

الحمد لله الذي
خلقنا من
الحمم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک اتمی و مولکولی

بررسی تجربی اثر پارامترهای پلاسمای اسپارک بر میزان تخریب رنگ‌های آلی

نگارنده: فائزه رحیمی

اساتید راهنما

دکتر مهدی مومنی

دکتر منصور عرب چم‌جنگلی

بهمن ۱۳۹۹

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

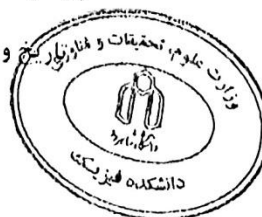
با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای فائزه رحیمی با شماره دانشجویی ۹۶۰۷۱۳۴ رشته فیزیک گرایش پلاسما تحت عنوان بررسی تجربی اثر پارامترهای پلاسمای اسپارک بر میزان تخریب رنگ های آلی که در تاریخ ۱۳۹۹/۱۱/۲۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۸/۹۹
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹	☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹
☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد	
☐ نوع تحقیق: نظری	☒ عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مهدی مومنی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر منصور عرب چم جنگلی	استاد	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مجتبی هاشم زاده	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر سید ایمان حسینی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر سمیه مهربان	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

امضاء و مهر دانشکده:



تقدیم بہ

پدرم کہ عالمانہ بہ من آموخت تا چگونہ در عرصہ زندگی ایستادی را تجربہ نمایم
و بہ مادرم، دریای بیکران فداکاری و عشق.

معبودا

مراتب بزرگی چیزهایی که داده‌ای آگاه و راضیم کن

تا کوچکی چیزهایی که ندارم

آرامشم را برهم نریزد...

مراتب تقدیر و شکر خویش را تقدیم می‌کنم به:

استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر مومنی که در نهایت صبر و حوصله با دلسوزی و راهنمایی‌های ارزشمندشان راه را بر من

هموار نمودند.

و همچنین جناب آقای دکتر عرب‌چم‌جنگلی، استاد راهنمای دوم اینجانب که با پیشنهادهای علمی و سازنده‌شان در تمام مراحل تحقیق

یاریم کردند.

تهدنامه

اینجانب **فائزه رحیمی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک پلاسما دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه بررسی تجربی اثر پارامترهای پلاسمای اسپارک بر میزان تخریب رنگ‌های آلی تحت راهنمایی دکتر مهدی مومنی و دکتر منصور عرب چم‌جنگلی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

پلاسمای سرد فشار اتمسفری به دلیل عدم ایجاد آلودگی ثانویه در محیط، بهینه بودن انرژی مورد نیاز آن، عدم نیاز به سیستم خلا، و هزینه کم نسبت به سایر تکنولوژی ها از محبوبیت بیشتری برخوردار است. فرایند اکسیداسیون پیشرفته در تکنولوژی پلاسما بر پایه ی تولید گونه های واکنش پذیر به خصوص رادیکال هیدروکسیل، اشعه فرابنفش و امواج ضربه می باشد. رادیکال های هیدروکسیل از اکسید کننده های بسیار قوی به شمار می روند، به همین دلیل از تخلیه الکتریکی درون یا در سطح مشترک آب- گاز استفاده می شود. یکی از راه های تولید پلاسمای سرد استفاده از تخلیه الکتریکی جرقه است که از مصارف معمول آن تصفیه فاضلاب های رنگی می باشد. در این تحقیق دو نوع راکتور را برای تولید پلاسما جرقه طراحی نمودیم و تاثیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی از جمله جنس الکترودها، فاصله آن ها از هم، اثر pH، غلظت آلاینده و زمان را بر میزان تخریب و رنگ زدایی محلول متیل اورانژ بررسی شد. از روی منحنی ولتاژ - جریان به تحلیل نوع تخلیه پرداختیم و علاوه بر آن توان پلاسما را نیز محاسبه شد. همچنین با استفاده از طیفسنجی اپتیکی گونه های تولید شده در زمان های متفاوت شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: تخلیه الکتریکی جرقه، مشخصه یابی الکتریکی، تصفیه آب، مشخصه یابی اپتیکی، متیل اورانژ

فهرست مطالب

۱ فصل اول : مفاهیم و کاربرد پلاسما	۱
۱-۱ پلاسما	۲
۲-۱ پلاسما از نظر دما	۳
۱-۲-۱ پلاسمای تعادلی	۳
۲-۲-۱ پلاسمای غیر تعادلی	۴
۳-۱ پلاسما از نظر فشار	۴
۴-۱ کاربردهای پلاسما سرد	۵
۵-۱ انواع تکنولوژی در حذف رنگ	۶
۱-۵-۱ روش های بیولوژیکی	۶
۲-۵-۱ روش های فیزیکی	۶
۳-۵-۱ روش های شیمیایی	۷
۱-۳-۵-۱ انعقاد و لخته سازی	۷
۲-۳-۵-۱ روش اکسیداسیون	۷
۳-۳-۵-۱ تابش فرابنفش	۷
۲ فصل دوم: تخلیه الکتریکی گازها	۹
۱-۲ تخلیه الکتریکی	۱۰
۲-۲ فرآیند تخلیه الکتریکی	۱۰
۳-۲ شکست الکتریکی گاز	۱۱
۴-۲ منحنی پاشن	۱۲
۵-۲ بهمن الکترونی	۱۳
۶-۲ گسیل الکترون ثانویه	۱۵
۷-۲ انواع تخلیه الکتریکی	۱۶
۱-۷-۲ تخلیه فرکانس پایین	۱۶
۱-۱-۷-۲ تخلیه غیرخود نگه دار	۱۷
۲-۱-۷-۲ رژیم تاوژند	۱۸

۱۸	۱-۳-۷-۲ پدیده استریمر.....
۲۲	۴-۱-۷-۲ تخلیه کرونا.....
۲۳	۵-۱-۷-۲ تخلیه تابان.....
۲۳	۱-۵-۱-۷-۲ تخلیه‌های تابان در فشار اتمسفری.....
۲۴	۶-۱-۷-۲ تخلیه جرقه.....
۲۵	۷-۱-۷-۲ تخلیه قوسی.....
۲۶	۲-۷-۲ تخلیه فرکانس رادیویی (RF).....
۲۸	۳-۷-۲ تخلیه الکتریکی پلاسما در آب.....
۲۹	۴-۷-۲ تخلیه مستقیم در مایع.....
۳۰	۵-۷-۲ تخلیه مستقیم در فاز گاز در نزدیکی سطح مایع.....
۳۱	۶-۷-۲ تخلیه الکتریکی داخل حباب مایع.....
۳۲	۸-۲ فعالیت‌های شیمیایی.....
۳۴	۱-۸-۲ رادیکال هیدروکسیل.....
۳۵	۲-۸-۲ تابش فرابنفش.....
۳۶	۱۰-۲ آلاینده‌های آلی پایدار.....
۳۶	۱۱-۲ تعریف فیزیکی رنگ.....
۳۶	۱۲-۲ طبقه بندی رنگ‌ها.....
۳۷	۱-۱۲-۲ رنگ کاتیونی.....
۳۷	۲-۱۲-۲ رنگ‌های آنیونی.....
۳۷	۱-۲-۱۲-۲ رنگ‌های اسیدی.....
۳۷	۲-۲-۱۲-۲ رنگ‌های مستقیم.....
۳۷	۳-۲-۱۲-۲ رنگ‌های واکنش‌گر.....
۳۷	۱۳-۲ رنگ متیل اورانژ.....
۴۰	۳ فصل سوم: مواد و روش.....
۴۱	۱-۳ دستگاه و مواد مورد نیاز.....
۴۱	۱-۱-۳ دستگاه‌ها.....
۴۱	۱-۱-۱-۳ منبع تغذیه.....
۴۱	۲-۱-۱-۳ پروب ولتاژ.....
۴۲	۳-۱-۱-۳ پروب جریان.....

۴۲	۳-۱-۱-۴ اسیلوسکوپ
۴۳	۳-۱-۱-۵ دستگاه اسپکتروفوتومتر
۴۳	۳-۱-۱-۶ pH متر
۴۳	۳-۱-۱-۷ ترازو
۴۳	۳-۲ تهیه محلول ها و استانداردها
۴۴	۳-۳ راکتور پلاسما
۴۵	۳-۴ روش انجام آزمایش
۴۶	۳-۵ توان
۴۷	۳-۶ محاسبه میزان رنگ زدایی
۴۷	۳-۶-۱ روش اسپکتروفوتومتری ماورا بنفش - مرئی
۴۸	۳-۷ پارامترهای اپتیکی
۴۸	۳-۷-۱ محاسبه دما
۴۸	۳-۷-۲ دمای برانگیختگی الکترون
۴۹	۳-۷-۳ دمای چرخشی (دمای گازی)
۵۱	۳-۷-۴ محاسبه چگالی
۵۱	۳-۷-۴-۱ پهن شدگی استارک
۵۳	۴ فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
۵۴	۴-۱ مشخصات تخلیه الکتریکی
۵۴	۴-۱-۱ راکتور تخلیه جرقه
۵۵	۴-۱-۲ راکتور هایبرید
۵۷	۴-۱-۳ توان
۵۸	۴-۲ مکانیزم رنگ زدایی و تخریب
۵۸	۴-۲-۱ میزان رنگ زدایی
۶۱	۴-۲-۲ میزان تخریب
۶۲	۴-۲-۳ طیف سنجی اپتیکی
۶۵	۴-۲-۴ دمای گازی و برانگیختگی الکترونی
۶۸	۴-۲-۵ چگالی الکترون
۶۹	۴-۲-۶ مراحل حذف متیل اورانژ توسط پلاسما
۷۰	۴-۳ پارامترهای بررسی شده

۷۰	 ۱-۳-۴ اثر فاصله بین دو الکترود
۷۱	 ۲-۳-۴ بررسی اثر ولتاژ
۷۲	 ۳-۳-۴ بررسی اثر PH
۷۳	 ۴-۳-۴ بررسی اثر غلظت
۷۴	 ۴-۴ نتیجه گیری

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ اطلاعات مربوط به برخی واکنش‌های نامتجانس ۳۲
- جدول ۱-۳ اطلاعات مربوط به گونه هیدروژن برای محاسبه دما ۴۹
- جدول ۲-۳ اطلاعات لازم برای محاسبه دمای چرخشی N_2 ۵۱
- جدول ۱-۴ اطلاعات مربوط به گونه‌های ثبت شده توسط طیف سنج اپتیکی ۶۳
- جدول ۲-۴ انرژی پیوندهای مولکول متیل اورانژ ۶۸

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲ منحنی پاشن برای هوا، زنون، آرگون و نئون ۱۳
- شکل ۲-۲ فرآیند بهمن الکترونی ۱۵
- شکل ۳-۲ نمودار منحنی تغییرات جریان بر حسب ولتاژ ۱۷
- شکل ۴-۲ انتشار استریم‌های مثبت (الف) و منفی (ب) ۲۰
- شکل ۵-۲ انتشار استریم مثبت: فرآیند فوتواینیازسیون در جلوی فیلمان (الف)، فرآیند بهمن الکترونی در جلوی فیلمان (ب)، بار فضای مثبت به جا مانده از فرآیند بهمنی (ج) ۲۱
- شکل ۶-۲ ساختارهای الکترودی تخلیه کرونا ۲۳
- شکل ۷-۲ پلاسما تخلیه جرقه ۲۵
- شکل ۸-۲ شماتیکی از (الف) استریم، (ب) تخلیه جرقه و (ج) تخلیه قوسی در ساختار سوزن-صفحه ۲۶
- شکل ۹-۲ تخلیه القایی فرکانس رادیویی ۲۷
- شکل ۱۰-۲ تخلیه خازنی فرکانس رادیویی ۲۸
- شکل ۱۱-۲ راکتور تولید پلاسما توسط تخلیه مستقیم در مایع ۳۰
- شکل ۱۲-۲ تخلیه مستقیم در فاز گاز در نزدیکی سطح مایع ۳۱
- شکل ۱۳-۲ راکتور تخلیه الکتریکی داخل حباب مایع ۳۲
- شکل ۱۴-۲ ساختار مولکولی خنثی متیل اورانژ ۳۸
- شکل ۱۵-۲ ساختار مولکولی بازی متیل اورانژ ۳۸
- شکل ۱۶-۲ ساختار مولکولی اسیدی متیل اورانژ ۳۸
- شکل ۱-۳ پروب ولتاژ ۴۱
- شکل ۲-۳ پروب جریان ۴۲
- شکل ۳-۳ اسیلوسکوپ ۴۳
- شکل ۴-۳ راکتور تخلیه جرقه ۴۵
- شکل ۵-۳ راکتور هایبرید ۴۵
- شکل ۱-۴ میزان تخریب متیل اورانژ در دو راکتور تخلیه جرقه و هایبرید در زمان‌های مختلف ۶۲
- شکل ۲-۴ نمودار تغییرات TOC محلول متیل اورانژ بر حسب زمان در راکتور جرقه و هایبرید ۶۲
- شکل ۳-۴ طیف گسیلی ثبت شده از پلاسما در راکتور تخلیه جرقه ۶۵
- شکل ۴-۴ خطوط طیفی حالت‌های برانگیخته اتم هیدروژن ۶۶
- شکل ۵-۴ نمودار بولتزمن برای بدست آوردن دمای چرخشی در ۳ زمان (الف) ۳، (ب) ۱۵ و (ج) ۲۰ دقیقه ۶۷

- شکل ۴-۶ نمودار تغییرات دمای چرخشی بر حسب زمان در ولتاژ پیک تا پیک ۶ کیلو ولت ۶۸
- شکل ۴-۷ مشخصات مربوط به قله‌ها و نیم پهنای آن‌ها ۶۸
- شکل ۴-۸ مکانیزم تخریب مولکول متیل اورانژ. [63] ۷۰
- شکل ۴-۹ میزان رنگ‌زدایی بر حسب زمان در ولتاژ پیک تا پیک ۶ و ۱۰ کیلو ولت ۷۲
- شکل ۴-۱۰ نمودار میزان تغییرات pH بر حسب زمان برای محلول متیل اورانژ تحت درمان پلاسما در pH های مختلف ۷۲
- شکل ۴-۱۱ میزان رنگ‌زدایی در pH های مختلف در راکتور تخلیه جرقه. ۷۳
- شکل ۴-۱۲ نمودار میزان رنگ‌زدایی بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف ۷۴

فصل اول: مفاهیم و کاربرد پلاسما

۱-۱ پلاسما

برای ماده سه حالت جامد، مایع و گاز تعریف شده است اما در بحث‌های علمی یک حالت چهارم هم برای آن در نظر می‌گیرند که پلاسما نام دارد.

با حرارت دادن جسم جامد پیوند بین مولکول‌های مجاور هم تضعیف می‌شود و انتقال از حالت جامد به مایع اتفاق می‌افتد، گرمایش بیشتر منجر به شکستن کامل این پیوندها می‌شود، مولکول‌ها می‌توانند تقریباً آزادانه حرکت کنند و از فاز مایع به فاز گازی گذار کنند، اگر گاز انرژی کافی دریافت کند بعضی از الکترون‌ها از اتم‌ها و مولکول‌ها جدا شده و بعد از شتاب گرفتن در میدان الکتریکی و از طریق برخورد الکترون‌ها و یون‌های بیشتری را تولید می‌کنند، این انرژی می‌تواند به صورت گرما، جریان الکتریکی، یا تابش‌های الکترومغناطیسی باشد [1]، در نهایت حالت چهارم ماده که همان گاز یونیزه شده یا پلاسما است بوجود می‌آید.

پلاسما به گاز شبه خنثایی اطلاق می‌شود که رفتار جمعی داشته باشد. از این‌رو از یون‌ها، الکترون‌ها، فوتون‌ها، رادیکال‌های آزاد، مولکول‌های برانگیخته یا غیربرانگیخته تشکیل شده است. شبه خنثایی پلاسما به منظور برابر بودن تقریبی چگالی الکترون‌ها و یون‌ها می‌باشد و درجه یونیزاسیون آن‌ها می‌تواند از ۱۰۰ درصد (پلاسمای کاملاً یونیزه) تا مقادیر بسیار پایین متغیر باشد و رفتار جمعی پلاسما به معنای حرکتی است که علاوه بر شرایط موضعی به حالت پلاسما در مناطق دور نیز بستگی دارد که نتیجه‌ی حاکمیت نیروی بلند برد کولنی بر آن می‌باشد، با حرکت بارهای الکتریکی در پلاسما توده متمرکزی از بارهای مثبت و منفی به وجود می‌آیند که سبب پیدایش میدان‌های الکتریکی می‌شود. با حرکت این بارها جریان الکتریکی و در ادامه میدان مغناطیسی تولید می‌شود [2,3,4].

واژه پلاسما اولین بار در سال ۱۹۲۹ توسط لانگمویر^۱ و تونکس^۲ برای توصیف مجموعه‌ای از ذرات باردار مطرح شد، آنها سعی داشتند نوسان ذرات در یک تخلیه الکتریکی را مورد بررسی قرار دهند.

اگرچه ۹۹٪ جهان پیرامون ما از پلاسما تشکیل شده است ولی پلاسمای کمی بر روی زمین یافت می‌شود و علت آن دمای پایین و چگالی بالای زمین می‌باشد، همچنین اتمسفر نزدیک زمین مانع از تشکیل پلاسما در زمین می‌شود و این بدان معناست که برای مطالعه خصوصیات پلاسما باید به روش‌های آزمایشگاهی روی آوریم. البته در یون‌کره پلاسما وجود دارد که با فوتو یونیزاسیون^۳ اتمسفر نازک بوجود می‌آید.

^۱ Langmuir

^۲ Tonecks

^۳ Photo ionization

خیلی دورتر از زمین پلاسما به وسیله میدان مغناطیسی زمین در خلا نزدیک به آن به دام می افتد، پلاسما از سمت خورشید به طرف زمین جریان می یابد (بادهای خورشیدی)، و بیشتر نواحی بین ستارگان را پر می کند و فضای بیرونی که میبینیم را تشکیل می دهد.

ستاره ها، فضای میان ستاره ای، رعد و برق، شفق قطبی از جمله پلاسماهای طبیعی موجود می باشند و گستره وسیعی از پلاسماها توسط لامپ تخلیه، دستگاه قوس^۱، دستگاه های برش پلاسما و غیره، به طور مصنوعی در آزمایشگاه ها تولید می شوند [4,5].

۱-۲ پلاسما از نظر دما

پلاسما از نظر دما به دو دسته ی پلاسما سرد (غیر تعادلی) و پلاسما گرم (تعادلی) تقسیم می شود:

۱-۲-۱ پلاسما تعادلی

در پلاسما تعادلی، برهم کنش های شیمیایی توسط برخوردها انجام می شود نه با فرآیندهای تابشی. این پدیده های برخوردی در بازه های بسیار کوچک (میکرو ثانیه) برگشت پذیرند، این به این معناست که هر برخوردی با فرآیند معکوس خود در تعادل است مانند یونیزاسیون و باز ترکیب. علاوه بر این گرادیان پارامترهای پلاسما (دما، چگالی، رسانندگی گرمایی) نیز باید به اندازه کافی کم باشد. پلاسما حرارتی در فشارهای بالا (بیشتر از 10 KPa) با جریان مستقیم (DC) یا جریان متناوب (AC) و یا فرکانس رادیویی (RF) و یا منابع میکروویو با دمای در حدود 2000 – 20000 K می تاند تولید شود. از ویژگی های پلاسما حرارتی چگالی انرژی زیاد آن (بیشتر از 50 MW) و برابری دمای ذرات سنگین (T_h) با دمای الکترون ها (T_e) می باشد یعنی $T_e = T_h$ که نشان دهنده تعادل حرارتی همه گونه ها است و براساس معیار گریم چگالی پلاسما تعادلی از رابطه ی زیر بدست می آید:

$$n_e = 9 \times 10^{23} \left(\frac{E_{21}}{E_H} \right)^3 \left(\frac{KT}{E_H} \right) \quad (1-1)$$

که E_{21} اختلاف بین اولین حالت برانگیخته با حالت پایه است و E_H انرژی یونیزاسیون اتم هیدروژن و T دمای پلاسما می باشد.

رسیدن به این چگالی زیاد در آزمایشگاه مشکل می باشد در نتیجه اکثر پلاسماهای آزمایشگاهی از حالت تعادلی انحراف دارند. انحراف تابع توزیع چگالی اتم های برانگیخته از توزیع بولتزمنی انحراف پلاسما از حالت تعادل را به خوبی بیان می کند [6,7].

^۱Arc

۱-۲-۲ پلاسمای غیر تعادلی

از ویژگی‌های پلاسمای غیرتعادلی چگالی انرژی پایین آن در حد (1-10 eV) و تفاوت زیاد بین دمای الکترون‌ها (10^4 - 10^5 K) با دمای ذرات سنگین (300-1000 K) می‌باشد ($T_e \geq T_h$). پیش از این پلاسمای سرد را فقط در فشارهای پایین می‌توانستند تولید کنند با پیشرفت تکنولوژی امکان تولید پلاسما در فشار اتمسفری نیز ایجاد شد [8].

پلاسمای سرد توسط طیف وسیعی از تخلیه‌های الکتریکی یا پرتوهای الکترونی تولید می‌شود، ویژگی اساسی همه این‌ها تولید پلاسمایی است که در آن بیشترین مقدار انرژی صرف تولید الکترون‌های پر انرژی می‌شود نه گرم کردن کل گاز. طی فرآیند تخلیه الکتریکی انرژی میدان الکتریکی توسط برخوردها بر روی الکترون‌ها انباشته می‌شود و فقط مقدار اندکی از آن به ذرات دیگر می‌رسد در نتیجه گونه‌ها، یون‌ها، و الکترون‌های تولید شده در این پلاسما با یکدیگر به تعادل ترمودینامیکی نمی‌رسند، ولی در این نوع از پلاسما شرایط تعادل ترمودینامیکی موضعی جزئی^۱ می‌تواند برقرار باشد. این الکترون‌های پر انرژی گونه‌های برانگیخته، رادیکال‌های آزاد و یون‌ها را به خوبی پلاسمای تعادلی تولید می‌کنند [9,10]. در مقایسه با پلاسمای تعادلی، این پلاسما فقط به صورت جزئی یونیزه^۲ می‌باشد و تعداد ذرات خنثای آن از ذرات باردار بسیار بیشتر است. با توجه به اینکه جرم الکترون بسیار کوچک‌تر از جرم پروتون می‌باشد ($\frac{m_e}{m_p} \cong \frac{1}{1800}$) الکترون‌ها با انرژی زیاد می‌توانند با گاز واکنش دهند این در حالیست که گاز در همان دمای پایین می‌ماند. دمای پایین این نوع از پلاسما باعث شده از آن برای پردازش مواد حساس به گرما در صنعت و پزشکی مورد استفاده قرار گیرد [11]. به طور کلی همه‌ی پلاسماهای سرد ترکیبی از گونه‌های رادیکالی متفاوت، اشعه ماورابنفش، و جریان بار قابل توجهی v_h تولید می‌کنند که به درمان مواد کمک می‌کند [12]

۱-۳ پلاسما از نظر فشار

پلاسما براساس فشار به دو دسته فشار بالا و فشار پایین تقسیم می‌شود:

پلاسمای فشار پایین در فشارهایی در حدود ۱ میلی‌تور و نزدیک به شرایط خلا تشکیل می‌شود به همین دلیل کار در این فشار نیازمند تجهیزاتی مانند پمپ خلا می‌باشد که هزینه آن بسیار زیاد می‌باشد، لازم به ذکر است که به علت کم بودن چگالی ذرات الکترون‌های برانگیخته با مولکول‌های گاز سریع‌تر برخورد کرده و انرژی را منتقل می‌کنند در نتیجه پلاسما زودتر تشکیل می‌شود. فشار پلاسمای فشار بالا در محدوده

^۱ Partial local thermodynamic equilibrium

^۲ Partial ionized

اتمسفر و یا فشارهای بالاتر می‌باشد که مزیت آن عدم نیاز به تجهیزات خلا می‌باشد البته به دلیل بالا بودن چگالی ذرات، تعداد برخورد و واکنش‌هایی که انجام می‌شود به منبع تغذیه مناسب جهت یونیزه کردن گاز پلاسما نیاز است [13].

۴-۱ کاربردهای پلاسما سرد

امروزه کاربردهای پلاسما سرد در حال افزایش است که شامل کاربردهای آن در صنایع پزشکی، نساجی، صنایع غذایی، استریلیزه کردن، صنعت بسته‌بندی و کاربردهای میکروبی و محیط‌زیست می‌باشد [14].

پلاسما پتانسیل زیادی در پزشکی دارد. به عنوان مثال، تاثیر پلاسما بر سلول‌ها و بافت‌های زنده برای تیمار زخم‌های مزمن یک حوزه بسیار امیدوار کننده است [15]. از کاربردهای دیگر پلاسما در فشار اتمسفر می‌توان به انعقاد خون، آنتی باکتریال کردن سطوح، ضد عفونی کردن لوازم آرایشی و بهداشتی و عقیم‌سازی کالاهای دارویی اشاره کرد [16].

فرآیندهای سنتی شیمیایی که در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند پر هزینه هستند و باعث آلودگی منابع آبی می‌شوند از این رو صنعت نساجی علاقه زیادی به جایگزین کردن فرآیندهای جدید به جای فرآیندهای سنتی دارد. پلاسمای سرد یک تکنولوژی خشک و همچنین سازگار با محیط‌زیست است که از آن برای تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی منسوجات اسفاده می‌کنند [17]. از جمله این خواص می‌توان به اصلاح سطحی منسوجات بدون تغییر خصوصیات عمقی، بهبود رنگ‌پذیری، افزایش آب‌دوستی و یا آب‌گریزی اشاره کرد [18].

یکی دیگر از کاربردهای پلاسما در حوزه محیط‌زیست که بسیار مورد توجه قرار گرفته درمان آب‌های آلوده به رنگ‌های آلی می‌باشد. رنگ‌های نساجی یا سایر رنگ‌های صنعتی یکی از بزرگترین گروه ترکیبات آلی را تشکیل می‌دهند. این رنگ‌ها گروهی از ترکیبات شیمیایی هستند که یکی از منابع افزایش آلودگی محیط می‌باشند. این‌ها در اثر اکسیداسیون، هیدرولیز و یا با انجام سایر واکنش‌های شیمیایی که در فاضلاب‌ها رخ می‌دهد فرآورده‌های سمی خطرناکی را تولید می‌کنند. روش‌های فیزیکی سنتی (اسمز معکوس، تبادل یونی، جذب روی سطح کربن، فیلتراسیون غشائی و ...) اکثراً آلاینده را از یک فاز به فاز دیگر تبدیل می‌کنند و یا سرعت تخریب آن‌ها بسیار پایین است و علاوه بر آن بسیار پرهزینه‌اند [19,20]. طی یک دهه گذشته تحقیقات نشان دادند که می‌توان توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به‌خوبی رنگ‌های فاضلاب‌ها را تخریب کرد. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از رادیکال‌های بسیار واکنشی مانند رادیکال هیدروکسیل که علاقه زیادی به تخریب ترکیبات آلی موجود در آب‌های آلوده دارد استفاده می‌شود. از ترکیبات مختلفی مانند: ازن، پراکسید هیدروژن، نور و اشعه ماوراء بنفش برای تولید رادیکال هیدروکسیل می‌توان استفاده

کرد [21,22]. از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فنتون، تکنولوژی پلاسما غیرحرارتی، و فوتو کاتالیز می‌باشند که در این بین پلاسمای غیرحرارتی بهره‌وری بالاتری داشته و همچنین رویکرد سازگار با محیط زیست دارد [23].

۱-۵ انواع تکنولوژی در حذف رنگ

هدف از ایجاد این پایان نامه حذف رنگ آلی موجود در پساب‌ها توسط پلاسما می‌باشد. در همین راستا توضیح مختصری درباره انواع تکنولوژی‌های موجود در حذف رنگ ارائه می‌نمایم.

در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی بیشتر از سیستم‌های بیولوژیکی استفاده می‌کنند که این روش برای بسیاری از مواد کارایی مناسب ندارد، به همین دلیل روش‌های مختلفی از جمله شناورسازی، فیلتراسیون، تبادل یونی، تابش فرابنفش، جذب سطحی، اکسیداسیون، ازون دهی و غیره روی کار آمدند. بعضی از این روش‌ها موثر هستند ولی معایبی نیز دارند. از جمله این معایب تولید لجن و مصرف مواد شیمیایی، هزینه زیاد تاسیسات و آزاد شدن آمین‌های سرطان‌زا و سمی می‌باشند.

