

ISBN: 978-99976-764-2-9

ISSN 2637-1987 (Print)

11. Naučno-stručna konferencija  
**Studenti u susret nauci – StES 2018**

**ZBORNIK RADOVA**

**Prirodne nauke  
Nauka u službi čovjeka**

11<sup>th</sup> scientific conference  
**Students encountering science – StES 2018**

**PROCEEDINGS**

**Natural Sciences  
Science in the Service of Mankind**

Banja Luka  
2018.

Izdavač:  
Univerzitet u Banjoj Luci

Za izdavača:  
prof. dr Goran Latinović

Urednik:  
Srđan Šabić

Lektor za srpski jezik:  
Aleksandra Savić

Lektor za engleski jezik:  
Milica Guzijan

Štampa:  
Komesgrafika, doo. Banja Luka

Tiraž:  
50

Naučno-programski odbor i recenzenti:

Doc.dr Milica Balaban  
As. mr Ivana Samelak  
As. mr Marko Ivanišević,  
Prof.dr Draško Marinković  
Prof. dr Biljana Kukavica  
As. mr Nemanja Raković  
Doc.dr Suzana Gotovac-Atlagić  
Prof. dr Saša Zeljković  
Prof. dr Branko Predojević  
As. mr Milana Grbić  
Doc.dr. Svjetlana Lolić  
Doc.dr. Goran Mirjanić  
As. mr Dimitrije Čvokić  
Prof. dr Siniša Vučenović  
Doc.dr Milica Balaban  
As. mr Ivana Samelak  
As. mr Marko Ivanišević  
Prof.dr Draško Marinković  
Prof. dr Biljana Kukavica  
As. mr Nemanja Raković  
Doc.dr Suzana Gotovac-Atlagić  
Prof. dr Saša Zeljković  
Prof. dr Branko Predojević  
As. mr Milana Grbić  
Doc.dr. Svjetlana Lolić  
Doc.dr. Goran Mirjanić  
As. mr Dimitrije Čvokić  
Prof. dr Siniša Vučenović

## OPTIMIZACIJA PLAZME U REAKTORU SA DIELEKTRIČNIM BARIJERNIM PRAŽNENJEM

Sladana D. Savić  
Hemijski fakultet  
Univerzitet u Beogradu  
sladjana.savic@rocketmail.com

### Apstrakt

Ispitan je uticaj radnog gasa, frekvencije i napona električne struje na generisanje reaktivnih vrsta u koaksijalnom reaktoru sa dielektričnim barijernim pražnjenjem (DBD-reaktor). Plazma u ovom DBD-reaktoru je u kontaktu sa padajućim vodenim filmom i primenjivana je za degradaciju teško razgradivih organskih jedinjenja u vodi. Svojstva plazme su okarakterisana merenjem sadržaja vodonik-peroksida, kao i praćenjem promene temperature, provodljivosti i pH. U pogledu navedenih kriterijuma, najbolja kombinacija je plazma koja se generiše u argonu na 300 Hz i 14 kV u poređenju sa vazduhom (300 Hz; 14 kV i 17 kV) i smešom argona i kiseonika (8:2 VV; 300 Hz 12 kV). Za izabrani slučaj Ar; 300 Hz; 14 kV u poslednjem prolazu vode kroz DBD-reaktor koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iznosi 39,36 mgdm<sup>-3</sup>, pH 4,15, provodljivost je 12 μScm<sup>-1</sup>, a temperatura 32,0 °C. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je tretman vode DBD-reaktorom visoko efikasan i da se performanse plazme mogu podešavati menjanjem sastava radnog gasa i električnih parametara.

**Ključne reči:** hemija plazme, vodonik-peroksid, argon, DBD-reaktor, električni parametri.

### Uvod

Sa sve većim brojem različitih klasa jedinjenja potrebno je pronalaziti efikasne načine za njihovo uklanjanje iz životne sredine (Jiang i saradnici, 2014, strana 349; Wang i Xu, 2018, strana 631). Posebno zanimljiv sistem u životnoj sredini je voda – u njoj živi veliki broj različitih organizama, a kopnene životinje zavise od izvora vode. U slučaju nemara, uticaj zagađene vode na ljudsko zdravlje može biti fatalan. Kada strane organske supstance (lekovi, hormonske tablete, tekstilne boje, organski rastvarači i drugo) dospeju u vodu (slučajno ili namerno), potrebno ih je ukloniti metodom koja je efikasna i neselektivna. Primena ovakvog tretmana vode je moguća nakon izlaska problematične vode iz industrije, ali pre ulaska u recipijentno vodeno telo (Jiang i saradnici, 2014, strana 349).

