li J., Wu Y., Diagnostics of Plasma Behavior and TiO<sub>2</sub> Properties Based on DBD/TiO<sub>2</sub>Hybrid System. *Plasma Chem. Plasma Process.* 38(6) (2018) 1239-1258.  
<https://doi.org/10.1007/s11090-018-9919-x>
- [84] Ghezzar M.R., Abdelmalek F., Belhadj M., Benderdouche N., Addou A., Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B.* 72 (2007) 304–313.  
[doi:10.1016/j.apcatb.2006.11.008](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008)



- [85] Ghezzar M.Z., Abdelmalek F., Belhadj M., Benderdouche N., Addou A., Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1266–1274
- [86] Chen J., Du Y., Shen Z., Lu S., Su K., Yuan S., Hu Z., Zhang A., Feng J., Non-thermal plasma and BiPO<sub>4</sub> induced degradation of aqueous crystal violet, 179 (2017) 135–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.007>
- [87] Sun J., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S. Degradation of reactive blue 19 by needle-plate non-thermal plasma in different gas atmospheres: Kinetics and responsible active species study assisted by CF D calculations. *Chemosphere* 155 (2016) 243e249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.026>
- [88] Guimarães J.R., Maniero M.G., Nogueira de Araújo R., A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 110 (2012) 33e39. doi:10.1016/j.jenvman.2012.05.020
- [89] Radović Vučić M., Mitrović J., Kostić M., Velinov N., Najdanović S., Bojić D., Bojić A. Heterogeneous photocatalytic degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19: optimization, comparison between processes and identification of intermediate products, *Water SA* 46 (2020) 291 – 299. <https://doi.org/10.17159/wsa/2020.v46.i2.8245>
- [90] Mahmood H., Habib A., Mujahid M., Tanveer M., Javed S., Jamil A., Band gap reduction of titania thin films using graphene nanosheets, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 24 (2014) 193–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.038>
- [91] Nijadam S *et al* Sonochemical formation of hydrogen peroxide In: Parvulescu V I, Magureanu M and Lukes P *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* New York: Wiley 2012 (DOI:10.1002/9783527649525)
- [92] Wongkrua P., Thongtem T., Thongtem S., Synthesis of h- and α-MoO<sub>3</sub> by Refluxing and Calcination Combination: Phase and Morphology

- Transformation, Photocatalysis, and Photosensitization, *J. Nanomater.* (2013) 79. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/702679>
- [93] Bogaerts A., Tu X., Whitehead R.C., Centi G., Lefferts L., Guaitella O., Azzolina-Jury F., Kim H., Murphy A.B., Schneide W.F., Nazaki T., J.S. Hicks, Rousseau A., Thevenet F., Khacef A., Carreon M., The 2020 plasma catalysis roadmap, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53 (2020) 443001 (51pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab9048>
- [94] Rousseau A., Guaitella O., Gatilova L., Thevenet F., Guillard C., Röpcke J., Stancu G.D., Photocatalyst activation in a pulsed low pressure discharge, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 221501-3 doi: 10.1063/1.2136415
- [95] Kim H.H., Oh S., Ogata A., Futamura S., Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. b Environ.* 56 (2005) 213–220
- [96] Abroyan A., Ereemeev M.A., Petrov N.N. Excitation of electrons in solids by relatively slow atomic particles. *Sov. Phys. Usp.* 10 (1967) 332 – 367. 5
- [97] Sato M., Tokutake T., Ohshima T., Tri Sugiarto A., Aqueous Phenol Decomposition by Pulsed Discharges on the Water Surface, *IEEE T Ind Appl.* 44 (2008) 1397-1402. doi: 10.1109/TIA.2008.2002210
- [98] Lu N., Hui Y., Shang K., Jiang N., Li J., Wu Y., Diagnostics of Plasma Behavior and TiO<sub>2</sub> Properties Based on DBD/TiO<sub>2</sub>Hybrid System. *Plasma Chem. Plasma Process.* 38(6) (2018) 1239-1258.
- [99] Sano T., Negishi N., Sakai E., Matsuzava W., Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO<sub>2</sub> and  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO. *J Mol Catal A Chem.* 245 (2006) 235–241. doi:10.1016/j.molcata.2005.10.002. doi:10.1016/j.apcatb.2004.09.008
- [100] Kim H.H., Oh S., Ogata A., Futamura S., Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. b Environ.* 56 (2005) 213–220

## 9. Биографија са библиографијом

Саша А. Ранчев рођен је у Нишу 08.07.1981. године. Основну и средњу школу завршио је у Димитровграду. Уписао је, одсек за физику на Природно-математичком факултету у Нишу школске 2000/2001, а дипломирао 14.07.2011. године, чиме стиче назив Дипломирани физичар за примењену физику.

- Ангажован као лабораторијски техничар, одговоран за подешавање и одржавање експерименталних поставки и лабораторијске опреме, као и извођење задатих мерења. (Школске 2010-2011. године, у летњем семестру) на одсеку за физику на Природно-математичком факултету у Нишу.
- Ангажован на извођењу студентских експерименталних вежби из предмета "Физика јонизованих гасова" у оквиру академских докторских студија (2012. - до данас) на одсеку за физику на Природно-математичком факултету у Нишу.
- Инжењер контроле квалитета (2013-2014) у фирми „Photon optronics“ у Нишу
- Водећи инжењер контроле квалитета (2014-2018) у фирми „Photon optronics“ у Нишу

### Остало:

- Координатор и члан тимова који су представљали Природно-математички факултет у Нишу, Универзитета у Нишу, на научним фестивалима, један од одговорних за пројектовање и прављење већине експерименталних поставки (2009-2012).
- Члан тима на пројекту „Астрономија из фотеле“ одговоран за проверу електронске опреме и припрему куполе опсерваторије - програм „Покрени се за будућност“ под покровитељством компаније Philip Morris, Булевар 12. Фебруара, 18000 Ниш, Србија (2012-2013).