۱-۵-۱ روش‌های بیولوژیکی

در این فرآیند شرایط به‌طوری است که بستر مناسب برای رشد و تغذیه میکرو ارگانیسم‌ها تهیه شده تا بتواند با تغذیه از مواد موجود در فاضلاب‌ها موجب تجزیه آن‌ها شوند [24]. طی این فرآیند ترکیبات آلی موجود در پساب‌ها کاهش می‌یابد که عامل اصلی این روش قارچ‌ها و باکتری‌های موجود در طبیعت هستند. مهم‌ترین عیب این روش مقاومت رنگ‌های آلی دارای ترکیبات آروماتیک در برابر این نوع از تخریب است [25].

۱-۵-۲ روش‌های فیزیکی

در این روش توسط فرآیندهای فیزیکی قسمت زیادی از آلودگی‌های فاضلاب‌ها، مخصوصاً کلوئیدهای مجتمع و یا ذرات معلق جدا می‌شوند. از جمله این روش می‌توان به فیلترگذاری پرده‌ای اشاره کرد. بزرگ‌ترین عیب فیلترگذاری پرده‌ای عمر کم این فیلترهاست [26].

۱-۵-۳ روش‌های شیمیایی

این روش شامل انعقاد ترکیب شده با شناورسازی و یا فیلتراسیون، رسوب دهی - لخته‌زایی با $Fe(II)$ ، روش‌های اکسیداسیون توسط اکسنده قوی مانند نوردی، ازون، فرآیندهای الکتروشیمیایی و غیره می‌باشد. در این روش اگرچه رنگ حذف می‌شود، ولی مشکل رسوبات و دفع آن‌ها به وجود می‌آید، که برای رفع این مشکل اخیراً از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته که مبنای کار آن یک اکسنده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل است، استفاده می‌شود که موجب تخریب رنگ می‌شود [26].

۱-۵-۳-۱ انعقاد و لخته سازی

انعقاد یا لخته سازی یک روش بسیار موثر در تصفیه فاضلاب‌های رنگی می‌باشد. در این روش بدلیل عدم تجزیه مواد رنگی هیچ‌گونه محصولات سمی ثانویه سمی تولید نمی‌شود. همچنین این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و قابلیت اجرا در مقیاس‌های بزرگ را داراست. از معایب این روش این است که بعضی مواد رنگ‌زا که وزن مولکولی کمی دارند و یا رنگ‌زا های کاتیونی در این روش با بازده کمی حذف می‌شوند و از دیگر معایب آن تولید لجن می‌باشد.

نمک‌های آهن و آلومینیوم از رایج‌ترین منعقد کننده‌هایی هستند که مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۵-۳-۲ روش اکسیداسیون

در این روش معمولاً از اکسید کننده‌های موثر مثل دی اکسید کلر، هیدروژن پراکسید و تابش فرابنفش استفاده می‌کنند. پایه و اساس روش اکسیداسیون پیشرفته استفاده از اکسید کننده‌های قوی با منبع تابش فرابنفش است، که با تولید رادیکال و فعالیت زیاد باعث تخریب مواد آلی موجود در فاضلاب‌ها می‌شوند. اکسایش بیشترین پتانسیل و کاربرد را در تصفیه پساب صنایع نساجی دارد.

۱-۵-۳-۳ تابش فرابنفش

تابش فرابنفش در تصفیه آب بسیار مورد توجه است، چون می‌توان از این روش به‌جای روش بیولوژیکی در تصفیه مواد آلی دارای ترکیبات آروماتیک استفاده کرد. این روش آلودگی ثانویه تولید نمی‌کند و برای از بین بردن باکتری‌ها بسیار موثر است. از این روش برای تصفیه پساب‌هایی که دارای مقدار کمی ناخالصی هستند استفاده می‌شود [27].

فصل دوم: تحلیل الکتریکی گازها

۲-۱ تخلیه الکتریکی

تخلیه‌های الکتریکی در گاز با فشار کم را با پیدایش روش‌های تخلیه هوای یک محفظه توسط پمپ خلا شناختند. فرانسیس هوکسبی^۱ اولین کسی بود که در سال ۱۷۵۰ با باردار کردن الکتروستاتیکی یک حباب شیشه‌ای که گاز درون آن را با پمپ خلا مکیده بود توانست تخلیه الکتریکی را به صورت مصنوعی ایجاد کند [28].

یکی از آسان‌ترین و متداول‌ترین روش‌ها برای یونیزه کردن گاز و تولید پلاسما، تخلیه الکتریکی در محیط گازی می‌باشد.

اصطلاح تخلیه الکتریکی از تخلیه یک خازن در مداری که دارای دو الکترود با فاصله مشخص است نشأت گرفت. اگر ولتاژ بین آن‌ها به اندازه کافی زیاد باشد شکست الکتریکی رخ می‌دهد، در نتیجه گاز یونیزه می‌شود و خازن بسته شده در مدار تخلیه می‌گردد. در حقیقت تخلیه الکتریکی در گازها به معنی عبور جریان الکتریکی از گاز یونیزه می‌باشد. [29].

۲-۲ فرآیند تخلیه الکتریکی

با اعمال میدان الکتریکی بین آند و کاتد، الکترون‌های آزاد (بارهایی که توسط پرتوهای کیهانی و رادیواکتیوهای طبیعی ایجاد شده‌اند) به سمت الکترود با بار مخالف می‌روند. در پلاسما، یون‌های مثبت به طرف کاتد و الکترون‌ها به سمت آند شتاب می‌گیرند و با ذرات خنثی برخورد کرده و جریان کمی تولید می‌کنند. ادامه افزایش ولتاژ منجر به افزایش جریان می‌شود تا آنجا که میدان همه بارها را به سمت الکترودها بکشد و جریان به حالت اشباع برسد. زمان لازم برای رسیدن به جریان اشباع با نرخ یونیزاسیون گاز رابطه مستقیم دارد.

با ادامه‌ی افزایش ولتاژ، جریان نیز افزایش یافته و در ولتاژ خاصی پدیده شکست الکتریکی^۲ اتفاق می‌افتد. در این حالت تابش نور را نیز می‌توان دید. شکست الکتریکی یکی از فرایندهای تخلیه الکتریکی است که در آن گاز یا دی‌الکتریک رسانا می‌شود و خاصیت عایق بودن خود را از دست می‌دهد. بعد از آن الکترون‌ها با حرکت در میدان انرژی می‌گیرند و با رسیدن به انرژی یونیزاسیون اتمی، الکترون‌های جدید تولید می‌کنند. این الکترون‌های با سرعت پایین نیز فرآیند قبلی را طی کرده که نتیجه‌ی آن بهمن الکترونی^۳ می‌باشد. در این مرحله گاز در مدت 10^{-7} تا 10^{-3} ثانیه به اندازه کافی یونیزه شده و در پی آن جریان نیز چند برابر

^۱ Francis Hauksbee

^۲ Electrical Breakdown

^۳ Electron Avalanche

خواهد شد. اگر همچنان ولتاژ اعمالی را افزایش دهیم در فشارهای پایین (۱ تا ۱۰ تور) و مقاومت بالای مدار خارجی (که مانع از افزایش زیاد جریان الکتریکی می‌شود) تخلیه نورانی ایجاد می‌شود. که جریان در این نوع تخلیه در محدوده ۰/۱ تا ۰/۶ آمپر و ولتاژ بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ولت می‌باشد. ستون نورانی که در طول تیوپ تخلیه تشکیل می‌شود، یکنواخت است و به لحاظ الکتریکی در همه قسمت‌ها به جز نزدیک الکترودها خنثی است.

در طول دو قرن پیشین، تحقیقات بسیاری بر روی انواع تخلیه‌های الکتریکی صورت گرفت. این تحقیقات علاوه بر اینکه موجب پیدایش بینشی عمیق از فرآیندهای درگیر در تخلیه شده است، بلکه کاربردهای ممکن را هم معرفی کرد [13].

۲-۳ شکست الکتریکی گاز

در این بخش به بررسی شکست الکتریکی گاز که در یک تخلیه به وقوع می‌پیوندد می‌پردازیم. شکست یک فرآیند اساسی در هر تخلیه‌ای می‌باشد به این دلیل که هر پلاسمایی باید در مقطعی از زمان شروع شود. در بسیاری از پلاسماهای، به عنوان مثال در لامپ تخلیه و یا پلاسمای اچینگ^۱ فرکانس رادیویی فاز شکست تنها بخشی از شروع سیستم است. بعد از شکست پلازما به حالت پایدار رسیده و از آن برای اهداف مورد نظر استفاده می‌شود. اما در تخلیه‌های ناپایدار، هیچ موقعیت حالت پایداری یافت نمی‌شود بنابراین فاز شکست قسمت عمده‌ای از طول عمر پلازما را تشکیل می‌دهد. برای مثال این نوع از سیستم‌ها شامل تخلیه سد دی‌الکتریک^۲، تخلیه جرقه‌ای^۳، تخلیه جریانی^۴ و آذرخش‌ها می‌باشند. به علاوه در تخلیه‌های پالسی مستقیم فاز شکست بسیار مهم است، چون شرایط شروع این تخلیه‌ها با بقایای تخلیه‌های قبلی مشخص می‌شود.

تحقیقات بر روی احتراق تخلیه به اندازه خود تخلیه‌ها قدیمی است. در سال ۱۸۸۹، پاشن^۵ آزمایشاتی را انجام داد که حداقل اختلاف پتانسیل مورد نیاز برای ایجاد جرقه بین دو الکترود را در آن مورد مطالعه قرار داد. وی متوجه شد که این ولتاژ به نوع گاز، فشار لوله و میزان جدایی بین دو الکترود وابسته است [30,31].

علاوه بر این، کمینه ولتاژ شکست تابعی از حاصلضرب فشار در فاصله بین دو الکترود است. در آن دوره ولتاژ شکست را می‌توانستند به صورت تجربی اندازه‌گیری کنند اما فرآیندهای اساسی که باعث شکست می‌شد را به خوبی درک نکرده بودند. ۲۰ سال بعد تاوزند تئوریی ارائه داد که می‌توانست پدیده شکست را با در نظر

^۱ Etching Plasma

^۲ Dielectric barrier discharge (DBD)

^۳ Spark discharge

^۴ Streamer

^۵ Paschen

گرفتن ولتاژهای شکست بدست آمده از منحنی پاشن به خوبی توضیح دهد. تئوری او بر اساس تعریف فرآیندهای میکروسکوپی مانند یونیزاسیون اتم‌ها با اثر الکترون، تکثیر بار به وسیله بارش بهمنی الکترون و همچنین گسیل الکترون ثانویه^۱ در کاتد بود. حتی امروزه نیز از این تئوری برای توصیف پدیده شکست در فشارهای پایین استفاده می‌کنند و همچنین این نظریه توصیف دقیقی از شکست را برای طیف وسیعی از تخلیه‌های گازی در فشار پایین ارائه می‌دهد. با این حال این نظریه محدودیت داشت. در دهه‌های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ نتایج جدید تحت شرایط خاص، مانند تخلیه در فشار بالا و فواصل بین الکترودی زیاد خواصی را نشان داد که با این نظریه مطابقت نداشتند.

نوع جدیدی از نظریه شکست که به شکست جریانی معروف است توسط میک^۲ و رد^۳ توسعه یافت. در این‌جا اثرات بار-فضا نیز در بارش‌های بهمنی ورود پیدا کردند. با وجود تحقیقات زیاد در زمینه شکست از جمله به وسیله منحنی پاشن، تاوسند^۴ و توسعه نظریه شکست جریانی، هنوز نتوانستند به بسیاری از سوالات جواب دهند و شکست پلاسما هنوز زمینه فعالی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است [32,33].

۲-۴ منحنی پاشن

یکی از دستاوردهای مهم دانشمندان در اواخر قرن نوزدهم که در زمینه فیزیک تجربی و تخلیه‌های الکتریکی به آن دست یافتند، رابطه تجربی پاشن بود. همان‌طور که در قسمت قبل گفته شد این رابطه ارتباط بین شکست گاز با نوع گاز و همچنین حاصلضرب فشار در جدایی دو الکتروود را بیان می‌کند.

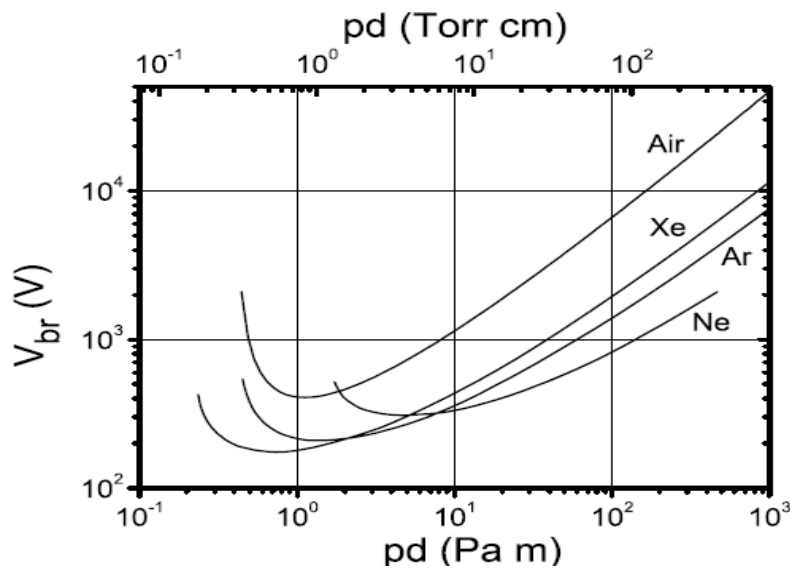
در شکل زیر منحنی پاشن برای چند نوع مختلف از گاز آمده، در آن دو ناحیه از اهمیت بیشتری برخوردار هستند که به تحلیل آن‌ها می‌پردازیم.

^۱ Secondary electron emission

^۲ Meek

^۳ Raether

^۴ Towsend



شکل ۱-۲ منحنی پاشن برای هوا، زنون، آرگون و نئون [۳۱].

در فشارهای پایین، با افزایش فشار ولتاژ به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد، در این محدوده از فشار، برای حفظ تخلیه تعداد برخوردها باید کمتر باشد که این به معنای ولتاژ پایین‌تر و میدان ضعیف‌تر است، زیرا با افزایش چگالی گاز، مسافت آزاد میانگین آنها کاهش می‌یابد و الکترون‌ها انرژی لازم برای یونیزاسیون را نمی‌توانند کسب کنند و تخلیه خاموش می‌شود. البته این روند تا جایی ادامه دارد که به یک ولتاژ کمینه برسد، بعد از آن ولتاژ لازم برای حفظ تخلیه با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. با افزایش فشار میزان انرژی دریافتی الکترون‌ها از میدان کاهش می‌یابد، پس سطح مقطع یونیزاسیون کم می‌شود و ولتاژهای بالاتری برای حفظ تخلیه لازم است [34].

۲-۵ بهمن الکترونی

هنگامی که یک ذره باردار در میدان الکتریکی قرار گیرد، نیروی شتاب دهنده‌ای به آن وارد می‌شود که منجر به حرکت آن در جهت میدان الکتریکی خواهد شد. با این حال، به جز در فشارهای خیلی پایین در گازها (پلاسمای ضعیف یونیزه) ذرات (به طور عمده اتم‌ها و مولکول‌های خنثی) متناوباً با یکدیگر برخورد می‌کنند. این برخوردها جهت حرکت ذره را به سرعت و به طور کاتوره‌ای تغییر می‌دهد که حرکت در مسیر مستقیم کم شده و در این برخوردها ذرات باردار دوباره توسط میدان شتاب می‌گیرند. پس حرکت ذرات باردار در میدان الکتریکی برهم نهی از حرکت کاتوره‌ای و حرکت در راستای میدان الکتریکی می‌باشد. به

طور متوسط، حرکت در راستای مستقیم که نتیجه‌ی حضور میدان الکتریکی است را سرعت سوق^۱ می‌نامند که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$v_{d,i} = \pm \mu_i E \quad (۱-۲)$$

که در آن علامت $\pm$ نشان دهنده مثبت یا منفی بودن بار ذره سوق یافته i است، E میدان الکتریکی، و μ_i تحرک پذیری ذره است. واضح می‌باشد که ذرات با بارهای مخالف در جهت مخالف یکدیگر حرکت می‌کنند. در فرمول بندی بالا رابطه‌ی بین میدان الکتریکی و سرعت سوق به طور کامل خطی نیست، زیرا تحرک پذیری تابعی از قدرت میدان الکتریکی است. علاوه بر این باید توجه کرد که جرم الکترون‌ها نسبت به یون گازهای نجیب خیلی بیشتر است پس تحرک پذیری (سرعت سوق) آن‌ها نیز بسیار بیشتر می‌باشد.

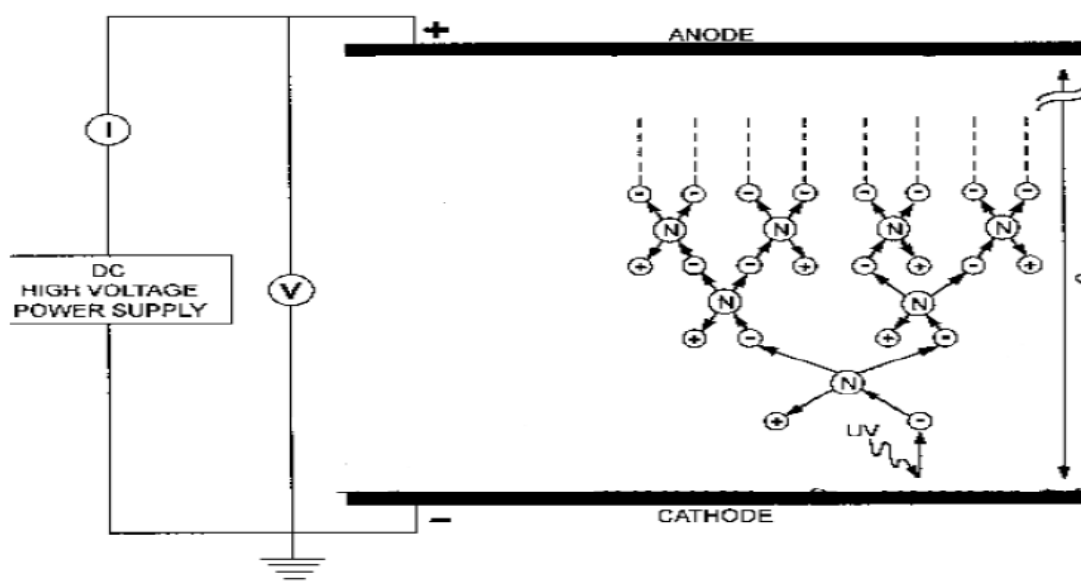
عامل اصلی شکست الکتریکی گازها، فرآیند بهمن الکترونی است که به طور خلاصه به تشریح آن می‌پردازیم. در این فرآیند الکترون‌های سوق یافته در میدان الکتریکی، انرژی مورد نیاز را از میدان می‌گیرند و از طریق برخورد منجر به یونیزاسیون اتم‌های دیگر می‌شود. نتیجه این برخوردها تولید الکترون و یون‌های جدید می‌باشد. همچنین یون‌ها نیز توسط میدان الکتریکی در جهت کاتد شتاب گرفته و در مجاورت کاتد موجب تولید الکترون‌هایی می‌شوند که به آن‌ها الکترون ثانویه می‌گویند که در بخش بعدی به آن خواهیم پرداخت. ریدر اولین کسی بود که در دهه ۱۹۳۰ با استفاده از آزمایش اتاقک ابری فرآیند بهمن الکترونی را مشاهده کرد.

بهمن‌های الکترونی علاوه بر زمان در فضا نیز در راستای میدان الکتریکی گسترش می‌یابند. معمولاً برای بیان ساده تر نرخ یونیزاسیون به جای فرکانس یونیزاسیون از ضریب یونیزاسیون، α ، استفاده می‌کنند که تعداد پیامدهای یونیزان به وسیله اثر الکترون در واحد طول و در جهت میدان الکتریکی است. ضریب α را ضریب یونیزاسیون تاوزند می‌نامند و به نوع گاز وابسته است، با فرمول تجربی زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(\frac{-Bp}{E}\right) \quad (۲-۲)$$

^۱ Drift velocity

که p فشار، A و B ضرایب ثابت مشخصه گاز می‌باشند که با آزمایش بدست می‌آیند [30,31].



شکل ۲-۲ فرآیند بهمن الکترونی [۳۰].

۲-۶ گسیل الکترون ثانویه

در تخلیه‌های گازی فرآیندهای مختلفی وجود دارند که طی آن‌ها الکترون‌ها از سطوح فلزی جدا می‌شوند که به مقدار انرژی مورد نیاز برا جدا سازی الکترون از سطح فلز، تابع کار فلز می‌گویند. تابع کار فلز معمولاً به نوع ماده و حالت سطح، مانند آلودگی‌های سطحی و ناهمواری‌ها وابسته است. روش‌های متفاوتی برای تامین انرژی مورد نیاز برای جدایی الکترون از سطح فلز وجود دارد که به طور مختصر به آن‌ها می‌پردازیم [13].

روش اول گسیل ترمویونی^۱ است که الکتروود تا دماهای بالا (ده‌ها و صدها درجه کلوین) گرم شده و طی آن الکترون‌ها انرژی لازم برای فرار از چاه پتانسیل را کسب می‌کنند. روش دیگری که از آن برای جداسازی الکترون از فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد گسیل میدانی است. در این روش یک میدان الکتریکی قوی در مجاورت فلز موجب تغییر چاه پتانسیل به سد پتانسیل با عرض محدود می‌شود. این روش به الکترون‌ها این شانس را می‌دهد که به وسیله‌ی تونل زنی از چاه پتانسیل فرار کرده و از فلز جدا شوند. از ترکیب این دو روش یعنی گسیل ترمویونی و گسیل میدانی نیز می‌توان برای آزاد سازی الکترون از سطح فلز نیز استفاده کرد که به آن گسیل میدان - ترمویونیک می‌گویند. و در آخر سومین راه برای جدا شدن الکترون از سطح فلز تابش الکترون ثانویه است. به این گونه که در اثر برخورد یک ذره با سطح الکتروود الکترون از فلز جدا

^۱ Thermoionic emission

می‌شود. تابش الکترون ثانویه می‌تواند توسط ذرات مختلف مانند اتم‌های برانگیخته، یون‌های مثبت، الکترون‌ها و یا فوتون‌ها به وقوع بپیوندد. این فرآیند معمولاً توسط ضریب γ مشخص می‌شود که تعداد الکترون‌های ثانویه در هر حادثه را نشان می‌دهد [31].

۲-۷ انواع تخلیه الکتریکی

در این بخش به معرفی انواع مختلف تخلیه‌های الکتریکی می‌پردازیم.

این‌ها از نظر فرکانس به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از:

- فرکانس پایین (میدان‌های جریان مستقیم) – کم‌تر از 500 کیلوهرتز
- فرکانس رادیویی (RF) – ۱۳/۵۶ – مگاهرتز
- ماکروویو (MW) – ۲/۴۵ گیگاهرتز

۲-۷-۱ تخلیه فرکانس پایین

این نوع از پلاسماها معمولاً توسط منابع تغذیه جریان مستقیم تولید می‌شوند و بوسیله‌ی الکترودها جریان الکتریکی به گاز انتقال می‌یابد. این تخلیه در محدوده فرکانس $50\text{ Hz} - 450\text{ KHz}$ تولید می‌شود. پلاسما بر اساس نوع جریان الکتریکی در دو دسته جریان مستقیم (DC) و جریان متناوب (AC) قرار می‌گیرد. جریان مستقیم، عبور پیوسته جریان از یک هادی مانند یک سیم از پتانسیل بالا به پتانسیل کم می‌باشد. در این نوع از جریان بار الکتریکی همیشه در یک جهت حرکت می‌کند که این وجه تمایز بین دو جریان مستقیم و متناوب است. از جمله تخلیه‌های جریان مستقیم می‌توان به تخلیه نورانی^۱، قوسی و کرونا اشاره کرد.

براساس طراحی سیستم تخلیه‌های DC و فرکانس پایین در مد پیوسته یا پالسی کار می‌کند. مد پالسی می‌تواند انرژی بسیار زیادی را به سیستم تزریق کند [30].

تخلیه‌هایی که در فرکانس پایین رخ می‌دهد عبارت‌اند از:

- تخلیه غیر خود نگه‌دار^۲
- تخلیه کرونا^۳
- تخلیه تابان

¹ Glow discharge

² None-selfsustaining discharge

³ Corona discharge

- تخلیه جرقه‌ای
- تخلیه قوسی [31].

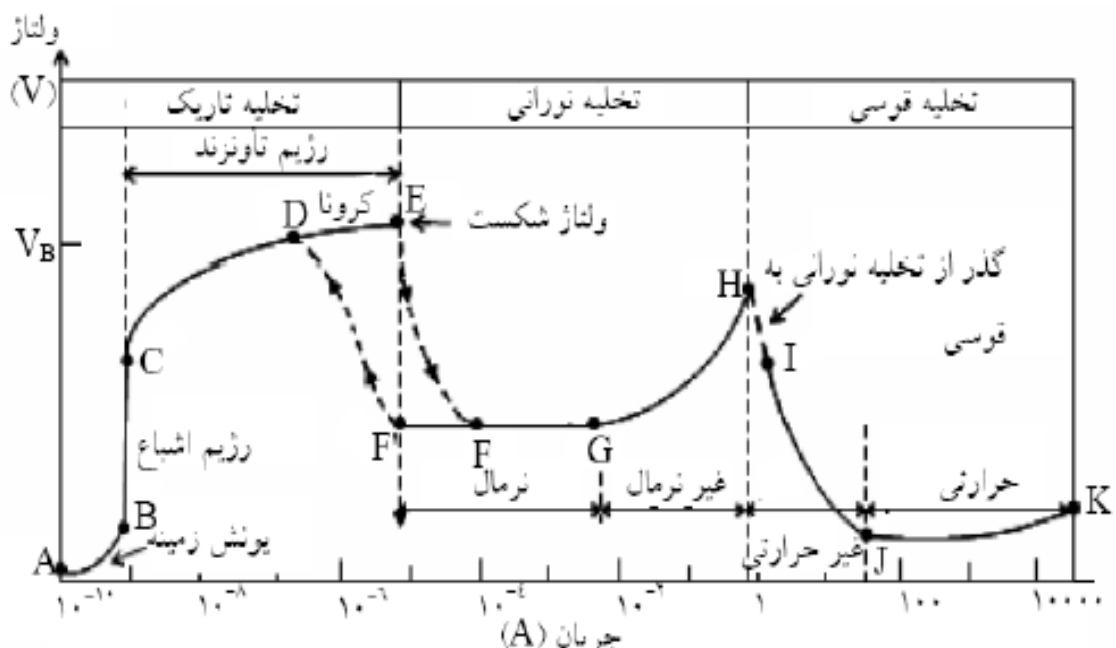
این پلاسماها کاربردهای زیادی در زمینه علوم پزشکی، تصفیه و گند زدایی آب، از بین بردن باکتری‌ها و ... دارند [14].

۲-۷-۱-۱- تخلیه غیر خود نگه‌دار

اگر در مشخصه ولتاژ - جریان این تخلیه همانند شکل زیر دقیق شویم، حالت‌های مختلفی را می‌توان توصیف کرد.

همانطور که در شکل می‌بینیم نمودار از سه قسمت اصلی به نام‌های تخلیه تاریک، تابان و قوسی تشکیل شده است که چند نمونه از رایج‌ترین تخلیه‌ها را به‌عنوان تابعی از رفتار ولتاژ بر حسب جریان نشان می‌دهد.

اگر مابین دو الکترود که حاوی گاز خنثی است ولتاژ پایینی اعمال شود، جریان بسیار کمی (کوچک‌تر از 10^{-18} آمپر) ایجاد می‌شود که علت آن حضور الکترون‌هایی که در اثر منابع خارجی مانند اشعه فرابنفش و یا پرتوهای کیهانی در فضا وجود دارند می‌باشد. البته اگر کاتد تحت تاثیر اشعه فرابنفش قرار بگیرد، جریانی به مراتب بالاتر مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه ولتاژ اعمالی به اندازه کافی زیاد نیست، میزان یونیزاسیون در این ناحیه کم است و با توجه به این‌که حذف منابع خارجی به سرعت از بین می‌رود آن را تخلیه " غیر خود نگه‌دار " می‌گویند.