Unapređeni oksidacioni procesi (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP) obuhvataju niz tehnika hemijske oksidacije koje ispunjavaju navedene uslove za uspešnu degradaciju organskih supstanci u vodi (Sharma i saradnici, 2011, strana 1). Definicija AOP-a je da su to procesi koji se koriste u tretmanu vode na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku koji uključuju generisanje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da ostvare efekat prečišćavanja vode. Oblast primene AOP-a predstavlja i netermalna plazma. Primer tehnike koja se temelji na generisanju plazme u kontaktu sa vodom je reaktor sa dielektričnim barijernim pražnjenjem na atmosferskom pritisku (engl. Dielectric Barrier Discharge). Plazma u DBD-reaktoru u kontaktu sa vodenim filmom generiše izuzetno hemijski aktivne vrste kao što su reaktivne kiseonične ili azotne vrste (Dojčinović i saradnici, 2012, strana 537). Prednost ovakvog tretiranja vode je u tome što se reagensi ne dodaju, već se generišu *in situ* (Dojčinović i saradnici, 2016, strane 835–837; Dojčinović i saradnici, 2008, strana 394). Neke od mogućih jednačina (1–5) dobijanja reaktivnih kiseoničnih vrsta u plazma indukovanim reakcijama, među kojima hidroksilni radikal (•OH) i vodonik-peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) date su u nastavku (Dojčinović i saradnici, 2011, strana 764):



U ovom radu je korišćen koaksijalni DBD-reaktor sa padajućim vodenim filmom koji je originalna konstrukcija Laboratorije za fiziku i tehnologiju plazme pri Univerzitetu u Beogradu – Fizičkom fakultetu. Plazma je generisana primenom električnog polja visokog napona na gas koji struji između dve koaksijalno postavljene cevi u DBD-reaktoru. Konstrukcija ovog reaktora omogućava kontakt plazme sa tankim padajućim vodenim filmom (Kovačević i saradnici, 2017, strana 3, Brandenburg i saradnici, 2014, strana 208).

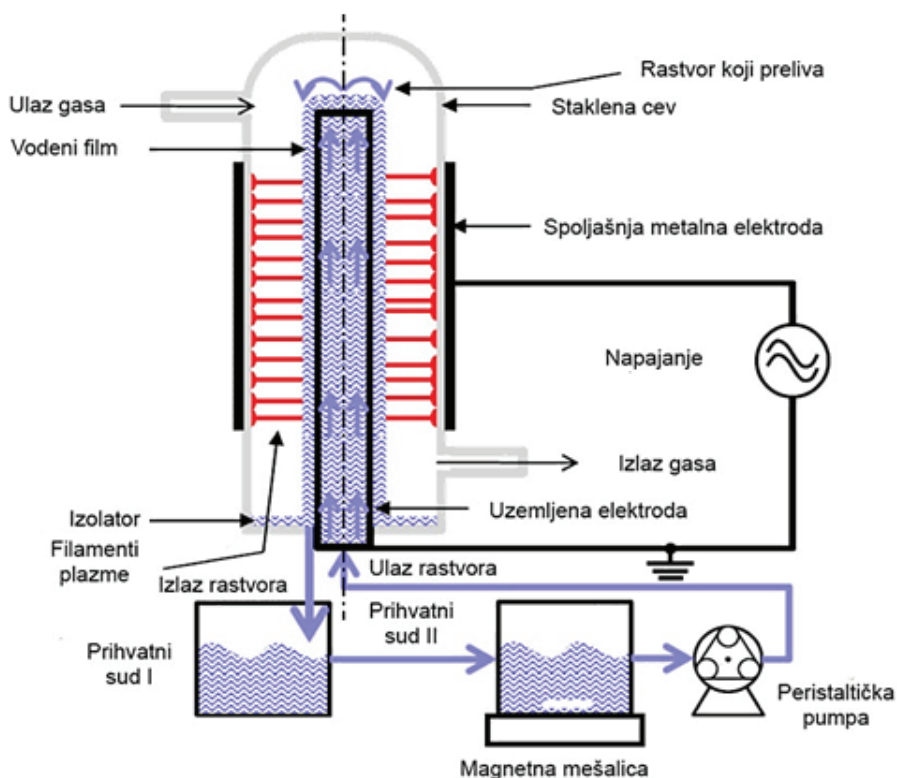
U ovom radu je ispitan uticaj sastava radnog gasa, frekvencije i napona na produkciju vodonik-peroksida (kao stabilne, ali hemijski izuzetno aktivne vrste), ali i provodljivosti, temperature i pH. Cilj ovog rada je bilo pronalazjenje optimalne kombinacije primenjenog radnog gasa i parametara struje (frekvencija i napon), kako bi produkcija reaktivnih vrsta ( $H_2O_2$ ) i sadržaj jona izlazne vode (provodljivost i pH), kao i temperatura, bili najpovoljniji.