- Члан астрономског друштва „Алфа“ из Ниша (2013).
- Вођа тима на пројекту „Еко-расвета“ који је дизајнирао иновативни систем осветљења, имплементираног на Природно-математичком факултету у Нишу. Одговоран за израду шеме, набавку опреме, конструкцију нових склопова, модификацију електронике, тестирање - програм „Покрени се за будућност“ под покровитељством компаније Philip Morris, Булевар 12. Фебруара, 18000 Ниш, Србија (2013-2014).

#### Публикације:

M.K. Radović, Č.A. Maluckov, S.D. Mitić and S.A. Rančev, "Temporal and Spatial Formation of the Glow Discharge in Neon Filled Diode at 1.33mbar", Contributed papers of 23rd SPIIG, Kopaonik (2006) pp. 371-74.

M.K. Radović, Č.A. Maluckov and S.A. Rančev, "Investigation of a Dynamic Corona to Normal Glow Transition in a Neon Gas Diode", IEEE Transaction on plasma Science, (USA), Vol.35, No.6 (2007) pp. 1738-42.

M.K. Radović, Č.A. Maluckov, J.P. Karamarković, S.A. Rančev and S.D. Mitić, "Statistical Theoretical Breakdown Voltage Distributions in Ne filled diode at 1.33 mbar", Contributed papers of Gen. Conf. of the Balkan Phys. Union, BPU-8 (2012) pp. 177.

Č.A. Maluckov, M.K. Radović, S.A. Rančev, G.S.Ristić and J.P. Karamarković, "The Distributions of The Electrical Breakdown Time Delay of The Commercial Starters", 9<sup>th</sup> Conference of The Society of Physicist of Macedonia 20-23. September, (2012), Ohrid, Macedonia.

Č.A. Maluckov, M.K. Radović, S.A. Rančev, G.S.Ristić and J.P. Karamarković, "The Electrical Breakdown Time Delay Distributions in "GE 155/500" gas diode (starter)", Contributed papers of Gen. Conf. of the Balkan Phys. Union, BPU-8 (2013) pp. 1373-1383.

M.K. Radović, Č.A. Maluckov, J.P.Karamarković, S.A. Rančev, S.D.Mitić, "Breakdown Voltage Distributions in Ne filled diode at 1.33 mbar with Corona Appearance in Pre-breakdown Regime", Brazilian Journal of Physics (2013), Volume 43, Iss.3, str.145-151.

M.K. Radović, Č.A. Maluckov, J.P. Karamarković, S.A. Rančev and S.D.Mitić, "Convolution Based Model of Breakdown Voltage Distributions in Neon at 1.33 mbar with Corona Appearance in Pre-Breakdown Regime", Romanian Reports in Physics (2014), Vol. 66, Iss.2, pp. 472-480.

Č. A. Maluckov, S.A. Rančev, M. K. Radović, "Applying the Different Statistical Tests in Analysis of Electrical Breakdown Mechanisms in Nitrogen Filled Gas Diode", Plasma Science and Technology (2016), 18 (10): 978-986, doi: 10.1088/1009-0630/18/10/03.

S.A. Rančev, M.M. Petrović, A. Lj. Bojić, D. Đ. Radivojevic, Č. A. Maluckov, M.K. Radović, "Degradation of reactive orange 16 using prototype atmospheric-pressure non-thermal plasma reactor", Facta Universitatis, Series Physics, Chemistry and Technology (2018), Vol.16, No.3, pp. 285-295.

S.A. Rančev, M.M. Petrović, A. Lj. Bojić, D. Đ. Radivojevic, Č. A. Maluckov, M.K. Radović, "Prototype of highly efficient liquid electrode pulsating corona plasma reactor for degradation of organics in water", Plasma Science and Technology, accepted manuscript (2019), doi.org/10.1088/2058-6272/ab3fb7.

Article in press: Milica Petrović, Saša Rančev, Marija PrekajskiĐorđević, Slobodan Najdanović, Nena Velinova, Miljana RadovićVučić, Aleksandar Bojić, Chemically synthesized Molybdenum Oxides for enhancement of atmospheric pressure non-thermal pulsating corona plasma induced degradation of an organic compound <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116209>.



## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**Атмосферско импулсно корона пражњење изнад водене површине и актуелни физичко-хемијски процеси**

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 20.10.2020.

Потпис аутора дисертације:



---

Саша А. Ранчев

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА  
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**Атмосферско импулсно корона пражњење изнад водене површине и актуелни  
физичко-хемијски процеси**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 20.10.2020.

Потпис аутора дисертације:



---

Саша А. Ранчев



## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

### **Атмосферско импулсно корона пражњење изнад водене површине и актуелни физичко-хемијски процеси**

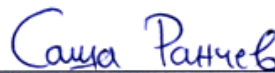
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 20.10.2020.

Потпис аутора дисертације:



Саша А. Ранчев