شکل ۲-۳ نمودار منحنی تغییرات جریان بر حسب ولتاژ [۳۵]

۲-۷-۱-۲ رژیم تاوژند

برای اختلاف پتانسیل‌های بسیار کم، گاز مثل یک عایق خوب رفتار می‌کند. با این حال بین دو الکتروود لوله تخلیه در غیاب گسیل گرما یونی و گسیل فوتوالکتریکی از کاتدهای داغ، جریان بسیار کمی به وجود می‌آید که دلیل آن یونیزه شدن اتم‌ها یا مولکول‌های گاز و یا بخار موجود در لوله تخلیه به وسیله عوامل خارجی می‌باشد. پس زمانی که اختلاف پتانسیل‌های عادی و کم تولید شده به تیوپ تخلیه اعمال شود اتفاق خاصی رخ نمی‌دهد و بین دو الکتروود جریان برقرار نمی‌شود که این ناحیه را "ناحیه اشباع" می‌نامند. با افزایش ولتاژ در ولتاژ خاصی جریان به طور ناگهانی دچار افزایش چشمگیری می‌شود این درحالیست که اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود تقریباً ثابت است. این ولتاژ به ولتاژ شکست (V_b) معروف است. در این تخلیه‌ها الکترون‌های تولید شده انرژی کافی برای یونش را دارند و چون توسط یونش الکترون‌های ثانویه دائماً تولید می‌شوند به تدریج جریان تخلیه زیاد می‌شود. شدت جریان در این محدوده در حدود 10^{-8} تا 10^{-6} آمپر می‌باشد و ولتاژ تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در این شرایط هیچ نوری از تیوپ تخلیه ساطع نمی‌شود به همین دلیل به آن تخلیه تاریک می‌گویند.

ناحیه انتقال بین تخلیه غیر خود نگه‌دار (ناحیه مربوط به تخلیه تاریک) و تخلیه خود نگه‌دار (ناحیه مربوط به تخلیه نورانی) با ولتاژ شکست متمایز می‌شوند [36]. درباره پدیده شکست که یکی از اساسی‌ترین پدیده‌ها می‌باشد در بخش‌های بعدی صحبت خواهیم کرد.

۲-۷-۳-۱ پدیده استریم

برای درک بهتر تخلیه کرونا و جرقه لازم است با پدیده استریم آشنا شویم.

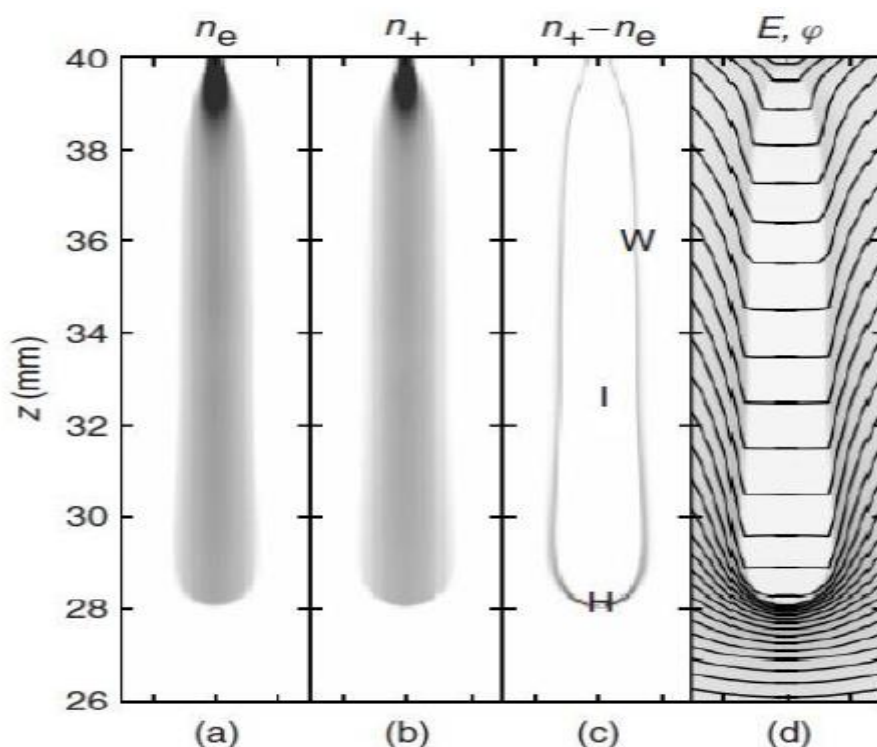
استریم‌ها در واقع اولین مرحله شکست الکتریکی در محیط غیر یونیزه می‌باشند. این نوع از پلاسما به دلیل ایجاد گونه‌های فعال و رادیکال‌ها می‌تواند در رفع آلودگی، گندزدایی، استریلیزاسیون و غیره مورد استفاده قرار گیرند [37].

استریم‌ها جبهه‌های یونیزاسیون منتشر شونده‌ای می‌باشند که در محیط‌های گاز، مایع و جامد تشکیل می‌شوند. این‌ها به وسیله میدان الکتریکی قوی شکل می‌گیرند ولی می‌توانند توسط میدان الکتریکی محلی^۱ به نواحی که میدان الکتریکی خارجی در آن ضعیف است نفوذ کنند.

نمودار توزیع چگالی یونی و الکترونی، بار فضا و میدان الکتریکی در یک استریم مثبت را در شکل زیر مشاهده می‌کنیم از این شکل درمی‌یابیم که یک پلاسمای رسانا با چگالی یونی و الکترونی تقریباً برابر در کانال استریم موجود است. وجود یک لایه بار فضای باریک در اطراف این کانال موجب شد که میدان

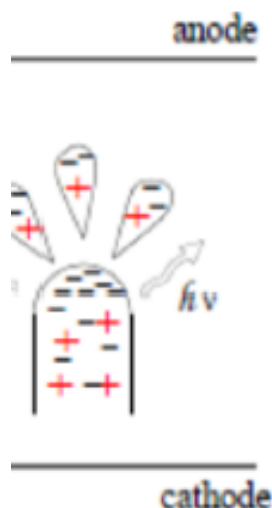
^۱ Local electric field

الکتریکی آن تا حد زیادی متمایز گردد. لایه بار فضا در مقابل کانال یونیزه به شدت خم شده و در قسمت غیر یونیزه جلوی سر استریم میدان الکتریکی افزایش می‌یابد. به دلیل اثرات بار فضا یک ساختار غیرخطی برای استریم به وجود می‌آید.



شکل ۲-۴ توزیع چگالی الکترونی (a)، چگالی یونی (b)، بار فضا (c) و میدان الکتریکی (d) در استریم مثبت [37]

با توجه به پلاریته کل بار در سر استریم، به دو دسته استریم مثبت و منفی تقسیم می‌شوند. به استریم‌های مثبت کاتد رو و استریم‌های منفی آند رو می‌گویند. استریم منفی در جهت سوق الکترونی منتشر می‌شود و سرعت انتشار آن نزدیک به سرعت سوق الکترون می‌باشد. ولی سرعت انتشار استریم مثبت خیلی بیشتر است. چون یون‌ها نسبت به الکترون‌ها تحریک ناپذیر تر هستند در لایه بار فضا اطراف استریم مثبت، کانال استریم متمرکز است، پس شدت میدان الکتریکی در سر آن بسیار زیاد می‌باشد [38,39].



(الف)

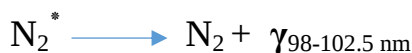
(ب)

شکل ۴-۲ انتشار استریمهای مثبت (الف) و منفی (ب) [40].

در زمان شروع تخلیه فقط چند الکترون آزاد وجود دارند، پس میدان الکتریکی همچنان توسط لایه بارضا ثابت است. در قسمت‌هایی که میدان بیشتر از شکست باشد، الکترون‌ها طی فرآیند بهمنی تکثیر شده و بعد از آن تخلیه به شکل همگن و یا استریم‌ری شروع می‌شود. اگر الکترون‌های اولیه به اندازه کافی وجود نداشته باشند یا اینکه اگر میدان الکتریکی یکنواخت نباشد و شدت آن در قسمتی بیشتر باشد استریم‌ری تشکیل می‌شود. همچنین اگر یونش زمینه به اندازه کافی باشد و توزیع میدان الکتریکی یکنواخت و از مقدار شکست بیشتر باشد در این صورت یک تخلیه همگن خواهیم داشت [41]. در سال ۱۹۳۰ میک و ریدر دریافتند که اگر یک تک الکترون در میدان الکتریکی یکنواخت که بزرگ‌تر از شکست است قرار گیرد، اثرات بار فضا شروع می‌شوند و وقتی که تعداد الکترون‌های آزاد به $10^9 - 10^8$ برسد استریم‌ری تشکیل می‌شود [41]. پس از مرحله شروع، استریم‌ری توسط برآیند میدان خارجی و داخلی خود انتشار می‌یابد. برای اینکه سر استریم‌ری بتواند منتشر شود وجود الکترون‌های آزاد در آن ناحیه الزامی است. در استریم‌های منفی، الکترون‌ها در قسمت یونیزه شده در راستای انتشار استریم‌ری حرکت کرده و به نوک استریم‌ری می‌رسند. این در حالیست که درباره استریم‌ری مثبت، الکترون‌های لازم نمی‌توانند از طریق کانال استریم‌ری تامین شوند و برای انتشار به الکترون‌های جدید در مجاورت سر استریم‌ری احتیاج دارند. این الکترون‌های مورد نیاز می‌توانند توسط مولکول اکسیژن و نیتروژن موجود در هوا و در میدان الکتریکی پایین از طریق واکنش‌های ۱ و ۲ جذب شوند.

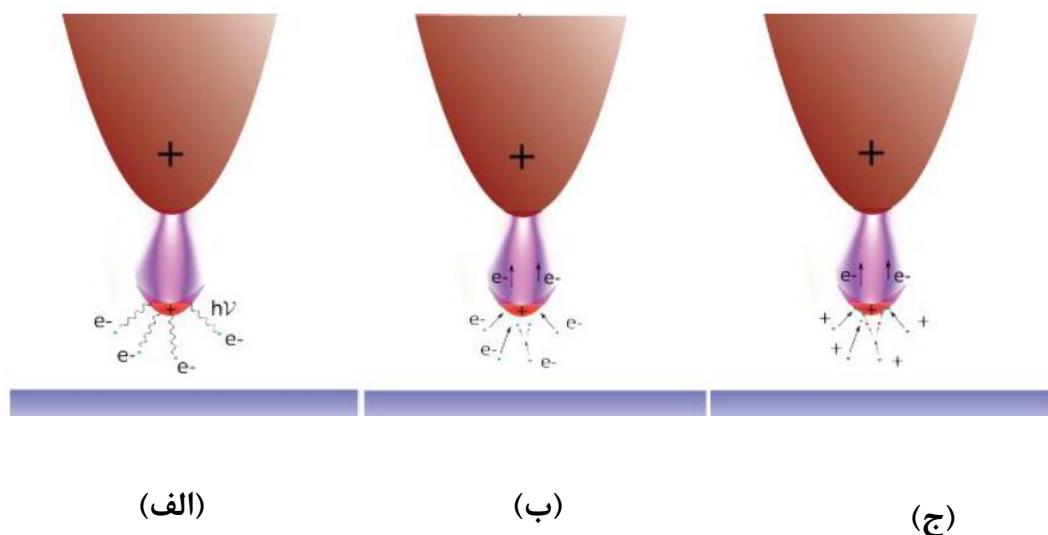


این الکترون‌ها می‌توانند توسط فوتو یونیزاسیون و یا یونیزاسیون زمینه تامین شوند. در بیشتر مدل‌های استریمر از هوا به عنوان محیط اطراف استفاده شده و فرآیند فوتو یونیزاسیون را به عنوان منبع الکترون‌ها در نوک استریمر می‌دانند. اگر مولکول نیتروژن برانگیخته در هوا یک فوتون در بازه ۹۸-۱۰۲/۵ nm گسیل کند این فوتون توانایی یونیزه کردن یک مولکول اکسیژن را دارد و در نتیجه یک الکترون آزاد به وجود می‌آید. این فرآیند را فوتو یونیزاسیون می‌نامند.



علاوه بر این ایجاد الکترون جدید در نوک استریمر می‌تواند توسط یونیزاسیون زمینه نیز باشد. این یونیزاسیون قبل از شروع استریمر در گاز وجود داشته است. از جمله منابع مهم این یونیزاسیون می‌توان به ترکیبات رادیواکتیو و تابش‌های کیهانی اشاره کرد [42].

از دیگر منابع یونیزاسیون زمینه، می‌توان به یونیزاسیون‌های به جا مانده از تخلیه‌های قبلی اشاره کرد. این یونیزاسیون در تخلیه مکرر کرونای مستقیم و یا پالسی از اهمیت بیشتری برخوردار است.



شکل ۵-۲ انتشار استریمر مثبت: فرآیند فوتو یونیزاسیون در جلوی فیلمان (الف)، فرآیند بهمن الکترونی در جلوی فیلمان (ب)، بار فضای مثبت به جا مانده از فرآیند بهمنی (ج) [۴۳].

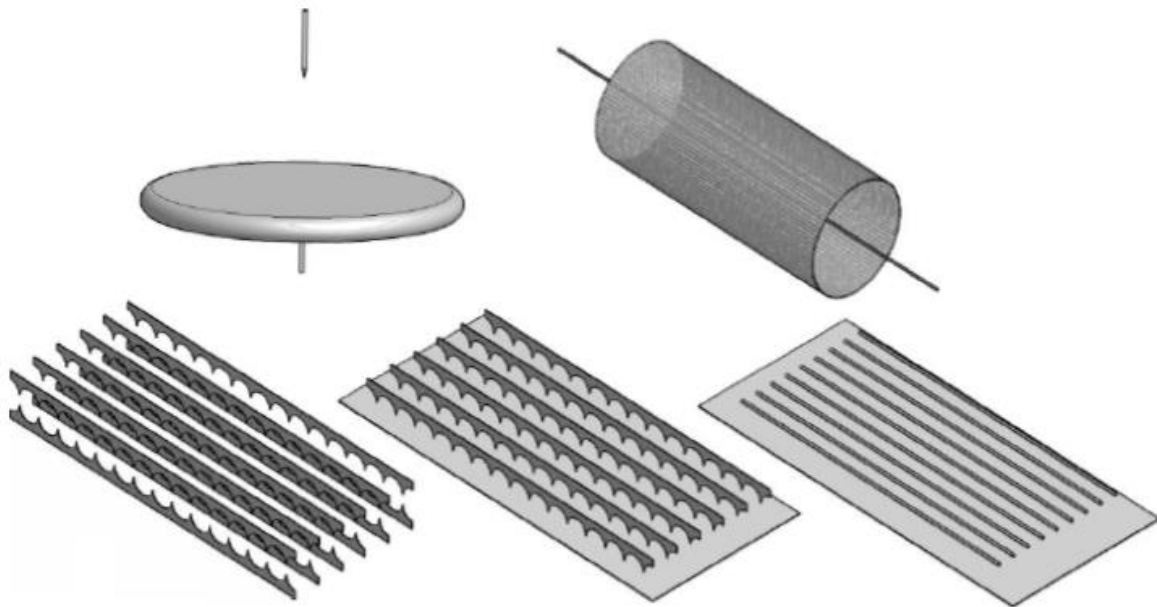
۲-۷-۱-۴ تخلیه کرونا

همانطور که در بالا دیدیم بسته به فشار گاز، فاصله بین دو الکتروود و وضعیت الکتروودها، چندین نوع تخلیه تشکیل می‌شود. نوع دیگری از این تخلیه‌ها، تخلیه "کرونا" می‌باشد. تخلیه کرونا یک تخلیه کم‌نور است، که معمولاً در فشارهای اتمسفری و در نزدیکی نقاط نوک تیز، لبه‌ها و سیم‌های نازک که میدان الکتریکی در آن‌ها به اندازه کافی بزرگ است شکل می‌گیرد. تخلیه کرونا از تعداد زیادی استریمر به وجود می‌آید که شدت میدان الکتریکی و یونیزاسیون معمولاً در مجاورت یکی از الکتروودها بیشتر می‌باشد. در واقع تخلیه کرونا زمانی اتفاق می‌افتد که میدان در نزدیکی یک الکتروود از میدان در فاصله بین دو الکتروود قوی‌تر باشد. انحنای زیاد موجود در یکی از الکتروودها، گرادیان پتانسیل لازم برای تولید پلاسما را فراهم می‌کند. تخلیه کرونا معمولاً در طراف خطوط انتقال برق فشار قوی و یا دکل کشتی‌ها دیده می‌شود. با افزایش ولتاژ قسمتی از فضای بین دو اکتروود که هنوز به صورت عایق باقی مانده بود شکسته شده و کرونا به جرقه تبدیل می‌شود، همچنین با کم کردن فاصله بین دو الکتروود (کم‌تر از قطر یکی از الکتروودها) نیز می‌توان تخلیه جرقه را مشاهده کرد [31].

تخلیه کرونا در دو دسته تخلیه پیوسته و پالسی قرار می‌گیرد. تخلیه کرونای پیوسته معمولاً با ولتاژ مستقیم و یا با ولتاژ متناوب فرکانس پایین تشکیل می‌شود. این تخلیه ذاتاً پیوسته نیست و دائماً در مد خود تکرار می‌شود. به دلیل به وجود آمدن بار فضا در مجاورت تک الکتروود تخلیه خاموش می‌شود و بعد از، از بین رفتن بار فضا توسط پخش و سوق تخلیه جدید ایجاد می‌شود.

تخلیه کرونا پالسی با اعمال ولتاژ پالسی کوتاه به الکتروود تشکیل می‌شود و برای اطمینان از اینکه جرقه اتفاق نیافتد معمولاً از پالس‌های کوتاه‌تر از میکرو ثانیه استفاده می‌شود.

مهم ترین ساختارهای الکتروودی در تخلیه کرونا را در شکل زیر می‌بینیم که رایج‌ترین ساختار آن سوزن- صفحه است [37].



شکل 6۲- ساختارهای الکترودی تخلیه کرنا [۳۷].

۲-۷-۱-۵ تخلیه تابان

تخلیه نورانی با شروع پدیده شکست ناگهانی اتفاق می‌افتد، به این صورت که در ولتاژ خاصی شکست رخ می‌دهد، شاهد رشد بهمنی چگالی الکترون‌ها می‌باشیم که افزایش جریان را در پی دارد در نتیجه اختلاف پتانسیل مورد نیاز برای نگهداری تخلیه کم می‌شود. با این افت ولتاژ، جریان تخلیه به آرامی افزایش می‌یابد تا ولتاژ به مقدار ثابتی برسد به این تخلیه " زیر هنجار " می‌گویند. در این شرایط جریان تخلیه در حدود چند دهم تا چند صدم میکرو آمپر است. با افزایش جریان در زمان نسبتاً کوتاهی ولتاژ ثابت می‌ماند در این حالت گسیل نورهای مرئی درون لوله تخلیه قابل مشاهده است. این ناحیه را " تخلیه نورانی نرمال " می‌نامند. در این جا، با وجود تغییرات بسیار کم ولتاژ، جریان تا چند مرتبه افزایش می‌یابد که با این افزایش جریان، قسمت بیشتری از کاتد که با پلاسمای نورانی پوشیده می‌شود. تا در انتها تمام سطح کاتد از پلازما پوشیده شود [13,31].

1-5-1-7-2 تخلیه‌های تابان در فشار اتمسفری

تخلیه‌های تابان اکثراً با گازهای نجیب در فشارهای پایین و بین دو الکتروود تشکیل می‌شوند و نواحی بسیار معروف تخلیه به ترتیب شامل تخلیه تابان کاتدی، فضای تاریک کاتدی، تخلیه تابان منفی، فضای تاریک فارادی، ستون مثبت، فضای تاریک آندی، و تخلیه تابان آندی می‌باشد. با اینکه این تخلیه در فشار پایین راحت‌تر است، ولی با استفاده از ساختار الکتروودی و تحریک مناسب در فشار اتمسفری نیز تشکیل می‌شود.

ایجاد این تخلیه در فشار اتمسفری و ابعاد بزرگ به دلیل کاربردهای مهم آن از اهمیت فراوانی برخوردار است. برای مثال در برهم کنش‌های سطحی در ابعاد بزرگ، یا به عنوان محیط فعال لیزری و یا برای اصلاح و درمان سطوح و مایعات کاربرد دارد. برای تشکیل این تخلیه‌ها عدم ایجاد جرقه و قوس ضروری است.

شباهت زیادی بین این تخلیه با تخلیه تابان فشار پایین وجود دارد مثل نواحی جدا از هم در تخلیه تابان، وجود میدان الکتریکی ثابت در ستون مثبت، دمای الکترونی زیاد نسبت به دمای گازها و ... اما تفاوت اصلی آن با تخلیه تابان فشار پایین عبارت‌اند از:

- نواحی مختلف تخلیه در فشارهای بالا کوچکتر می‌باشد.
- چون فشار بالا می‌باشد، گرمایش گازی می‌تواند به چند هزار درجه کلوین نیز برسد.
- بدلیل برخوردهای زیاد در فشار اتمسفری، انرژی یون‌هایی که به الکترودها برخورد می‌کنند بسیار پایین می‌باشد.

چگالی الکترونی تخلیه تابان فشار اتمسفری در حدود $10^{17} - 10^{19} \text{ m}^{-3}$ و دمای گاز میز در حدود ۳۰۰-۳۰۰۰ درجه کلوین می‌باشد. و انرژی الکترونی نیز در بازه ۱-۵ eV است [37]

۲-۷-۱-۶ تخلیه جرقه

تخلیه جرقه‌ای حالت خاصی از تخلیه کرونا می‌باشد که به ازای فواصل الکترونی کم و یا ولتاژ بالاتر رخ می‌دهد. زمانی که استریمرها از یک الکتروده به الکتروده دیگر برسند و اتصال الکتریکی بین دو الکترودها برقرار شود و همچنین هیچ منبع تغذیه پالسی و یا سد دی الکتریک مانع از افزایش جریان نشود شرایط لازم برای ایجاد جرقه مهیا می‌شود، با این حال رسانندگی کانال‌های استیمر اولیه زیاد نیست و معمولاً جریان آن در حدود ۱۰ mA است. بنابراین بعضی از فرآیندهای یونیزاسیون سریع بعد از تشکیل کانال‌های استیمر برای افزایش نرخ یونیزاسیون و جریان به وقوع می‌پیوندند که نتیجه آن تشکیل جرقه با شدت زیاد است. پتانسیل سر استریمر مثبت و منفی تقریباً باهم برابر است. زمانی که استریمر به کاتد نزدیک می‌شود میدان الکتریکی سر استریمر رشد می‌کند که باعث تحریک و ایجاد الکترون روی سطح کاتد و در مجاورت آن می‌شود، بعد از آن الکترون‌ها در این میدان الکتریکی افزایش یافته به سرعت زیاد می‌شوند. شدت امواج یونیزاسیون جدید که در راستای کانال استریمر منتشر می‌شوند نسبت به استریمر اصلی بسیار بیشتر است ولی در جهت مخالف (از کاتد به آند) آن می‌باشد، و به آن‌ها امواج یونیزاسیون بازگشتی می‌گویند که تقریباً با سرعت 10^9 cm s^{-1} از آند دور می‌شوند، سرعت امواج یونیزاسیون برگشتی به طور مستقیم سرعت حرکت الکترون‌ها نیست، بلکه سرعت فاز امواج یونیزاسیون می‌باشد. این امواج بازگشتی با یونیزاسیون

گسترده‌ای که ایجاد می‌کنند بستر را برای تشکیل یک کانال پلاسمایی با رسانایی به اندازه کافی زیاد برای شکل‌گیری جرقه با شدت زیاد فراهم می‌کنند.

با افزایش جریان جرقه تا $10^4 - 10^5$ A، شعاع کانال اسپارک تا ۱ cm نیز افزایش می‌یابد و رسانندگی پلاسما نیز بسیار زیاد می‌شود. ولتاژ بین دو الکترود به مقادیر پایین‌تر از مقدار اولیه می‌رسد و میدان الکتریکی تقریباً به 100 V cm^{-1} می‌رسد. اگر ولتاژ توسط خازن تامین شود بعد از رسیدن به بیشینه جریان، جریان شروع به کم شدن می‌کند.

نظریه جرقه الکتریکی اولین بار توسط درابکینا و براگینسکی مطرح شد [44].



شکل ۲-۷ پلاسما تخلیه جرقه [45].

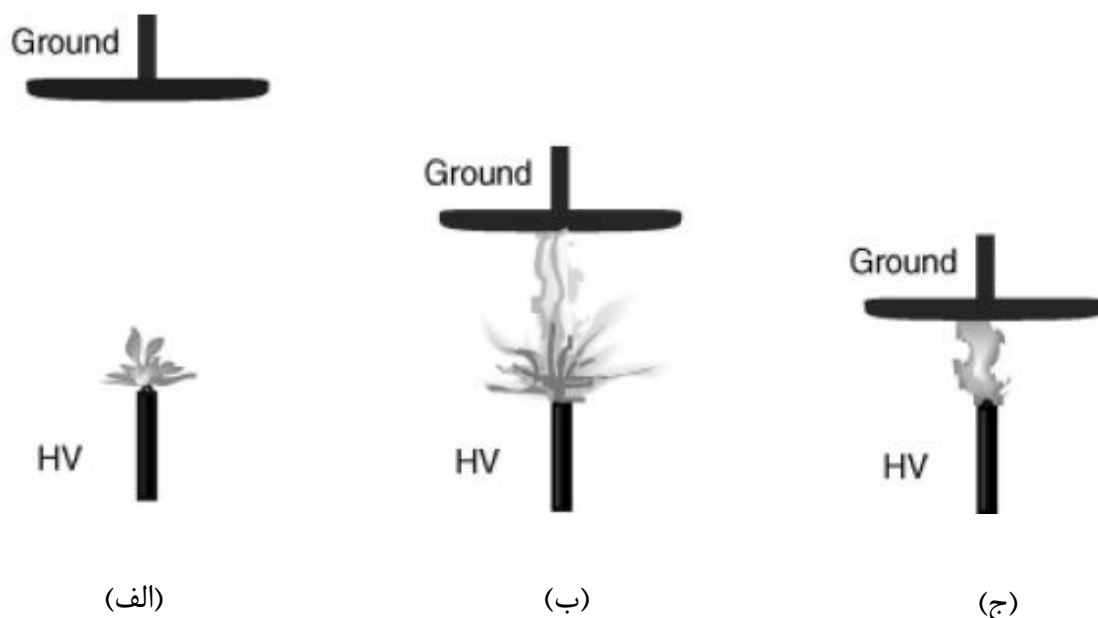
۲-۷-۱-۷ تخلیه قوسی

با افزایش بیشتر جریان تغییراتی درون تخلیه مشاهده می‌شود. فرآیندهایی مثل گسیل ترمیونی الکترون‌ها از الکترود و گرمایش گاز توجه بیشتری به خود جلب می‌کنند و از اهمیت مکانیزم تخلیه تابان می‌کاهد. از روی منحنی بالا متوجه می‌شویم که در این رژیم پتانسیل به مقدار بیشینه می‌رسد و بعد با افزایش جریان کاهش می‌یابد همچنین ولتاژ برای حفظ تخلیه بسیار کاهش می‌یابد. جریان یون به سمت کاتد آنقدر زیاد است که کاتد به شدت داغ می‌شود. در این رژیم معمولاً به دلیل حرارت زیاد الکترودها به رنگ سفید درمی‌آیند و یک ستون از گاز برانگیخته که رسانای خوبی هستند بین دو الکترود شکل می‌گیرد. در فشار اتمسفر دما به ۴۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد و با توجه به اینکه دمای آند در برابر کاتد بسیار بیشتر است زودتر خراب می‌شود. برای همین این الکترود را کمی ضخیم‌تر می‌سازند. در این تخلیه برخلاف تخلیه تابان باید مقاومت مدار خارجی کم باشد تا مدار اجازه عبور جریان‌های بالا را بدهد پس تخلیه‌ای سریع پس از

شکست رخ می‌دهد. جریان‌های این تخلیه معمولاً بیشتر از ۱ آمپر است، ولی در کاربردهای صنعتی به صدها آمپر نیز می‌رسد.

به طور خلاصه به چند مشخصه از این پلاسما اشاره می‌کنیم:

- این تخلیه با اختلاف پتانسیل پایین در حدود چند ده ولت تشکیل می‌شود.
- این تخلیه برخلاف تخلیه تابان، با پتانسیل پایین و جریان بالا شناخته می‌شود.
- درجه یونیزاسیون آن بین ۰/۱ تا ۰/۰۱ می‌باشد [13].

