

Water and Wastewater, Vol. 35, No. 2, pp: 72-92

Investigating the Performance of Cold Plasma in Removing Methylene Blue Dye from Textile Wastewater

Amir Hossein Hemmatzadeh¹, Mohammad Hossein Sarrafzadeh^{2*},
Hamid Reza Qomi³

1. MSc. Graduated Student, UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Prof., UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
(Corresponding Author) Sarrafzdh@ut.ac.ir
3. Assoc. Prof., Dept. of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

(Received Feb. 14, 2024 Accepted June 11, 2024)

To cite this article:

Hemmatzadeh, A. H., Sarrafzadeh, M. H. and Qomi, H. R., 2024. Investigating the performance of cold plasma in removing methylene blue dye from textile wastewater. *Water and Wastewater*, 35(2), 72-92. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.443843.3399>.

Abstract

Advanced oxidation process is an efficient and innovative method for the complete removal of organic pollutants, which works by using active species, especially hydroxyl radicals. In this process, different oxidation mechanisms are used. Direct electrical discharge on the surface and inside the liquid is a more complex and effective process than electrical discharge on gases. In this process, the electronic current is transferred by surface and water ions and produces plasma, which leads to chemical and physical effects such as the production of radicals and ultraviolet light. In this study, wastewater from textile industries was selected as the target wastewater. The removal of methylene blue as one of the important and toxic dyes in this type of wastewater was investigated under the influence of atmospheric pressure plasma. The electrodes used to generate plasma were made of 316 stainless steel. The experiment was carried out for a duration of 2.5 to 60 minutes. In the conducted analyses, optimal pH, suitable injected gas into the reactor, chemical oxygen demand, effective voltage (V), and distance between electrodes (d) were also studied. The results showed that corona pulse plasma had a high efficiency in dye removal, with over 99% color removal achieved in less than 10 minutes using injected oxygen gas into the system at a pH of 8 and an effective voltage of 130 kV. Additionally, the highest reduction in COD value in the corona pulse method for real textile wastewater reached from 1760 to 200 mg/L, and complete color removal was achieved, reducing its color from 2500 Pt/CO to 75 Pt/CO, indicating the extraordinary impact of this method.

Keywords: Advanced Oxidation, Plasma, Oxidizing Species, Methylene Blue, Textile Effluent.



1. Introduction

Artificial dyes are a group of organic pollutants that are widely used in textile, papermaking, printing, leather, tanning, cosmetics, plastic and food industries. Due to the lack of proper fixation of dye molecules on the fibers and the inefficiency of the dyeing units, about 10-20 % of these dyes enter the industrial wastewater. Wastewater from textile and dyeing industries is one of the challenging effluents due to the fact that they contain chemicals, suspended substances, colored and toxic compounds. To decompose them and not just their isolation, methods such as biological treatment, chemical oxidation or advanced oxidation processes¹ can be used (Huang et al., 2012; Tahmasebi et al., 2024; Rahimpour et al., 2019). Advanced oxidation as a process of producing hydroxyl radicals can be realized by plasma technology. Compared to other AOPs, atmospheric cold plasma technology uses the optimal energy without adding chemicals. The reactive species produced in plasma technology depend on the type of gas and operating conditions applied.

2. Material and methods

The methylene blue dye solution was kept in a Teflon reactor with a diameter and height of 15 cm, which was completely cut by a lathe to a diameter of 13 cm and a height of 12 cm. The remaining middle part of this Teflon, with a thickness of 1 cm, was pierced by drills for aeration. Then, another Teflon with a diameter of 15 cm and a height of 5 cm was used, which was cut by a lathe to a diameter of 13 cm and a height of 3 cm. The plate electrode placed between two teflon parts was made of 316 steel mesh.

An AUTOTRANS DC PULSE auto trans with a performance range of 0-300 volts and a Tesla coil type was used in all stages of the tests. After receiving the input voltage and passing through the spark gap it was amplified the desired voltage on the kilovolt scale of 100-150 kV, current in the milliamper scale and the discharge frequency of MHZ were obtained. The voltage supplied by the power supply was transferred to the spark gap and from there it reached the Tesla coil, and finally, it was transferred from the Tesla coil to the electrodes.

The desired wastewater was prepared by dissolving the required amount of methylene blue with distilled water to reach the initial concentration of 50 ppm in a solution with pH=6. To adjust the pH, 0.1 M HCL hydrochloric acid and 0.1 M NaOH sodium hydroxide were used.

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

The volume of the solution in each test was 50 mL that was stirred during treatment with plasma and different gases. After checking the results and finding the suitable gas for the process, all experiments continued with O₂ gas.

3. Results and discussion

In the rod structure, by applying voltage to the system, an electric field is formed around the anode rod electrode, and with the increase in voltage, the formed plasma moves towards the plate electrode. When the breakdown phase occurs, an additional nonlinear load enters the plasma circuit, after the breakdown phase, electrical discharge occurs. The electrical characteristics of the discharge depend on parameters such as the discharge voltage and frequency and the distance between the electrodes. The decolorization rate of methylene blue solution in the presence of O₂ gas by plasma method happened very quickly in the first 5 minutes and reached more than 60%; But in the following, the slope of the graph decreased due to the speed of color removal. Reaching its maximum value, and according to the graph of decolorization and the refined sample, a constant maximum value was observed after about 13 minutes, which was a sign of the completion of the color removal process with the lowest possible positive slope.

In the pulsed plasma discharge system, the injection of gas containing O₂ causes the production of O₃ and other active species based on -O· which produces OH, significantly increasing the rate of degradation of organic compounds. It was determined by comparing different feed gases such as O₂, N₂, CO₂.

Most of the degraded organic compounds are converted into CO₂ gas, which is released from the aqueous solution reactor. After about 10 minutes of plasma treatment, the degradation percentage reached more than 90%. Also, the turbidity value of samples treated with plasma and with the help of O₂ gas, the turbidity value was about 50 NTU that finally reached something less than 0.5 NTU, which means about 99% percent reduction in a short time.

During the electrode design process, the main goals to consider are a large electrical discharge area and good compatibility with the reactor. Usually, in pulsed discharge systems, 316 steel conductors are used as electrodes, so that in addition to the strength and the strength of the steel, they can be used in the purification applications of textiles, food, and other industries that require anti-corrosion and anti-bacterial materials.



Plasma oxidation is determined as the dependence of the overall degradation rate of organic materials on the input energy in a certain range. To meet the requirements of the test, the input energy can be changed by changing both the voltage and the applied frequency to the discharge system. The higher the electron density, the higher the production of OH, O, HO₂, H₂O₂, O₃. As the voltage increases, the electric field near the anode (rod) electrode increases; in this part, the electrons in the field receive more energy, the amount of ionization increases and the intensity of the plasma in the discharge channel near the solution increases. As a result, a more active species is produced and the amount of decolorization has also increased (Guo et al., 2019).

The pH of the solution significantly affects the chemical properties of the plasma during the electrical discharge process. Optical emission spectrum analyses show that the intensity of OH⁻ radiation produced by pulsed corona discharge is dependent on pH and when neutral conditions of pH=7 and alkaline conditions of pH>7 are used, the amount of hydroxyl radicals increases. Also, the formation of hydrogen peroxide, whether in the gas phase or in the liquid phase, depends on the pH of the solution.

The volumetric electric discharge reactor with gas-liquid and in-liquid treatment was studied and the temperature changes during the process at different pHs and in different gases did not change significantly and, according to the temperature diagram in Fig. 1, remained in the range of 24-27 °C.

The concentration of organic matter in the solution was evaluated with the COD¹ index. The results obtained from the value of the absorption wavelength were expressed using this index in terms of COD for treatment with Tesla plasma

and with the help of oxygen gas, and the reduction of COD in oxygen gas was expressed more than other gases.

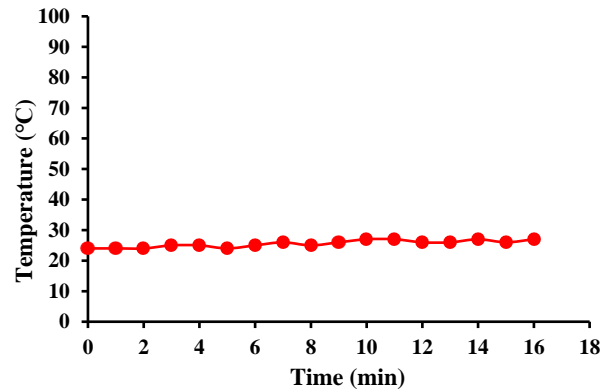


Fig. 1. The graph of temperature changes during the purification process using plasma with the help of different gases

4. Conclusion

Plasma is introduced as an effective tool by eliminating and reducing the production of secondary waste, which is unavoidable but controllable. The complete mineralization of organic pollutants, which can be measured by examining the changes in the COD of wastewater during treatment, is the solution to the concern of secondary pollutants. Ease of controllability is one of the salient features of plasma, especially pulsed corona plasma (Tesla), which offers an advantage over other advanced oxidation methods. Each kilo of fibers in textile industry can produce between 32 and 62 liters of wastewater. New research will be done to improve plasma efficiency, reduce costs, increase flexibility, reduce energy consumption, increase speed and improve the environment.

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)



آب و فاضلاب، دوره ۳۵، شماره ۲، صفحه: ۷۲-۹۲

بررسی عملکرد پلاسمای سرد در حذف رنگ متیلن بلو از پساب نساجی

امیر حسین همت‌زاده^۱، محمدحسین صراف‌زاده^{۲*}، حمیدرضا قمی^۳

۱- کارشناسی ارشد، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، ایران
 ۲- استاد، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) Sarrafzdh@ut.ac.ir
 ۳- دانشیار، دانشکده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۲/۱۱/۲۵ پذیرش ۱۴۰۳/۳/۲۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

همت‌زاده، ا.ح.، صراف‌زاده، م.ح.، قمی، ح.ر.، ۱۴۰۳، بررسی عملکرد پلاسمای سرد در حذف رنگ متیلن بلو از پساب نساجی.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2023.443843.3399>، ۷۲-۹۲، (۲)۳۵، آب و فاضلاب.