## Materijali i metode

Postavka eksperimenta: DBD-reaktor, sud za dejonizovanu vodu i boca sa gasom povezani su kao na Slici 1. Dejonizovana voda ( $600\text{ cm}^3$ ) je, uz višestruko recirkulisanje (ukupno osam prolaza), propuštana kroz DBD-reaktor. Protok vode je  $0,125\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ , a protok gasa  $5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ . U alikvotima prikupljenim nakon svakog prolaza su određivani temperatura, provodljivost, pH i sadržaj  $H_2O_2$ .

Materijali: Kao ispitivana tečnost korišćena je dejonizovana voda (pH 5,62, provodljivost  $1,0\text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$ ,  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ). Kao radni gasovi korišćeni su sledeći: vazduh, argon i smeša kiseonika i argona (8:2 VV). Za određivanje sadržaja vodonik-peroksida,  $H_2O_2$ , korišćen je reagens titanil-sulfat,  $TiO(SO_4)\cdot H_2SO_4$  (vodeni rastvor), pripremljen modifikovanom metodom po Ajzenbergu (Eisenberg 1943, strana 327; Dojčinović, 2011, strana 103) i vodonik-peroksid,  $H_2O_2$  (30 %, Carlo Elba, Italija). Od pribora i instrumenta korišćeni su: termometar, pH-metar (Orion Star A221, Thermo Scientific, Mađarska), konduktometar (Cond 330i / SET©, Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten, WTW, Nemačka), spektrofotometar (UV-Vis spectrophotometer, Evolution 220©, Thermo Scientific, Mađarska) i reaktor za generisanje plazme na principu dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom.

