

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ****Ε. Α. Τσάμης \*, Ε. Φαρσάρη, Ε. Αμανατίδης**

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(\*[tsamis@chemeng.upatras.gr](mailto:tsamis@chemeng.upatras.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η επεξεργασία υγρών με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης οδηγεί στην δημιουργία μεγάλου αριθμού ενεργών ειδών οξυγόνου και αζώτου σε αυτά. Τα προαναφερθέντα είδη διαθέτουν ισχυρή οξειδωτική ικανότητα, καθιστώντας την επεξεργασία υγρών με πλάσμα ιδιαίτερα ελκυστική έτσι ώστε να αξιοποιηθεί σε ποικιλία εφαρμογών. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε επεξεργασία διαλυμάτων νερού αγωγιμότητας 35  $\mu\text{S}$  χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων πλάσματος. Οι αντιδραστήρες διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς τον τύπο και τη διαμόρφωση των ηλεκτροδίων, ενώ σε όλες τις διαμορφώσεις επιδιώχθηκε η παρουσία φυσαλίδων εντός των διαλυμάτων.

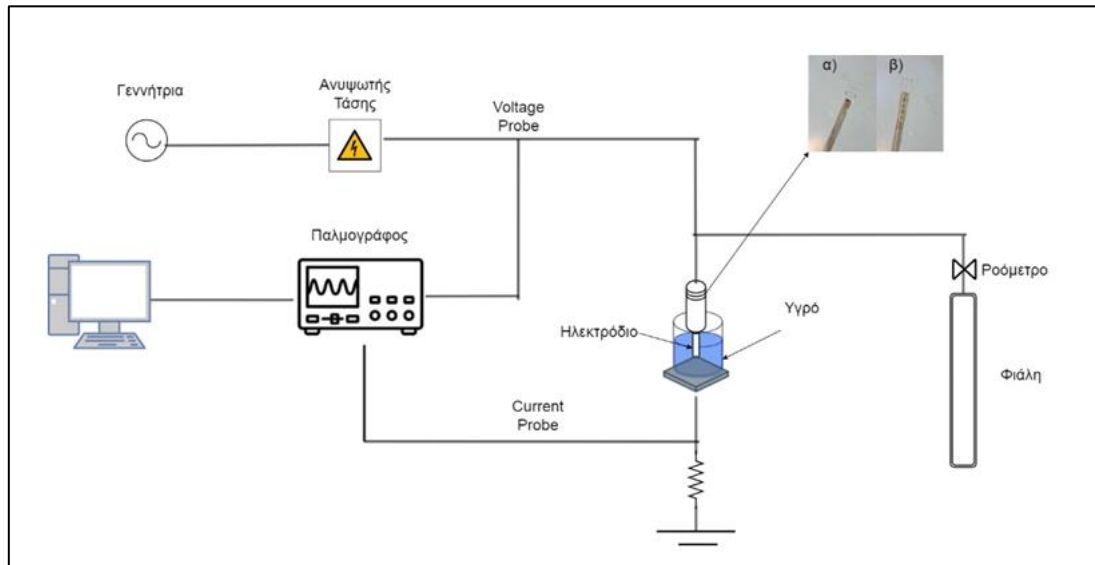
Η σταθερότητα της κάθε μίας διάταξης ελέγχθηκε μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων. Από τις τιμές της τάσης και του ρεύματος, υπολογίστηκε η μέση ισχύς που καταναλώνεται στην εκκένωση, καθώς και τα φορτία ανόδου και καθόδου. Τέλος, μελετήθηκαν οι μεταβολές της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου στο νερό συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** επεξεργασία υγρών με πλάσμα**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα τελευταία χρόνια οι εκκενώσεις πλάσματος εντός υγρών διαλυμάτων έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Αυτό συμβαίνει διότι το ψυχρό πλάσμα είναι υπεύθυνο για την παραγωγή μεγάλου αριθμού δραστικών ριζών οξυγόνου ( $\text{HO}\cdot, \text{O}\cdot, \text{HO}_2, \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2$ ) και αζώτου ( $\text{NO}\cdot, \text{NO}_2\cdot, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$ ) εντός των διαλυμάτων που υπόκεινται σε επεξεργασία. Τα είδη τα οποία προαναφέρθηκαν διαθέτουν ισχυρή οξειδωτική ικανότητα, η οποία επιτρέπει την αξιοποίησή τους σε πληθώρα εφαρμογών. Ενδεικτικά αναφέρονται η επεξεργασία και απορρύπανση υδάτων, εξαιτίας της ικανότητας των ειδών αυτών να οδηγήσουν σε απομάκρυνση μικροβίων και τοξικών ρύπων, χωρίς να απαιτείται η χρήση επικίνδυνων για τον άνθρωπο και το περιβάλλον χημικών<sup>[1]</sup>. Ακόμα, δυνατή είναι και η συνεισφορά στο ταχέως αναδυόμενο πεδίο της ανακύκλωσης των σύνθετων υλικών, καθώς εκκενώσεις πλάσματος εντός διαλυμάτων νιτρικού οξέος υψηλής συγκέντρωσης έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν την τυπική διαδικασία σολβόλυσης, αυξάνοντας τον ρυθμό αποσύνθεσης της ρητίνης και οδηγώντας στην ανάκτηση ινών άνθρακα υψηλής καθαρότητας, ικανών να διατηρήσουν σημαντικά ποσοστά των μηχανικών τους ιδιοτήτων<sup>[2]</sup>.