چکیده

فرایند اکسیداسیون پیشرفته یک روش کارآمد و خلاقانه برای حذف کامل آلاینده‌های آلی است که با استفاده از گونه‌های فعال، به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده، عمل می‌کند. در این فرایند، مکانیسم‌های مختلف برای تولید رادیکال‌های فعال به‌کار گرفته می‌شود. تخلیه الکتریکی مستقیم بر روی سطح و درون مایع یکی از این مکانیسم‌ها است. در این روش، جریان الکتریکی توسط گاز یونیزه شده روی سطح آب و یون‌های درون آب، منتقل می‌شود و باعث تولید پلازما شده که منجر به اثرات شیمیایی و فیزیکی مانند تولید رادیکال‌ها و اشعه فرابنفش می‌شود. در این پژوهش، فاضلاب صنایع نساجی به‌عنوان فاضلاب هدف انتخاب شد. حذف متیلن بلو به‌عنوان یکی از رنگ‌های مهم و سمی این نوع فاضلاب‌ها تحت تأثیر پلاسمای اتمسفریک تسلا بررسی شد. الکترودهای استفاده شده برای ایجاد پلازما از جنس استیل ۳۱۶ بودند. آزمایش در مدت‌زمان ۲۰ دقیقه انجام شد. در آنالیزهای انجام شده pH بهینه، گاز تزریقی مناسب به راکتور، میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی، ولتاژ مؤثره (V) و فاصله بین الکترودها (d) نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که پلاسمای کرونا پالسی کارایی رنگ‌زدایی بالایی داشت و بیش از ۹۹ درصد رنگ‌بری محلول در مدت‌زمان کمتر از ۱۰ دقیقه به کمک گاز اکسیژن تزریقی به سیستم در pH معادل ۸ و ولتاژ مؤثره ۱۳۰ kV انجام شد. همچنین حذف قابل‌توجه COD در روش کرونا پالسی بر روی پساب واقعی نساجی از ۱۷۶۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد و رنگ‌بری محلول به طور مؤثری انجام شد، به طوری که میزان رنگ آن از ۲۵۰۰ Pt/CO به ۷۵ Pt/CO کاهش یافت که حاکی از تأثیر فوق‌العاده این روش بود.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، پلازما، گونه‌های اکسنده، متیلن بلو، پساب نساجی



۱- مقدمه

فناوری‌های سازگار با محیط‌زیست تصفیه شوند تا از اثرات نامطلوب بر محیط‌زیست و منابع آب طبیعی جلوگیری شود (Samsami et al., 2020). از نگرانی‌های قابل توجه دنیا آلودگی پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری است که کاهش، حذف و تصفیه این آلودگی‌ها و پساب‌ها و مواد باقیمانده ناشی از آنها اهمیت زیادی دارند. رنگ‌های کاتیونی موجود در پساب‌های نساجی یکی از انواع این آلودگی‌ها است. برای حذف آنها به معنی تجزیه و نه صرف جداسازی آنها، از روش‌هایی همچون تصفیه زیستی، اکسیداسیون شیمیایی و یا فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته² می‌توان بهره برد (Huang et al., 2012, Tahmasebi et al., 2024, Rahimpour et al., 2019).

یکی دیگر از فرایندهای جدید و نوآورانه جداسازی رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب فرایندهای هیبرید غشایی است که فرایندهای هیبرید غشایی به‌طور گسترده برای آن اعمال می‌شود (Ahmadi et al., 2022). یکی دیگر از نگرانی‌های محیط‌زیستی رنگ‌های حاصل از فرایند صنعت خمیر و فرایند کاغذسازی است که با توجه به تولید ترکیبی مواد سمی و آلی بسیار خطرناک و قابل تأمل هستند (Esmaceli et al., 2023). افزایش مواد آلی و ترکیبات فسفری و نیتروژنی، یکی دیگر از نگرانی‌های بزرگ برای افزایش آبی‌میری در محیط است (Pishbin et al., 2021).

اکسیداسیون پیشرفته در ابتدا به عنوان فرایندی که توانایی تولید رادیکال‌های مهم هیدروکسیل برای تصفیه را دارد، استفاده شد. علت استفاده از تکنولوژی پلاسمای سرد اتمسفریک نسبت به سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته عدم نیاز آن به ترکیب مواد شیمیایی اضافه و بهینه بودن انرژی مورد نیاز آن است. از جمله کاربردهای پلاسمای سرد می‌توان به استریلیزاسیون، غیرفعال کردن میکروارگانیسم‌ها و تصفیه آب اشاره کرد (Magureanu et al., 2011, Iervolino et al., 2019).

از روش‌های تولید پلاسمای سرد اتمسفریک می‌توان به تخلیه تابان، کرونا پالسی (تسلا)، قوس، جرقه، سد دی‌الکتریک³ و جت پلاسمای اشاره کرد که موجب تولید گونه‌های اکسنده در محیط می‌شود. پردازش پلاسمای سرد، تکنیکی است که از الکتروسیسته و گازهای حامل واکنشی مانند اکسیژن، نیتروژن یا هلیوم برای

عبارت پلاسمای اولین بار در سال ۱۹۲۸ توسط ابروینگ لانگمیر^۱ مطرح شد (Li et al., 2020). فناوری پلاسمای در علم مواد در مهندسی نساجی، پردازش پلیمری و سنتز نانوذرات، در پزشکی و داروسازی به منظورهایی از جمله التیام زخم، دندان‌پزشکی و درمان سرطان و در صنعت الکترونیک در تولید صفحه‌های نمایشگر و نورپردازی استفاده می‌شود، در زمینه کشاورزی برای اصلاح خاک، افزایش جوانه‌زنی، فعالیت حشره‌کشی و افزایش رشد گیاه حائز اهمیت است و در صنایع غذایی برای از بین بردن بقایای سموم آفت‌کش، غیرفعال کردن آنزیم‌ها، اصلاح خصوصیات کیفی و غیرفعال‌سازی میکروارگانیسم‌ها استفاده می‌شود (Misra et al., 2016).

رنگ‌های مصنوعی، گروهی از آلاینده‌های آلی هستند که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی بهداشتی، پلاستیک و غذایی استفاده می‌شوند. گزارش‌ها نشان می‌دهد که بیش از صدها هزار رنگ تجاری وجود دارد که به‌علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگ‌رزی، حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد این رنگ‌ها وارد پساب صنایع می‌شوند. فاضلاب صنایع نساجی و رنگ‌رزی به‌دلیل اینکه مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی و مواد رنگی (اولین آلاینده قابل تشخیص توسط چشم انسان) دارند، یکی از چالش فاضلاب‌ها هستند. رنگ‌ها ممکن است به‌طور قابل ملاحظه‌ای با کاهش نفوذ نور، بر روی فعالیت نوری زندگی آبزیان (اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آبی)، ظاهر شدن پدیده اوتریفیکاسیون، افزایش مواد معلق و کدورت آبها تأثیر بگذارند و همچنین ممکن است به‌علت وجود آروماتیک‌ها، نمک‌ها و کلرایدها برای زندگی آبزیان سمی باشند و موجب مرگ و میر آنها شوند. از این رو حذف رنگ از پساب‌ها و فاضلاب‌های رنگی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. متیلن‌بلو یک رنگ شیمیایی پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی است. این رنگ به‌دلیل آروماتیک بودن غالباً سمی، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، سرطان‌زا و جهش‌زا است (Lucas et al., 2007, Somasiri et al., 2008).

پساب‌های حاوی رنگ باید به‌طور مؤثر با استفاده از

² Advanced Oxidation Processes (AOPs)

³ Dielectric Barrier Discharge

¹ Irving Langmuir



پاک‌سازی آب و گاز آلوده تکامل یافته است (Ucar et al., 2021). استفاده از پلاسما سرد در فشار اتمسفر می‌تواند موجب افزایش بازده آلودگی‌زدایی و ایمنی فرایند شود و ویژگی‌های ارگانولپتیکی محصولات را حذف کند (Zhan et al., 2020).

پلاسما یک گاز جزئی یا تمام یونیزه بوده که شامل الکترون‌ها، رادیکال‌های آزاد، یون‌ها و خنثی‌ها است و می‌تواند از طریق تخلیه‌های الکتریکی گوناگون تولید شود (Bogaerts et al., 2002). پلاسما گرم (معمولاً تخلیه، آرک، مشعل‌ها و فرکانس رادیویی) به مقدار انرژی که باید مصرف شود تا اجزاء تشکیل‌دهنده پلاسما تولید شده در تعادل گرمایی باشند، مربوط می‌شود. پلاسما سرد با استفاده از توان کم به دست می‌آید (معمولاً تخلیه کرونا^۳، تخلیه سد دی‌الکتریک، تخلیه قوس نرم، تخلیه تابشی و تخلیه اسپارک^۴) که شامل الکترون‌هایی با دمای خیلی بیشتر مولکول‌های حجم‌گازی است. در این‌گونه پلاسما الکترون‌های پرانرژی می‌توانند به مولکول‌های زمینیه برخورد کرده (H_2O و N_2 , O_2) و الکترون‌های ثانویه، فوتون، یون و رادیکال تولید کند (Vandenbroucke et al., 2011).

بر اساس توزیع فازی پلاسما، تخلیه‌های الکتریکی و مایعات می‌توانند به سه دسته تقسیم‌بندی شوند: تخلیه الکتریکی بالای سطح مایع، تخلیه الکتریکی مستقیم درون مایع، تخلیه الکتریکی در حباب/بخار درون مایع. در تخلیه الکتریکی بالای سطح مایع، تولید پلاسما و شکست فاز گازی بالای سطح مایع بیشترین شباهت را به تخلیه الکتریکی معمولی ناشی از شکست الکتریکی در جو دارد (Gomez et al., 2009). با این تفاوت که در تخلیه الکتریکی بالای سطح مایع، وجود مایع به‌عنوان الکتروود ویژگی‌های فیزیکی تخلیه فرایندهای شیمیایی که در سطح مایع گاز اتفاق می‌افتد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به این دلیل که در تخلیه الکتریکی بالای سطح آب، جریان تخلیه توسط یون‌هایی که دارای تحریک‌پذیری بسیار کوچکی نسبت به الکترون‌های فلز هستند، از طریق الکتروود آبی منتقل می‌شود. علاوه بر این آب دارای ضریب نشری الکترون ثانویه کوچکی بوده و نسبت به فلز راحت‌تر تغییر شکل می‌دهد (Ceccato et al., 2009).

غیرفعال کردن آنزیم‌ها، از بین بردن میکروارگانیسم‌ها، حفظ مواد غذایی و حفظ کیفیت بدون استفاده از عوامل ضد میکروبی شیمیایی استفاده می‌شود (Sruthi et al., 2022).

این تکنولوژی از نظر زیست‌محیطی ایمن است، منجر به تولید ترکیبات سمی پایدار نمی‌شود و باقیمانده‌ای نیز در محصول نهایی به جا نمی‌گذارد (Ucar et al., 2021). گونه‌های واکنشی تولید شده در فناوری پلاسما، به نوع گاز و شرایط عملیاتی اعمال شده بستگی دارد (Ananthanarasimhan et al., 2019). تخلیه کرونا روش تخلیه‌ای است که در فشار اتمسفر مشاهده می‌شود، الکتروودهای آن به‌صورت سیستم‌های نوک‌تیز، لبه‌دار یا نازک می‌تواند با جریان مستقیم یا ولتاژ پالسی کار کند. الکتروودهای آن می‌تواند به‌صورت مثبت یا منفی باشند، بیشتر یونیزاسیون اطراف الکتروود انجام می‌شود، در نتیجه تیمار آن یکنواخت است و محدوده‌ای را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Rathod et al., 2021). همچنین پژوهش‌ها نشان داد این تکنیک در بهبود و درمان سرطان و بهبود زخم مؤثر است (Feizollahi et al., 2020).