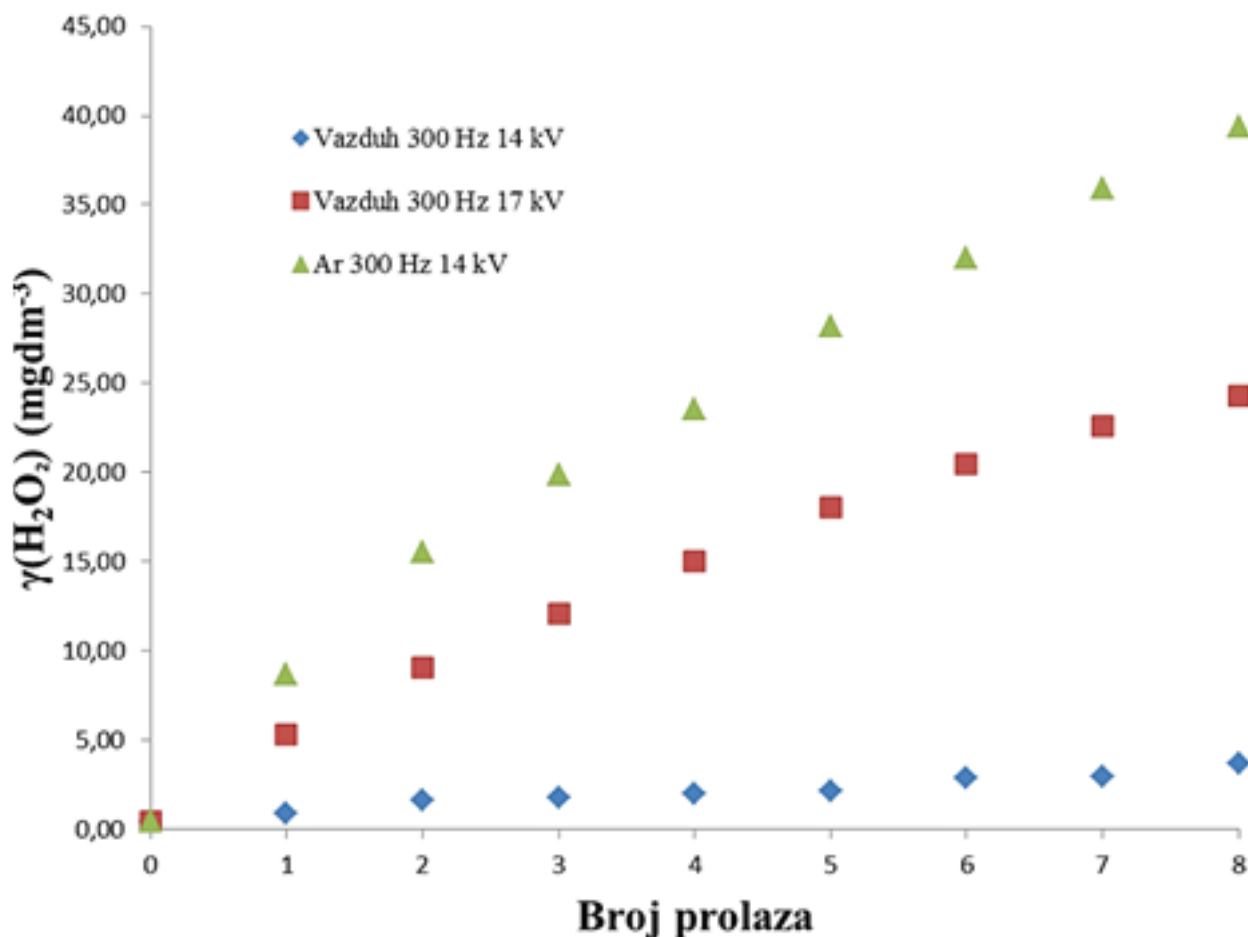
Metode: Spektrofotometrijsko određivanje sadržaja  $H_2O_2$  zasniva se na principu razvijanja žute boje ( $A_{407}$ ) nakon reakcije sa titanil-jonom, pri čemu nastaje pertitanska kiselina (jednačina 6),  $H_2TiO_4$  (Eisenberg 1943, strana 327). Sadržaj vodonik-peroksida određivan je na taj način što je  $1\text{ cm}^3$  uzorka pomešan sa  $2\text{ cm}^3$  reagensa, titanil-sulfata. Nakon homogenizovanja merena apsorbanca dobijene smeše na  $407\text{ nm}$ .



Slika 1. Šematski prikaz DBD-reaktora (Brandenburg i saradnici, 2014, strana 208, prilagođeno)

## Rezultati i diskusija

Poređen je sadržaj  $H_2O_2$ , pH, provodljivost i temperatura deionizovane vode nakon propuštanja kroz DBD-reaktor. Na Slici 2 i 5 prikazan je rast sadržaja vodonik-peroksida ( $H_2O_2$ ) pri svim korišćenim gasovima i svim naponima sa povećanjem broja recirkulisanja tretirane deionizovane vode. Na Slici 2 se vidi da na porast koncentracije  $H_2O_2$  u istom gasu (vazduh) i istoj frekvenciji (300 Hz) zavisi od primenjenog napona, to jest značajno je veći sadržaj  $H_2O_2$  na 17 kV u poređenju sa 14 kV. U Tabeli 1 dat su podaci regresione analize podataka na osnovu koji je konstruisan grafik na Slici 2. Podaci iz Tabele 1 ukazuju da je zavisnost koncentracije  $H_2O_2$  od broja propuštanja deionizovane vode kroz opisani DBD-reaktor linearna za sve ispitivane kombinacije gasova i napona pražnjenja.