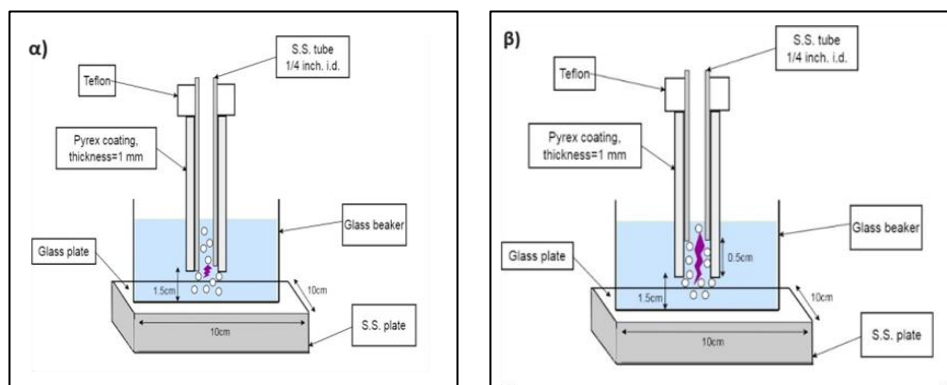
Η παρουσία φυσαλίδων αερίου εντός των διαλυμάτων αυξάνει την επιφάνεια επαφής μεταξύ πλάσματος και υγρού, ενισχύοντας τον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων παραγωγής δραστικών ειδών, οδηγώντας συγχρόνως και σε υψηλότερες τελικές συγκεντρώσεις τους<sup>[3]</sup>. Το σημαντικότερο όμως πρόβλημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι η εμφάνιση απότομων μεταβολών της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, οι οποίες συνοδεύονται είτε με απουσία έναυσης εκκένωσης είτε αντίθετα με τη δημιουργία ισχυρών ηλεκτρικών τόξων. Αυτές οι ακραίες μεταβολές που προαναφέρθηκαν δύνανται να προκαλέσουν πιθανές τοπικές υπερθερμάνσεις, αλλοίωση του εξοπλισμού, καθώς και μη επαναληψιμότητα των διεργασιών. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επεξεργασία διαλυμάτων απεσταγμένου νερού μέσω διαφορετικών πηγών πλάσματος. Η σταθερότητα της εκκένωσης μελετήθηκε μέσω των ηλεκτρικών μετρήσεων που την χαρακτηρίζουν, ενώ η απόδοση της κάθε μίας εκτιμήθηκε μέσω της χημικής σύστασης των υγρών μετά από την επεξεργασία τους με πλάσμα.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ



**Σχήμα 1.** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με πλάσμα νερού με αγωγιμότητα ίση με  $35\mu\text{S}$ . Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε και η οποία είναι μία περίπτωση διάταξης Τζετ Πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης, με το ηλεκτρόδιο εμβαπτισμένο εντός του υγρού διαλύματος για τον σχηματισμό φυσαλίδων.