امروزه تخلیه جت‌های پلاسمایی با فشار اتمسفری، تخلیه کرونا، فرکانس رادیویی، تخلیه قوس نرم^۱، تخلیه سد دی‌الکتریک با گازهای عامل (هوا، آرگون، اکسیژن و نیتروژن) و تخلیه تابشی^۲ به‌طور گسترده برای تولید تخلیه‌های پلاسمایی غیرحرارتی به کار می‌روند (Cong et al., 2021, Gururani et al., 2021). منبع برق، مایکروویو و رادیو فرکانس اختلاف پتانسیل الکتریکی بالایی بین دو یا چند الکتروود را ایجاد می‌کند (Aggelopoulos et al., 2022). اکثر انواع تخلیه پلاسمایی غیرحرارتی در یک گاز نجیب با مخلوط کوچکی از منابع گازی تولید می‌شوند. با این حال، برخی از آنها را می‌توان در هوای محیط و بدون هیچ منبع گازی استفاده کرد (Fernandes et al., 2021). پلاسما کم‌فشار در فشارهای کم یا حتی در خلأ تولید می‌شود. پلاسما اتمسفری در فرکانس رادیویی کار می‌کند و با استفاده از تحریکات الکتریکی سریع در فواصل متناوب، ولتاژها و توان‌های مختلف، یونیزاسیون ایجاد می‌کند (Ferreira et al., 2020).

در میان روش‌های مختلف حذف آلاینده‌ها، پلاسما سرد اتمسفری به‌عنوان یک روش بسیار رقابتی و کارآمد برای

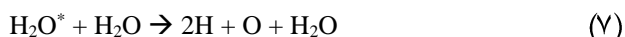
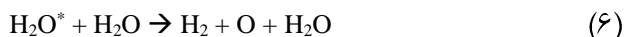
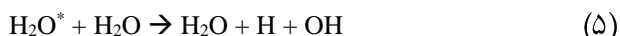
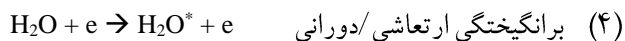
³ Corona Discharge

⁴ Spark Discharge

¹ Gliding Arc Discharge

² Glow Discharge





معادلات ۱ تا ۴ بیانگر همین توصیفات هستند. معادلات ۵ تا ۷ نشان می‌دهد که برانگیختگی ارتعاشی/دورانی مولکول‌های آب به یک حالت پایه انرژی برگشته که در این بین بعضی از رادیکال‌های فعال تولید می‌شوند. رادیکال‌های هیدروکسیل اکسندگی‌های حیاتی بوده که در تصفیه پساب، غالب رفتار اکسندگی پلاسمای مربوط به این‌گونه‌های فعال است. واکنش هیدروکسیل با ترکیبات آلی از طریق سه مکانیسم جذب و ربایش اتم هیدروژن، انتقال الکترون و اضافه کردن یک الکتروفیلی به یک پیوند غیراشباع اتفاق می‌افتد. در مورد هیدروکربن‌های آلفاتیک اشباع یا کل‌ها، حذف هیدروژن به صورت بنیادین برای کاهش و حذف مواد آلی بوده که با تشکیل H_2O و یک رادیکال آلی همراه خواهد بود (Lukes et al., 2001). زمانی که اکسیژن در معرض تخلیه الکتریکی قرار می‌گیرد، اتم O ($E_{O/H_2O}^0 = 4.2 \text{ eV}$) می‌تواند از طریق تجزیه O_2 حاصل شده و کارایی تولید OH را طبق معادله ۸ افزایش دهد (Capocelli et al., 2012, Andreozzi et al., 1999, Malik et al., 2001)

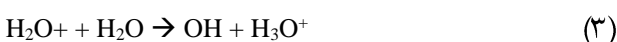


علاوه بر این، اتم O می‌تواند به صورت مستقیم با آلاینده واکنش داده، همچنین در واکنش با O_2 شرکت کرده و O_3 حاصل می‌شود ($E_{O_3/H_2O}^0 = 2.07 \text{ eV}$) (Dojcinovic et al., 2011). از آن به عنوان یک فرم آلتروپی (چند شکلی) اکسندگی قوی اکسیژن، بهترین واکنش را زمانی انجام می‌دهد که بتواند به عنوان مبادله‌کننده الکترون‌پذیر برای اکسید کردن یون‌های فلزی، به عنوان یک الکترون‌دوست برای اکسایش فنول‌ها و سایر آروماتیک‌های اکتیو شده و به عنوان عامل افزایشی دوقطبی با پیوندهای کربن-کربن چندگانه، عمل می‌کند (Staelin and Hoigne, 1982).

از طرفی دیگر واکنش‌های فاز حجمی درون مایع می‌تواند توسط پلاسمای شکل گرفته در سطح گاز-مایع تحت تأثیر قرار گیرد. به طوری که عامل‌های اکسیدکننده قوی (O_3 و O ، OH) تولید شده در سطح گاز-مایع می‌توانند در آب پخش شده و منجر به واکنش‌های شیمیایی شوند. در هنگام این فرایند مولکول‌های بخار آب یونیزه شده در نزدیک الکتروود با یکدیگر برخورد کرده و واکنش شکسته شدن بار اتفاق می‌افتد و رادیکال OH و اتم H را تولید می‌کنند. از طرفی در سطح مشترک مایع و گاز، H_2O^+ گازی که در اطراف الکتروود تولید می‌شود، در واکنش با مولکول H_2O باعث تولید H_2 ، H_2O و O_2 می‌شود. رادیکال‌ها، اشعه ماورای بنفش، امواج ضربه‌ای و الکترون‌های تولید شده باعث ایجاد مولکول‌هایی همچون O_3 و H_2O_2 که اکسندگی‌های بسیار قوی هستند می‌شوند که این مولکول‌ها ساختار رنگ را دگرگون و تخریب می‌کنند (Gao et al., 2003).

هر کدام از این فرایندها می‌تواند در اثر یک تخلیه الکتریکی در فشار اتمسفر روی دهد که در تخلیه جرقه همه این فرایندها به طور همزمان اتفاق می‌افتد که دلیل انتخاب این روش است. از مهم‌ترین خصوصیات اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به عدم تولید آلاینده‌های ثانویه اشاره کرد، به طوری که در این تکنیک با تبدیل رنگ‌ها به عنوان بخشی از پساب نساجی، موادی مانند CO_2 و H_2O را به عنوان یک تکنولوژی سبز و سازگار با محیط زندگی نام برد (Bruggeman and Leys, 2009).

با انجام تخلیه الکتریکی در محیط گازی-آبی و در حضور مولکول‌های آب، در اثر یونش، تجزیه و برانگیختگی ارتعاشی و دورانی مولکول‌های آب، OH و H تولید می‌شود که می‌تواند موجب برانگیختگی ارتعاشی/دورانی آب (با انرژی آستانه $> 7 \text{ eV}$) یا حتی انرژی یونیزاسیون آب (با انرژی آستانه تقریباً 13 eV) شود (Itikawa et al., 2005, Joshi et al., 1995, Joshi et al., 2013)



گونه‌های کاهنده در پلاسما، احتمال حذف آلاینده‌ها در فاز آبی به‌وسیله مسیر تخریب کاهنده وجود خواهد داشت. در شیمی پلاسما، الکترون در فاز آبی، به‌عنوان یک عامل کاهنده قوی ($E_{\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-}^0 = -2.77 \text{ eV}$)، می‌تواند در اثر تابش برهم‌کنش آب و الکترون‌های پراثری شکل بگیرد که نقش مهمی در تخریب ترکیبات (ناشی از الکترون - خواهی) خواهد داشت. علاوه بر این رادیکال‌های H مستقیماً در اثر برخورد الکترون با مولکول‌های آب و از واکنش الکترون هیدراته با اسیدها تولید می‌شوند. رادیکال H یک عامل کاهنده بسیار قوی ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}}^0 = -2.77 \text{ eV}$) بوده که دو واکنش کلی را با ترکیبات آلی یعنی اضافه شدن هیدروژن به پیوند اشباع نشده و جذب پیش می‌برد (Willberg et al., 1996).

در پلاسما در اثر بازگشت گونه‌های برانگیخته به ترازهای پایین‌تر انرژی، تابش نور فرابنفش خواهیم داشت که این برانگیختگی در اثر برخورد الکترون‌ها با مولکول‌های خنثی ایجاد می‌شود. در فرایند تخریب مواد آلی زمانی که یک مولکول آلی (M) در معرض تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرد، نور فرابنفش را جذب کرده و به تراز برانگیخته (M^*) می‌رود. سپس مولکول برانگیخته M^* به دلیل طول عمر کوتاه (10^{-10} تا 10^{-8} s) سریعاً به تراز پایه برمی‌گردد، به‌طوری که مولکول می‌تواند طبق معادله ۱۱ به مولکول‌های جدید تجزیه شود (Chen et al., 2009, Jiang et al., 2012)



نور فرابنفش نه‌تنها از طریق فوتولیز بلکه با تجزیه ازن و هیدروژن پروکسید و در نتیجه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در سیستم پلاسمایی موجب تخریب ترکیبات آلی می‌شود. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده توسط نور فرابنفش به نوبه خود آلاینده‌ها را تخریب کرده و بنابراین بهره‌برداری از انرژی الکتریکی مصرفی را بهبود می‌بخشد.

برای تخلیه‌های الکتریکی پالسی نیاز به یک ژنراتور پالسی الکتریکی، با توانایی تولید یک پالس خیلی تیز ولتاژ بالا با رنج طول زمانی نانو یا میکروثانیه است؛ بنابراین در این فرایند تخلیه، فقط الکترون‌های آزاد، انرژی زیادی کسب کرده و الکترون‌های پراثری که منجر به تولید پلاسمای سرد می‌شوند، پدید می‌آیند.

از ناپایدار بوده و از طریق یک مکانیسم زنجیره‌ای تناوبی تجزیه شده که در محلول‌های پایه و خنثی منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. علاوه بر این با حضور H_2O_2 در سیستم پلاسمایی اوزون با HO_2^- واکنش کرده و طبق معادلات ۹ و ۱۰ منجر به تولید OH^- می‌شود (Roots and Okada, 1975). ویژگی رادیکال‌ها و گونه‌های فعال ایجاد شده توسط روش AOP در فرایندهای تصفیه و صنعتی را می‌توان در شکل ۱ مشاهده کرد

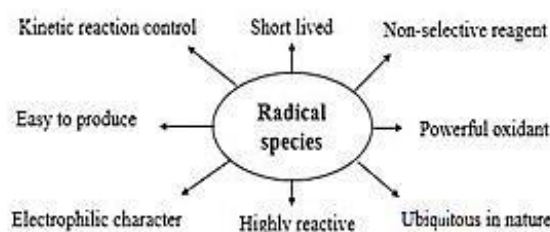
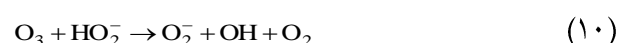


Fig. 1. Characteristics of radicals and active species created in purification and industrial processes

شکل ۱- ویژگی رادیکال‌ها و گونه‌های فعال ایجاد شده در فرایندهای تصفیه و صنعتی

به دلیل طول عمر خیلی کوتاه ($3/7 \times 10^{-9}$ s)، پخش رادیکال‌های OH (6×10^{-9} m) از ناحیه پلاسما به داخل آب احاطه‌کننده، غیرمحمتمل است (Neta et al., 1972)، بنابراین هیدروژن پروکسید به‌عنوان یک محصول شیمیایی پلاسمایی با طول عمر زیاد می‌تواند از باز ترکیب شدن رادیکال‌های OH ($E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.77 \text{ eV}$)، مخصوصاً در مورد پلاسمای درون آب) شکل گیرد. هیدروژن پروکساید با اکثر ترکیبات آلی، واکنش مختصر و جزئی داشته که دارای حداقل نرخ مطلوب برای تصفیه آب نیست. با این اوصاف، H_2O_2 قابلیت اکسندگی کلی پلاسما را افزایش و به‌صورت مؤثر شیمی پلاسما را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به این صورت که در حضور H_2O_2 ، مقدار OH^- بیشتری به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم از طریق واکنش‌های مختلف (مثل تجزیه، فوتولیز و واکنش‌های کاتالستی بر پایه فلز) تولید می‌شود. علاوه بر سهم گونه‌های اکسند در حذف آلاینده‌ها، با حضور



۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

۲-۱-۱- طرح‌واره چیدمان آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی استفاده شده در این پژوهش برای رنگ‌زدایی محلول متیل‌بلو در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سامانه شامل تجهیزات و ظروف با جنس‌های استاندارد فرایند اکسیداسیون است که در ادامه به بیان مشخصات آن پرداخته می‌شود.