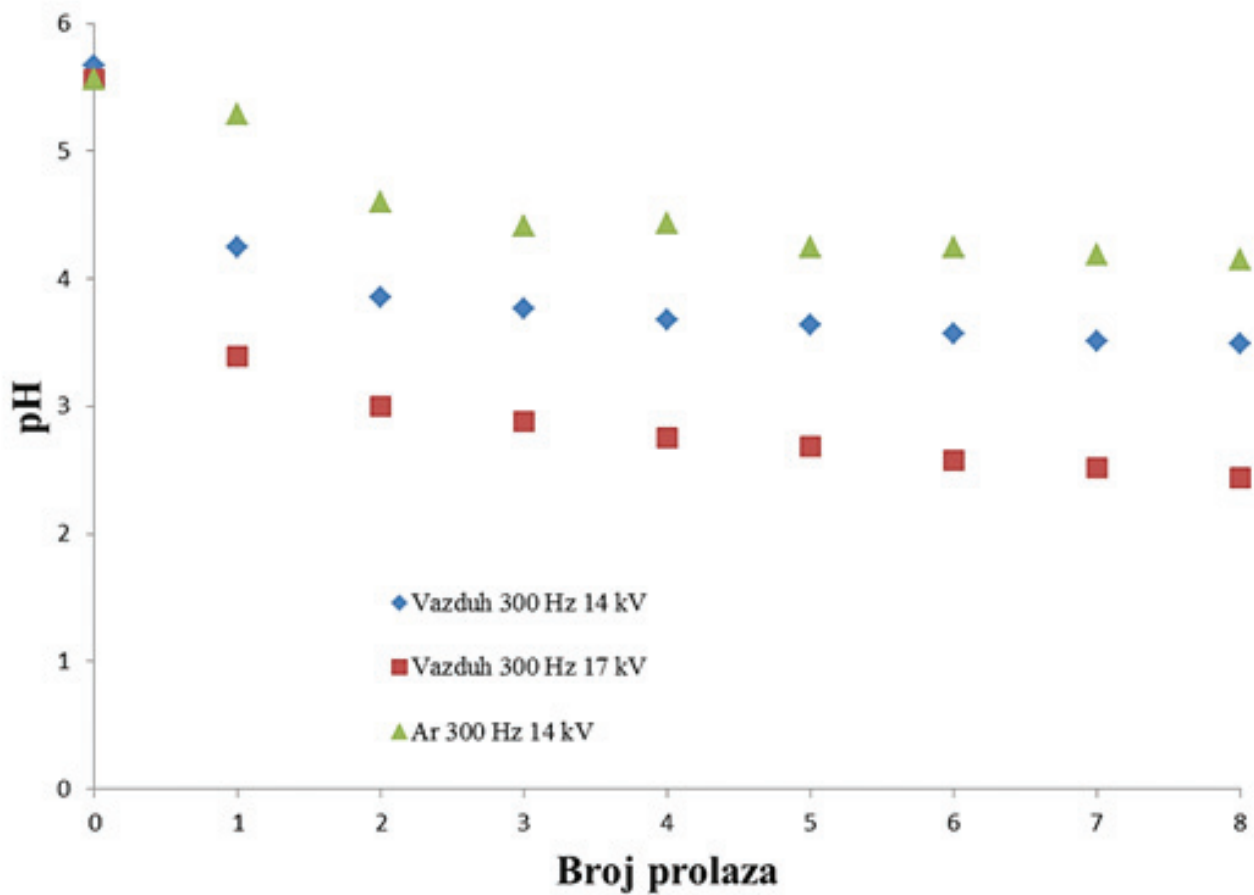


Slika 2. Zavisnost koncentracije vodonik-peroksida ( $mgdm^{-3}$ ) od broja prolaza deionizovane vode kroz DBD-reaktor, 300 Hz, gasovi vazduh (14 kV i 17 kV) i argon (14 kV)