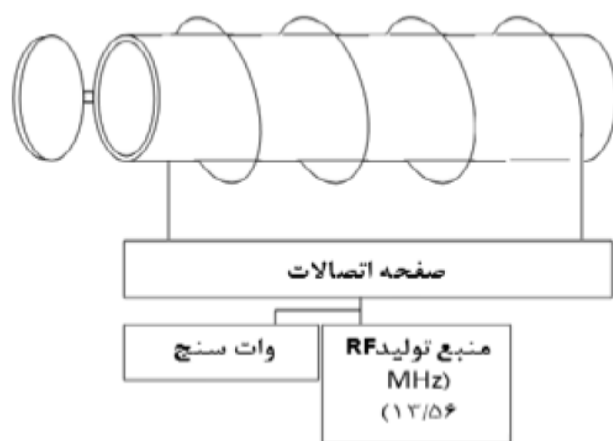


شکل ۲-۸ شماتیکی از (الف) استریمر، (ب) تخلیه جرقه و (ج) تخلیه قوسی در ساختار سوزن-صفحه [46]

۲-۷-۲ تخلیه فرکانس رادیویی (RF)

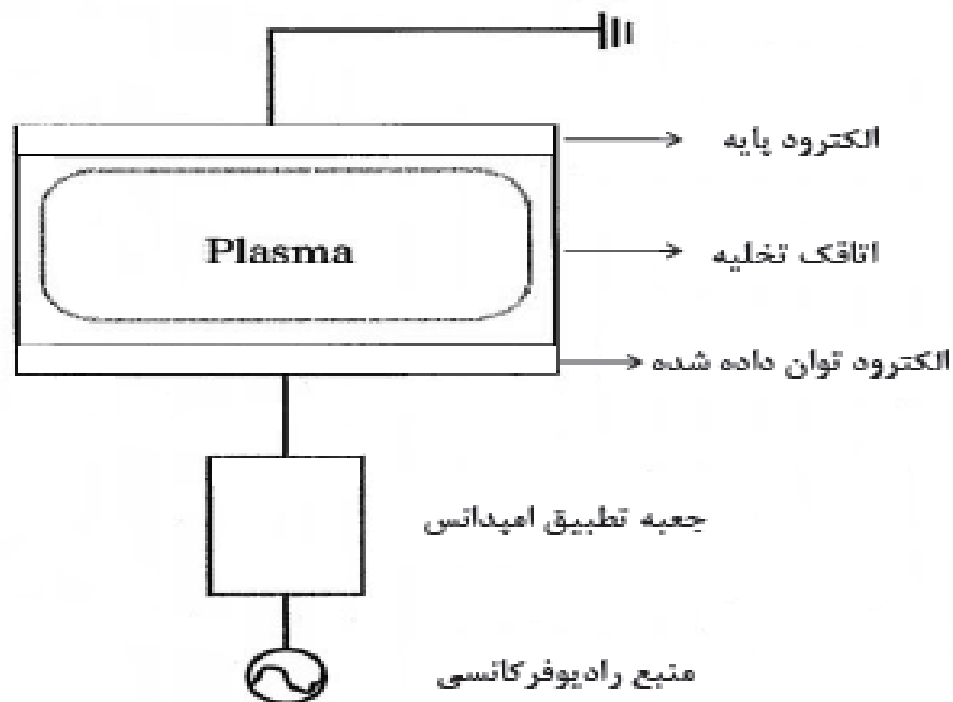
تخلیه فرکانس رادیویی در محدوده ۱-۱۰۰ MHz به وجود می‌آید. انرژی القایی در این تخلیه‌ها به دو روش به سیستم اعمال می‌شود که باعث به وجود آمدن دو تخلیه متفاوت به نام‌های تخلیه القایی و خازنی می‌شود.

در تخلیه القایی، میدان الکتریکی به وسیله یک سیم پیچ که دور راکتور قرار گرفته است القا می شود. فرکانس مورد استفاده در محدوده ۱۰ KHz تا ۳۰ MHz است. همچنین فشار گاز حداکثر تا ۱ اتمسفر است، ولی در برخی کاربردها در فشار اتمسفری نیز کار می کند.



شکل ۲-۹ تخلیه القایی فرکانس رادیویی [۱].

در تخلیه خازنی میدان با الکترودهای دیگری که بر روی سطح خارجی راکتور تعبیه شده اند، به وجود می آیند. بیشتر پلاسماهایی که توسط تخلیه فرکانس رادیویی برای کاربردهای صنعتی ایجاد می شوند در محدوده فرکانسی ۱-۱۰۰ MHz قرار دارند. این نوع پلاسماها بیشتر در زمینه هایی مانند مخابرات و هوافضا کاربرد دارند [1].



شکل ۲-۱۰ تخلیه خازنی فرکانس رادیویی [۱].

۲-۷-۳ تخلیه الکتریکی پلاسما در آب

امروزه مطالعه بر روی تعامل پلاسما با مایعات رشد زیادی یافته است و به یک زمینه مهم در علم پلاسما و تکنولوژی تبدیل شده است و همچنین تعامل بین پلاسمای غیر تعادلی و مایعات در بسیاری از کاربردها مانند درمان محیط زیست، علم مواد و مراقبت‌های بهداشتی مهم شمرده می‌شود. اثر معروف کاوندیش^۱ به نام "آزمایشات هوا" در سال ۱۷۸۵ اولین گزارش مربوط به تعاملات پلاسما با مایعات است، منجر به تولید اسید نیتروژن توسط جرقه الکتریکی در هوا شد. تا حدود ۳۰ سال پیش بیشترین مطالعات بر روی الکترولیز تخلیه تابان در سطح تماس بین پلاسما و مایعات و شکست مایع دی الکتریک بود. و با ادامه این تحقیقات یافتند که پلاسماهای موجود در سطح تماس مایعات منابع غنی از گونه‌های واکنشی مانند $\text{OH}^\bullet$ ، $\text{O}^\bullet$ ، H_2O_2 و تابش‌های فرابنفش هستند. در حقیقت این پلاسماها نوعی از تکنولوژی اکسیداسیون پیشرفته هستند که موجب تخریب و تجزیه ترکیبات آلی و غیرآلی موجود در آب می‌شوند.

هندسه‌های متفاوتی از راکتورها برای تولید پلاسما در آب با کاربردهای مختلف وجود دارند که به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند:

- تخلیه مستقیم در مایعات

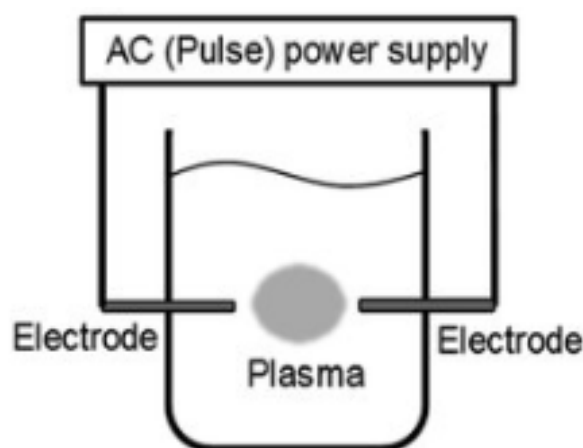
¹ Cavendish

- تخلیه در فاز گازی در نزدیکی سطح مایع
- تخلیه در محیط چند فازی مانند: تخلیه در حباب‌های داخل مایعات

شکست الکتریکی و یونیزاسیون در مایعات چندین مورد مطالعه قرار گرفت و سازوکار یونیزاسیون در مایعات اتمی به خوبی شناخته شد ولی برای مایعات قطبی مانند آب هنوز پیچیدگی‌هایی وجود دارد، اگرچه به طور کلی تصور می‌شود که شکست الکتریکی در آب همراه با تشکیل حباب است اما بعضی از نتایج جدید نشان می‌دهند که شکست بدون تغییر فاز نیز می‌تواند رخ دهد [47]. پلاسما در آب به صورت تخلیه جزیی رشد می‌کند و می‌توانند به عنوان تخلیه شبه کرونا توصیف شوند. اگر پلاسما بتواند به الکتروود مخالف برسد یک کانال رسانا بین الکتروودها ایجاد می‌کند و منبع تغذیه بیشترین جریانی که می‌تواند را تولید می‌کند و شکست الکتریکی زمانی که جریان بین دو الکتروود در داخل آب برقرار شد اتفاق می‌افتد که موجب تشکیل جرقه و یا قوس می‌شود. همیشه یک تاخیر زمانی بین زمانی که ولتاژ به سیستم اعمال می‌شود تا زمانی که شکست اتفاق افتد وجود دارد. این تاخیر زمانی شامل سه مرحله می‌باشد: فاز شروع و یا شروع استریم، فاز انتشار استریم و در نهایت فاز جرقه و قوس. این جرقه گذرا است و فقط در صورتی که مدت زمان جرقه به اندازه کافی طولانی باشد که تمام کانال پلاسما گرم شود به قوس تبدیل می‌شود. این دو رژیم جرقه و قوس می‌توانند به طور همزمان نیز در سیستم ظاهر شوند [48].

۲-۷-۴ تخلیه مستقیم در مایع

تخلیه‌هایی که در داخل مایع ایجاد می‌شوند بسیار پرانرژی و زود گذر هستند. معمولاً این نوع تخلیه‌ها به وسیله یک فرآیند شکست سریع اتفاق می‌افتند که توسط یک میدان الکتریکی قوی هدایت می‌شوند. از جمله مهم‌ترین تخلیه‌های غیرتعدادی که توسط ولتاژ زیاد پالسی مستقیماً درون مایعات شکل می‌گیرند می‌توان به تخلیه کرونا و استریم اشاره کرد. تخلیه کرونا درون مایعات به صورت تخلیه جزئی است که یک کانال رسانا بین دو الکتروود تشکیل نمی‌شود و تداوم جریان در طول تخلیه به جای حرکت الکترون‌ها در پلاسما از طریق یون‌های کم تحرک و جریان جابجایی انجام می‌شود و به شدت به رسانندگی مایع بستگی دارد. زمانی که شکست اتفاق افتد و کاهش مقاومت باعث افزایش جریان می‌شود و تخلیه قوسی، که نوعی پلاسما حرارتی است در زیر آب شکل می‌گیرد. دمای گازها در این تخلیه می‌تواند به $5000-3000\text{ K}$ برسد. قطر کانال پلاسما به $10\text{ }\mu\text{m}$ می‌رسد و با بررسی موج‌های شوک، که توسط این تخلیه ایجاد می‌شود فشار گذرا را تقریباً تا 1 GPa اندازه گرفتند. و میدان الکتریکی سر استریم می‌تواند به 1 Mw cm^{-1} برسد [47].

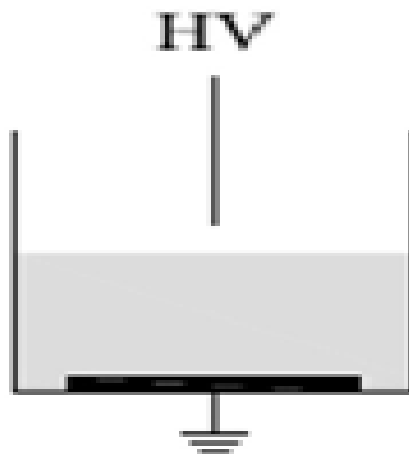


شکل ۱۱-۲ راکتور تولید پلاسما توسط تخلیه مستقیم در مایع [۴۹].

۲-۷-۵ تخلیه مستقیم در فاز گاز در نزدیکی سطح مایع

در تخلیه الکتریکی بالای سطح مایع، تولید پلاسما و شکست فاز گازی بالای سطح مایع شباهت زیادی به تخلیه الکتریکی معمولی ناشی از شکست الکتریکی در جو دارد، تنها تفاوت آن این است که در تخلیه الکتریکی بالای سطح مایع، وجود مایع به عنوان الکترود ویژگی‌های فیزیکی تخلیه و فرآیندهای شیمیایی که در سطح مایع-گاز اتفاق می‌افتد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. چون که در تخلیه الکتریکی بالای سطح آب، جریان تخلیه توسط یون‌هایی که دارای تحرک‌پذیری بسیار کوچکتري نسبت به الکترون‌های فلز هستند، از طریق الکترود آبی منتقل می‌شود. علاوه بر این آب دارای ضریب نشری الکترون ثانویه کوچکتري بوده و نسبت به فلز راحت‌تر تغییر شکل داده و بخار می‌شوند [45]

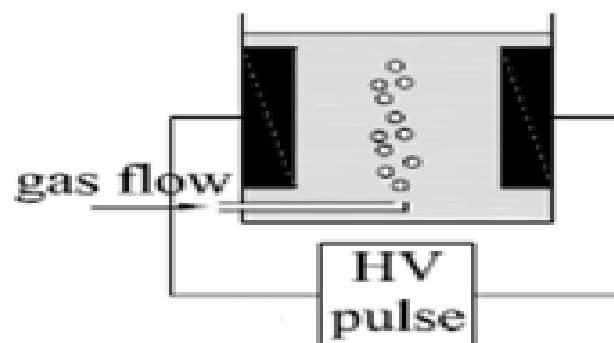
معمولاً تخلیه در فاز گازی بین الکترود و سطح مایع توسط ساختار الکترودی سوزن-صفحه و یا سوزن-مایع انجام می‌شود که این ساختار برای درمان آب بسیار پرکاربرد است. در ساختار سوزن مایع فاصله بین دو الکترود در حدود ۴-۶ mm می‌باشد ولی در ساختار سوزن-صفحه بیشتر تلاش می‌شود الکترود در نزدیکی سطح مایع قرار گیرد که میدان الکتریکی در مکان خاصی متمرکز شود. اگر آند در بالای سطح مایع واقع شود، با اعمال ولتاژ بین آند و کاتد تخلیه تابان بین سطح آند و مایع شکل می‌گیرد و این الکترودها را "الکترود تخلیه تابان" می‌نامند. [49]. این تخلیه تابان معمولاً به صورت استریم، کرونا و یا جرقه می‌باشد. پلاسماهای تولید شده در حضور فاز مایع معمولاً در فشار اتمسفر یا بالاتر کار می‌کنند. پلاسما در سطح مشترک مایع-گاز گونه‌های اکسید کننده قوی مانند O_3 , OH و غیره را تولید می‌کند، این گونه‌ها می‌توانند وارد آب شوند و واکنش‌های شیمیایی را آغاز کنند. از عوامل موثر بر تخریب رنگ در این نوع از تخلیه ساختار راکتور مورد استفاده می‌باشد.



شکل ۲-۱۲ تخلیه مستقیم در فاز گاز در نزدیکی سطح مایع [۴۸].

۲-۷-۶ تخلیه الکتریکی داخل حباب مایع

تخلیه‌های الکتریکی در حباب‌ها و یا حفره‌های موجود در آب به عنوان یک گروه جداگانه در نظر گرفته می‌شوند، زیرا کاملاً توسط مایع که الکترود در نظر گرفته می‌شود احاطه شده است. این پلاسماها معمولاً دارای تخلیه‌های سطحی هستند. از ساختارهای متفاوتی برای این نوع از تخلیه استفاده می‌شود یک نمونه از آن را در شکل پایین می‌بینیم. شیمی این تخلیه به طور کلی شبیه به تخلیه در فاز گاز است. از مزیت‌های تخلیه درون حباب سطح تماس بزرگ بین گاز و مایع است که باعث می‌شود همه گونه‌های گازی تولید شده در آب پخش شوند علاوه بر این انرژی کمتری برای تولید پلاسما نسبت به تخلیه مستقیم در مایع استفاده



می‌کنند [48].

شکل ۲-۱۳ راکتور تخلیه الکتریکی داخل حباب مایع [۴۸].

۲-۸ فعالیت‌های شیمیایی

از مهم‌ترین مزیت‌های پلاسمای غیرحرارتی فعالیت شیمیایی بالای آن است، ولی در پلاسمای حرارتی، حرارت موجب اتلاف انرژی شده و از فعالیت شیمیایی آن می‌کاهد و همچنین دمای زیاد آن باعث تخریب راکتور و الکترودها می‌شود.

انرژی الکترون‌های موجود در پلاسما غیر حرارتی از مرتبه 10 eV است و گاهی اوقات بیشتر نیز می‌شود، پس می‌توانند موجب شروع بسیاری از واکنش‌های شیمیایی شوند. علاوه بر این، فوتون‌های پر انرژی نیز نقش مهمی در فعالیت شیمیایی این نوع از پلاسماها دارند که فوتوایونیزاسیون در هوا یک نمونه از این فعالیت‌ها می‌باشد. اما عامل اصلی همه واکنش‌ها برخورد الکترونی است که باعث تولید گونه‌های واکنشی می‌شود و این گونه‌های فعال با گونه‌های پایدار واکنش می‌دهند. این واکنش‌ها شامل واکنش‌های متجانس و نامتجانس است. واکنش‌های متجانس در فاز گازی اتفاق می‌افتد که برخورد بین الکترون‌ها و ذرات سنگین یا برخورد بین گونه‌های سنگین را شامل می‌شود، و واکنش‌های نامتجانس بین گونه‌های پلاسما و پوشش سطح جامد رخ می‌دهد که این نوع از واکنش‌ها در پردازش نیمه رساناها اهمیت فراوانی دارند. برخی از واکنش‌های متجانس در جدول زیر نشان داده شده‌اند.

جدول 1-2-1 اطلاعات مربوط به برخی واکنش‌های نامتجانس [46]

تعریف	واکنش	نام واکنش
برخورد الکترون پر انرژی به اتم‌ها یا مولکول‌ها باعث برانگیختگی آن‌ها می‌شود.	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	برانگیختگی اتم‌ها یا مولکول‌ها
الکترون‌های پرانرژی توسط فرآیند تفکیک الکترون گونه‌های خنثی را یونیزه کرده و موجب شکل‌گیری ذرات باردار مثبت می‌شوند.	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + e$	یونیزاسیون
اتم‌ها در بازگشت از حالت برانگیخته تابش‌های الکترومغناطیسی ساطع	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	واهلش

		می‌کنند.
تجزیه	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	برخورد غیرالاستیک الکترون با مولکول باعث تجزیه آن بدون تبادل یون می‌شود.
یونیزاسیون تجزیه کننده	$e + A_2 \rightarrow A^- + e$	تولید یون منفی توسط برخورد الکترون با اتم خنثی.
چسبندگی تجزیه کننده	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$	از چسبیدن الکترون آزاد به گونه خنثی یون منفی شکل می‌گیرد.
باز ترکیب	$e + A + B \rightarrow A + B$	از بین رفتن ذرات باردار در پلاسما توسط باز ترکیب بارهای مختلف.
تجزیه پنینگ	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	از برخورد بین گونه‌های شبه پایدار پرانرژی با گونه‌های خنثی، یونیزاسیون یا تجزیه اتفاق می‌افتد.
یونیزاسیون پنینگ	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	
تبادل بار	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	انتقال بار بین بین دو زوج یکسان و یا غیریکسان ناشی از تلاقی یون به هدف خنثی.
باز ترکیب یونها	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	شکل گیری یک مولکول به دلیل برخورد دو یون.
باز ترکیب یون- یون	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	باز ترکیب یون - یون توسط ۳ برخورد عمده رخ می‌دهد.
باز ترکیب الکترون- یون	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	ذرات باردار توسط باز ترکیب با بارهای مخالف در پلاسما از بین می‌روند.

از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی که در پلاسمای غیر حرارتی رخ می‌دهد تولید ازون است، در این بخش به واکنش‌های مهمی که در طول تابش پلاسما رخ می‌دهد می‌پردازیم.

در مرحله اول رادیکال‌های آزاد اکسیژن به وسیله برخورد‌ها تولید می‌شود:



در این قسمت ازون توسط رادیکال‌های آزاد به وجود می‌آیند:



بیشتر بارهای موجود در پلاسمای غیر حرارتی توسط یونیزاسیون برخوردی مستقیم مولکول‌ها نیتروژن و اکسیژن به وجود آمده‌اند:

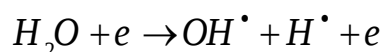


که آستانه انرژی یونیزاسیون نیتروژن $15/58 \text{ eV}$ است، و برای اکسیژن $12/07 \text{ eV}$ است [37].

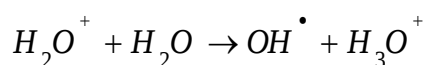
۲-۸-۱ رادیکال هیدروکسیل

از تماس مولکول‌های آب با تخلیه الکتریکی توسط فرایندهای تجزیه، یونیزاسیون، برانگیختگی چرخشی و لرزشی گونه‌های $\text{H}^\bullet$ و $\text{OH}^\bullet$ تولید می‌شوند. برای مثال فرایند تخلیه استریمر موجب تولید ذرات باردار با انرژی $5-20 \text{ eV}$ می‌شود که می‌تواند باعث شروع همه فرایندهای ذکر شده شود.

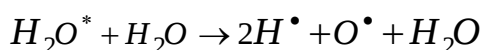
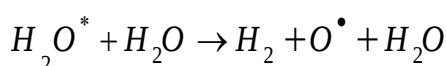
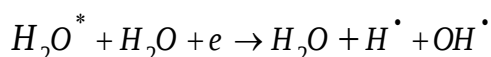
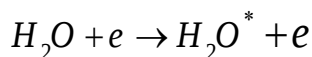
فرایند تجزیه



فرآیند یونیزاسیون:



برانگیختگی چرخشی و لرزشی:

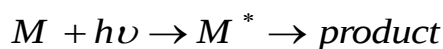


رادیکال‌های هیدروکسیل از اکسید کننده‌های حیاتی برای درمان آب هستند.

۲-۸-۲ تابش فرابنفش

همه پلاسماهایی که در مجاورت آب می‌باشند دارای اشعه فرابنفش هستند. دلیل آن برخورد الکترون با گونه‌های خنثی است که موجب برانگیخته شدن این گونه‌ها می‌شود و بعضی از آن‌ها بعد از زمان استراحت به حالت پایه خود برگشت کرده و طی این فرآیند پرتو فرابنفش ساطع می‌کنند.

درفرآیند تخریب ترکیبات آلی، هنگامی که یک مولکول آلی (M) تحت تابش فرابنفش قرار گیرد، پرتو را جذب کرده و به حالت برانگیخته گذار می‌کند و بعد از آن به دلیل طول عمر کوتاه به سرعت به حالت پایه خود برمی‌گردد که طی این فرآیند مولکول برانگیخته می‌تواند به مولکول‌های جدید تجزیه شود.



پرتو فرابنفش همچنین می‌تواند با تجزیه پراکسید هیدروژن و ازن موجب تولید رادیکال هیدروکسیل شود. این رادیکال‌های هیدروکسیل توانایی از بین بردن آلودگی‌ها را دارند در نتیجه باعث افزایش بازده انرژی سیستم می‌شود [37,52].

۱۰-۲ آلاینده‌های آلی پایدار

بعد از جنگ جهانی دوم، محققان گروهی از آلاینده‌های شیمیایی که مدت زمان زیادی در محیط زیست پایدار هستند و قابلیت نفوذ در درون آب، خاک و هوا را دارند و همچنین می‌توانند به سلامت انسان آسیب برسانند را شناسایی کردند و آن‌ها را آلاینده‌های آلی پایدار نامیدند. این ترکیبات یا به صورت طبیعی در طبیعت وجود دارند و یا توسط فعالیت‌های صنعتی تولید می‌شوند. این آلاینده‌ها دارای خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که موجب می‌شود بتوانند مدت زمان طولانی در محیط زیست باقی بمانند و همچنین در برابر تخریب بیولوژیکی و شیمیایی مقاوم هستند [53].

امروزه در بسیاری از کشورها مشکلات ناشی از آلاینده‌های آلی به نگرانی بزرگی تبدیل شده است. دفع گسترده فاضلاب‌های صنعتی شامل مواد آلی روی زمین و در آب موجب آلودگی جدی در سراسر جهان شده است.

۲-۱۱ تعریف فیزیکی رنگ

رنگ بازتابی از نور می‌باشد که به شکل‌های متفاوتی در می‌آید و مجموعه گسترده‌ای را شامل می‌شود. با جذب ناحیه‌ای از طول موج‌های نور مرئی توسط ماده رنگ ایجاد می‌شود. انسان می‌تواند رنگ‌هایی با طول موج در محدوده ۴۰۰-۸۰۰ nm را ببیند. در قرن هفدهم نیوتن توانست با تجزیه نور سفید طیف رنگ‌ها را مشاهده کند [54].

۲-۱۲ طبقه بندی رنگ‌ها

معمولاً رنگ‌ها بر اساس ساختار، گروه‌های عاملی و بار یونی دسته بندی می‌شوند. در این پژوهش از طبقه‌بندی یونی رنگ‌ها استفاده می‌کنیم، چون این نوع طبقه بندی، به شدت تحت تاثیر بازده جذب رنگ را است.

رنگ‌ها در دو دسته یونی و غیر یونی قرار می‌گیرند. رنگ‌های غیر یونی خود شامل رنگ‌های پخش شونده و خمره‌ای هستند و رنگ‌های غیر یونی شامل رنگ‌های کاتیونی (بازی) و رنگ‌های آنیونی (اسیدی، مستقیم و واکنش گر) می‌باشند.

۲-۱۲-۱ رنگ کاتیونی

این نوع از رنگ با موادی که به طور منفی باردار می شوند وارد واکنش می شود. از این ها برای رنگ کردن پارچه های پشمی، نخی و پنبه ای در صنایع نساجی استفاده می شود. این دسته از رنگ ها معمولا سنتزی هستند و به عنوان باز عمل می کنند. رنگ های بازی در آب حل نمی شوند ولی با تبدیل آن ها به نمک، به صورت محلول در می آیند [55].

۲-۱۲-۲ رنگ های آنیونی

۲-۱۲-۲-۱ رنگ های اسیدی

رنگ های اسیدی ترکیبات آنیونی می باشند که از آن ها برای رنگ کردن پارچه هایی که حاوی نیتروژن هستند، مانند حریر و پشم استفاده می شود. از نظر شیمیایی رنگ های اسیدی شامل رنگ های آزو، نیترو و نیتروزو، تری فنیل متان، آنتراکینونی و کینون هست. مقاومت این رنگ ها متغیر است و به ساختار شیمیایی آن بستگی دارد [56].

۲-۱۲-۲-۲ رنگ های مستقیم

رنگ های مستقیم ترکیباتی آنیونی و محلول در آب می باشند که بدون استفاده از تثبیت کننده ها موجب رنگرزی الیاف سلولزی می شوند. این نوع رنگ ها اکثرا رنگ های آزو با بیش از یک پیوند آزو یا ترکیبات اکسازین هستند [57].

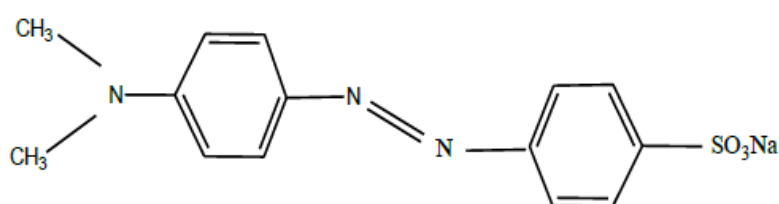
۲-۱۲-۳ رنگ های واکنش گر

رنگ های واکنش گر، رنگ هایی با گروه انفعالی هستند. این گروه های انفعالی معمولا دارای یک حلقه آروماتیک هتروسیکل هستند. بیشتر این رنگ ها کمپلکس های فلزی هستند که از ترکیبات آزو تشکیل شده اند.

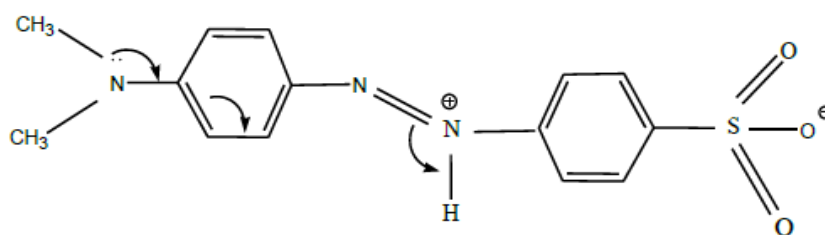
۲-۱۳ رنگ متیل اورانژ

حداقل ۳۰۰۰ رنگ آزو در صنعت نساجی، کاغذ و لوازم آرایشی وجود دارد. رنگ متیل اورانژ جز رنگ های اسیدی محلول در آب و از گروه مونو آزو می باشد. فرمول مولکولی آن $(C_{14}H_{14}N_3NaO_3S)$ و نامش

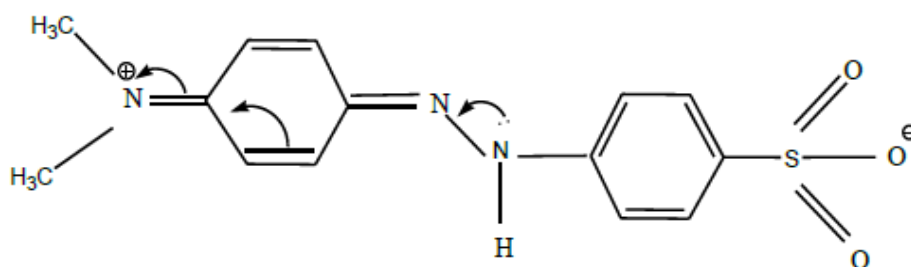
آیوپاک متیل اورانژ، ۴-دی متیل آمینو آزو بنزن-۴- سولفونیک اسید می باشد. جرم مولکولی این ماده $327/33 \text{ g mol}^{-1}$ است. دانسیته و نقطه ذوب آن به ترتیب $1/28 \text{ g cm}^{-3}$ و 102°C می باشد. از این رنگ برای شناسایی باز ضعیف و اسید قوی نیز استفاده می کنند. در pH های مختلف رنگ این ماده از قرمز تا زرد مایل به نارنجی تغییر می کند. این رنگ نیز مانند بقیه رنگ های آزو ترکیبی سمی است و به دلیل ساختار شیمیایی ویژه ای (پیوند آزو، آروماتیکی، اسید سولفونه) که دارند در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و علاوه بر این می توانند میزان اکسیژن آب را کاهش دهند و باعث فعالیت باکتری های بی هوازی در آب می شوند.