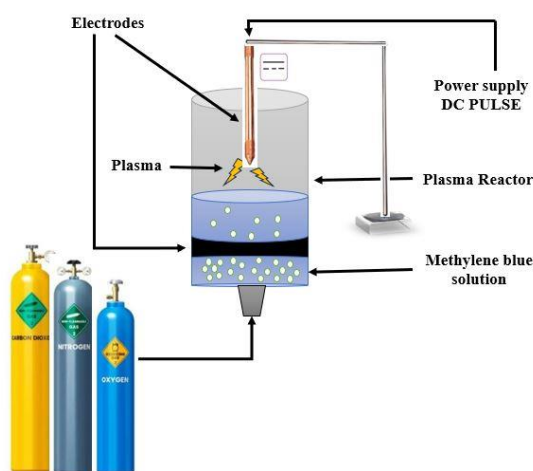


Fig. 2. Schematic of the laboratory setup used in the purification process using several different gases in a teflon container and 316 steel electrodes

شکل ۲- طرح‌واره ستاپ آزمایشگاهی استفاده شده در فرایند

تصفیه با استفاده از چند گاز مختلف در یک ظرف تفلون و

الکترودهای استیل ۳۱۶

۲-۱-۲- مشخصات سامانه آزمایشگاهی

محلول رنگ متیل‌بلو در یک رآکتور از جنس تفلون با قطر و ارتفاع ۱۵ cm که به وسیله دستگاه تراش داخل آن به قطر ۱۳ cm و با ارتفاع ۱۲ cm به صورت کامل تراشیده شده بود، نگهداری شد. این تفلون از انتها هم به قطر ۱۳ cm و ارتفاع ۲ cm توسط دستگاه تراش، تراش داده شد. قسمت میانی باقیمانده این تفلون را که ضخامتی برابر با ۱ cm داشت، توسط مته‌هایی در ابعاد ۱ mm برای هوادهی سوراخ شد. سپس از تفلون دیگری با قطر ۱۵ cm و ارتفاع ۱۵ cm استفاده شد که توسط دستگاه تراش داخل آن به قطر

یک ساختار تخلیه الکتریکی پالسی شامل دو الکترود نامتقارن بوده که یک الکترود دارای انحنا زیاد (مثل سوزن، حلقه و سیم) و دیگری با انحنا کم (مثل صفحه) است. (Sugiarto et al., 2002). (Lei et al., 2008) این ساختار باعث می‌شود که ولتاژ آغاز به کار تخلیه کاهش یابد چراکه میدان الکتریکی یکنواخت تولید شده روی الکترود با انحنا زیاد می‌تواند گرادیان پتانسیلی بالایی القا کند. رآکتور با ساختار نقطه-صفحه، با ولتاژ ورودی پالسی، بیشترین موضوع بررسی شد، بوده است. این ساختار شامل یک الکترود نقطه‌ای ولتاژ بالا بوده که در فاصله مشخصی از الکترود صفحه‌ای زمین شده قرار می‌گیرد.

علاوه بر پلاسمای، روش‌های دیگری نیز در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی با تولید رادیکال‌های آزاد، می‌توانند باعث تخریب آلاینده‌های آلی شوند (Padervand et al., 2021).

حیدرپور و همکاران در یکی از این روش‌ها با افزایش ظرفیت اکسیداتیو از طریق فوتوکاتالیز هم‌زمان با فعال‌سازی پرسولفات‌ها موفق شدند رنگ رودامین B^۱ را حذف کنند (Heidarpour et al., 2020).

از نقطه‌نظر کاتالیست، روش‌ها و مسیرهای انتقال الکترون خود به‌نوعی راهکاری جدید و مورد توجه است که می‌تواند در ترکیب با روش پلاسمای نتایج بسیار روشن و دقیق‌تر و در زمان کوتاه‌تری را برای حذف آلاینده‌های محیط‌زیستی به دست آورد (Li et al., 2024).

در این پژوهش سعی شد با انتخاب نوع کارآمد و بهینه تخلیه الکتریکی و شکل الکترود به حذف رنگ پرداخته شود. در این پژوهش میزان حذف و تخریب ماده آلی متیل‌بلو به‌عنوان آلاینده رنگی در پساب نساجی با استفاده از تخلیه الکتریکی کرونا پالسی بررسی شد.

در همین راستا پارامترهای مؤثر بر میزان حذف این آلاینده از جمله زمان موردنیاز برای درمان توسط پلاسمای سرد، دما، گاز تکمیلی اعمال شده، pH بهینه، ولتاژ مؤثره (V) و فاصله بین الکترودها و همین‌طور آنالیز میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۲ نیز بررسی شد.

¹ Rhodamine B

² Chemical Oxygen Demand (COD)



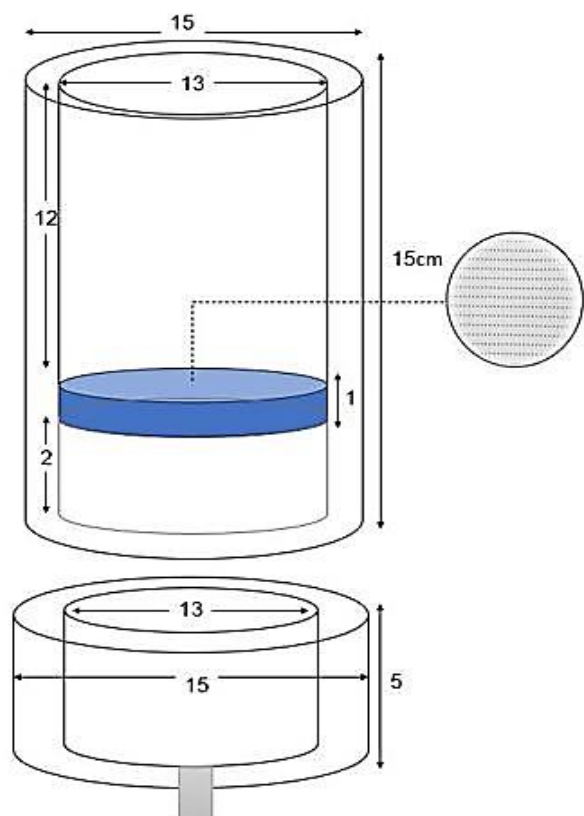


Fig. 3. Specifications of the diameter and length of the teflon laboratory system used in purification using cold atmospheric plasma in the presence of different gas concentrations and at different times and the standard pH of this process

شکل ۳- مشخصات ابعاد قطر و طول سامانه آزمایشگاهی تفلون استفاده شده در تصفیه با استفاده از پلاسمای سرد اتمسفریک در حضور چندین گاز مختلف و در زمان‌های متفاوت و pH استاندارد این فرایند

۱۰۰ تا ۱۵۰ kV جریانی در مقیاس میلی آمپر و فرکانس تخلیه ۱۰۰ MHz خواهد بود که متناسب با نتیجه آزمایش تغییر کرد. ولتاژ تأمین شده توسط منبع تغذیه به اسپارک گپ منتقل شد و از آنجا به سیم پیچ تسلا رسید و در نهایت از سیم پیچ تسلا به الکترودها منتقل شد. همچنین دبی گازهای اعمالی در این آزمایش توسط فلومتر گازی مدل Zinser بر روی ۲ L/min تنظیم شد. همچنین برای اندازه‌گیری میزان pH نیز از pH متر مدل SensoDirect 150 استفاده شد. تصویر پلاسمای شکل گرفته در سطح مشترک گاز-مایع حاصل از این تخلیه در شکل ۴ آمده است. همان طور که از سامانه آزمایشگاهی مشخص است این فرایند نیازمند یک ایمنی

۱۳ cm و ارتفاع ۳ cm تراش داده شد. مرکز این تفلون توسط دریل برای پیچ شدن اتصال شلنگ پنوماتیک^۱ درجه ۸ سوراخ شد. تفلون کوچک به انتهای تفلون بزرگ پیچ شد و در خلأ به وجود آمده بین دو تفلون یکی از الکترودها جای‌گذاری شد. الکترود صفحه‌ای جاگذاری شده بین دو تفلون از جنس توری استیل ۳۱۶ بود. همچنین الکترود استیل ۳۱۶ بر روی سطح پساب قرار داده شد. برای نگه داشتن این الکترود بر روی سطح پساب در فاصله ثابت ۲۰ mm از سطح پساب از یک گیره و پایه ایستاده استفاده شد، به طوری که الکترود استیل با نوک تراشیده و تیز بین بازوهای گیره به صورت ایستاده جای گرفت. در این آزمایش الکترودها هیچ‌گونه تماسی با پساب نداشتند. رآکتور حاوی محلول رنگی، الکترود صفحه‌ای (کاتد) و الکترود میله‌ای (آند) هر سه هم مرکز قرار گرفتند. همه آزمایش‌ها در فشار اتمسفر و با گازهای مکمل انجام شد. در هر مرتبه نمونه‌گیری از محلول، سطح به میزان ۰/۱ mm پایین آمد که برای ثابت نگه داشتن توان سیستم و پارامترهای الکتریکی فاصله بین الکترود میله‌ای و صفحه توری به همان مقدار کاهش پیدا کرد.

همچنین دبی گازهای اعمالی در این آزمایش توسط فلومتر گازی^۲ مدل Zinser بر روی ۲ L/min تنظیم شد. همچنین برای اندازه‌گیری میزان pH نیز از pH متر^۳ مدل SensoDirect /150 استفاده شد. همان طور که اشاره شد سامانه آزمایشگاهی از دو منظر متفاوت طراحی الکترودی و ابعادی بررسی شد. مشخصات ابعادی و طراحی سامانه آزمایشگاهی در شکل ۳ آمده است. مشخصات ابعادی شکل ۳ ضخامت ظروف و همین طور طول استاندارد ظروف تفلونی در تصفیه با استفاده از پلاسمای سرد اتمسفریک در حضور چندین گاز مختلف با تغییرات زمان بود.