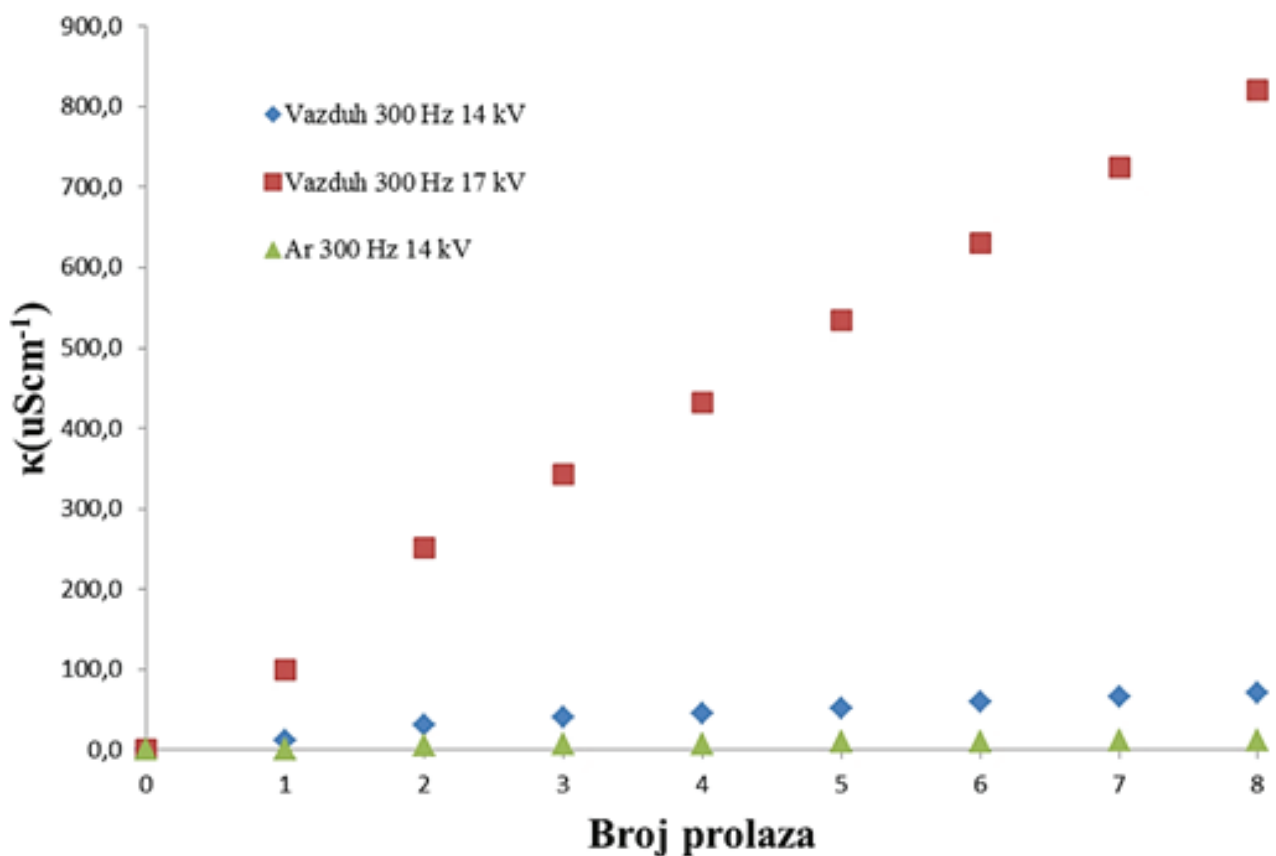
Tabela 1. Podaci regresione analize zavisnosti koncentracije  $H_2O_2$  od broja prolaza deionizovane vode kroz DBD-reaktor na 300 Hz za vazduh (14 kV i 17 kV) i argon (14 kV)

Parametar	Vazduh 14 kV	Vazduh 17 kV	Ar 14 kV
Odsečak	0,60440	2,43511	4,08920
Nagib krive	0,366	2,932	4,637
$R^2$	0,9713	0,9818	0,9797

Ukoliko se kao radni gas koristi čist argon (300 Hz, 14 kV),  $C(H_2O_2)$  prevazilazi i najbolji slučaj sa vazduhom (300 Hz, 17 kV). Ukoliko se pored parametara provodljivosti i pH (Slike 3 i 4) za sisteme vazduh (300 Hz, 14 kV i 17 kV) i argon (300 Hz, 14 kV), najveća provodljivost i najniža pH se dobija za sistem vazduh (300 Hz, 17 kV). To znači da u tom sistemu nastaje najviše jona, a kako u vazduhu ima azota, lako se može pretpostaviti da ovakvi rezultati potiču od nastale azotne kiseline. Dakle, kombinacija vazduh (300 Hz, 17 kV), iako konkurentna prema sadržaju  $H_2O_2$ , nije bolja od kombinacije argona kao radnog gasa, pri čemu je frekvencija električne struje koja generiše plazmu 300 Hz, a napon 14 kV.