**Σχήμα 2.** Σχηματική απεικόνιση των δύο διαμορφώσεων που μελετήθηκαν.

Ο αντιδραστήρας συνίσταται από ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως όγκου 100ml, στο οποίο βρίσκεται βυθισμένος σωλήνας από ανοξείδωτο ατσάλι εξωτερικής διαμέτρου  $1/4''$  (6.3mm). Ο συγκεκριμένος σωλήνας έχει διπλή λειτουργία, αφού αφενός αποτελεί το πολωμένο ηλεκτρόδιο της διάταξης και αφετέρου μέσω αυτού παρέχεται αέριο αργό το οποίο ρέει συνεχώς εντός του υγρού. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές διαμορφώσεις ηλεκτροδίων. Το πρώτο ηλεκτρόδιο είναι ένας κοινός σωλήνας μεταφοράς αερίων. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από σωλήνα μεταφοράς αερίων αλλά φέρει 20 οπές στην περιμέτρο του ενώ το ελεύθερο άκρο του είναι πληρωμένο με μέταλλο. Το κάθε πολωμένο ηλεκτρόδιο περιβάλλεται από ένα σφικτά προσαρμοσμένο γυάλινο κύλινδρο εξωτερικής διαμέτρου 9mm. Στο επάνω μέρος του ηλεκτροδίου έχει τοποθετηθεί διηλεκτρική ράβδος Teflon με την βοήθεια της οποίας αυτό συγκρατείται ώστε να βρίσκεται βυθισμένο στο επιθυμητό ύψος και παράλληλα λειτουργεί ως ηλεκτρική μόνωση. Για κάθε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια μελετήθηκαν δυο διαφορετικές διαμορφώσεις. Στην 1<sup>η</sup>

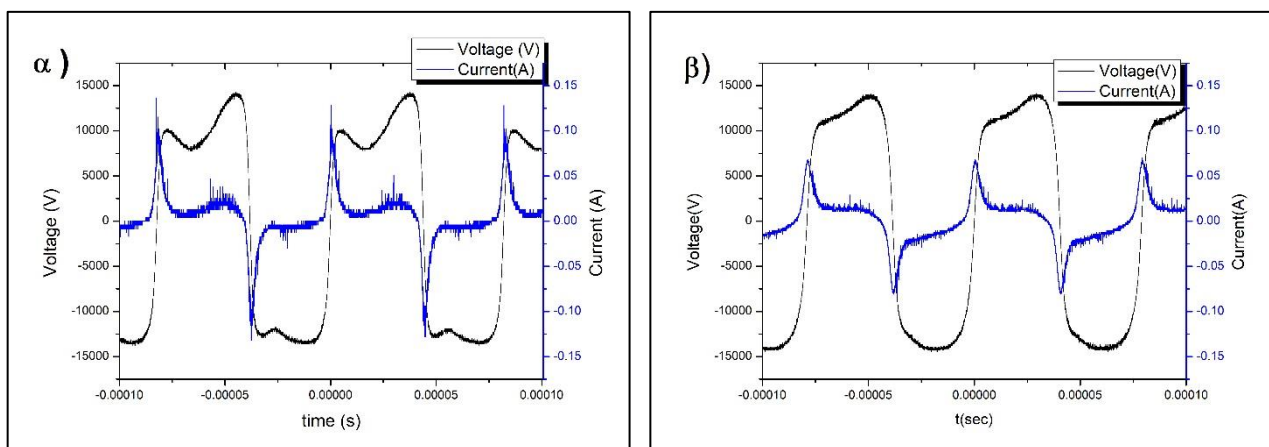
διαμόρφωση (Σχήμα2α), ο μεταλλικός σωλήνας και το περιβάλλον γυαλί βρίσκονται ακριβώς στο ίδιο ύψος, στην 2<sup>η</sup> διαμόρφωση (Σχήμα2β) η ελεύθερη άκρη του γυαλιού διατηρείται σε απόσταση ίση με 0.5 cm από την ελεύθερη άκρη του ηλεκτροδίου .