۲-۱-۳- طراحی الکترودی

برای روشن کردن این سیستم در تمام مراحل انجام آزمایش‌ها از یک اتو ترانس AUTOTRANS DC PULSE با محدوده عملکرد صفر تا ۳۰۰ ولت و از نوع سیم پیچ تسلا استفاده شد که پس از دریافت ولتاژ ورودی و عبور از اسپارک گپ، تقویت شد و در مقیاس kV، ولتاژ مورد نظر را داد. ولتاژ مورد نظر در محدوده

¹ Hose Pneumatic

² Gas Flowmeter

³ pH Meter



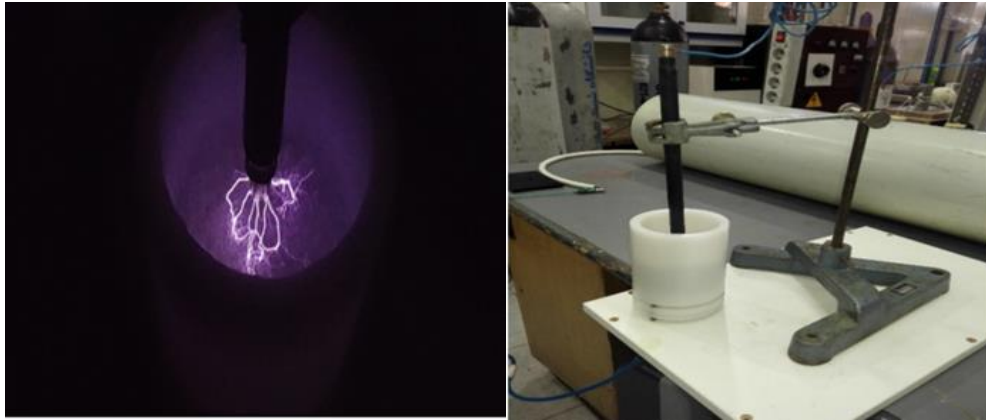


Fig. 4. Plasma formed at the gas-liquid interface in the laboratory in a teflon container with the help of a 316 steel electrode in the presence of several different gases

شکل ۴- پلاسمای شکل گرفته در سطح مشترک گاز-مایع در آزمایشگاه در ظرف تفلونی به کمک الکتروستیل ۳۱۶ در حضور چندین گاز مختلف

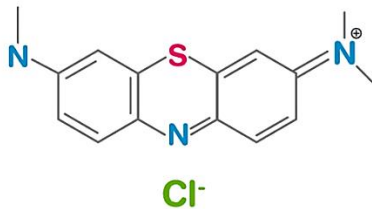


Fig. 5. Chemical structure of Methylene Blue
 $C_{16}H_{18}ClN_3S$

شکل ۵- ساختار شیمیایی متیلن بلو $C_{16}H_{18}ClN_3S$

شکل ۵ فرمول شیمیایی و ساختار متیلن بلو نشان داده شده است.

۲-۲- آنالیزها

نمونه برداری هنگام انجام آزمایش در زمان‌های مختلف انجام و توسط اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی آنالیز شد. طبق قانون بیر-لامبرت میزان جذب طول موج ماکسیمم هر ماده با غلظت آن رابطه مستقیم دارد، بیشینه طول موج متیلن بلو با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر^۲ در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ nm، ۶۶۵ nm اندازه‌گیری شد و برای به دست آوردن میزان رنگ‌زدایی از معادله ۱ استفاده شد

$$\text{Decoloration}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100 \quad (12)$$

که در آن

محیطی مناسب است که الزام استفاده از تجهیزات کنترلی جریان برای تثبیت شرایط آزمون و همین طور حفظ جان آزمونگر را دارد.

۲-۱-۴- مواد و محلول مدل فاضلاب

فاضلاب مورد نظر با حل کردن مقدار لازم متیلن بلو با آب تقطیر شده، آماده شد که غلظت اولیه و pH محلول به ترتیب ۵۰ و ۶ ppm بود. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار HCL و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار NaOH استفاده شد. همچنین برای تنظیم رسانانندگی محلول از ۰/۱ مولار KCl استفاده شد. حجم محلول در هر آزمایش ۵۰ mL بود و برای داشتن محلول یکنواخت ماده مورد نظر حین درمان با استفاده از پلاسمای مرتباً با استفاده از پخش گازهای مختلف در محلول هم زده شد. مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش از شرکت مرک^۱ تهیه شد. سیلندرهای گازی مکملی که در این پژوهش بررسی شد شامل کیسول‌های N_2 ، O_3 ، $Air (N_2+O_2)$ ، CO_2 و O_2 بود که پس از بررسی نتایج و یافتن گاز مناسب فرایند، تمام آزمایش‌ها با گاز O_2 ادامه پیدا کرد. بعد از قرار گرفتن محلول تحت تیمار پلاسمای، در ظروف پلاستیکی غیر شفاف و در بسته که از قبل ضد عفونی میکروبی و عاری از هر گونه عامل مؤثر شده بود، ریخته شد و در دمای ۳ تا ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد تا برای انجام فرایند آنالیز آماده شود. در

² Spectrophotometer (UV-Visible)

¹ Merck



اتمسفری بین دو الکتروود است. علاوه بر این یک سری موج‌های کوچک نیز در موج جریان دیده شد که نشانه حضور تخلیه‌های فیلمانی در سیستم است. اختلاف فاز ایجاد شده بین دو موج ولتاژ و جریان نشانه وابستگی رسانندگی محلول به دمای آن و ماهیت خازنی سیستم است.

با افزایش نسبی دما اگر محلول نتواند گرمای تولید شده را از بین ببرد، رسانندگی آن افزایش می‌یابد و اختلاف فاز بین دو موج ولتاژ و جریان شکل می‌گیرد که باعث می‌شود استریمرها با یک تأخیر زمانی نسبت به زمان اعمال ولتاژ شکل گیرند. نتایج آزمون‌ها با توجه به بالاتر بودن کارایی درمان تحت پلاسمای کرونا پالسی (تسلا) با کمک گاز اکسیژن O_2 به نسبت سایر گازها انجام شد. مشخصات الکتریکی تخلیه به پارامترهایی از جمله ولتاژ و فرکانس تخلیه و فاصله بین الکتروودها وابسته است. میزان رنگ‌زدایی از محلول متیلن‌بلو در حضور گاز O_2 با روش پلاسمای مطابق شکل ۶ در ۵ دقیقه اول بسیار سریع اتفاق افتاد و به بیش از ۶۰ درصد رسید، ولی در ادامه شیب نمودار به دلیل سرعت حذف رنگ و رسیدن به بیشترین مقدار خود کاهش یافت. طبق نمودار رنگ‌زدایی و شکل، نمونه تصفیه شده حدود ۱۳ دقیقه به مقدار ثابت حداکثری را نشان داد که نشانه کامل شدن فرایند رنگ‌بری با کمترین شیب مثبت ممکن بود که نمونه تصفیه شده آن در شکل ۷ قابل ملاحظه است. نمونه‌های میزان رنگ‌زدایی از متیلن‌بلو تحت تأثیر پلاسمای کرونا پالسی در زمان‌های مختلف با استفاده از گاز اکسیژن در شکل ۷ آمده است. قابل بیان است که برای مقایسه صحیح و امکان تحلیل نمونه‌های فرایند، تمامی آزمون‌ها در شرایط مناسب آزمایشگاهی و pH استاندارد و مورد تأیید این فرایند انجام شد.

۳-۱- گاز ورودی

در سیستم تخلیه پلاسمای پالسی، تزریق گاز حاوی O_2 موجب تولید O_3 و دیگر گونه‌های فعال بر پایه O^- می‌شود که تولید OH^- را تقویت کرده و همراه با OH^- به صورت قابل توجهی نرخ تخریب ترکیبات آلی را افزایش می‌دهد. با مقایسه گازهای خوراک مختلف همچون CO_2 ، N_2 و O_2 به صورت گسترده مشخص شد که رتبه اول عملکرد تصفیه و حذف COD مطابق نمودار شکل ۷ مربوط به گاز خوراک اکسیژن و پس از آن به ترتیب مربوط به هوا و نیتروژن و

A_0 میزان جذب اولیه و A میزان جذب بعد از درمان با پلاسماست که همگی در ماکسیمم طول موج مشخصه با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر با شاهد آب مقطر انجام شد.

نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف پس از ۲ دقیقه و تا ۲۰ دقیقه در هنگام انجام آزمایش انجام شد. به منظور محاسبه میزان پارامترهایی چون pH، EC، کدورت و گرفتن مقدار جذب برای رسیدن به پارامتر COD محلول رنگی در شرایط تعریف شده تحت تیمار پلاسمای کرونا پالسی (تسلا) قرار داده شد و پس از مدت‌زمان‌های مشخص نمونه‌گیری‌ها انجام شد. با تکرار مراحل در pHهای مختلف، محدوده pH در شرایط بهینه مشخص شد، سپس با استفاده از الکتروود میزان هدایت الکتریکی محلول^۱ با دستگاه SensoDirect /150 گرفته شد. برای محاسبه مقدار کدورت محلول از دستگاه کدورت‌سنج پرتابل مدل AL250T-IR/ Aqualytic در طیف پایین ۵۰ واحد بررسی و لحاظ شد. نمونه‌های تفکیک شده برای انجام آزمون COD با نسبت‌های معین با دو محلول پتاسیم دی کرومات ($K_2Cr_2O_7$) و سولفات نقره (Ag_2SO_4) تحت عنوان کاتالیزگر مخلوط و پس از اعمال حرارت در ترمو رآکتور مدل AL125/ Aqualytic واکنش انجام شد و پس از کاهش دما برای محاسبه میزان جذب توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۶۰۰nm مقدار جذب محاسبه شد که با بهره از نمودار کالیبراسیون مقدار COD محلول حاصل شد. همچنین محلول استاندارد استفاده شده در این فرایند پتاسیم هیدروژن فتالات^۲ بود.

۳- نتایج و بحث

در ساختار میله با اعمال ولتاژ به سیستم، میدان الکتریکی اطراف الکتروود آند میله‌ای شکل می‌گیرد و با افزایش ولتاژ پلاسمای شکل گرفته به سمت الکتروود صفحه‌ای پیش می‌رود. زمانی که فاز شکست^۳ اتفاق می‌افتد یک‌بار غیرخطی اضافی به مدار پلاسمای وارد می‌شود، بعد از فاز شکست تخلیه الکتریکی اتفاق می‌افتد. مشاهده شد که شکل موج جریان پلاسمای در هر نیم سیکل یک قله تیز دارد که نشانه همگن بودن پلاسمای و وجود تخلیه تابان در فشار

¹ Electrical Conductivity (EC)

² Potassium Hydrogen Phthalate (PHP)

³ Breakdown Phase



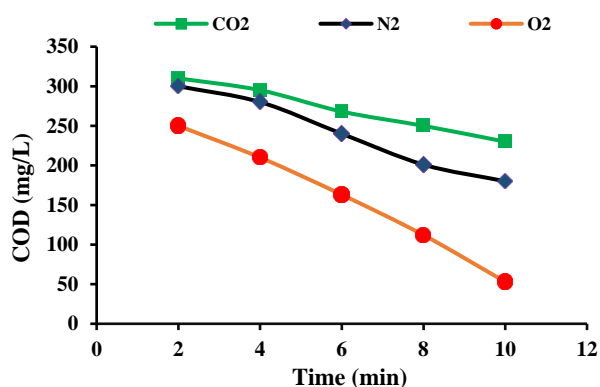


Fig. 8. Comparison graph of COD changes with the initial amount of 400 mg/L of Methylene Blue color with the passage of time up to more than 10 minutes for CO₂, N₂, O₂ gases