شکل ۲-۱۴ ساختار مولکولی خنثی متیل اورانژ [۵۸].



شکل ۲-۱۵ ساختار مولکولی بازی متیل اورانژ [58]



شکل ۲-۱۶ ساختار مولکولی اسیدی متیل اورانژ [۵۸].

روش های مختلفی برای حذف رنگ متیل اورانژ محلول در آب وجود دارد. در این پژوهش سعی داریم از روش اکسیداسیون پیشرفته، که در آن با روش های مختلف رادیکال هیدروکسیل تولید می شود و از راه

جذب هیدروژن، انتقال الکترون و یا تشکیل باند دوگانه با ترکیبات آلی که به این آلاینده‌ها حمله می‌کند به حذف این رنگ آلی بپردازیم [58].

فصل سوم: مواد و روش

۳-۱-۱-۳ پروب جریان

برای اندازه‌گیری میزان جریان نیز از پروب جریان با نسبت ۱ به ۱۰۰۰، مدل PINTEX PA0077 استفاده شده است.



شکل ۲-۳ پروب جریان

۴-۱-۱-۳ اسیلوسکوپ

برای نمایش شکل موج ولتاژ جریان، فرکانس و سایر اطلاعات مربوط به آن‌ها از اسیلوسکوپ دیجیتال چهار کانال مدل GPS-۱۲۰۴c با سرعت نمونه برداری ۲GS/sec و فرکانس ۲۰۰MHz استفاده شد که در شکل زیر تصویر آن آمده است. همچنین داده‌ها از طریق کامپیوتر و با نرم افزار Origin lab ویرایش 9.1 پردازش شدند.



شکل ۳-۳ اسیلوسکوپ

۳-۱-۱-۵ دستگاه اسپکتروفتومتر

برای تشخیص مقدار رنگ‌زدایی محلول‌ها به میزان جذب آن‌ها نیاز داریم از این رو برای اندازه‌گیری آن از دستگاه اسپکتروفتومتری uv-visible ساخت شرکت Shimidzu ژاپن با مدل uv-160 با سل‌های کوارتز، در محدوده طول موج ۱۹۰-۱۰۰۰nm استفاده شد. پردازش داده‌ها نیز توسط نرم افزار Exel ویرایش ۲۰۱۸ انجام شد.

۳-۱-۱-۶ pH متر

برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH متر دیجیتال ساخت شرکت Metrohm استفاده شده است و کالیبراسیون دستگاه توسط محلول‌های استاندارد با pH های ۴ و ۷ انجام شد.

۳-۱-۱-۷ ترازو

برای وزن کردن نمونه‌ها از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ استفاده گردید.

۲-۳ تهیه محلول‌ها و استانداردها

برای تنظیم pH از هیدروکلریک اسید با غلظت ۳۷ درصد و سدیم هیدروکسید خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد.

جهت تنظیم میزان رسانندگی محلول از پتاسیم کلراید خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد.

رنگ متیل اورانژ بدون نیاز به خالص سازی نیز از شرکت Merck تهیه شد.

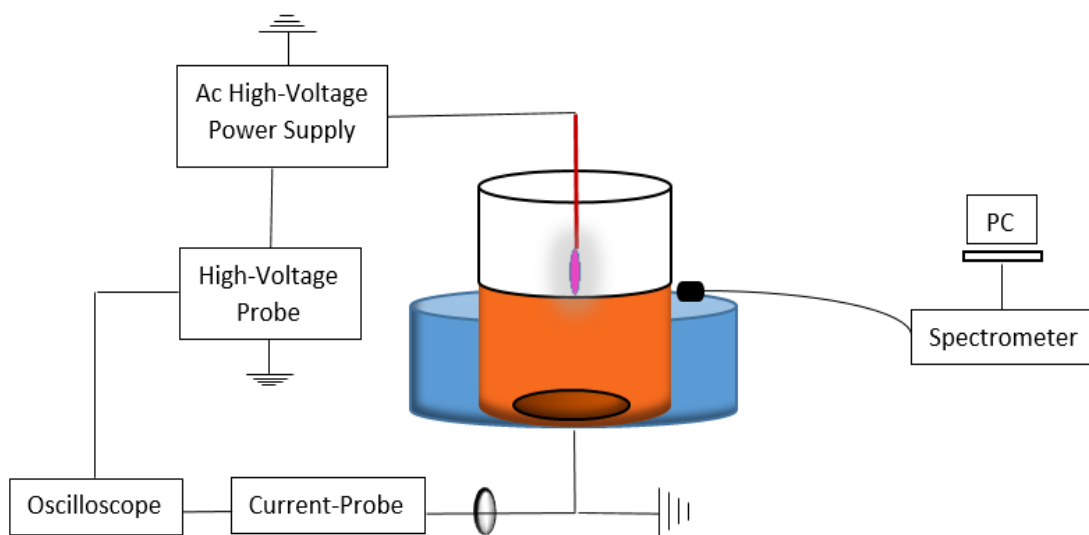
همه‌ی آزمایشات و محلول سازی‌ها توسط آب دوبار تقطیر انجام شدند.

برای تهیه محلول رنگ متیل اورانژ ۵۰ ppm، اول یک محلول مادر ۵۰۰ ppm درست شد، به این گونه که ۰/۰۰۵ گرم از رنگ متیل اورانژ را با ۵ سی سی اتانول در بالن ۱۰۰ میلی لیتر به حجم رسانده شد و برای انحلال کامل به مدت ۵ دقیقه روی همزن با دور ۸۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در هر آزمایش ۵ سی سی از محلول مادر متیل اورانژ و ۵ سی سی از محلول پتاسیم هیدروکسید ۰/۱ مولار برداشته و در بالن ۵۰ میلی لیتر به حجم می‌رسانیم در آخر توسط دستگاه pH متر، محلول‌های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار pH محلول را در pH مورد نظر تنظیم می‌نماییم.

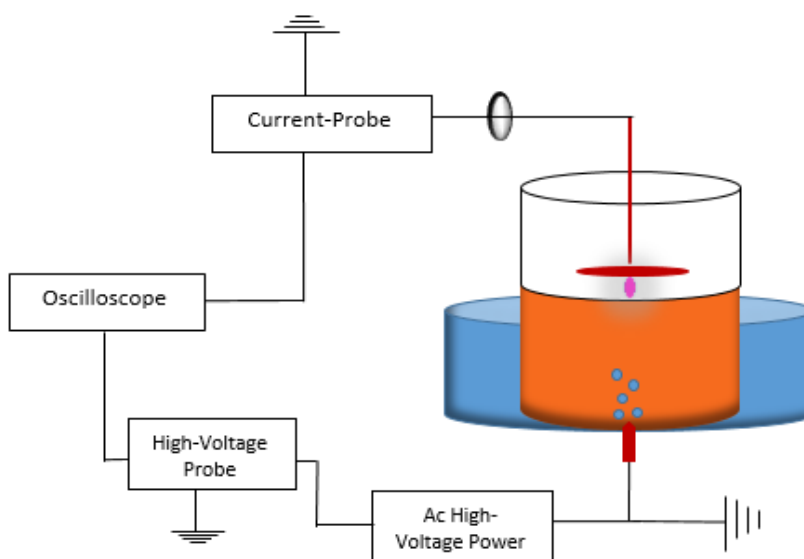
قابل ذکر است به دلیل تغییر غلظت و تخریب رنگ پس از مدتی، محلول مادر رنگ به‌طور ماهانه تهیه شدند.

۳-۳ راکتور پلاسما

همانطور که در شکل ۳-۴ می‌بینیم راکتور پلاسمای طراحی شده در این پژوهش شامل یک استوانه از جنس پیرکس به قطر ۶/۶ cm است تا محلول در آن قرار گیرد، در بالای آن الکتروود آند سوزنی (الکتروود توان) و در کف آن کاتد صفحه‌ای (الکتروود زمین) به قطر ۵mm قرار دارد که هر دو از جنس مس و در تراشکاری درست شده اند و هرکدام به یک سر منبع تغذیه AC ولتاژ بالا در محدوده ولتاژ پیک تا پیک ۱۲-۱KV و فرکانس ۱۳KHz وصل شدند. خود استوانه نیز توسط استوانه دیگری از جنس پلاستیک محصور شده است. از این استوانه به عنوان حمام آب سرد استفاده می‌شود تا از افزایش بیش از حد دما جلوگیری کند. فاصله بین دو الکتروود ۲cm و فاصله الکتروود بالایی از سطح محلول نیز ۱ cm می‌باشد. استفاده از الکتروود آند سوزنی موجب تولید میدان الکتریکی یکنواخت در اطراف الکتروود با انحنای زیاد می‌شود که گرادیان پتانسیل بزرگی را ایجاد می‌کند و باعث کاهش ولتاژ شروع تخلیه می‌شود، از این رو در این پژوهش از ساختار صفحه - سوزن استفاده کردیم. در ادامه با قرار دادن الکتروود سوزنی ولتاژ بالا در کف راکتور و قرار دادن الکتروود صفحه‌ای زمین شده در بالای محلول و نزدیک سطح مشترک آب- گاز به طراحی دیگری از راکتور تخلیه پلاسما پرداختیم. در این راکتور علاوه بر تخلیه جرقه، تخلیه حباب نیز به‌طور همزمان اتفاق می‌افتد و به آن راکتور هایبرید می‌گویند که ساختار آن در شکل ۳-۴ آمده است.



شکل ۳-۴ راکتور تخلیه جرقه



شکل ۳-۵ راکتور هایبرید

۳-۴ روش انجام آزمایش

محلول متیل اورانژ ۵۰ ppm همراه با پتاسیم کلراید تهیه شده را در pH موردنظر تنظیم نموده ایم (تنظیم pH توسط سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار انجام شد). و داخل راکتور پلاسما ریخته شده، دمای اولیه محلول را اندازه گیری کرده و یک نمونه از محلول اولیه برداشته شده است، سپس منبع

تغذیه را روشن کرده و پلاسما را به محلول می‌تابانیم. هر ۵ دقیقه منبع تغذیه را خاموش کرده و نمونه برداری، دما سنجی و pH سنجی را انجام داده شده است. در هر نمونه برداری ۰/۵ سی سی از محلول را برداشته و در ویال ۳ به حجم رسانده شده است. در حین آزمایش توسط پروب جریان که به صورت متوالی و پروب ولتاژ که به صورت موازی در مدار قرار دارند مشخصات ولتاژ و جریان اندازی گیری شده و روی اسیلوسکوپ نمایش داده می‌شود. همین مراحل را برای راکتور شماره ۲ نیز تکرار می‌کنیم.

از محلول بدست آمده در زمان‌های مختلف توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، طیف uv-visible می‌گیریم و با توجه به میزان جذب، درصد رنگ‌زدایی توسط درمان پلاسما را اندازه‌گیری می‌شود. همچنین برای آگاهی از میزان تخریب، از نمونه مورد نظر آنالیز TOC گرفته شد تا میزان تغییرات ترکیبات آلی قبل و بعد از درمان پلاسما مشاهده شود.

هرکدام از آزمایش‌ها ۳ بار انجام شده تا خطای آزمایش کاهش یابد.

فرآیند رنگ‌زدایی و تخریب توسط جنبه‌های مختلف محیطی مانند جنس و هندسه الکترود، فاصله بین الکترودها، pH، مقدار غلظت و زمان درمان بهینه شده است.

۳-۵ توان

یک مشخصه بسیار مهم در همه دستگاه‌ها توان الکتریکی آن است. در واقع این توان مصرفی است که نشان می‌دهد چه مقدار از انرژی ورودی به دستگاه صرف کار مورد نظر ما شده و چه مقدار از آن تلف شده است. در دستگاه استفاده شده در این پژوهش توان مصرفی را به دو صورت می‌توان اندازه گرفت:

۱. منحنی لیسائو (نمودار بار خازن بر حسب ولتاژ).

۲. محاسبه از رابطه ۱-۳ که به آن رابطه توان نیز می‌گویند.

در این سری از آزمایشات برای یافتن توان مصرفی دستگاه از رابطه زیر استفاده شد که توان متوسط در یک دوره را نشان می‌دهد. در این رابطه V ولتاژ اعمالی به الکترود، I جریان تخلیه و T دوره تناوب را نشان می‌دهد. در این جا دوره تناوب را از عکس فرکانس محاسبه کردیم.

$$P = \frac{\int_0^T VI dt}{T} \quad (۱-۳)$$

۳-۶ محاسبه میزان رنگ زدایی

۳-۶-۱ روش اسپکتروفوتومتری ماورا بنفش - مرئی

در این تحقیق برای اندازه گیری تغییرات غلظت رنگ مورد نظر از روش اسپکتروفوتومتری ماورابنفش - مرئی استفاده شد.

اسپکتروفوتومتری یک روش طیف سنجی است که در آن از طول موج های فرابنفش و مرئی، برای اندازه گیری کیفی و کمی ترکیبات مختلف در آزمایشگاه های تحقیقاتی استفاده می کنند.

در طیف سنجی انعکاسی یا جذبی برای تعیین غلظت ماده، از جذب نور آنالیت (ماده مورد آزمایش) استفاده می شود. در این طیف سنجی نوری، برای تحریک ماده از نور مرئی و محدوده های اطراف آن استفاده می کنند. باید توجه داشت که در این محدوده فرکانسی، طیف الکترومغناطیس، مولکول ها و اتم ها انتقالات الکترونی متفاوتی را متحمل خواهند شد. در این روش با جذب انرژی و حذف برخی فرکانس های طیفی الکترون به مدار بالاتر می رود. از این راهبرد در شیمی تحلیلی معمولاً برای تعیین غلظت محلول های شیمیایی استفاده می شود، علاوه بر این جامدات و گازها را نیز با این روش مطالعه می کنند.

اساس این طیف سنجی اینگونه است که هر مولکول یا ترکیب خاص در محلول شفاف، یک طول موج را بیشتر از بقیه جذب می کند که آن را طول موج ماکسیمم می نامند. کار این دستگاه، اندازه گیری شدت نور جذب شده توسط محلول می باشد.

جذب نور به وسیله محلول ها طبق قانون بیر-لامبرت بیان می شود. براساس این قانون نور جذب شده توسط محلول شفاف با غلظت ماده رنگی و مسافتی که نور در محلول طی می کند رابطه مستقیم دارد.

طبق قانون بیر - لامبرت هرگاه نور تکفام از محلولی به غلظت C عبور کند، کم شدن شدت نور متناسب با غلظت آنالیت در محلول می باشد.

در این جا بعد از هر بار تاباندن پلاسما به محلول توسط طیف سنجی ماورا بنفش - مرئی میزان تغییرات شدت جذب آنالیت نسبت به نمونه اولیه بدون تاباندن پلاسما را مورد بررسی قرار داده شد، همچنین از آب دو بار تقطیر به عنوان نمونه شاهد استفاده شده است.

۳-۷ پارامترهای اپتیکی

۳-۷-۱ محاسبه دما

۳-۷-۲ دمای برانگیختگی الکترون^۱

در پلاسمای سرد فشار اتمسفری انرژی الکترون‌ها خیلی بیشتر از ذرات سنگین (گونه‌های خنثی و یون‌ها) است که دلیل آن جرم کم الکترون‌ها نسبت به این ذرات می‌باشد. از برخورد الکترون‌ها با انرژی زیاد با مولکول‌ها و اتم‌های زمینه، میزان یونیزاسیون، تجزیه و برانگیختگی افزایش می‌یابد. همه این واکنش‌ها بدون افزایش دما اتفاق می‌افتد پس دمای پلاسما نسبتاً سرد باقی می‌ماند.

انواع مختلفی از دماهای پلاسما وجود دارد مانند دمای الکترونی بدست آمده از انرژی جنبشی الکترون‌ها، دمای برانگیختگی، دمای یونیزاسیون، دمای گاز و همچنین دمای ارتعاشی^۲ و چرخشی^۳ مولکول‌ها. در پلاسما هرکدام از این دماها می‌توانند مقادیر مختلفی داشته باشند مگر اینکه پلاسما دارای تعادل ترمودینامیکی موضعی باشد.

۴ تا از پرکاربردترین روش‌ها برای تخمین دما عبارت‌اند از: روش نسبت، رسم بولتزمن، معادله ساها-بولتزمن و پهن شدگی دوپلر.

در این تحقیق از روش نسبت استفاده شده است. در روش نسبت دمای بدست آمده، دمای برانگیختگی الکترونی می‌باشد. معمولاً دمای برانگیختگی الکترون کم‌تر از دمای الکترونی است. زمانی این دو دما باهم برابر می‌شوند که سیستم در تعادل ترمودینامیکی باشد. پس دمای برانگیختگی همیشه با دمای الکترونی برابر نیست ولی روند آن‌ها بسیار شبیه به هم می‌باشد و تفاوت بین آن‌ها کم است.

با فرض اینکه خط طیفی، نوری باریک باشد، داریم:

$$I_{ij} = \frac{hcA_{ij}g_jn}{\lambda_{ij}U(T)} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \quad (۲-۳)$$

^۱ Electron excitation

^۲ Vibrational Temperature

^۳ Rotational Temperature

که I_{ij} شدت و λ_{ij} طول موج مربوط به گذار از i به j ، h ثابت پلانک، c سرعت نور و n تراکم گونه‌های گسیلی است. همچنین $U(T)$ تابع پارش، E_j سطح انرژی بالایی در واحد الکترون ولت، K ثابت بولتزمن و T دمای برانگیختگی می‌باشد.

در این روش اگر از گونه‌های یکسان استفاده شود ثوابت ساده شده و رابطه بالا به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp\left(-\left(\frac{E_1 - E_2}{KT}\right)\right) \quad (3-3)$$

با قرار دادن اعداد مربوط به هر کدام از پارامترهای معادله بالا دمای برانگیختگی الکترون بدست می‌آید.

در جدول زیر اطلاعات لازم برای محاسبه دما آمده است [59].

جدول ۱-۳ اطلاعات مربوط به گونه هیدروژن برای محاسبه دما

species	λ (nm)	I (a.u.)	transition	E_j (ev)	A_{ij} (1/s)	g
H $_{\alpha}$	656/055	5584/43	3 d ² D $\rightarrow$ 2 p ² P ⁰	12/087	6/465 $\times 10^7$	6
H $_{\beta}$	485/332	2325/7	4 d ² D $\rightarrow$ 2 p ² P ⁰	12/748	2/062 $\times 10^7$	6
H $_{\gamma}$	433/415	2445/49	5 d ² D $\rightarrow$ 2 p ² P ⁰	13/055	9/425 $\times 10^6$	6

۳-۷-۳ دمای چرخشی (دمای گازی)

دمای گازی پلاسما را توسط شدت گسیلی بعضی از خطوط خاص مانند خطوط چرخشی مولکول N₂⁺ تخمین زده می‌شود. در تخلیه فشار اتمسفری به سبب برخوردهای زیاد دمای چرخشی را با دمای گازی تقریباً برابر در نظر می‌گیرند.

با فرض اینکه حالت‌های چرخشی توزیع بولتزمنی داشته باشند، در تقریب مرتبه اول، در تراز الکترونی و ارتعاشی یکسان توزیع شدت گسیلی خطوط چرخشی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$I_{em} = \frac{2C_{em}\vartheta^4}{Q_r} S_{J'} \exp(-B'J'(J' + 1)) \frac{hc}{K_B T_{rot}} \quad (۴-۳)$$

که در آن J' و J'' به ترتیب اعداد کوانتومی چرخشی ترازهای بالا و پایین، C_{em} ثابتی وابسته به بزرگی تغییرات گشتاور دوقطبی و تعداد کل مولکول‌ها در تراز اولیه ارتعاشی، ν فرکانس گذار از ترازهای بالا به پایین، $S_{J'}$ قدرت خط مربوط به تراز J' ، B' ثابت چرخشی، K_B ثابت بولتزمن، h ثابت پلانک و c سرعت نور می‌باشد. به ازای T_{rot} معین، Q_r برای همه خطوط موجود در باند ارتعاشی یکسان ثابت است. $B' J' (J'+1)$ جمله چرخشی می‌باشد و یکای آن $1/cm$ است.

معادله بالا را می‌توان به صورت زیر هم نوشت:

$$\ln \left(\frac{I_{em}}{\vartheta^4 S_{J'}} \right) = A - B'J'(J' + 1) \frac{hc}{K_B T_{rot}} \quad (۵-۳)$$

ضریب $A = \ln (2C_{em} / Q_r)$ برای همه خط‌ها در یک باند ارتعاشی یکسان ثابت است.

برای اولین سیستم منفی مولکول N_2 ($B^2 \Sigma \rightarrow X^2 \Sigma$) در طول موج $391nm$ ، $S_{J'}$ برحسب تبهگنی تراز بالا به صورت $(2J'+1)$ بیان می‌شود. به دلیل وابستگی که به تراز پایینی دارد می‌توان آن را به شکل میانگین تبهگنی دو تراز نیز نوشت: یعنی $(J'+J''+1)$.

تغییرات را در معادله بالا اعمال کرده و آن را به صورت زیر بیان می‌کنیم:

$$\ln\left(\frac{I_{em}}{v^4(J' + J'' + 1)}\right) \quad (6-3)$$

$$= const - B'J'(J' + 1) \frac{hc}{K_B T_{rot}}$$

رابطه بالا یک رابطه خطی است، اگر $\ln\left(\frac{I_{em}}{v^4(J' + J'' + 1)}\right)$ را بر حسب $J'(J' + 1)$ رسم کنیم، از طریق شیب خط می‌توان دمای چرخشی مولکول N_2 را محاسبه کرد [60].

جدول ۲-۳ اطلاعات لازم برای محاسبه دمای چرخشی N_2 [60]

$\lambda(\text{nm})$	$J'' = J' - 2$
390.054	5
390.36	7
390.14	9
389.91	11
389.65	13
389.38	15
389.10	17
388.80	19

۴-۷-۳ محاسبه چگالی

۱-۴-۷-۳ پهن شدگی استارک^۱

مولکول‌ها کوانتاهای انرژی گسسته از خود منتشر می‌کنند پس نور تک فام منتشر شده از آن‌ها باید در فرکانس یا طول موج تیز تابش شده باشد ولی خطوط مشاهده شده توسط طیف سنج یک پهنای تعریف شده دارد که به خواص منبع بستگی دارد. زمانی که بیشتر ذرات تشکیل دهنده یک گاز ذرات باردار باشند پهن شدگی استارک اتفاق می‌افتد که نیم پهنای آن با رابطه ۱ بیان می‌شود. دلیل این پهن شدگی ایجاد میکرو میدان‌های الکتریکی توسط ذرات باردار است که سطح انرژی ذرات تابش شده را برهم می‌زند.

چگالی الکترونی مربوط به خط طیفی در پلاسمای غیر تعادلی برای خط طیفی H_β را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد:

$$(7-3)$$

^۱ Stark Broadening

$$FWHM = 4.800 \text{ nm} \times \left(\frac{n_e}{10^{23} m^{-3}} \right)^{0.68116}$$

رابطه ۷-۳ را می‌توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$n_e = 10^{23} m^{-3} \times \left(\frac{FWHM}{4.800 \text{ nm}} \right)^{-1/0.68116} \quad (۸-۳)$$

که FWHM پهنای نیم قله طیفی پهن شدگی استارک و n_e نیز چگالی الکترونی می‌باشد. با قرار دادن مقادیر مناسب در رابطه بالا چگالی الکترون بدست می‌آید [61,62].

فصل چارم: بحث و نتیجه گیری

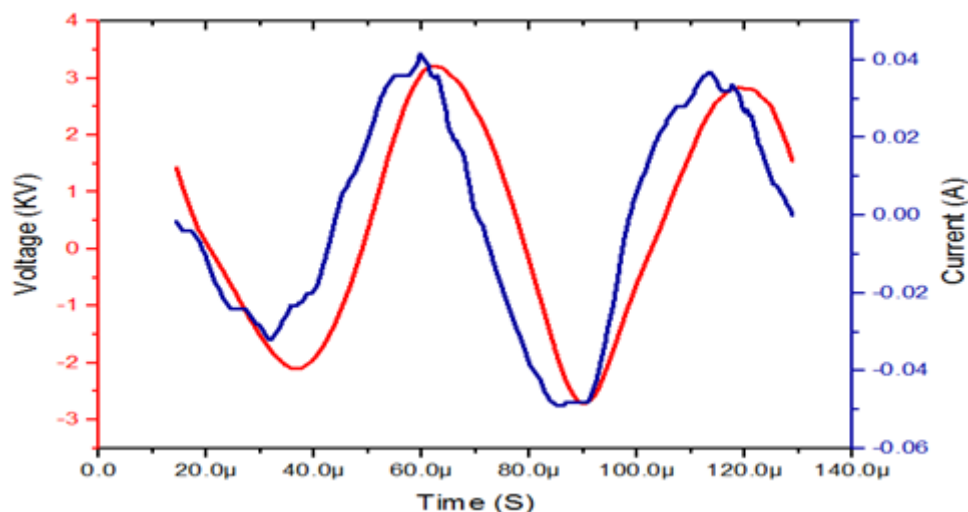
همه آزمایشات انجام شده در راستای بهینه سازی شرایط آزمایش در راکتور تخلیه جرقه انجام شده اند.

۴-۱ مشخصات تخلیه الکتریکی

۴-۱-۱ راکتور تخلیه جرقه

برای یک ولتاژ اعمال شده به سیستم، میدان الکتریکی اطراف الکتروود سوزنی ولتاژ بالا بسیار بیشتر از نواحی اطراف الکتروود صفحه‌ای می‌باشد. پس تخلیه اول اطراف الکتروود سوزنی شکل گرفته و با رسیدن ولتاژ به مقادیر بالاتر از ولتاژ آستانه شکست یک ناحیه روشن مشاهده می‌شود. با افزایش ولتاژ پلاسمای شکل گرفته به سمت الکتروود صفحه‌ای پیش می‌رود.

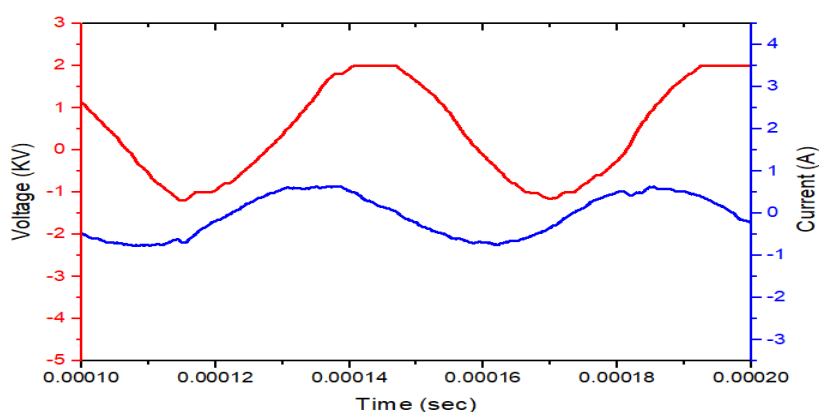
مهمترین مشخصه الکتریکی پلاسما، منحنی ولتاژ - جریان آن است که وابسته به سیستم تولید پلاسما می‌باشد. همچنین از طرفی سیر تکاملی پلاسما به ترکیب گاز، آهنگ شارش گاز و توان ورودی منبع نیز وابسته است. زمانی که ولتاژ اعمال شده به ولتاژ شکست می‌رسد، شکست اولیه گاز حادث می‌شود و پلاسما شکل می‌گیرد و قله‌های جریان قوی ظاهر می‌شوند. بعد از آن همراه با افزایش ولتاژ، پلاسما توسط گاز موجود به سمت جلو هل داده می‌شود و در راستای الکتروودها حرکت می‌کند. دوباره زمانی که شکست در لایه مرزی گاز بین پلاسما و الکتروودها رخ می‌دهد، ولتاژ ناگهان کاهش می‌یابد که متناظر با خاموشی پلاسما و تشکیل پلاسمای جدید است. همانطور که در شکل مشخص است روی قله‌های جریان موجک‌هایی وجود دارد که این‌ها نشانه‌ی تخلیه‌ی فیلمانی است و تعداد این موجک‌ها با تعداد میکرو تخلیه‌ها برابر است، همچنین پریودیک بودن موج سینوسی جریان در هر پالس نشانه‌ی پایا بودن تخلیه است، به علاوه اخلاف فاز قله جریان نسبت به ولتاژ به دلیل وابستگی رسانندگی به دمای محلول و ماهیت خازنی یا مقاومتی سیستم است. با افزایش دما اگر محلول نتواند گرمای تولید شده را از بین ببرد رسانندگی محلول آبی در نیم سیکل دوم افزایش می‌یابد و در نتیجه سیگنال جریان نامتقارن می‌شود، یعنی موج جریان در نیم سیکل دوم بزرگ تر از مقدار آن در نیم سیکل اول می‌شود. در این پژوهش سیستم ماهیت خازنی دارد، یکی از دلایل مهم آن فاصله بین الکتروود سوزنی با محلول می‌باشد که با هوا پر شده است که این ترکیب معادل با دو خازن است که در کنار هم قرار گرفته‌اند. در شکل زیر یک نمونه از منحنی ولتاژ - جریان را مشاهده می‌کنیم، همانطور که مشخص است در هر نیم دوره ولتاژ یک موجک در شکل موج جریان می‌بینیم که این از ویژگی‌های تخلیه تابان فشار اتمسفری می‌باشد.