Για την έναυση του πλάσματος τα ηλεκτρόδια συνδέονται μέσω ανυψωτή τάσης με γεννήτρια μεταβλητής συχνότητας (ENI Power Systems 3200AMT, 5-100kHz, 2.6 kW). Ως γειωμένο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται μία μεταλλική πλάκα από αλουμίνιο, με διαστάσεις 100x100x10mm πάνω στην οποία τοποθετείται πλάκα από γυαλί πάχους 3mm και επιφάνειας ίσης με το γειωμένο ηλεκτρόδιο. Η καταγραφή των τιμών των ηλεκτρικών μεγεθών της εκάστοτε εκκένωσης πραγματοποιείται μέσω παλμογράφου (LeCroy WaveSurfer 422, 200MHz), με την βοήθεια δύο καθετήρων τάσης (voltage probes). Ο πρώτος καθετήρας (Lecroy PPE-20KV, 1000:1) αγκιστρώνεται στο ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης ενώ ο δεύτερος (LeCroy – PPE2KV 100:1) προσαρμόζεται στα άκρα μιας ωμικής αντίστασης 40 Ω η οποία είναι συνδεδεμένη σε σειρά με το γειωμένο ηλεκτρόδιο. Η καταγραφή της διαφοράς δυναμικού στα άκρα της αντίστασης δίνει τη δυνατότητα του υπολογισμού του ρεύματος της εκκένωσης.

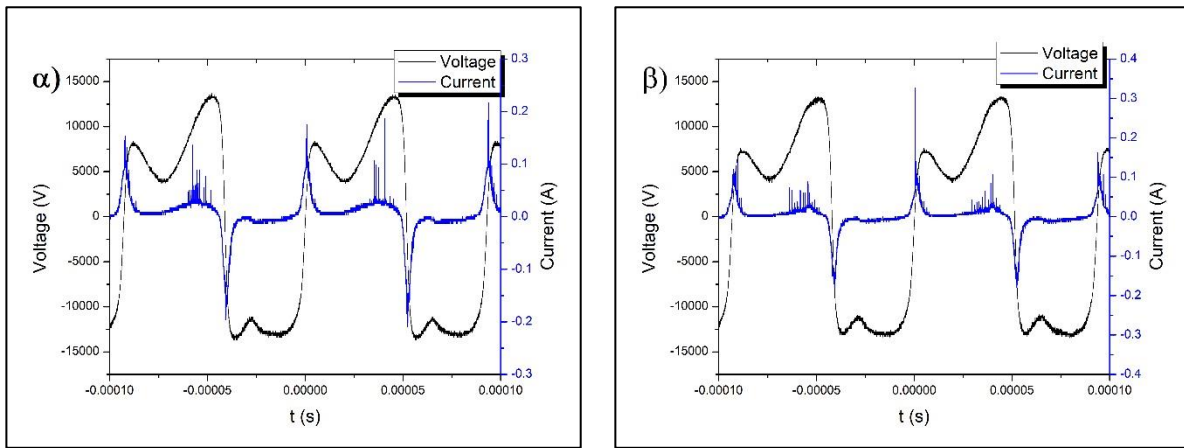
Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των εκκενώσεων, η θερμοκρασία και η χημική σύσταση του νερού μετά την επεξεργασία του με πλάσμα. Η επεξεργασία με πλάσμα περιλάμβανε 10 εκκενώσεις των 2 min διατηρώντας το πλάτος της εφαρμοζόμενης τάσης στα ~ 18.5 kV και την παροχή του Ar στο 1 l/min σε όλες τις περιπτώσεις.