شکل ۸- نمودار مقایسه تغییرات COD با مقدار اولیه ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ متیلن‌بلو با گذشت زمان تا بیش از ۱۰ دقیقه برای گازهای CO₂ و N₂، O₂

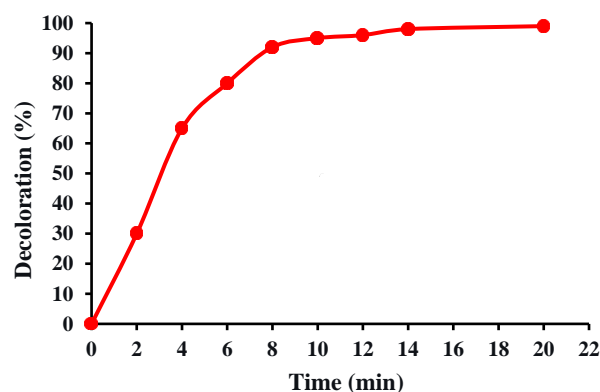


Fig. 6. The graph of the decolorization of Methylene Blue with an initial concentration of 50ppm using Corona pulse plasma in the presence of O₂ gas

شکل ۶- نمودار میزان رنگ‌زدایی متیلن‌بلو با غلظت اولیه ۵۰ ppm با استفاده از پلاسمای کرونا پالسی در حضور گاز O₂



Fig. 9. Comparison of the color changes of Methylene Blue samples with the passage of time up to 20 minutes with the help of CO₂, N₂, O₂ gases

شکل ۹- مقایسه تغییرات رنگ نمونه‌های متیلن‌بلو با گذشت زمان تا ۲۰ دقیقه به کمک گازهای O₂، N₂ و CO₂

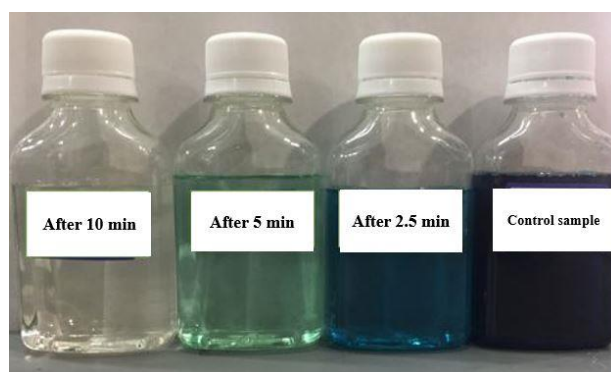


Fig. 7. Samples decolorized from Methylene Blue solution under the influence of corona plasma at different times of 2.5, 5, 10 minutes using O₂ gas

شکل ۷- نمونه‌های رنگ‌زدایی شده از محلول متیلن‌بلو تحت تاثیر پلاسمای کرونا در زمان‌های مختلف ۲/۵، ۵ و ۱۰ دقیقه با استفاده از گاز O₂

گونه‌های فعال و کاربردی در حضور گاز اکسیژن بسیار بیشتر و مؤثرتر بوده و همین امر موجب کاهش بیشتر میزان COD شد.

۳-۲- کدورت^۱

اکثر ترکیبات آلی تخریب شده به گاز کربن دی‌اکسید CO₂ تبدیل می‌شوند که از رآکتور محلول آبی خارج می‌شود. بعد از گذشت حدود ۱۰ دقیقه از زمان درمان پلاسما میزان تخریب به بیش از ۹۰ درصد رسید. همچنین مقدار کدورت نمونه‌های درمان شده با

کربن دی‌اکسید است که تغییر چندانی در مقدار شاخص آلاینده‌گی محیط‌زیست یعنی COD ایجاد نکرده است و برخی از گازهای مهم در شکل ۸ نمودار مقدار تغییرات COD را با گذشت زمان نشان داده است. نمونه‌های گرفته شده در زمان‌های مختلف برای چندین گاز بررسی شد که در شکل ۹ چند نمونه از گازها قابل مشاهده است. همان‌طور که از مقایسه منحنی‌های شکل ۸ مشخص است تغییرات COD با گذشت زمان و در حضور گازهای O₂، N₂ و CO₂ و نیز pH مورد تأیید نشانگر این مطلب است که میزان تولید

¹ Turbidity

جریان پیوسته، واحدهای چندگانه می‌توانند به صورت باهم ترکیب شده که منجر به افزایش زمان اقامت و در نتیجه موجب افزایش و ارتقای بهره تصفیه کردن در یکبار عبور می‌شود.

۳-۴- فاصله و جنس الکتروود

در طول فرایند طراحی الکتروود اهداف اصلی که باید در نظر گرفته شود ناحیه تخلیه الکتریکی بزرگ و تطابق خوب با رآکتور است. معمولاً در سیستم‌های تخلیه پالسی، از رسانای استیل ۳۱۶ به عنوان الکتروود استفاده می‌شود تا علاوه بر مقاومت و استحکام استیل، امکان استفاده در کاربردهای تصفیه صنایع دیگر نساجی، غذایی و سایر صنایعی که نیاز به جنس ضد خوردگی و ضدباکتری باشد نیز فراهم شود.

از دیگر الکتروودهایی که می‌توان در این فرایند از آنها بهره برد می‌توان به مس، آلومینیوم و تنگستن اشاره کرد. از دیدگاه صنعتی الکتروودهای تک‌بعدی (مثل سیم و میله) نسبت به الکتروودهای صفر بعدی (مثل سوزن و میخ) می‌توانند ناحیه بزرگتر و یکنواخت‌تر از توزیع پلاسمایی را شکل بدهند. هر چه فاصله بین دو الکتروود کمتر باشد، به دلیل کاهش مقاومت هوا کانال پلازما راحت‌تر تشکیل می‌شود و انرژی بیشتری در محلول ذخیره می‌شود که منجر به بعضی اثرات فوتوشیمیایی و کانال پلازما می‌شود، به علاوه بعضی از رادیکال‌ها با طول عمر کم راحت‌تر خود را به سطح محلول می‌رسانند و با محلول وارد واکنش می‌شوند که در نتیجه باعث افزایش کارایی حذف رنگ می‌شوند. البته این نکته که فاصله کمتر الکتروود از سطح هم به دلیل ایجاد محیطی با کشش سطحی بالا در سطح و نیروی بین مولکولی زیاد شیب محیط مایع، نیاز به انرژی ورودی بیشتر و طبق منحنی پاشن سرعتی حدود ۳ برابر محیط گازی دارد که بتواند محدودیت محیط مایع را هم جبران کند و از طرفی هم اگر فاصله بین دو الکتروود خیلی کم باشد، اندازه کانال پلاسمایی تشکیل شده نیز کوتاه می‌شود و گونه‌های واکنش‌پذیر کمتری تولید می‌شود، در نتیجه کارایی حذف رنگ نیز کاهش می‌یابد. همچنین از یک فاصله‌ای هم بیشتر نمی‌توان به سطح نمونه الکتروود را نزدیک‌تر در نظر گرفت که در این آزمایش طبق نمودار فاصله الکتروود بر حسب میزان حذف رنگ در شکل ۱۱ به مقدار بهینه ۲ cm برای بهترین عملکرد و کمترین افزایش انرژی ورودی رسید.

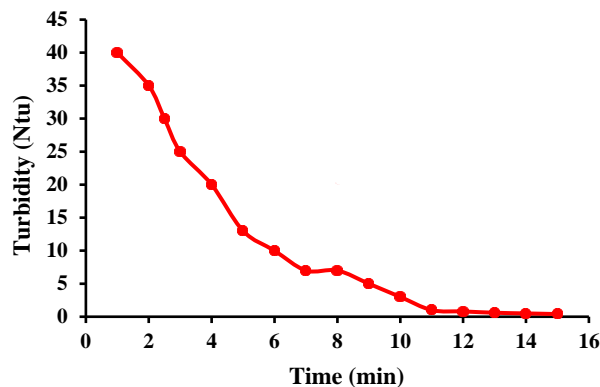


Fig. 10. The graph of changes in turbidity with the passage of time of plasma treatment in the presence of O₂ gas

شکل ۱۰- نمودار میزان تغییرات کدورت با گذشت زمان درمان با پلازما در حضور گاز O₂

پلازما و با کمک گاز O₂، مقدار کدورت چیزی در حدود ۵۰ NTU بود که در نهایت به چیزی در حدود کمتر از ۰/۵ NTU یعنی حدود ۹۹ درصد کاهش در زمان کوتاهی رسید که نمودار کاهش کدورت با گذشت زمان در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود.

۳-۳- طراحی رآکتور^۱

معمولاً طراحی هندسه رآکتور باید به گونه‌ای باشد که با استفاده از انرژی ورودی، حد امکان بیشترین به‌کارگیری انرژی و سطح تماس پلازما و آب به دست آید (Feng et al., 2009). رآکتورهای پلاسمای الکتریکی پالسی معمولاً از شیشه/پیرکس (پلکسی شیشه‌ای، Perspex) که در انواع مستطیل متوازی‌السطوح، ظرف یا ستون واکنشی نوع رآکتوری که یا به صورت پیمانه‌ای، گردشی (چرخشی) یا حالت جریان پیوسته کار می‌کند، ساخته می‌شوند. (Feng et al., 2009, Yin et al., 2009, Shen et al., 2008).

در این فرایند برای جلوگیری از هدررفت و کاهش کارایی از تفلون استفاده شد. رآکتورهای ظرفی حالت پیمانه‌ای، به دلیل ثبات عملیاتی بالا، نمونه شاخص برای پژوهش‌های آزمایشگاهی هستند. رآکتورهای حالت جریان-پیوسته و گردشی در مقایسه با رآکتورهای حالت پیمانه‌ای قادر به ایجاد سطح واکنشی بزرگ با گونه‌های پلاسمایی و آب بوده که مزیت‌هایی در کاربردهای بزرگ مقیاس از خود نشان داده است. مخصوصاً برای رآکتورهای حالت

¹ Reactor Design



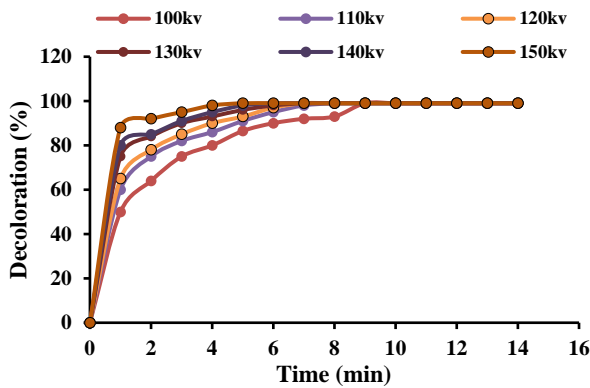


Fig. 12. Methylene blue removal rate diagram with voltage changes from 100 to 150 kV in the presence of O₂ gas

شکل ۱۲- نمودار میزان حذف متیلن بلو با تغییرات ولتاژ از ۱۰۰ تا ۱۵۰ kV در حضور گاز O₂

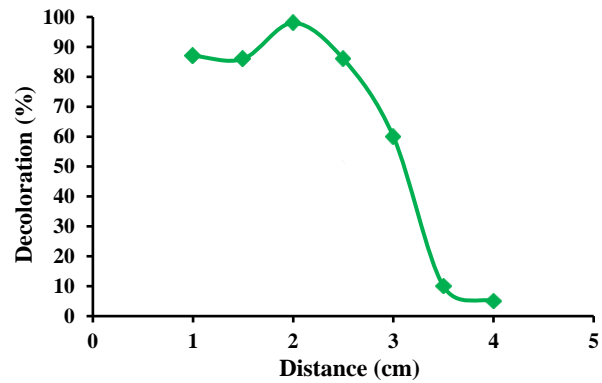


Fig. 11. The graph of the amount of methylene blue color removal by changing the distance of the electrode from the solution surface in the presence of O₂ gas

شکل ۱۱- نمودار میزان حذف رنگ متیلن بلو با تغییر فاصله الکترود از سطح محلول در حضور گاز O₂

طول فرایند تخلیه الکتریکی تأثیر می‌گذارد. آنالیزهای طیف نشری اپتیکی نشان می‌دهد که شدت تابش OH⁻ تولید شده توسط تخلیه کرونا پالسی وابسته به pH بوده و زمانی که شرایط خنثی pH معادل ۷ و قلیایی pH > ۷ استفاده شود، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. همچنین تشکیل هیدروژن پراکساید چه در فاز گاز چه در فاز مایع وابسته به pH محلول است.