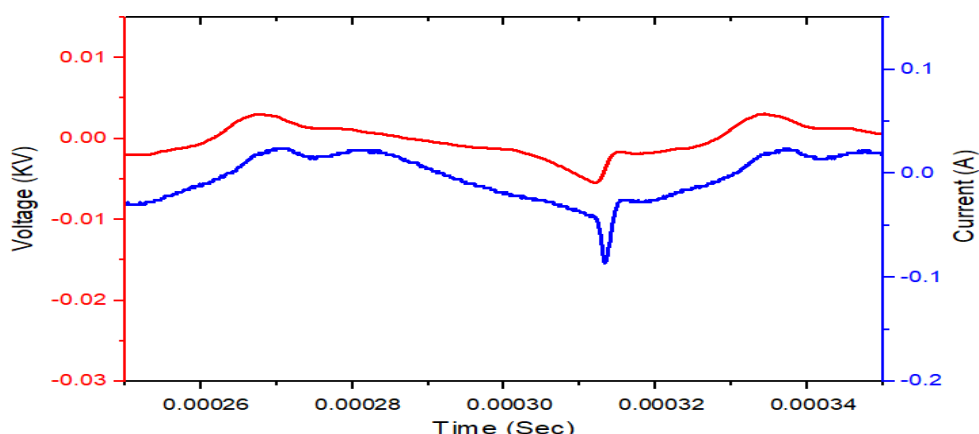
شکل ۴-۱ منحنی ولتاژ - جریان در راکتور تخلیه جرقه

۴-۱-۲ راکتور هایبرید

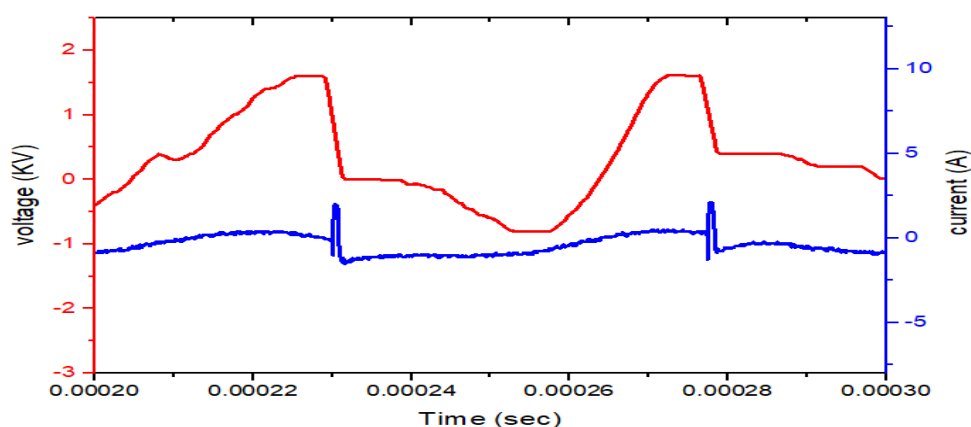
با تغییر جای آند و کاتد در سیستم، مدل تخلیه الکتریکی به کلی تغییر کرده است. در اینجا با اعمال ولتاژ به الکتروود دو نوع تخلیه همزمان در سیستم اتفاق می افتد. این راکتور توان بالاتری نسبت به قبلی دارد. مشخصات ولتاژ-جریان آن را در شکل زیر مشاهده می کنیم. در نمودار ولتاژ-جریان این راکتور سه رژیم متفاوت را می توان دید که به ترتیب در شکل ها شامل تخلیه الکتریکی تابان بدون حباب، شکل گیری حباب ها و تخلیه حباب می باشد.



شکل ۴-۲ شکل موج ولتاژ - جریان در راکتور هایبرید مربوط به قسمت تخلیه تابان



شکل ۳-۴ موج ولتاژ - جریان در راکتور هایبرید مربوط به قسمت تشکیل حباب

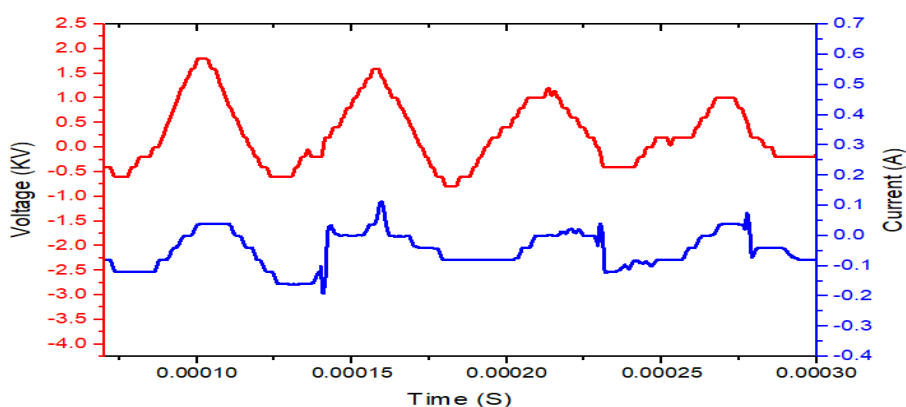


شکل ۴-۴ شکل موج ولتاژ - جریان در راکتور هایبرید مربوط به قسمت تخلیه حباب

شکل ۲-۴ همان تخلیه تابانی است که در راکتور تخلیه جرقه اتفاق می افتد و درباره آن بحث شد.

در شکل ۳-۴ با رسیدن ولتاژ به یک آستانه خاص میکرو حباب ها به دلیل افزایش حرارت اهمی موضعی، اکسیژن و هیدروژن تولید شده توسط الکترولیز آب و یا تفکیک مولکول آب درون محلول آبی شکل می گیرند این امر باعث افزایش مقاومت یک کانال بسیار نازک تشکیل شده بین دو الکتروود در محلول می شود و افت و خیز در سیگنال ولتاژ رخ می دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است زمان لازم برای تشکیل میکرو حباب ها در حدود مقیاس زمانی 10^{-4} ثانیه است. پس از این یک میکرو حباب از این کانال خارج شده و مقاومت کانال به مقاومت قبلی برمی گردد همچنین شکل منحنی ولتاژ-جریان نیز به حالت اول باز می گردد. در فرآیند تشکیل حباب هیچگونه فعالیت نوری با چشم قابل رویت نیست ولی

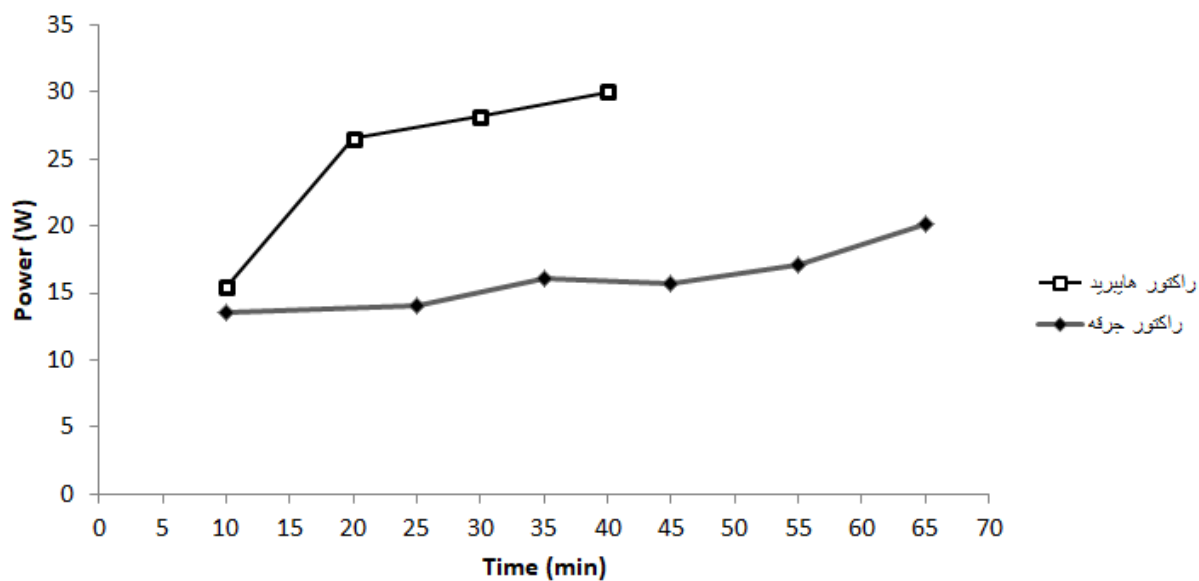
ترکیدن حباب با صدای بسیار کمی همراه است. با افزایش ولتاژ یک میکرو تخلیه در هر نیم سیکل در طول تشکیل حباب رخ می‌دهد در منحنی ولتاژ جریان یک شکست مشاهده می‌شود که دلیل آن افزایش میدان مغناطیسی موضعی ناشی قطع ناگهانی رسانایی داخل کانال باریک بخاطر پر شدن سطح مقطع کانال توسط حباب می‌باشد در این جا پدیده شکست یک پل رسانا ایجاد می‌کند و در پی آن شاهد افت ناگهانی ولتاژ و جریان هستیم، بعد از آن فرآیند میکرو تخلیه در مقیاس زمانی 10^{-4} ثانیه رخ می‌دهد. پس از چند لحظه، توان اتلافی سیستم برای اینکه بتواند میزان یونیزاسیون را در حد مطلوبی نگه دارد کاهش می‌یابد، تخلیه خاموش می‌شود و حباب باقی مانده از کانال خارج می‌شود و شکل موج منظم AC را دوباره مشاهده می‌کنیم که در شکل زیر آمده است.



شکل ۴-۵ شکل موج کلی ولتاژ - جریان در راکتور هایبرید

۴-۱-۳ توان

از آنجایی که جریان در راکتور های تولید پلاسما در سطح مشترک گاز - مایع توسط یون‌ها در فاز مایع تداوم می‌یابد میزان رسانندگی مایع تاثیر زیادی بر توان مصرفی دستگاه دارد. همانطور که در شکل مشخص است با گذشت زمان و افزایش رسانندگی مایع، جریان در فاز مایع زیاد شده، در نتیجه توان سیستم نیز افزایش می‌یابد. در هردو راکتور به دلیل تغییرات رسانندگی محلول حین درمان پلاسما توان سیستم متغیر می‌باشد. میزان تغییرات توان در راکتور جرقه 13 W و در راکتور هایبرید 15 W می‌باشد. در شکل ۴-۶ میزان تغییرات توان در هردو راکتور نمایش داده شده است. قابل ذکر است که توان محاسبه شده برای محلول با $\text{pH}=3$ ، ولتاژ پیک تا پیک 6 KV ، غلظت 50 ppm و فاصله الکتردی 2 cm می‌باشد.

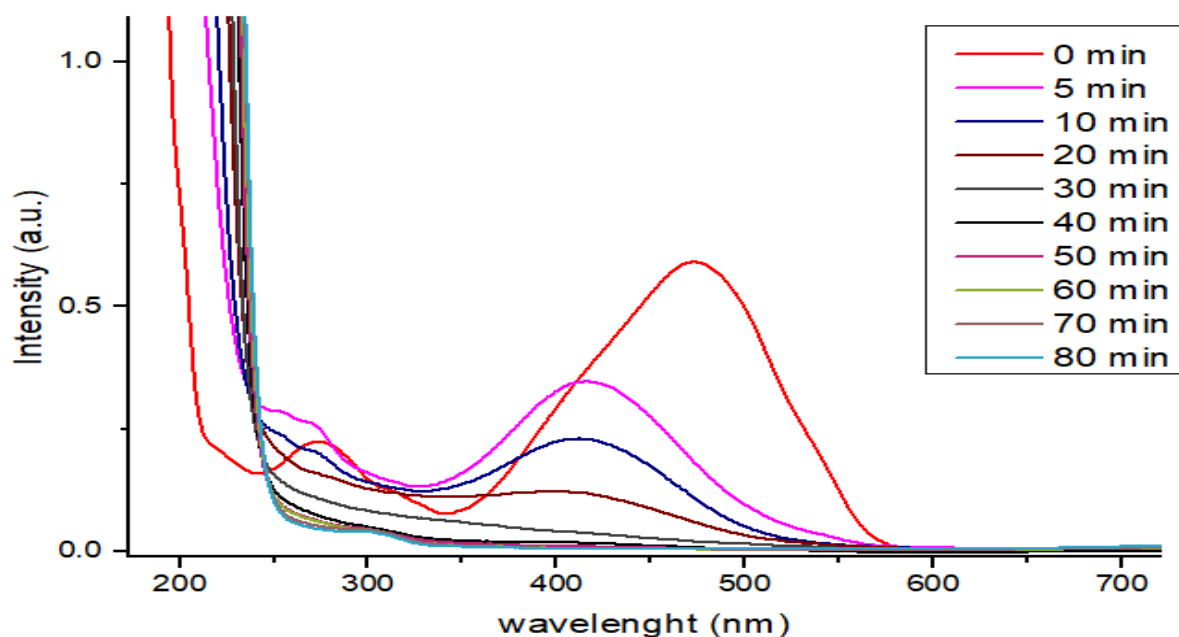


شکل ۴-۶ نمودار تغییرات توان برحسب زمان در راکتور تخلیه جرکه و هایپرید

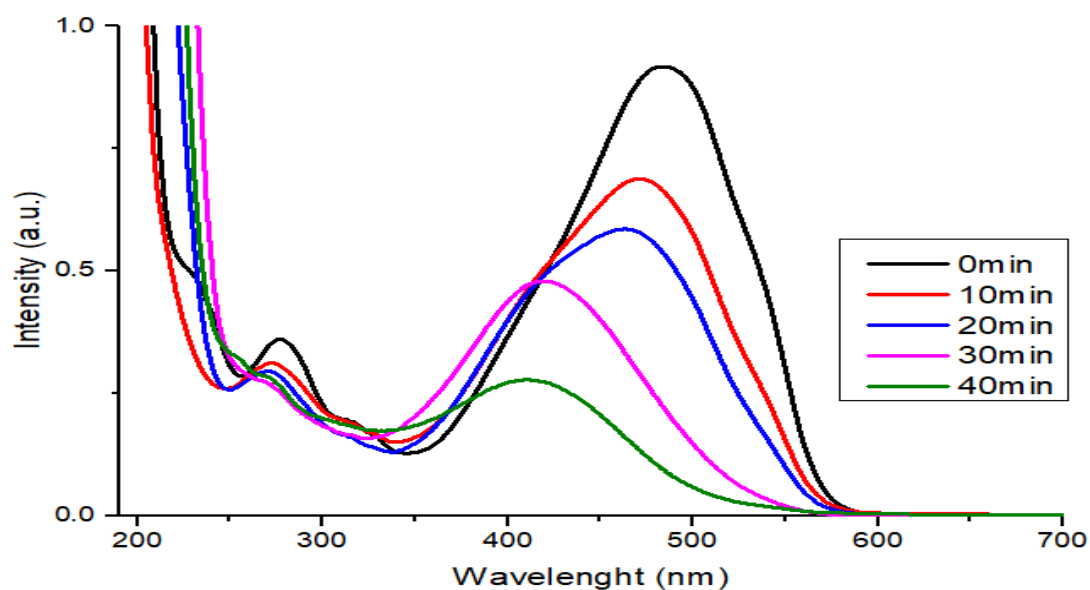
۴-۲ مکانیزم رنگ زدایی و تخریب

۴-۲-۱ میزان رنگ زدایی

برای اندازه گیری مقدار رنگ زدایی محلول متیل اورانژ از آنالیز uv استفاده شد. شکل ۴-۹ و ۴-۱۰ طیف جذبی فرابنفش - مرئی متیل اورانژ را در $\text{pH} = 3$ ، غلظت 50 ppm و ولتاژ پیک تا پیک 6 KV را قبل، حین و بعد از درمان پلاسما را به ترتیب در راکتور جرکه و راکتور هایپرید را نشان می دهد.



شکل ۹-۴ طیف جذبی محلول متیل اورانژ در زمان‌های مختلف در راکتور تخلیه جرقه



شکل ۱۰-۴ طیف جذبی محلول متیل اورانژ در زمان‌های مختلف در راکتور هایبرید

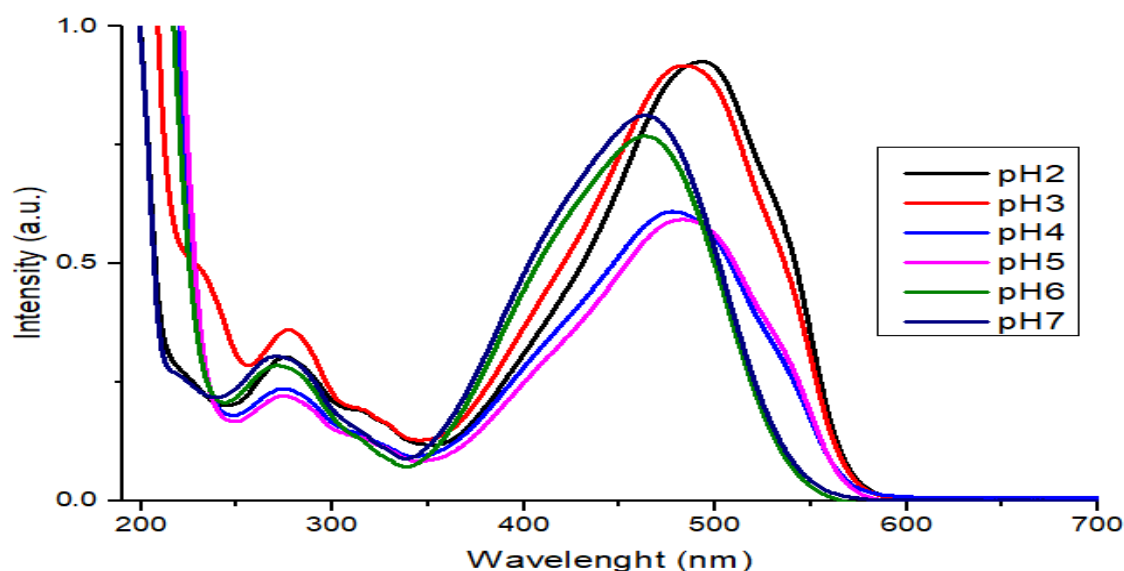
همانطور که در شکل مشخص است طیف جذبی متیل اورانژ یک قله در طول موج 469nm و یک قله دیگر در طول موج 277nm دارد. در این پژوهش تغییرات مربوط به جذب در قله با طول موج 469nm که در ناحیه مرئی قرار دارد در شرایط مختلف بررسی شد و میزان رنگ‌زدایی با استفاده از رابطه ۴-۱ محاسبه شد.

$$A\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$$

(۱-۴)

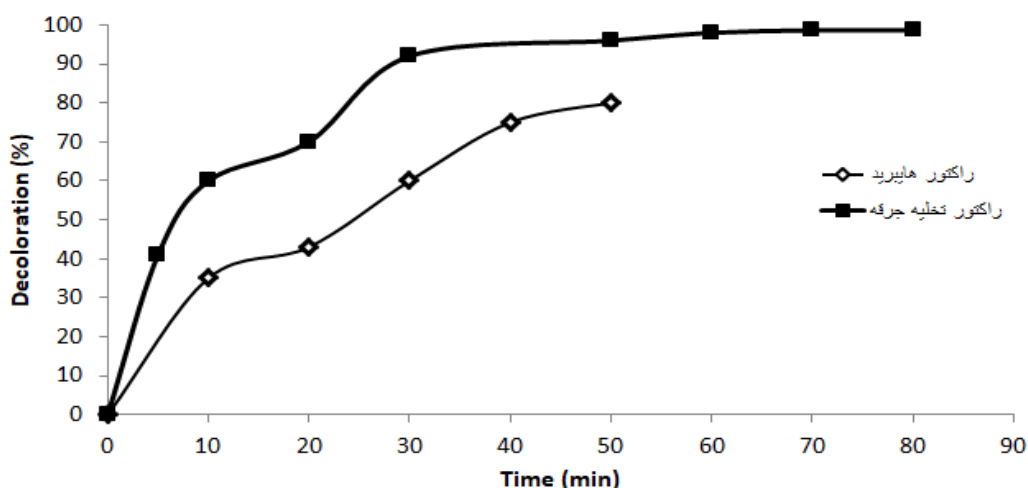
بیشترین میزان رنگ‌زدایی بدست آمده در راکتور تخلیه جرقه در زمان ۸۰ دقیقه بدست آمده است که مقدار آن ۹۸/۶۴ درصد می‌باشد، همچنین در راکتور هایبرید میزان رنگ‌زدایی در زمان ۴۰ دقیقه به ۶۶ درصد رسیده است، بعد از مدت زمان ۴۰ دقیقه، محلول به صورت کلوییدی درمی‌آید و بدلیل ایجاد خطا در آنالیز uv آزمایش را در ۵۰ دقیقه متوقف کردیم.

در طیف بالا یک بلو شیفت مشاهده می‌شود که دلیل آن تغییر در pH محلول و ساختار کروموفور موجود در متیل اورانژ می‌باشد که طی فرآیند تابش پلاسما تغییراتی در آن‌ها ایجاد می‌شود. در شکل زیر هم طیف uv متیل اورانژ در pH های مختلف آمده است.

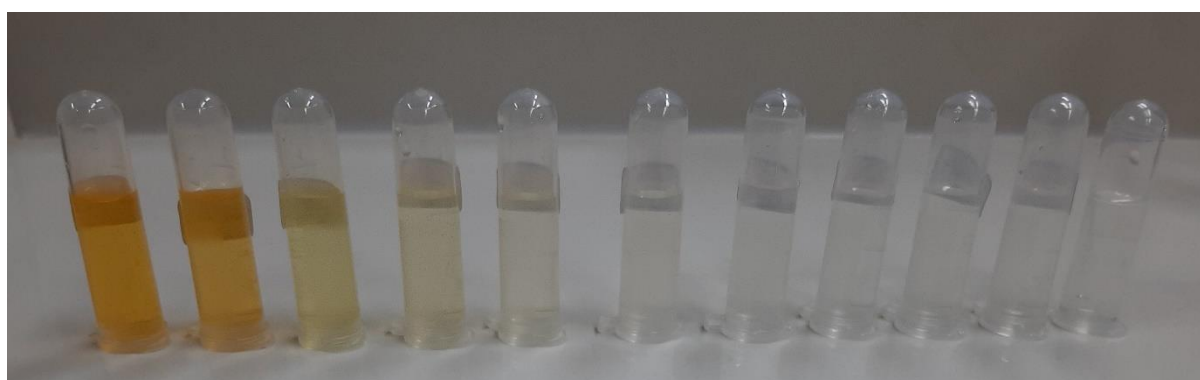


شکل ۴-۱۱ طیف uv متیل اورانژ در pH های مختلف

شکل ۴-۱۲ مقدار رنگ‌زدایی محلول متیل اورانژ را در زمان‌های مختلف برای دو راکتور تخلیه جرقه و هایبرید نشان می‌دهد و شکل ۴-۱۳ نیز تصویر گرفته شده از نمونه‌های تغییر رنگ یافته تحت درمان پلاسما در زمان‌های متفاوت است. همانطور که می‌بینیم میزان رنگ‌زدایی در راکتور جرقه تا ۳۰ دقیقه سریع می‌باشد ولی پس از آن سرعتش کاهش می‌یابد دلیل آن کم شدن غلظت متیل اورانژ موجود می‌باشد.



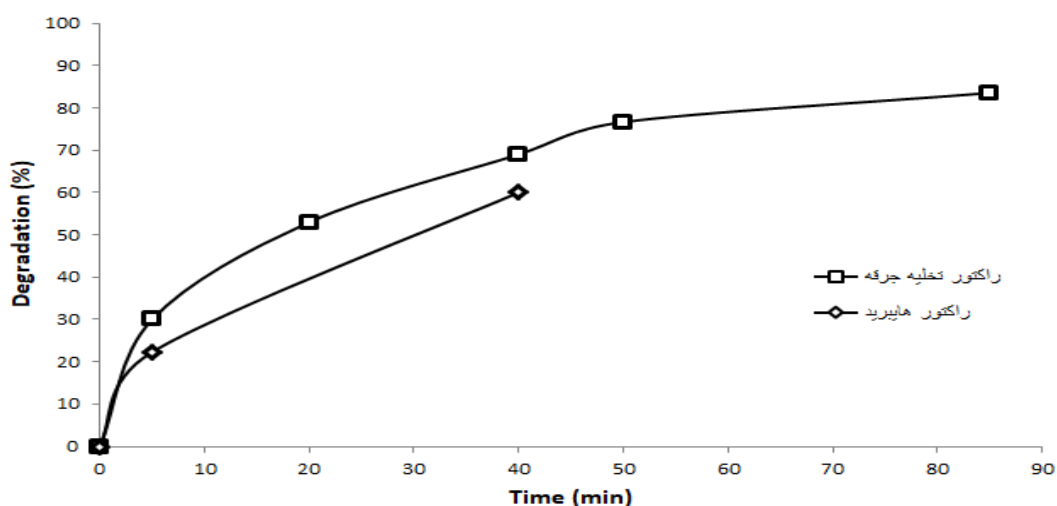
شکل ۴-۱۲ میزان رنگ‌زدایی در دو راکتور تخلیه جرقه و هایبرید در زمان‌های مختلف



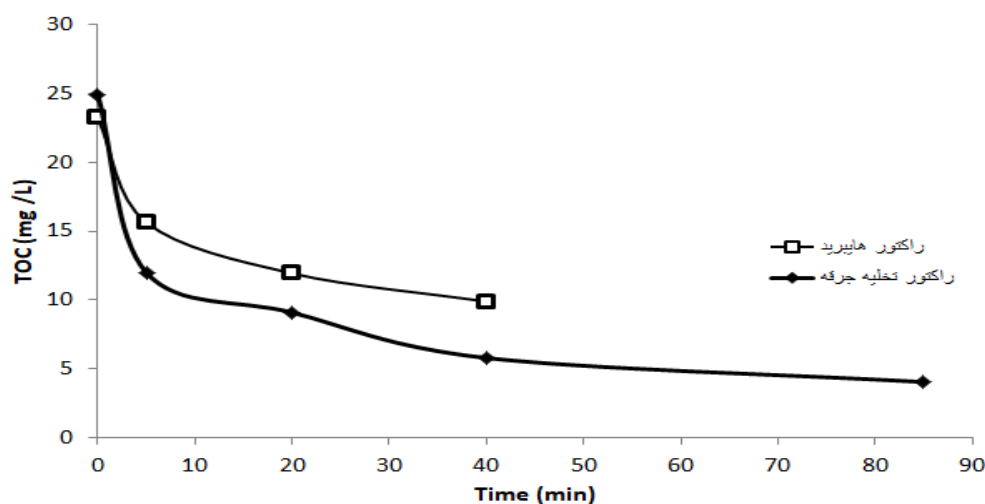
شکل ۴-۱۳ تغییر رنگ محلول متیل اورانژ تحت درمان پلاسما در زمان‌های مختلف

۴-۲-۲ میزان تخریب

میزان تخریب یک ماده آلی را می‌توان با مقدار کل ترکیبات آلی (TOC) آن ماده مرتبط دانست. مقدار کل ترکیبات آلی با افزایش زمان تخلیه کاهش می‌یابد. اکثر ترکیبات آلی تخریب شده به گاز CO_2 تبدیل می‌شود که از محلول آبی خارج می‌شود. برای اندازه‌گیری مقدار کل ترکیبات آلی در محلول از آنالیز TOC استفاده شد. و نتایج آن را در شکل زیر می‌بینیم. با تاباندن پلاسما به محلول مورد نظر که در $pH=3$ ، غلظت 50 ppm و ولتاژ اعمالی پیک تا پیک 6 KV تنظیم شده در راکتور تخلیه جرقه در مدت زمان ۸۵ دقیقه توانستیم به $83/68\%$ درصد و در راکتور هایبرید در زمان ۴۰ دقیقه به 50% درصد تخریب دست یابیم.