Slika 3. Zavisnost pH od broja prolaza dejonizovane vode kroz DBD-reaktor, 300 Hz, gasovi vazduh (14 kV i 17 kV) i argon (14 kV)

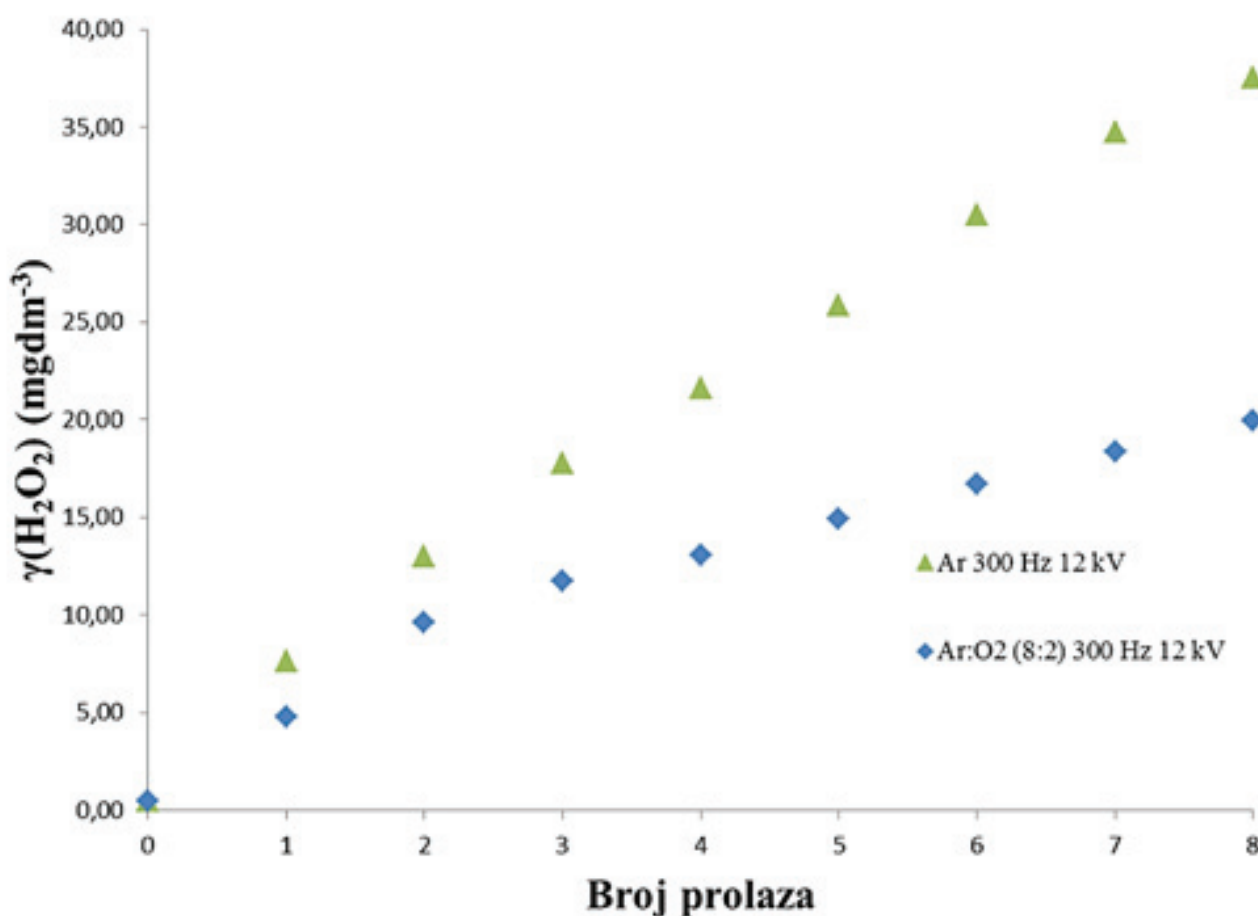


Slika 4. Zavisnost provodljivosti ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) od broja prolaza dejonizovane vode kroz DBD-reaktor, 300 Hz, gasovi vazduh (14 kV i 17 kV) i argon (14 kV)

Linearna zavisnost provodljivosti od broja recirkulisanja tretirane dejonizovane vode kroz DBD-reaktor jasno se uočava i na osnovu podataka izvučenih iz linearne regresije, koji su dati u Tabeli 2. Slučaj koji pokazuje najbolju zavisnost je provodljivost dejonizovane vode u tretmanu plazmom koja se generiše u vazduhu pri 300 Hz i 17 kV.