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι μετρήσεις τάσης και ρεύματος συναρτήσεις του χρόνου όπως αυτές ελήφθησαν για το πρώτο ηλεκτρόδιο (κοινός σωλήνας μεταφοράς αερίων) για τις δυο διαφορετικές διαμορφώσεις. Η συχνότητα διέγερσης σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, ρυθμίστηκε στα 10 KHz. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι η τάση στο ηλεκτρόδιο αποκλίνει από την ημιτονοειδή μορφή της τάσης της γεννήτριας γεγονός που οφείλεται στη μη γραμμικότητα του κυκλώματος διέγερσης που με τη σειρά του εγείρει ανώτερες αρμονικές. Από την άλλη, στις καμπύλες του ρεύματος παρατηρούνται απότομα επάρματα γεγονός που σηματοδοτεί την ανάπτυξη νηματίων (streamers) στην εκκένωση. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στις ηλεκτρικές μετρήσεις που ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το 2<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο (Σχήμα 4).



**Σχήμα 3.** Μετρήσεις τάσης ρεύματος συναρτήσεις του χρόνου για το 1<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο α) διαμόρφωση 1, β) διαμόρφωση 2.



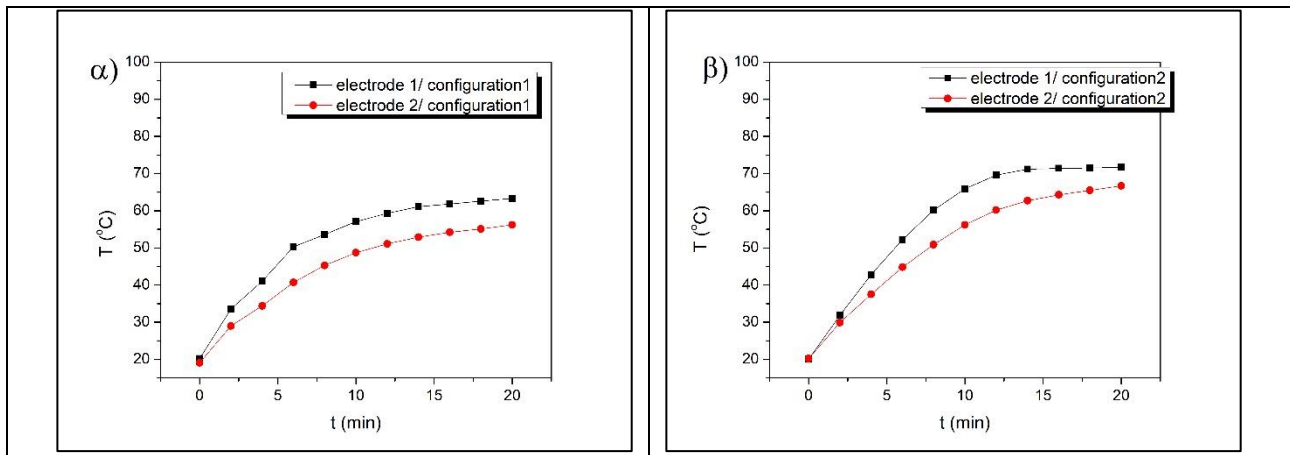
**Σχήμα 4.** Μετρήσεις τάσης ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για το 2<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο α) διαμόρφωση 1, β) διαμόρφωση 2.