مطابق شکل ۱۳ نمودار میزان حذف رنگ از pH معادل ۴ تا ۸ نرخ افزایشی بیشتری نسبت به حذف رنگ در pH های بیشتر را دارد که همگی در مدت زمان کارایی به کارایی بالا رسیدند. اما با توجه به هزینه‌بر بودن و مصرف بیشتر مواد شیمیایی برای رساندن و حفظ محیط در حالت خنثی و قلیایی، pH بهینه معادل ۸ در نظر گرفته شد.

۳-۷- دما

راکتور تخلیه الکتریکی پیمان‌های همراه با درمان در سطح گاز-مایع و درون مایع بررسی شد و تغییرات دما در زمان فرایند در pH های مختلف و در گازهای متفاوت، تغییر قابل توجهی را نداشت و مطابق با نمودار دما در شکل ۱۴ در محدوده ۲۴ تا ۲۷°C باقی ماند. از طرف دیگر چون مقدار جریان که تعیین‌کننده در دمای فرایند است که در حد میلی‌آمپر است و تأثیر چندانی در افزایش دما در فرایند تخلیه ندارد، در نتیجه دما به عنوان پارامتری بی‌اثر و مستقل در این پژوهش فرض شد.

۳-۵- انرژی ورودی (ولتاژ)

طبیعت اکسیداسیون پلاسمایی به صورت وابستگی نرخ تخریب کلی مواد آلی به انرژی ورودی در یک گستره خاص تعیین می‌شود. برای برآوردن نیازمندی‌های آزمایش، انرژی ورودی هم با تغییر ولتاژ و هم با تغییر فرکانس اعمالی به سیستم تخلیه می‌تواند تغییر کند. معمولاً هر چه چگالی الکترونی بیشتر باشد، تولید OH⁻، O⁻، HO₂، H₂O₂ و O₃ بیشتر خواهد بود. علاوه بر این انرژی ورودی بیشتر منجر به اثرات فیزیکی شدیدتر می‌شود که برای حذف آلاینده‌ها بسیار مطلوب است. با افزایش ولتاژ، میدان الکتریکی در نزدیکی الکترود آند (میله‌ای) افزایش می‌یابد. در این قسمت الکترون‌های موجود در میدان، انرژی بیشتری دریافت کرده، میزان یونیزاسیون افزایش یافته و شدت پلازما در کانال تخلیه در مجاورت محلول زیاد می‌شود، در نتیجه گونه‌های فعال بیشتری تولید شده و میزان رنگ‌زدایی نیز افزایش می‌یابد (Guo et al., 2019). طبق شکل ۱۲ نمودار میزان تغییرات تأثیر پلازما در ولتاژهای مختلف بررسی شد و ولتاژ ۱۳۰ kV به عنوان انرژی بهینه ورودی در نظر گرفته شد که هم میزان تصفیه را با بیشترین کارایی در کمترین زمان انجام دهد و هم هزینه مناسب‌تری در مصرف انرژی نسبت به ولتاژهای بیشتر فراهم کند.

۳-۶- pH محلول

pH محلول به صورت قابل توجهی بر خصوصیات شیمی پلازما در



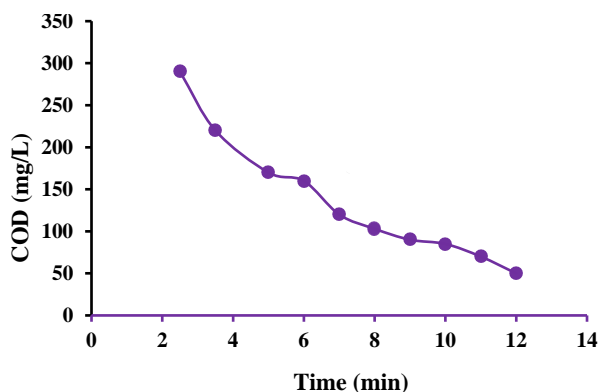


Fig. 15. COD with an initial amount of 400 mg/L and over time

شکل ۱۵- میزان COD با مقدار اولیه ۴۰۰ mg/L و با گذشت زمان

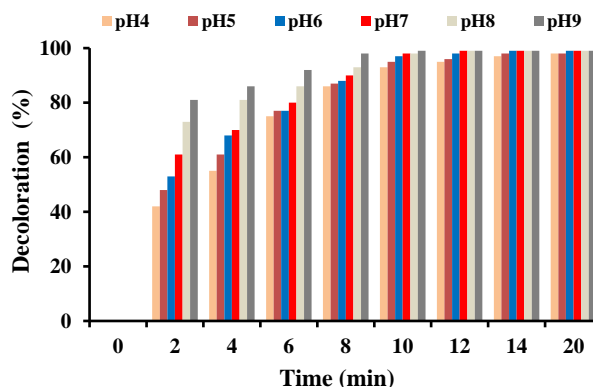


Fig. 13. The graph of the decolorization rate of methylene blue at different pH values from 4 to 9 using pulsed corona with the help of O₂ gas

شکل ۱۳- نمودار میزان رنگ‌بری متیلن‌بلو در pH های مختلف ۴ تا ۹ با استفاده از کرونای پالسی به کمک گاز O₂



Fig. 16. The amount of decolorization of the real effluent sample from the textile wastewater prepared from the textile industry

شکل ۱۶- میزان رنگ‌زدایی از نمونه پساب واقعی از فاضلاب نساجی تهیه شده از صنعت نساجی

نمونه‌ای از تصفیه فاضلاب واقعی نساجی با گذشت زمان در شکل ۱۶ قابل ملاحظه است که نشان‌دهنده استفاده از راهکار کارآمد و مؤثر پلاسمای سرد کرونا پالسی است. این پساب واقعی از کارخانه نساجی واقع در شهرک شمس‌آباد تهیه شد که پس از بررسی‌های آزمایشگاهی روی چند رنگ مختلف نساجی، به‌طور مستقیم آزمایش و بررسی شد.

۴- نتیجه‌گیری

تداوم و پیشرفت در زمینه صنعتی‌سازی فناوری پلاسما، نیازمند اقدامات جدی در مواجهه با چالش‌های متعددی است. این چالش‌ها از جمله افزایش هزینه‌ها و تبدیل فناوری پلاسما به یک راه‌حل

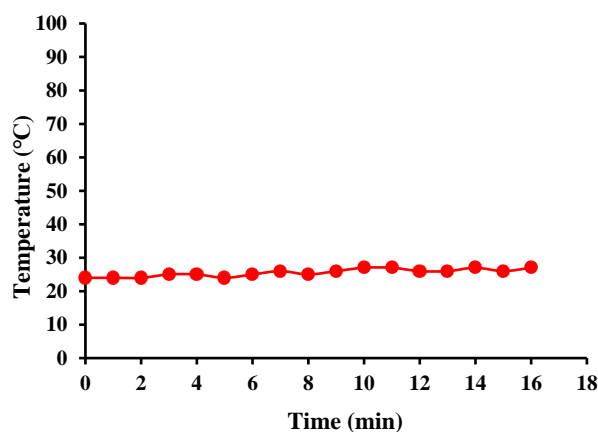


Fig. 14. The graph of temperature changes during the purification process using plasma with the help of different gases

شکل ۱۴- نمودار میزان تغییرات دما در طول فرایند تصفیه با استفاده از پلاسما با کمک گازهای مختلف

۳-۸- COD

غلظت مواد آلی در محلول با شاخص COD بررسی شد. برای انجام این آزمون از نمودار کالیبراسیون و محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات استفاده شد و نتایج حاصل از مقدار طول موج جذب با استفاده از این شاخص برحسب COD مطابق نمودار شکل ۱۵ برای درمان با پلاسمای تسلا و به کمک گاز اکسیژن بیان شد که مقدار کاهش COD در گاز اکسیژن به نسبت سایر گازها بیشتر بیان شد و یکی از دلایل انتخاب این گاز به‌عنوان مکمل فرایند هم همین موضوع بود.



محلی توسعه یابند که این اقدامات در نهایت منجر به کاهش هزینه‌های عملیاتی خواهد شد. در زمینه صنعت نساجی، فرایند رنگرزی و مراحل تکمیلی نقش اساسی در آلودگی پساب‌ها ایفا می‌کند. با این حال، هر کیلو الیاف در این صنعت می‌تواند بین ۳۲ تا ۶۲ لیتر پساب تولید کند که نیازمند بررسی دقیق و تصفیه مؤثرتر است.

پژوهش‌های اخیر همچنین به بررسی زیست‌پذیری تکنولوژی پلاسمای الکتریکی در تصفیه پساب‌های مختلف اختصاص یافته است. در مورد تصفیه پساب‌های پیچیده، همچون فاضلاب باران شهری، فاضلاب نساجی، آبهای سطحی، پساب‌های آبیاری و پساب‌های کوره کک، به چالش‌های جدیدی مواجه خواهیم شد که نیازمند راه‌حل‌های مبتکرانه و تلفیقی هستند. بعضی از ویژگی‌های عجیب این پساب‌ها سطح بالای COD و ترکیبی پیچیده از انواع وسیعی از اجزاء مختلف است؛ بنابراین تصفیه چنین پساب‌های پیچیده‌ای، کاری سخت بوده و به استراتژی تلفیق و متصل کردن روش‌های گوناگون، برای دستیابی به بهره‌متمایز برای استفاده از آن در مقیاس صنعتی وابسته است.

۵- قدردانی

نویسندگان، از همکاران آزمایشگاه بازیافت آب دانشگاه تهران که در اجرای این پژوهش ما را همراهی کردند، تشکر می‌کنند. از کمک صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (طرح شماره ۴۰۲۵۰۳۹) نیز کمال قدردانی را دارند.