شکل ۴-۱ میزان تخریب متیل اورانژ در دو راکتور تخلیه جرقه و هایپرید در زمان‌های مختلف



شکل ۴-۲ نمودار تغییرات TOC محلول متیل اورانژ بر حسب زمان در راکتور جرقه و هایپرید

۴-۲-۳ طیف سنجی اپتیکی

برای شناسایی گونه‌های موجود در پلاسمای تولید شده و آگاهی از میزان تغییرات آن‌ها فیبر اپتیکی را در نزدیکی پلازما قرار داده و به ثبت طیف آن در زمان‌های مختلف پرداختیم.

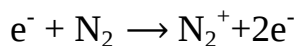
مشخصات تمام گونه‌های ثبت شده توسط طیف سنج اپتیکی در این آزمایش همراه با طول موج آن‌ها در جدول زیر آمده است.

جدول ۱-۱ اطلاعات مربوط به گونه‌های ثبت شده توسط طیف سنج اپتیکی

گونه	گذار	طول موج
N ₂	$B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$	300 - 450 (337.1 - 353.6 - 357.6 - 371 - 375.4 - 380.4)
N ₂ (C-B)	-	399.7 - 405.8
N ₂ ⁺ (B-X)	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	391.4 - 427.8 - 470.9
H _γ	$5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$	433.415
H _β	$4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$	485.332
C II	$2s^23d^2D \rightarrow 2s^24p^2P^0$	588.9
H _α	$3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$	656.055
Cu II	$3d^9(^2D)5p \rightarrow 3d^9(^2D)6s$	766.57
O I	$3p^3P \rightarrow 3s^5S^0$	771.41
O I	$3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$	844.6

شکل زیر گونه‌های موجود در پلاسما را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که می‌بینیم در زمان‌های اولیه شدت طیف گسیلی Cu II کم است و با گذشت زمان به دلیل افزایش دمای فلز شدت آن نیز افزایش می‌یابد. یک قله در طول موج ۵۸۸٫۹ نانو متر پدیدار شده است که می‌تواند مربوط به اتم برانگیخته کربن باشد، به دلیل وجود کربن در ساختار متیل اورانژ همان‌طور که در طیف مشاهده می‌شود با گذشت زمان و تخریب ساختار این ماده شدت این اتم در طیف گسیلی افزایش می‌یابد.

پس از یونیزه شدن شدن گاز و برخورد الکترون‌ها با هوا گونه‌های نیتروژن و N₂⁺ طبق واکنش زیر تشکیل می‌شوند:

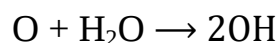
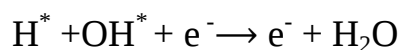
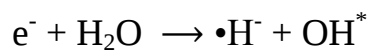


همچنین از برخورد الکترون با مولکول اکسیژن موجود در هوا مطابق واکنش زیر گونه O تولید می‌شود:

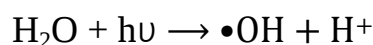


این گونه‌ها با طول عمر کوتاه وارد محلول می‌شوند و با آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهند.

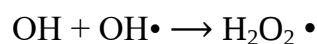
یکی دیگر از ترکیبات موجود در این پلاسما رادیکال OH می باشد. در اینجا بدلیل محدودیت دستگاه در طول موج های پایین نتوانستیم آن را مشاهده کنیم. این رادیکال و گونه برانگیخته H_α ، H_β و H_γ عمدتاً از برخورد الکترون یا اتم اکسیژن با مولکول آب مطابق واکنش های زیر حاصل می شوند:



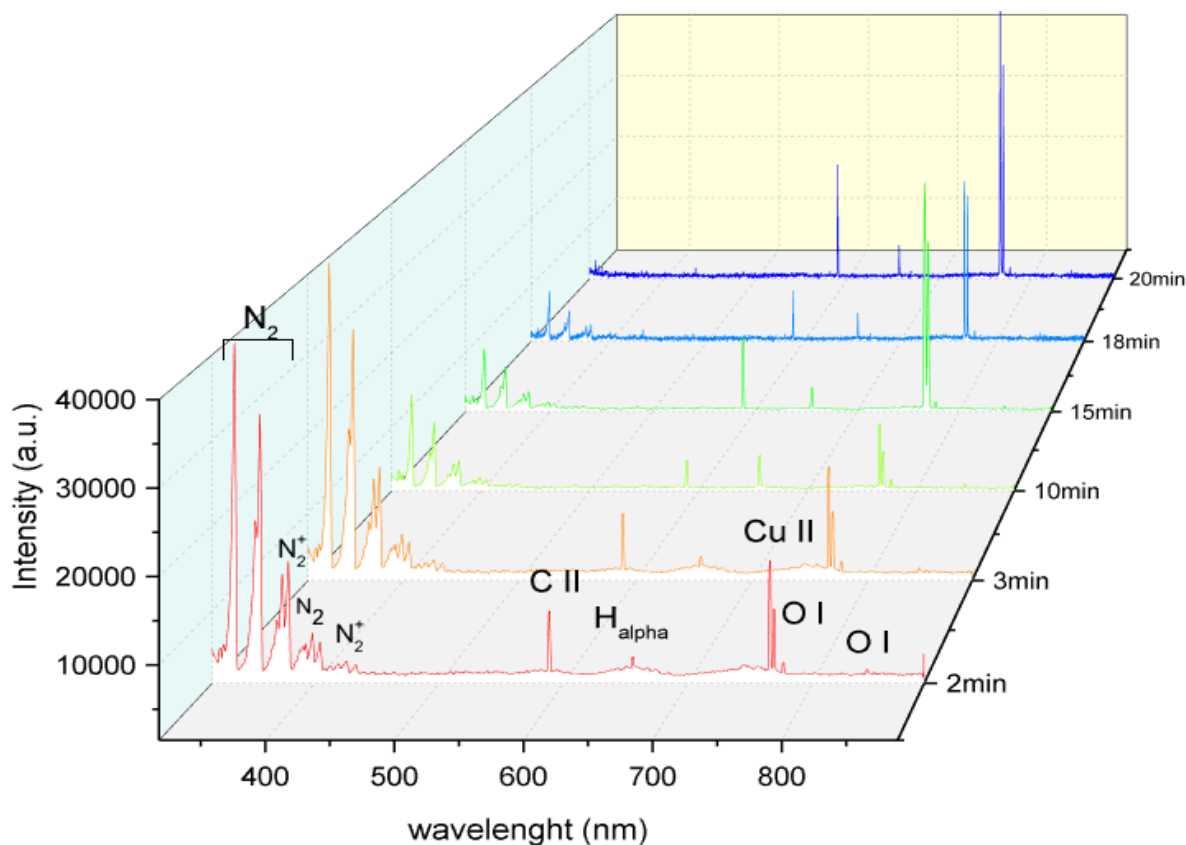
علاوه بر این رادیکال هیدروکسیل توسط برخورد فوتون با مولکول آب نیز تولید می شود می باشد:



همچنین باز ترکیب رادیکال هیدروکسیل منجر به تولید گونه H_2O_2 می شود:



در طیف زیر به دلیل اختلاف زیاد شدت گونه های نیتروژن و هیدروژن، طیف هیدروژن به خوبی مشخص نیست ولی طیف مربوط به آن در بخش آمده است.



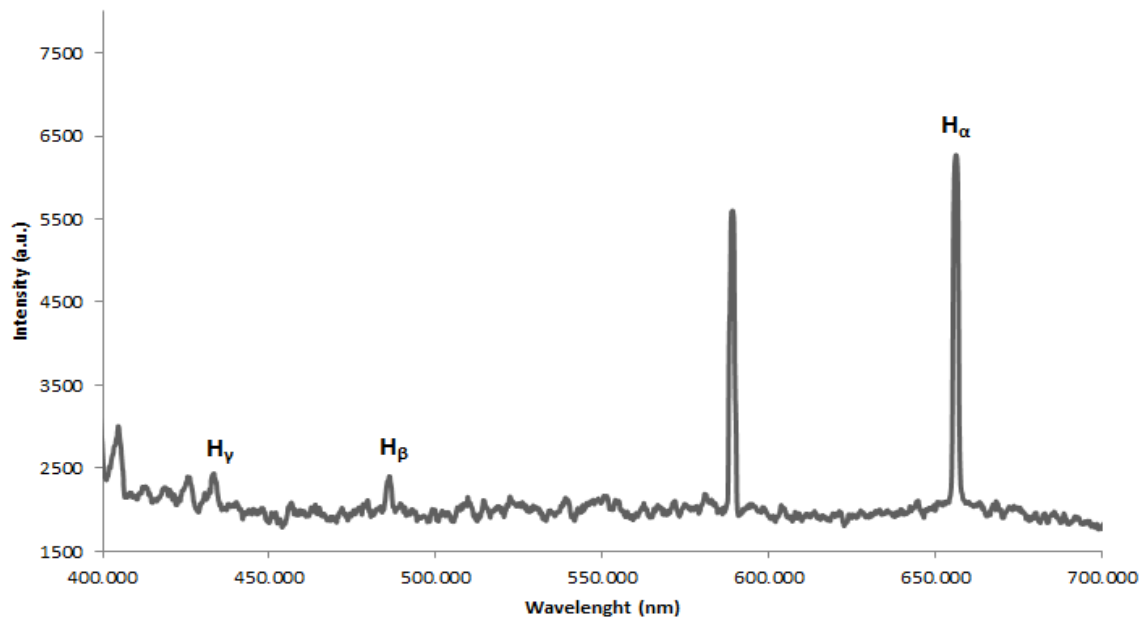
شکل ۳-۴ طیف گسیلی ثبت شده از پلاسما در راکتور تخلیه جرقه

۴-۲-۴ دمای گازی و برانگیختگی الکترونی

توسط طیف گسیلی پلاسمای غیرتعادلی می توان دماهای مختلف چرخشی، ارتعاشی مولکول ها و برانگیختگی الکترونی اتم ها را بدست آورد.

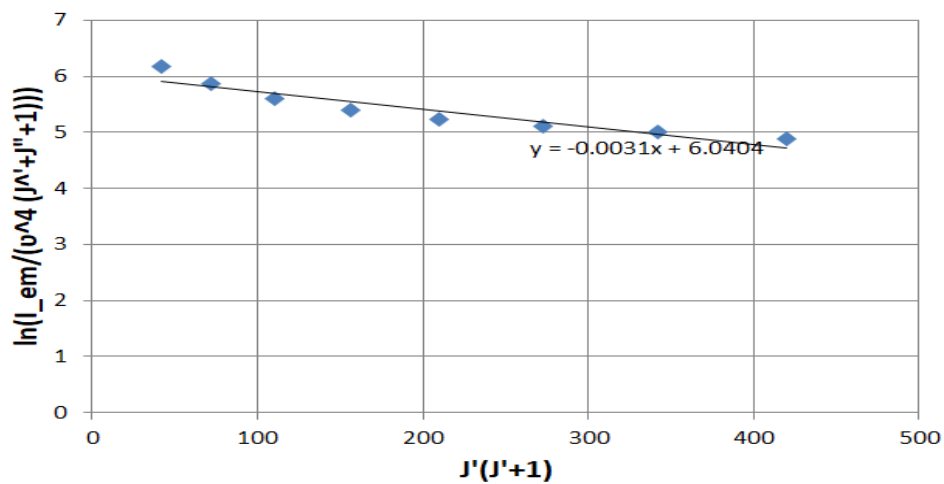
در این بخش برای محاسبه دمای برانگیختگی الکترونی اتم های هیدروژن (که نزدیک به دمای الکترونی پلاسما است) حاصل از تخلیه الکتریکی جرقه از روش نسبت استفاده شد. به این گونه که با قرار دادن پارامترهای مربوط به خطوط اتمی H_α و H_γ که در جدول ۳ آمده اند در معادله ۱ مقدار T را بدست آوردیم و برابر با 3200K می باشد.

نمونه خطوط طیف حالت های برانگیخته اتم هیدروژن در شکل زیر آمده است. طیف حاصل از برانگیختگی اتم هیدروژن در شکل ۵-۱۵ آمده است.

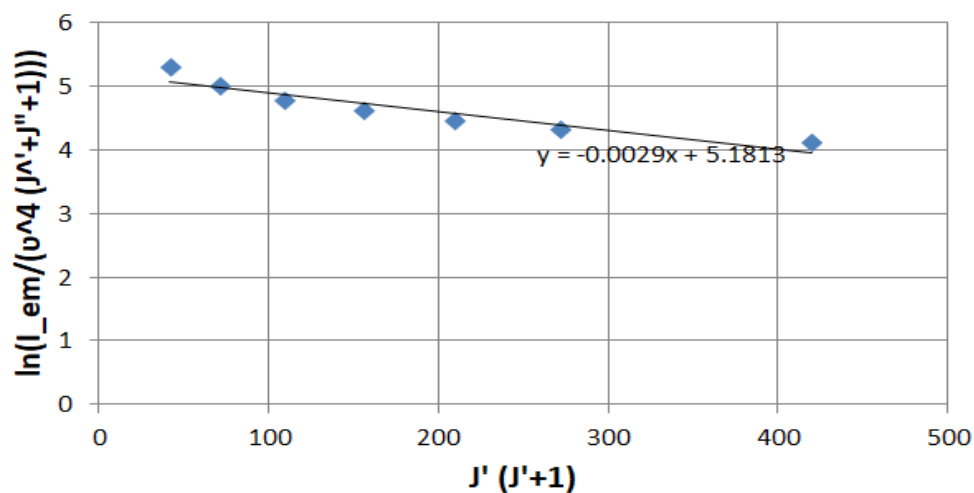


شکل ۴-۴ خطوط طیفی حالت‌های برانگیخته اتم هیدروژن

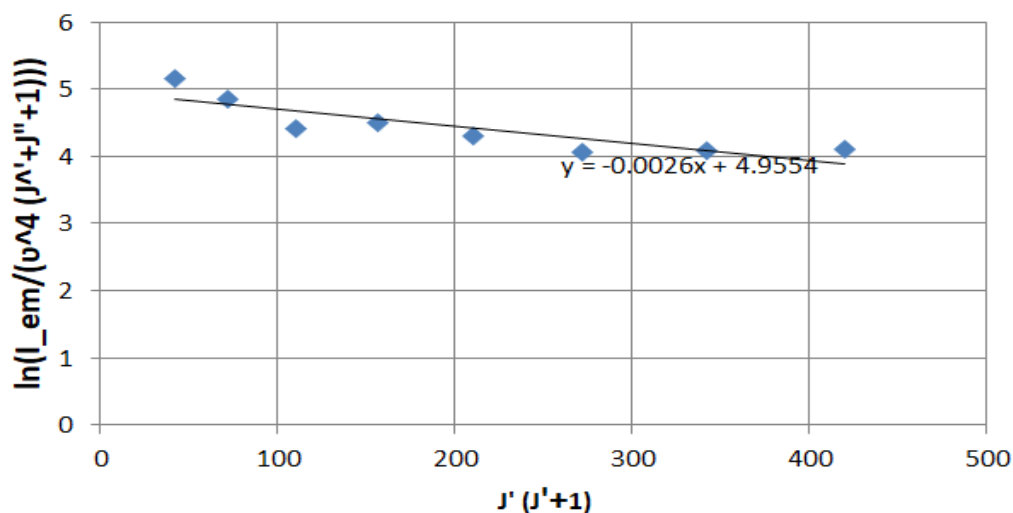
در ادامه با استفاده از روش بولتزمن برای حالت چرخشی گونه N_2^+ دمای گازی پلاسمای ایجاد شده محاسبه شده است و نمودار بولتزمن مربوط به آن در شکل زیر آمده است، همچنین اطلاعات لازم برای محاسبه دما و ترسیم نمودار بولتزمن در جدول ۲ آمده است.



الف



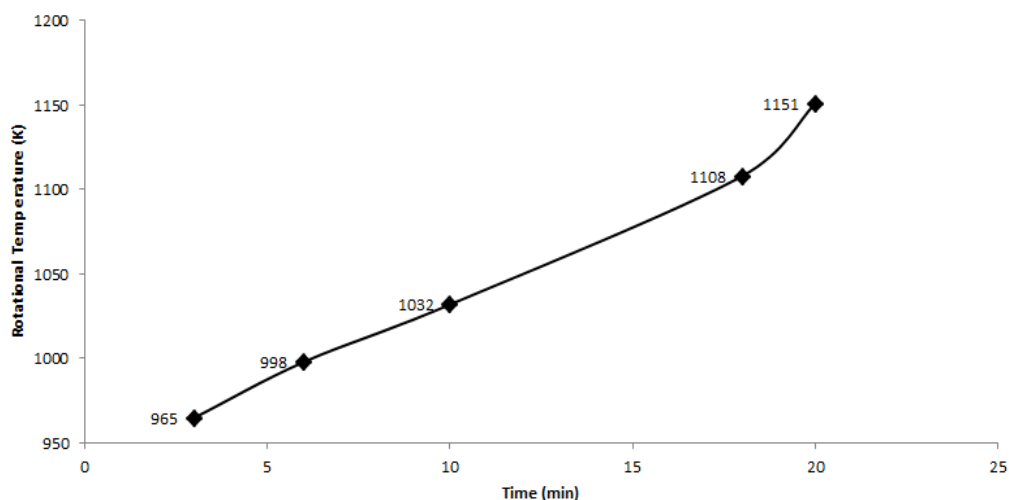
ب.



ج.

شکل ۵ نمودار بولتزمن برای بدست آوردن دمای چرخشی در ۳ زمان (الف) ۳، (ب) ۱۵ و (ج) ۲۰ دقیقه

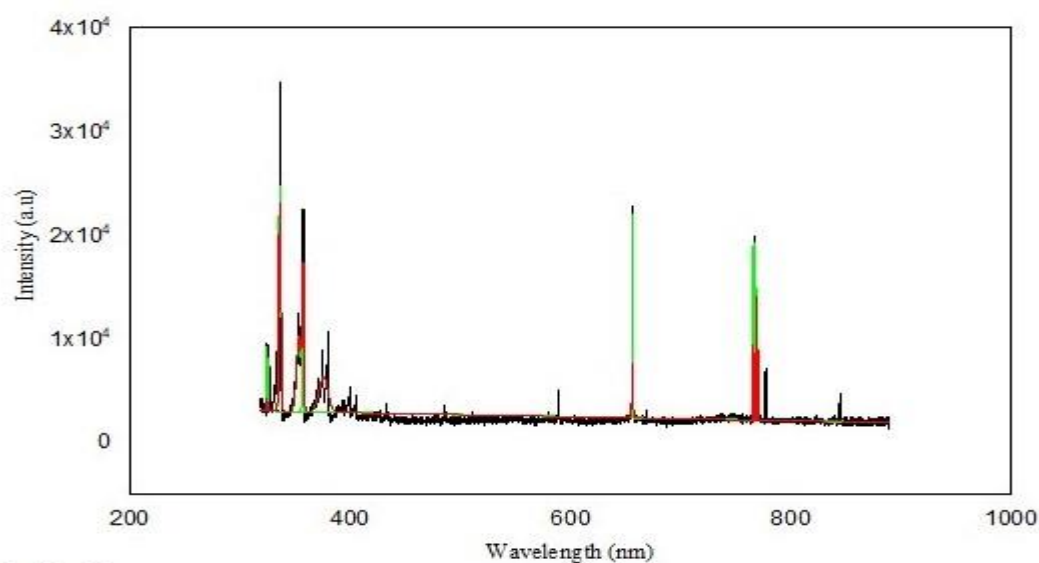
با برابر قرار دادن شیب نمودار با $-B'hc/K_B T_{rot}$ دمای چرخشی بدست می‌آید. در شکل زیر تغییرات دمای گازی چرخشی (گازی) برحسب زمان قابل مشاهده می‌باشد. همانطور که می‌بینیم با افزایش زمان تابش پلاسما دمای چرخشی نیز افزایش می‌یابد زیرا هرچه از زمان تابش پلاسما بیشتر می‌گذرد نرخ یونیزاسیون گاز و جنب و جوش ذرات افزایش می‌یابد در نتیجه دمای گاز نیز بیشتر می‌شود.



شکل ۶ نمودار تغییرات دمای چرخشی بر حسب زمان در ولتاژ پیک تا پیک ۶ کیلو ولت

۵-۲-۴ چگالی الکترون

برای بدست آوردن چگالی الکترون مطابق توضیحات بخش ۲-۳ در ابتدا نیم پهنای یک قله خاص در طیف گسیل شده از پلاسما محاسبه شد. با جاگذاری مقدار نیم پهنای محاسبه شده در رابطه ۳-۳ مقدار چگالی الکترون بدست می آید.



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	1066/66978	0/38833	6346/98107	324/48453	0/63848
2	Gaussian	49764/11521	2/1514	21730/12624	335/99411	29/78724
3	Gaussian	41298/97118	5/38044	7210/89266	353/48648	24/72027
4	Gaussian	20262/08615	1/32677	14346/94457	356/80576	12/12825
5	Gaussian	34223/21427	9/43571	3407/32851	375/44184	20/48495
6	Gaussian	5798/61029	0/47066	19514/62188	655/95524	3/47087
7	Gaussian	6119/21356	0/46669	17138/69584	766/13197	3/66277
8	Gaussian	8532/31737	0/37755	12768/08611	769/51332	5/10718

شکل ۴-۷ مشخصات مربوط به قله ها و نیم پهنای آنها

در اینجا برای محاسبه چگالی الکترون از خط طیفی مربوط به H_{β} استفاده شد.

$$N_e = 5.27 \times 10^{23} (m^{-3})$$

۴-۲-۶ مراحل حذف متیل اورانژ توسط پلاسما

رادیکال هیدروکسیل و الکترون‌ها با انرژی بالا مهم‌ترین گونه‌های فعال در فرآیند تخریب متیل اورانژ توسط تخلیه الکتریکی هستند. در راستای تخریب این مولکول واکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهد که این واکنش‌ها شامل شکستن پیوندهای قدیمی و تشکیل پیوندهای جدید می‌باشند. انرژی پیوندهای اصلی متیل اورانژ در جدول زیر آمده است.

فرآیند تخریب مولکول سه مرحله دارد:

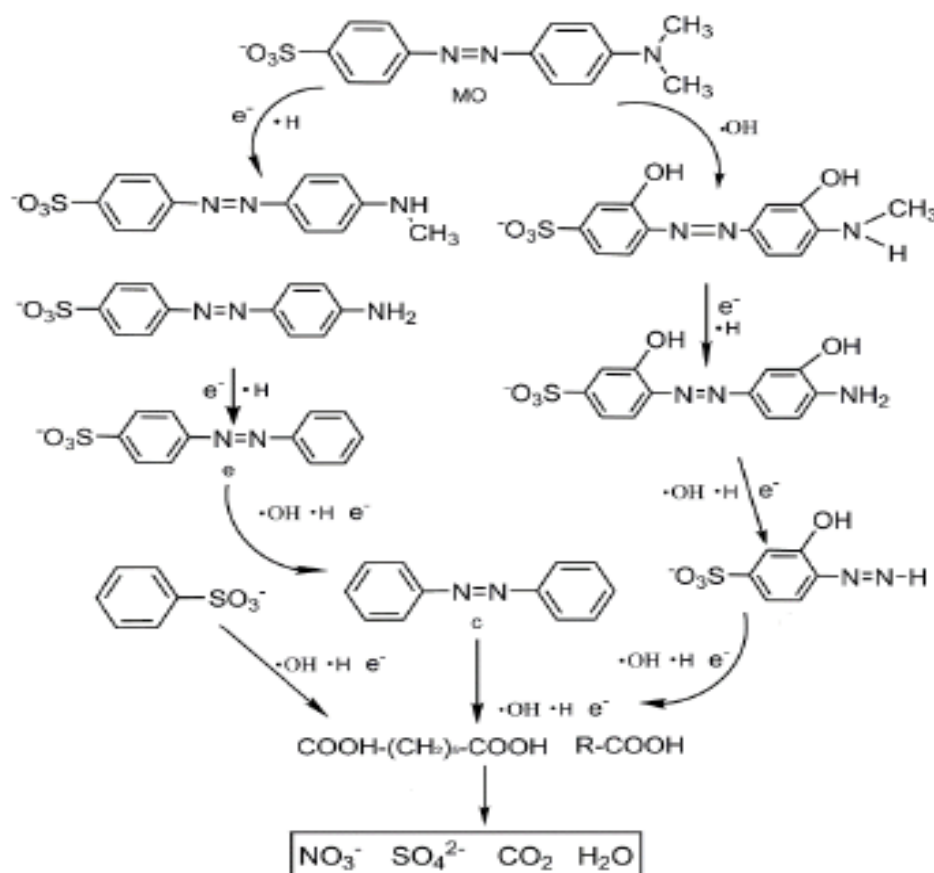
- واکنش شکست پیوند
- باز شدن حلقه بنزنی
- اکسیداسیون عمیق

جدول ۴-۲ انرژی پیوندهای مولکول متیل اورانژ [۶۳]

انرژی پیوند (کیلو کالری/مول)	پیوندهای مولکول
۶۶/۸	$H_3CSO_2-CH_3$
۷۰/۸	$CH_3-N(CH_3)C_6H_5$
$71/4 \pm 2$	$C_6H_5NH-CH_3$
$77/5 \pm 3$	$HOSO_2-CH_3$
$82/3 \pm 1/2$	$C_6H_5-N_2C_6H_5$
$82/3 \pm 2$	$H_3CSO_2-C_6H_5$
$92/2 \pm 2/5$	$C_6H_5-N(CH_3)_2$
$100/6 \pm 2/5$	$C_6H_5-NHCH_3$
۱۱۹/۷	$HN=NH$

واکنش شکستن پیوند از دو مسیر دی‌متیلاسیون (جدا شدن گروه متیل) و تخریب ساختار مزدوج (شکست پیوند $NH=HN$) انجام می‌شود، که مسیر اول منجر به کاهش شدت در قله ۴۶۹ nm می‌شود که همان میزان رنگ‌زداییست و حذف از طریق تخریب ساختار مزدوج باعث کاهش شدت جذب ماده در قله ۲۷۷nm می‌شود که به آن تخریب ماده نیز می‌گویند. اگر رادیکال هیدروکسیل به نیتروژن حمله کند واکنش از مسیر دی‌متیل زایی و اگر به حلقه آروماتیک حمله کند از مسیر تخریب ساختار مزدوج پیش می‌رود.

با توجه به انرژی کم پیوند C-N در مولکول متیل اورانژ ($\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5$) رادیکال H حاصل از تخلیه الکتریکی به راحتی این پیوند را می‌شکند. در حین فرآیند تخلیه به دلیل کم شدن میزان pH پیوند N=N نیز به N-N تبدیل می‌شود و چون پیوند جدید انرژی پیوندی کمتری نسبت به قبلی دارد شکستن آن آسان‌تر است. مرحله بعد درمورد گروه بنزن تنها می‌باشد. در این مرحله غلظت گونه‌های رادیکالی موجود در فاز زیاد می‌شود، بنابراین حلقه بنزن و زنجیره شاخه‌ای تحت حملات مداوم این گونه‌های فعال از هم می‌پاشند [63]. در شکل زیر مکانیزم تخریب این مولکول به صورت کلی آمده است. طی این فرآیند حد واسطه‌هایی ایجاد می‌شوند ولی در نهایت فقط آب و دی اکسید کربن باقی می‌مانند.