Έχοντας καταγράψει το ρεύμα και την τάση για τα 6 διαφορετικά συστήματα επιχειρήθηκε ο υπολογισμός της καταναλισκόμενης ισχύος από το πλάσμα καθώς και ο προσδιορισμός του φορτίου τόσο κατά την ανοδική όσο και κατά την καθοδική φάση της περιόδου. Για τον υπολογισμό της μέσης καταναλισκόμενης ισχύος αρχικά υπολογίστηκε η ενέργεια που καταναλώνεται σε μια περίοδο, ολοκληρώνοντας το γινόμενο των μετρούμενων τιμών τάσης επί τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος, και στη συνέχεια η συνολική ενέργεια διαιρέθηκε με τον χρόνο της περιόδου. Για τον υπολογισμό της μέσης τιμής χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από 10 περιόδους για κάθε επί μέρους σύστημα. Ο υπολογισμός του φορτίου προέκυψε ολοκληρώνοντας τις καμπύλες του ρεύματος σε κάθε ημιπερίοδο ενώ και πάλι ελήφθησαν υπ' όψιν 10 περίοδοι. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στον πίνακα 1. Τόσο στις εκκενώσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με το 1<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο όσο και σε αυτές που πραγματοποιήθηκαν με το 2<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο προκύπτουν για την διαμόρφωση 1 διπλάσιες τιμές φορτίου καθόδου από ότι ανόδου, ενώ για την διαμόρφωση 2 προκύπτουν περίπου ίσες τιμές φορτίου και για τις δύο φάσεις. Οι τιμές που προκύπτουν για όλα τα ηλεκτρικά μεγέθη παρουσιάζουν τυπική απόκλιση κάτω από 10% γεγονός που υποδεικνύει ότι όλες οι εκκενώσεις ήταν ιδιαίτερως σταθερές.

**Πίνακας 1.** Τιμές ηλεκτρικών μεγεθών σχετικών με τις εκκενώσεις που πραγματοποιήθηκαν με τα ηλεκτρόδια 1 και 2.

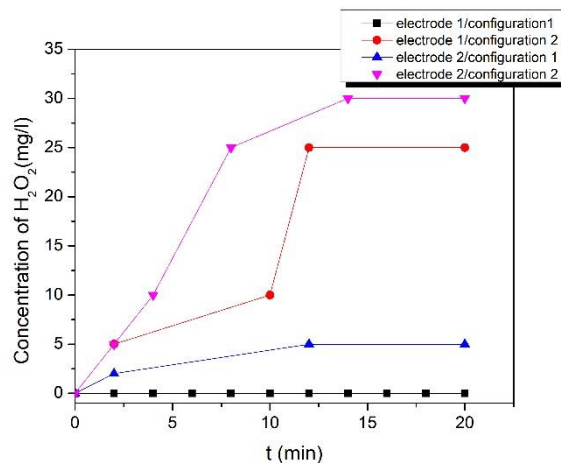
	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ 1		ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ 2	
	Διαμόρφωση 1	Διαμόρφωση 2	Διαμόρφωση 1	Διαμόρφωση 2
$V_{pp}$ (kV)	$27.14 \pm 0.41$	$27.29 \pm 0.21$	$26.95 \pm 0.99$	$26.87 \pm 0.17$
$Q_{αν.}$ ( $10^{-7}C$ )	$6.43 \pm 0.16$	$5.28 \pm 0.21$	$8.98 \pm 0.35$	$5.7 \pm 0.07$
$Q_{καθ.}$ ( $10^{-7}C$ )	$-3.75 \pm 0.21$	$-5.69 \pm 0.1$	$-4.41 \pm 0.38$	$-5.65 \pm 0.07$
$P_{avg}$ (W)	$120 \pm 7.41$	$156 \pm 5.57$	$127 \pm 2.50$	$117 \pm 1.34$

Δεδομένης της υψηλής καταναλισκόμενης ισχύος μελετήθηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα και στις τέσσερις περιπτώσεις. Στο Σχήμα 5 α) παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας για τα δύο ηλεκτρόδια στην 1<sup>η</sup> διαμόρφωσή τους ενώ στο σχήμα 5 β) παρουσιάζεται η ίδια μεταβολή για τη 2<sup>η</sup> διαμόρφωσή τους.