قابل استفاده در شرایط واقعی، پیچیدگی‌های خود را دارند. پلاسمای با ارائه فرصتی برای کاهش و حذف آلاینده‌های محیطی، افزایش بهره‌وری در صنایع مختلف و تأمین انرژی، همچنین حذف و کاهش تولید پسماندهای ثانویه که امری اجتناب‌ناپذیر ولی قابل‌کنترل است، به‌عنوان یک ابزار مؤثر معرفی می‌شود. هر چند پلاسمای می‌تواند ابزاری مؤثر و توانمند برای کاهش و یا حذف آلاینده‌ها باشد؛ اما همچون تمام فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نیازمند بررسی تشکیل اجتناب‌ناپذیر ترکیبات میانی حین تجزیه آلاینده اصلی است که منجر به تولید آلاینده‌های ثانویه بعضاً سرسخت‌تر از آلاینده اصلی می‌شوند.

معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی که با بررسی تغییرات نیاز اکسیژن شیمیایی فاضلاب در طول تصفیه قابل‌اندازه‌گیری است، راهکار رفع نگرانی از آلاینده‌های ثانویه می‌باشد که البته در هر فرایندی نیازمند محاسبات سود و زیان است. سهولت قابل‌کنترل بودن یکی از ویژگی‌های بارز پلاسمای، به‌ویژه پلاسمای کرونا پالسی (تسلا) است که می‌تواند موجب مزیت آن بر سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته شود.

پژوهش‌های جدید برای بهبود کارایی پلاسمای، کاهش هزینه‌ها، افزایش انعطاف‌پذیری، کاهش مصرف انرژی، افزایش سرعت و ارتقای محیط‌زیستی این فناوری انجام می‌شود. برای بهره‌وری بهتر و استفاده طولانی‌مدت از پلاسمای، لازم است که سازه‌ها و تسهیلات موردنیاز، مانند منابع تغذیه (به‌عنوان مثال تأسیسات برق محلی) یا سیستم‌های مبتنی بر انرژی‌های تجدیدپذیر، با توجه به امکانات

References

- Ahmadi, A., Sarrafzadeh, M. H., Hosseinian, A. and Ghaffari, S. B., 2022. Foulant layer degradation of dye in Photocatalytic Membrane Reactor (PMR) containing immobilized and suspended $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$ MOF led to water flux recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106999. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106999>.
- Ananthanarasimhan, J., Lakshminarayana, R., Anand, M. and Dasappa, S., 2019. Influence of gas dynamics on arc dynamics and the discharge power of a rotating gliding arc. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(8), 08501. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6595/ab2169>.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. and Vander Mullen, J., 2002. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(4), 609-658. <https://doi.org/10.1016/S0584->



[8547\(01\)00406-2.](#)

- Bruggeman, P. and Leys, C., 2009. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing*, 42(5), 53001. <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001>.
- Capocelli, M., Joyce, E., Lancia, A., Mason, T. J., Musmarra, D. and Prisciandaro, M., 2012. Sonochemical degradation of estradiols: incidence of ultrasonic frequency. *Chemical Engineering Journal*, 210, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.084>.
- Ceccato, P., 2009. Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasma in a dense medium. PhD. Thesis Ecole Polytechnique University, Palaiseau, France. (In French)
- Chen, G., Zhou, M., Chen, S. and Chen, W., 2009. The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 786-791. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.067>.
- Dojcinovic, B. P., Roglic, G. M., Obradovic, B. M., Kuraica, M. M., Kostić, M. M., Nesic, J., et al. 2011. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 763-771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.086>.
- Esmaeeli, A., Sarrafzadeh, M. H., Zeighami, S., Kalantar, M., Bariki, S. G., Fallahi, A., et al. 2023. A comprehensive review on pulp and paper industries wastewater treatment advances. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 62(21), 8119-8145. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04393>.
- Feng, J., Zheng, Z., Luan, J., Li, K., Wang, L. and Feng, J., 2009. Gas-liquid hybrid discharge-induced degradation of diuron in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 838-846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.085>.
- Ferreira, A. R., Guedes, P., Mateus, E. P., Ribeiro, A. B. and Couto, N., 2020. Emerging organic contaminants in soil irrigated with effluent: electrochemical technology as a remediation strategy. *Science of The Total Environment*, 743, 140544. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140544>.
- Gomez, E., Rani, D. A., Cheeseman, C. R., Deegan, D., Wise, M. and Boccaccini, A. R., 2009. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 614-626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.017>.
- Guo, H., Jiang, N., Wang, H., Lu, N., Shang, K., Li, J., et al. 2019. Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO₂/WO₃ composites: mechanism and degradation pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 666-676. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.051>.
- Heidarpour, H., Padervand, M., Soltanieh, M. and Vossoughi, M., 2020. Enhanced decolorization of rhodamine B solution through simultaneous photocatalysis and persulfate activation over Fe/C₃N₄ photocatalyst. *Journal of Chemical Engineering Research and Design*, 153, 709-720. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.007>.
- Huang, F., Chen, L., Wang, H., Feng, T. and Yan, Z., 2012. Degradation of methyl orange by atmospheric DBD plasma: analysis of the degradation effects and degradation path. *Journal of Electrostatics*, 70(1), 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2011.10.001>.
- Iervolino, G., Vaiano, V. and Palma, V., 2019. Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Separation and Purification Technology*, 215, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.007>.



- Itikawa, Y. and Mason, N., 2005. Cross sections for electron collisions with water molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. NIST, 34(1), 1-22. <https://doi.org/10.1063/1.1799251>.
- Jiang, B., Zheng, J., Liu, Q. and Wu, M., 2012. Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. *Chemical Engineering Journal*, 204, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.088>.
- Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P. and Finney, W. C., 1995. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 41(1), 3-30. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00099-3](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3).
- Joshi, R. P. and Thagard, S. M., 2013. Streamer-like electrical discharges in water: part II. Environmental applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Springer, 33(1), 17-49. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-013-9436-x>.
- Lei, L., Zhang, Y., Zhang, X. and Shen, Y., 2008. Using a novel pulsed high-voltage gas-liquid hybrid discharge continuous reactor for removal of organic pollutant in oxygen atmosphere. *Journal of Electrostatics*, 66(1-2), 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2007.06.003>.
- Li, S., Dang, X., Yu, X., Abbas, G., Zhang, Q. and Cao, L., 2020. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: a review. *Chemical Engineering Journal*, 388(5), 124275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124275>.
- Li, X., Dong, Q., Li, F., Zhu, Q., Tian, Q., Tian, L., et al. 2024. Defective Bi@BiOBr/C microrods derived from Bi-MOF for efficient photocatalytic NO abatement: directional regulation of interfacial charge transfer via carbon-loading. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 340, 123238. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123238>.
- Lucas, M. S. and Peres, J. A., 2007. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/ H₂O₂/ solar light processes. *Journal of Dyes and Pigments*, 74(3), 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.005>.
- Lukes, P., 2001. Water treatment by pulsed streamer corona discharge. Institute of Plasma Physics AS CR, Prague, Czech Republic. 117 pages. [\[Link\]](#)
- Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C., et al. 2011. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Journal of Water Research*, 45(11), 3407-3416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.057>.
- Malik, M. A., Ghaffar, A. and Malik, S. A., 2001. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 10(1), 82. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/10/1/311>.
- Misra, N. N., Schlüter, O. and Cullen, P. J., 2016. *Cold plasma in food and agriculture fundamentals and applications*, Academic Press. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00009-3>.
- Neta, P. 1972. Reactions of hydrogen atoms in aqueous solutions. *Chemical Reviews*. ACS Publications, 72(5), 533-543. <https://doi.org/10.1021/cr60279a005>.
- Padervand, M., Ghasemi, S., Hajiahmadi, S. and Wang, C., 2021. K₄Nb₆O₁₇/Fe₃N/ α -Fe₂O₃/C₃N₄ as an enhanced visible light-driven quaternary photocatalyst for acetamiprid photodegradation, CO₂ reduction, and cancer cells treatment. *Journal of Applied Surface Science*, 544, 148939.



- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.148939>.
- Pishbin, M., Sarrafzadeh, M. H. and Faramarzi, M. A., 2021. Nitrate and phosphate removal efficiency of synechococcus elongatus under mixotrophic and heterotrophic conditions for wastewater treatment. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, 45, 1831-1843. <https://doi.org/10.1007/s40996-020-00514-6>.
- Rahimpour, M., Taghvaei, H., Zafarnak, S., Rahimpour, M. R. and Raeissi, S., 2019. Post-discharge DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: a comparison with different plasma operation methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103220. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103220>.
- Rathod, N. B., Kahar, S. P., Ranveer, R. C. and Annature, U. S., 2021. Cold plasma an emerging nonthermal technology for milk and milk products: a review. *Journal of Dairy Technology*, 74(4), 615-626. <http://dx.doi.org/10.1111/1471-0307.12771>.
- Roots, R. and Okada, S., 1975. Estimation of life times and diffusion distances of radicals involved in X-ray-induced DNA strand breaks or killing of mammalian cells. *Radiation Research, Academic Press, Inc.*, 64(2), 306-320. <https://doi.org/10.2307/3574267>.
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R. and Firoozbahr, M., 2020. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138-163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- Shen, Y., Lei, L., Zhang, X., Zhou, M. and Zhang, Y., 2008. Effect of various gases and chemical catalysts on pHenol degradation pathways by pulsed electrical discharges. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 713-722. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.024>.
- Somasiri, W., Li, X. F., Ruan, W. Q. and Jian, C., 2008. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Journal of Bioresource Technology*, 99(9), 3692-3699. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.024>.
- Sruthi, N. U., Josna, K., Pandiselvam, R., Kothakota, A., Gavahian, M. and Khaneghah, A. M., 2022. Impacts of cold plasma treatment on physicochemical, functional, bioactive, textural, and sensory attributes of food: a comprehensive review. *Journal of Food Chemistry*, 368, 130809. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130809>.
- Staehelin, J. and Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16(10), 676-681. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>.
- Sugiarto, A. T., Ohshima, T. and Sato, M., 2002. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water. *Thin Solid Films*, 407(1-2), 174-178. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00036-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00036-6).
- Tahmasebi, A., Ghaffari, S. B. and Sarrafzadeh, M. H., 2024. Techno-economic comparison of two hydroxyl and sulfate radicals based advanced oxidation process for enhancing biodegradability of pulp and paper mill wastewater. *Journal of Chemical Engineering Science*, 293, 120095. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120095>.
- Ucar, Y., Ceylan, Z., Durmus, M., Tomar, O. and Cetinkaya, T., 2021. Application of cold plasma technology in



- the food industry and its combination with other emerging technologies. *Trends in Food Science and Technology*, 114, 355-371. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.004>.
- Vandenbroucke, A. M., Morent, R., De Geyter, N. and Leys, C., 2011. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 30-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.060>.
- Willberg, D. M., Lang, P. S., Höchemer, R. H., Kratel, A. and Hoffmann, M. R., 1996. Degradation of 4-chlorophenol, 3, 4-dichloroaniline, and 2, 4, 6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor. *Environmental Science and Technology, ACS Publications*, 30(8), 2526-2534. <https://doi.org/10.1021/es950850s>.
- Yin, X., Bian, W. and Shi, J., 2009. 4-chlorophenol degradation by pulsed high voltage discharge coupling internal electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1474-1479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.094>.
- Zhan, J., Zhang, A., Heroux, P., Guo, Y., Sun, Z., Li, Z., et al. 2020. Remediation of perfluorooctanoic acid (PFOA) polluted soil using pulsed corona discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121688>.





© The Author(s)

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