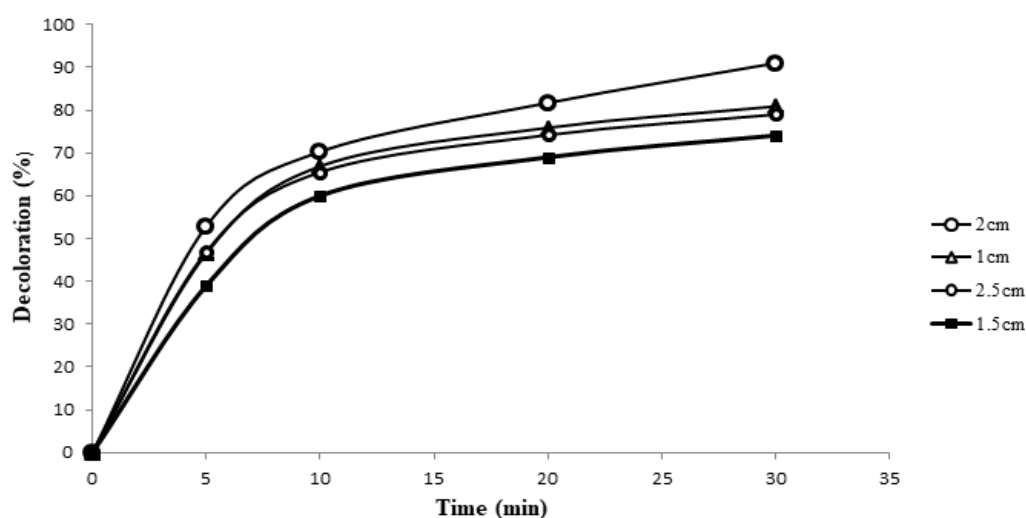
شکل ۸ مکانیزم تخریب مولکول متیل اورانژ. [63]

۳-۴ پارامترهای بررسی شده

۱-۳-۴ اثر فاصله بین دو الکترود

هر چه فاصله بین دو الکترود کمتر باشد، به دلیل کاهش مقاومت هوا کانال پلاسما راحت تر تشکیل می‌شود و انرژی بیشتری در محلول ذخیره می‌شود که منجر به بعضی اثرات فوتوشیمیایی و کانال پلاسما می‌شود، علاوه بر آن بعضی از رادیکال‌ها با طول عمر کم راحت تر خود را به سطح محلول می‌رسانند و با محلول

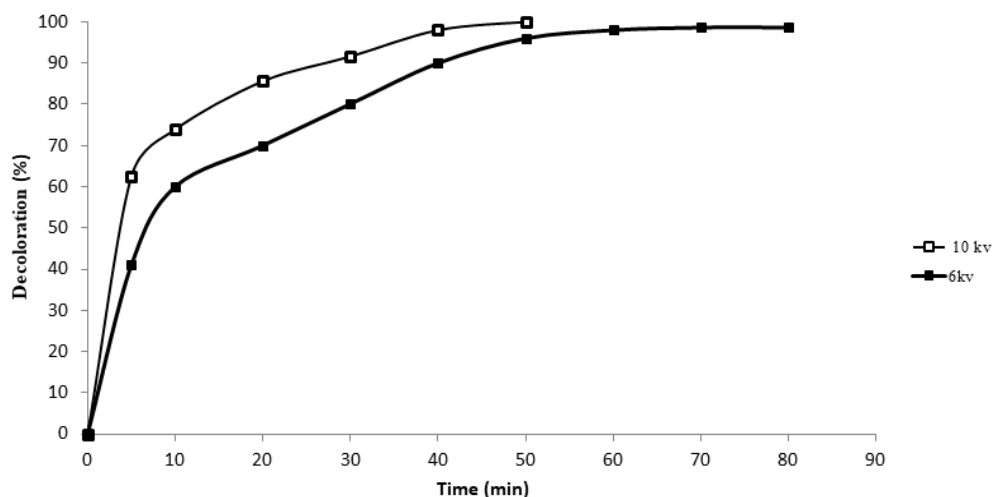
وارد واکنش می‌شوند که در نتیجه باعث افزایش راندمان حذف رنگ می‌شود، پس با افزایش فاصله، مقدار بیشتری از انرژی صرف تولید پلاسما شده و انرژی کمتری وارد محلول می‌شود، در پی آن میزان حذف رنگ نیز کاهش می‌یابد، ولی اگر فاصله بین دو الکترود خیلی کم باشد اندازه کانال پلاسمای تشکیل شده نیز کوتاه می‌شود و گونه‌های واکنش‌پذیر کمتری تولید می‌شود، در نتیجه راندمان حذف رنگ نیز کاهش می‌یابد. پس یافتن یک فاصله مطلوب بسیار مهم است. در این جا فاصله بهینه بین دو الکترود ۲cm بدست آمد.



شکل ۴-۸ میزان رنگ‌زدایی برحسب زمان در فواصل الکترودی مختلف

۴-۳-۲ بررسی اثر ولتاژ

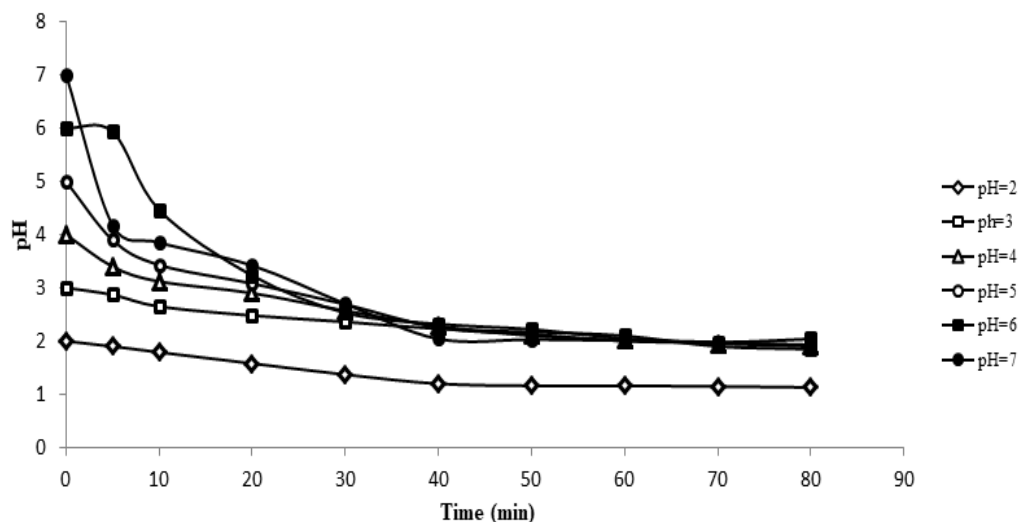
یکی از پارامترهای مهم در تخلیه الکتریکی ولتاژ اعمالی می‌باشد در اینجا با انجام آزمایش در دو ولتاژ پیک تا پیک ۶ و ۱۰ کیلو ولت مشاهده شد که میزان رنگ‌زدایی در ولتاژ پیک تا پیک ۶ کیلو ولت در مدت زمان ۸۰ دقیقه به ۹۸ درصد رسیده است و در ولتاژ پیک تا پیک ۱۰ کیلو ولت در زمان ۵۰ دقیقه میزان رنگ‌زدایی به ۹۹/۶ درصد رسید. با افزایش ولتاژ، شدت و توان تخلیه نیز افزایش می‌یابد در نتیجه گونه‌های فعال واکنشی بیشتری و با انرژی بیشتر تولید می‌شود که موجب تسریع فرآیند رنگ‌زدایی می‌شود. در شکل زیر میزان رنگ‌زدایی در ولتاژهای مختلف نشان داده شده است.



شکل ۴-۹ میزان رنگ‌زدایی بر حسب زمان در ولتاژ پیک تا پیک ۶ و ۱۰ کیلو ولت

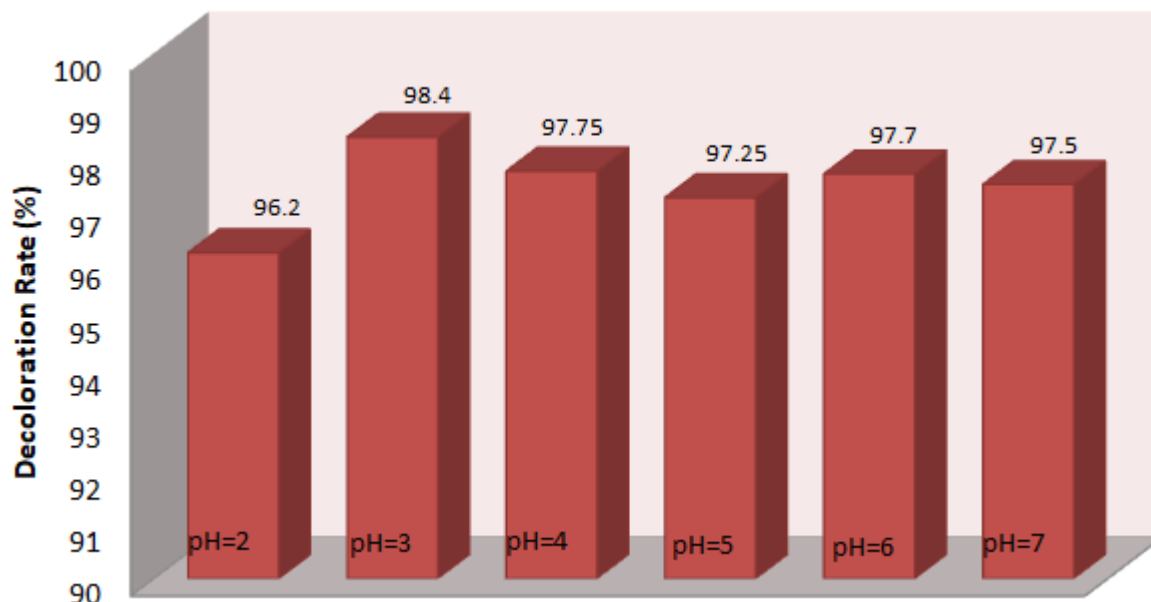
۳-۳-۴ بررسی اثر pH

یافته‌های حاصل از آزمایشاتی که انجام دادیم نشان می‌دهد با اعمال تغییر در میزان pH اولیه، تاثیری بر نتیجه کار ندارد، چون میزان pH محلول در طول درمان پلاسما تغییر کرده و در نهایت همه تقریباً به pH=۲ می‌رسند. نمودار تغییرات آن در شکل زیر آمده است با گذشت زمان pH تغییر می‌کند و با گذشت حداکثر ۳۰ دقیقه از زمان شروع تاباندن پلاسما به محلول مورد نظر تمام محلول‌ها به pH تقریباً یکسانی می‌رسند و در ادامه تغییرات آن‌ها تقریباً باهم برابر است، فقط محلول ساخته شده در pH=۲ کمی با بقیه متفاوت است.



شکل ۴-۱۰ نمودار میزان تغییرات pH بر حسب زمان برای محلول متیل اورانژ تحت درمان پلاسما در pH های مختلف

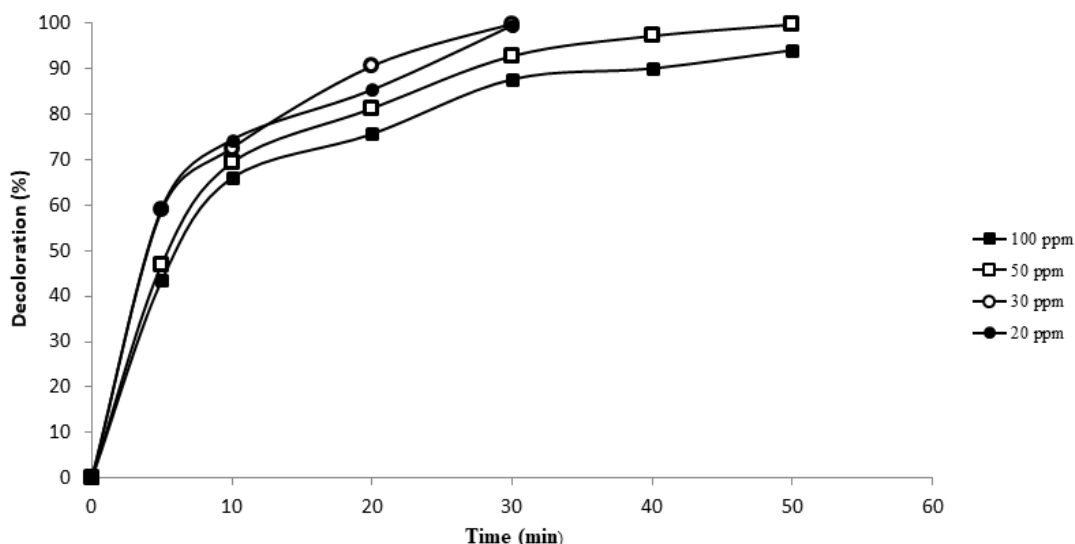
نمودار زیر نیز میزان رنگ‌زدایی در pH های مختلف نمایش می‌دهد، همانطور که گفته شد تغییر pH اولیه تاثیر چندانی در میزان رنگ‌زدایی ندارد در نتیجه کارایی در همه pH ها از مزیت‌های این راکتور به حساب می‌آید.



شکل ۴-۱۱ میزان رنگ‌زدایی در pH های مختلف در راکتور تخلیه جرقه.

۴-۳-۴ بررسی اثر غلظت

در این پژوهش با سنتز محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت اثر غلظت بر میزان رنگ‌زدایی مطالعه شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت میزان رنگ‌زدایی کاهش می‌یابد و زمان لازم برای رنگ‌زدایی نیز افزایش می‌یابد، زیرا هرچه غلظت ماده رنگی بیشتر باشد مقدار ترکیبات موجود در محلول بیشتر است و گونه‌های واکنشی بیشتری برای تخریب ساختار آن‌ها لازم است. شکل زیر میزان رنگ‌زدایی در غلظت‌های مختلف را نمایش می‌دهد.



شکل ۴-۱۲ نمودار میزان رنگ‌زدایی بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف

۴-۴ نتیجه‌گیری

در این پایان‌نامه با طراحی و ساخت راکتور تولید پلاسما توسط تخلیه الکتریکی جرقه با ساختار صفحه سوزن به حذف و تخریب رنگ آلی متیل اورانژ پرداخته شد. همچنین اثر پارامترهای مختلف شیمیایی و فیزیکی بر روی میزان رنگ‌زدایی و تخریب این ماده آلی بررسی شد. در این تحقیق با ارائه‌ی دو نوع راکتور تولید پلاسما و محاسبه توان دستگاه نشان داده شد که راکتور هایبرید توان بیشتری مصرف می‌کند و میزان رنگ‌زدایی آن کمتر از راکتور تخلیه جرقه است ولی در شرایط یکسان میزان تخریب در راکتور هایبرید بیشتر است. در ادامه با بررسی نمودار ولتاژ-جریان مربوط به هر دو راکتور نوع تخلیه الکتریکی رخ داده در هر راکتور تجزیه و تحلیل شد و اثر فاصله بین دو الکترود بر میزان رنگ‌زدایی نیز مورد مطالعه قرار گرفت که مشخص شد در فاصله ۲ سانتی متری آند سوزنی از سطح محلول بیشترین میزان رنگ‌زدایی حادث می‌شود. در این پژوهش اثر غلظت ماده رنگی مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش غلظت زمان لازم برای رنگ‌زدایی نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این اثر ولتاژ اعمالی به راکتور نیز مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش ولتاژ میزان رنگ‌زدایی نیز افزایش می‌یابد زیرا با افزایش ولتاژ میدان ایجاد شده نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه انرژی الکترون‌ها بیشتر شده و گونه‌های فعال بیشتری تولید می‌شود که نتیجه آن افزایش میزان رنگ‌زدایی می‌باشد. همچنین اثر مقدار pH اولیه نیز مورد بررسی قرار گرفت، طبق نتایج بدست آمده هر دو راکتور هیچ حساسیتی به مقدار pH اولیه نشان نمی‌دهد و میزان رنگ‌زدایی در همه pH ها با هم برابر است. یکی دیگر از پارامترهایی که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت اثر غلظت ماده رنگی بر میزان رنگ‌زدایی است که طبق نتایج بدست آمده با افزایش غلظت میزان رنگ‌زدایی کاهش، و زمان لازم برای این کار نیز افزایش یافت.

با ثبت طیف گسیل شده از پلاسما در سطح مشترک محلول آبی- هوا گونه های موجود در پلاسما مورد بررسی قرار گرفتند و با محاسبه دمای چرخشی، دمای برانگیختگی الکترونی و چگالی الکترون ها پلاسمای شکل گرفته مورد بررسی قرار گرفت.

- [1]. Bogaerts, Annemie, et al. "Gas discharge plasmas and their applications." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57.4 (2002): 609-658.
- [2]. STURROCK, Peter Andrew. *Plasma physics: an introduction to the theory of astrophysical, geophysical and laboratory plasmas*. Cambridge University Press, 1994.
- [3]. FRIDMAN, Alexander. *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [۴]. چن اف، صمد صبحانیان، مقدمه ای بر فیزیک پلاسما و همجوشی کنترل شده، دانشگاه تبریز، ۱۳۸۱.
- [5]. ALEKSANDROV, Andrej F.; BOGDANKEVICH, L. S.; RUKHADZE, A. A. Principles of plasma electrodynamics. In: *Osnovy elektrodinamiki plazmy*, Moscow, Izdatel'stvo Vysshaia Shkola, 1978 Berlin and New York, Springer-Verlag (Springer Series in Electrophysics. Volume 9), 1984, 506 p. Translation. Previously cited in issue 13, p. 2444, Accession no. A80-32901. 1984. p. 2444.
- [6]. TENDERO, Claire, et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61.1: 2-30.
- [7]. SAMAL, Sneha. Thermal plasma technology: The prospective future in material processing. *Journal of cleaner production*, 2017, 142: 3131-3150.
- [8]. HATI, Subrota; PATEL, Maulik; YADAV, Deepika. Food bioprocessing by non-thermal plasma technology. *Current opinion in food science*, 2018, 19: 85-91.
- [9]. FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38.2: R1.
- [10]. LIAO, Xinyu, et al. Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review. *Food Control*, 2017, 75: 83-91.
- [۱۱]. فرشاد صحبت زاده ، اباصلت حسینزاده کلاگر ، سعید میرزانژاد ، سمانه مطلبی ، معصومه فرهادی (۱۳۹۲) ، " طراحی و ساخت جت پلاسمای سه گانه سرد فشار اتمسفری و به کارگیری آن در استرلیزه کردن " ، مجله پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۳، شماره ۴
- [12]. SUSCHEK, Christoph V.; OPLÄNDER, Christian. The application of cold atmospheric plasma in medicine: the potential role of nitric oxide in plasma-induced effects. *Clinical Plasma Medicine*, 2016, 4.1: 1-8.
- [13]. RAIZER, Yuri P. *Gas discharge physics*. 1991.
- [14]. Chomchuena, Suvit, Weerawoot Kanokbannakorna, and Siwapon Srisonphana. "Atmospheric Cold Plasma via Fringe Field Enhanced Corona Discharge on Single Dielectric Barrier for Large-volume Applications." *Procedia Computer Science* 86 (2016): 321-324.

- [15]. Fridman, G., Friedman, G., Gutsol, A., Shekhter, A. B., Vasilets, V. N., & Fridman, A. (2008). Applied plasma medicine. Plasma processes and polymers, 5(6), 503-533.
- [16]. Weltmann, Klaus Dieter, Eckhard Kindel, Thomas von Woedtke, Marcel Hähnel, Manfred Stieber, and Ronny Brandenburg. "Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine." Pure and Applied Chemistry 82, no. 6 (2010): 1223-1237.
- [17]. Zanini, S., Grimoldi, E., Citterio, A., & Riccardi, C. (2015). Characterization of atmospheric pressure plasma treated pure cashmere and wool/cashmere textiles: Treatment in air/water vapor mixture. Applied Surface Science, 349, 235-240.
- [18]. Guimond, Sebastien, Barbara Hanselmann, Martin Amberg, and Dirk Hegemann. "Plasma functionalization of textiles: specifics and possibilities." Pure and Applied Chemistry 82, no. 6 (2010): 1239-1245.
- [19]. Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." Applied Catalysis B: Environmental 49, no. 1 (2004): 1-14.
- [20]. Galindo, Catherine, Patrice Jacques, and André Kalt. "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations." Chemosphere 45, no. 6-7 (2001): 997-1005.
- [21]. Sugiarto, Anto Tri, Takayuki Ohshima, and Masayuki Sato. "Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water." Thin solid films 407, no. 1-2 (2002): 174-178.
- [22]. Lukes, Petr, and Bruce R. Locke. "Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor." Journal of Physics D: Applied Physics 38, no. 22 (2005): 4074.
- [23]. Sang, Wenjiao, Jiaqi Cui, Yijie Feng, Longjie Mei, Qian Zhang, Dong Li, and Wanjun Zhang. "Degradation of aniline in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma: mechanism and degradation pathways." Chemosphere 223 (2019): 416-424.
- [24]. Pirkanniemi, Kari, and Mika Sillanpää. "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review." Chemosphere 48, no. 10 (2002): 1047-1060.
- [25]. Pirkanniemi, Kari, and Mika Sillanpää. "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review." Chemosphere 48, no. 10 (2002): 1047-1060.
- [26]. Crini, Gregorio. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review." Bioresource technology 97, no. 9 (2006): 1061-1085.
- [27]. Barsegova, Inna, Aaron Lewis, Artium Khatchatouriants, Alexandra Manevitch, Andrei Ignatov, Noel Axelrod, and Chaim Sukenik. "Controlled fabrication of silver or gold nanoparticle near-field optical atomic force probes: Enhancement of second-harmonic generation." Applied Physics Letters 81, no. 18 (2002): 3461-3463.

- [28]. Kong, Michael G., G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, Toshimi Shimizu, J. Van Dijk, and J. L. Zimmermann. "Plasma medicine: an introductory review." *New Journal of Physics* 11, no. 11 (2009): 115012.
- [29]. LIEBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Allan J. Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 1994, 30.12: 899-901.
- [30]. Roth, J. Reece. Industrial plasma engineering: Volume 2: Applications to nonthermal plasma processing. Vol. 2. CRC press, 2001.
- [31]. Wagenaars, Erik. "Plasma breakdown of low-pressure gas discharges." *Dissertation Abstracts International* 68, no. 02 (2006).
- [32]. Loeb, Leonard B., and John M. Meek. "The mechanism of spark discharge in air at atmospheric pressure. I." *Journal of applied physics* 11, no. 6 (1940): 438-447.
- [33]. Loeb, Leonard B., and John M. Meek. "The mechanism of spark discharge in air at atmospheric pressure. II." *Journal of applied physics* 11, no. 7 (1940): 459-474.
- [34]. Hassouba, Mohamed Ali, F. FAHMY Elakshar, and A. A. W. Garamoon. "Measurements of the breakdown potentials for different cathode materials in the townsend discharge." *FIZIKA A-ZAGREB* 11, no. 1/4 (2002): 81-90.
- [35].]. Roth, J. "Industrial Plasma Engineering Volume 1 Principles. Bristol and Philadelphia." Institute of Physics publishing (1995).
- [36]. Druyvesteyn, M. J., and Fi M. Penning. "The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure." *Reviews of Modern Physics* 12, no. 2 (1940): 87.
- [37]. Nijdam, Sander, Eddie van Veldhuizen, Peter Bruggeman, and Ute Ebert. "An introduction to nonequilibrium plasmas at atmospheric pressure." *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids* (2012): 1-44.
- [38]. Briels, T. M. P., J. Kos, G. J. J. Winands, E. M. Van Veldhuizen, and Ute Ebert. "Positive and negative streamers in ambient air: measuring diameter, velocity and dissipated energy." *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, no. 23 (2008): 234004.
- [39]. Luque, Alejandro, Valeria Ratushnaya, and Ute Ebert. "Positive and negative streamers in ambient air: modelling evolution and velocities." *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, no. 23 (2008): 234005.
- [40]. Voloshko, Andrey. "Nanoparticle formation by means of spark discharge at atmospheric pressure." PhD diss., 2015.
- [41]. Meek, J. M. "A theory of spark discharge." *Physical review* 57, no. 8 (1940): 722.
- [42]. Pancheshnyi, Sergey. "Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena." *Plasma Sources Science and Technology* 14, no. 4 (2005): 645.
- [43]. Ceccato, Paul. "Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasma in a dense medium." Phd Report (2009).

- [44]. Fridman, A., A. Chirokov, and A. Gutsol. "Non-thermal atmospheric pressure discharges." *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, no. 2 (2005): R1.
- [45]. Tarasenko, Victor F., Mikhail I. Lomaev, Dmitry V. Beloplotov, and Dmitry A. Sorokin. "Runaway electrons during subnanosecond breakdowns in high-pressure gases." *High Voltage* 1, no. 4 (2016): 181-191.
- [46]. Ceccato, Paul. "Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasma in a dense medium." Phd Report (2009).
- [47]. Bruggeman, Peter J., Mark J. Kushner, Bruce R. Locke, Johannes GE Gardeniers, W. G. Graham, David B. Graves, R. C. H. M. Hofman-Caris et al. "Plasma-liquid interactions: a review and roadmap." *Plasma sources science and technology* 25, no. 5 (2016): 053002.
- [48]. Tatarova, E., N. Bundaleska, J. Ph Sarrette, and C. M. Ferreira. "Plasmas for environmental issues: From hydrogen production to 2D materials assembly." *Plasma Sources Science and Technology* 23, no. 6 (2014): 063002.
- [49]. Horikoshi, S., and N. Serpone. "In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters." *RSC advances* 7, no. 75 (2017): 47196-47218.
- [50]. Bruggeman, Peter, and Christophe Leys. "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids." *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, no. 5 (2009): 053001.
- [51]. Shishoo, R. (Ed.). (2007). *Plasma technologies for textiles*. Elsevier
- [52]. Jiang, Bo, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Mingbo Wu, Qinhui Zhang, Zifeng Yan, and Qingzhong Xue. "Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation." *Chemical Engineering Journal* 236 (2014): 348-368.
- [53]. El-Shahawi, M. S., A. Hamza, A. S. Bashammakh, and W. T. Al-Saggaf. "An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants." *Talanta* 80, no. 5 (2010): 1587-1597.
- [54]. مرادیان،. (۱۳۶۴). اصول علم و تکنولوژی رنگ. دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
- [55]. Ahmad Zulfa, Zahidah. "Preparation of Activated Carbon from Durian Shells Using Fixed Bed Activation Unit for Dye Removal Application." (2013).
- [56]. Gupta, V. K. "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review." *Journal of environmental management* 90, no. 8 (2009): 2313-2342.
- [57]. Fathi, M. R., A. Asfaram, and A. Farhangi. "Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: isotherms, kinetics and thermodynamic studies." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135 (2015): 364-372.
- [58]. Wang, Baowei, Meng Xu, Chunmei Chi, Chao Wang, and Dajun Meng. "Degradation of methyl orange using dielectric barrier discharge water falling film reactor." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 20, no. 2 (2017).
- [59]. Ley, Hood-Hong. "Analytical methods in plasma diagnostic by optical emission spectroscopy: A tutorial review." *Journal of Science and Technology* 6, no. 1 (2014).

- [60]. Bayram, S. B., P. T. Arndt, and M. V. Freamat. "Rotational spectra of N 2+: An advanced undergraduate laboratory in atomic and molecular spectroscopy." *American Journal of Physics* 83, no. 10 (2015): 867-872.
- [61]. Jarrige, Julien, Mounir Laroussi, and Erdinc Karakas. "Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics." *Plasma Sources Science and Technology* 19, no. 6 (2010): 065005.
- [62]. Gigosos, Marco A., and Valentín Cardeñoso. "New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics." *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 29, no. 20 (1996): 4795.
- [63]. Wang, Baowei, Meng Xu, Chunmei Chi, Chao Wang, and Dajun Meng. "Degradation of methyl orange using dielectric barrier discharge water falling film reactor." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 20, no. 2 (2017).

Abstract

Atmospheric pressure cold plasma is more popular than other technologies due to its lack of secondary pollution, optimal energy efficiency, no need for a vacuum system, and its low cost. The advanced oxidation process in plasma technology is based on the production of reactive species, especially hydroxyl radicals, ultraviolet radiation and shock waves. Hydroxyl radicals are very strong oxidizers, so electrical discharge is used inside or at the water-gas interface. One way to produce cold plasma is to use spark electrical discharge and it commonly used for textiles wastewater treatment. In this research, we designed two types of reactors to produce spark plasma and investigated the effect of physical and chemical parameters such as electrode material, their distance from each other, the effect of pH, time and pollutant concentration on the rate of degradation and decolorization of methyl orange solution. The type of discharge from the voltage-current curve has been analyzed and the plasma power is calculated. The species produced at different times using optical emission spectroscopy have been identified and studied.

Key Words: Spark electrical discharge, Electrical characterization, Water purification, Optical characterization, Methyl orange



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Atomic and Molecular physics

Experimental investigation of the effect of spark plasma parameters on organic dyes degradation rate

By: Faezeh Rahimi

Supervisor:

Dr. Mehdi Momeni

Dr. Mansour Arab Chamjangali

February, 2021