**Σχήμα 5.** Μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το κάθε ηλεκτρόδιο α) διαμόρφωση 1, β) διαμόρφωση 2.

Στα πρώτα 10min της επεξεργασίας η θερμοκρασία του νερού αυξάνει απότομα, ενώ στην συνέχεια ο ρυθμός αύξησης μειώνεται έως ότου η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί τελικά σε χρόνους επεξεργασίας στα ~ 20min. Και στις δύο διαμορφώσεις, παρατηρούνται υψηλότερες θερμοκρασίες όταν χρησιμοποιήθηκε το 1<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί πιθανώς στην μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ αερίου και υγρού στο 2<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο, καθώς μέσω των πολλών μικρών φυσαλίδων που δημιουργούνται επιτυγχάνεται καλύτερη ψύξη του νερού. Όσον αφορά στην διαφοροποίηση της θερμοκρασίας ως προς τις διαφορετικές διαμορφώσεις, προκύπτουν υψηλότερες θερμοκρασίες μέσω της δεύτερης διαμόρφωσης και στα δύο ηλεκτρόδια εξαιτίας της μεγαλύτερης διαδρομής που ακολουθεί το πλάσμα μέσα στο υγρό συγκριτικά με την διαμόρφωση 1.



**Σχήμα 6.** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $H_2O_2$  συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Η επεξεργασία με πλάσμα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή  $H_2O_2$  στο υγρό, η οποία χρησιμοποιείται και ως κριτήριο σχετικά με την αποδοτικότητα του κάθε συστήματος. Για την ανίχνευση του  $H_2O_2$  χρησιμοποιήθηκαν τα test strips της QUANTOFIX, η αρχή λειτουργίας των οποίων στηρίζεται στην αντίδραση του  $H_2O_2$  με τον δείκτη που βρίσκεται στα σημεία ανίχνευσης του strip και στην επακόλουθη αλλαγή χρώματος. Στα διαλύματα όπου χρησιμοποιήθηκε η 1<sup>η</sup> διαμόρφωση παρατηρείται μικρή αποδοτικότητα, αφού για το 2<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο ανιχνεύθηκε συγκέντρωση  $H_2O_2$  μόλις 5mg/l ενώ για το 1<sup>ο</sup> δεν ανιχνεύθηκε καθόλου  $H_2O_2$ . Στα διαλύματα όπου χρησιμοποιήθηκε η 2<sup>η</sup> διαμόρφωση ανιχνεύθηκαν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις, με το 2<sup>ο</sup>

ηλεκτρόδιο να είναι ξανά περισσότερο αποδοτικό, με την ανίχνευση συγκέντρωσης 30mg/l σε χρόνο επεξεργασίας ~15min.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν διαφορετικές πηγές πλάσματος και προσδιορίστηκαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των εκκενώσεων. Για τα φορτία ανόδου προέκυψαν διπλάσιες τιμές φορτίου από αυτές για τα φορτία καθόδου στην περίπτωση της διαμόρφωσης 1 και για τα δύο ηλεκτρόδια, ενώ στην περίπτωση της διαμόρφωσης 2 σημειώθηκαν παραπλήσιες τιμές. Για το σύνολο των συστημάτων που μελετήθηκαν υπολογίστηκε η μέση ισχύς με τις τιμές να εμφανίζουν μικρές αποκλίσεις υποδεικνύοντας την σταθερότητα των εκκενώσεων. Η παρουσία πολλών μικρών φυσαλίδων στα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκε το 2<sup>ο</sup> ηλεκτρόδιο συνέβαλλε στην καλύτερη ψύξη και επομένως σε σταθεροποίηση της θερμοκρασίας σε χαμηλότερες τιμές. Σχετικά με την αποδοτικότητα του κάθε συστήματος, υψηλότερη συγκέντρωση υπεροξειδίων ανιχνεύθηκε στα διαλύματα που επεξεργάστηκαν μέσω της 2<sup>ης</sup> διαμόρφωσης, καθώς μέσω αυτής το πλάσμα ακολουθεί μεγαλύτερη διαδρομή και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το υγρό.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0», με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Φορέας Υλοποίησης: ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Amit Kumar, Nikola Skoro, Wolfgang Gernjak and Nevena Puac .(2021). Eur.Phys. J.D 75:283,2-4
- [2] D Marinis, E Farsari, C Alexandridou, E Amanatides, D Mataras (2024). J.Phys.: 2692 012017,5-7.
- [3] Anne Mai-Prochnow, Renwu Zhou, Tianqi Zhang et al. (2021). Npj Biofilms and Microbiomes 7:11,1-2 .