Tabela 2. Podaci regresione analize zavisnosti provodljivosti od broja prolaza dejonizovane vode kroz DBD-reaktor na 300 Hz za vazduh (14 kV i 17 kV) i argon (14 kV)

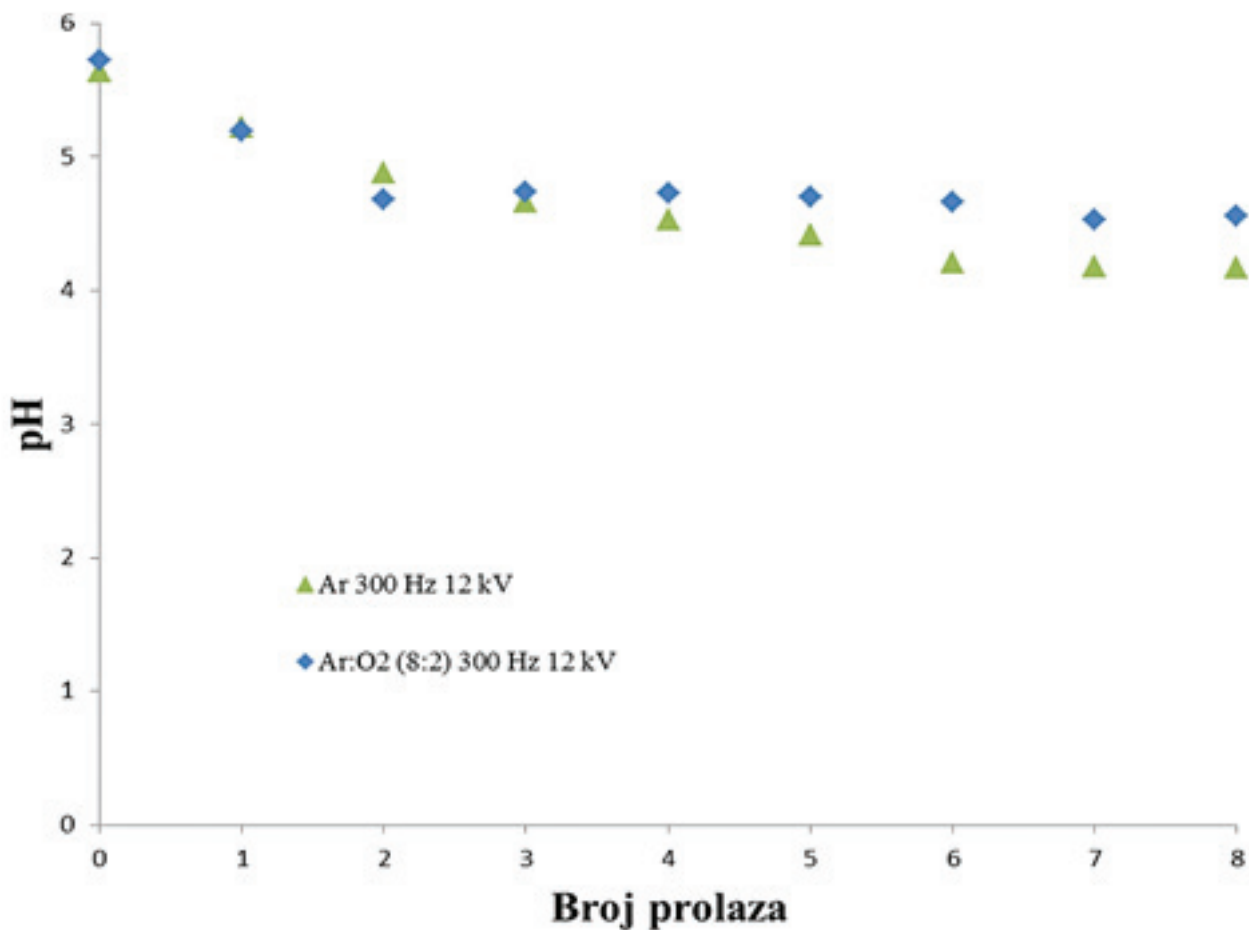
Parametar	Vazduh 14 kV	Vazduh 17 kV	Ar 14 kV
Odsečak	7,6489	19,3511	1,2933
Nagib krive	8,610	101,723	1,443
R <sup>2</sup>	0,9572	0,9964	0,9401



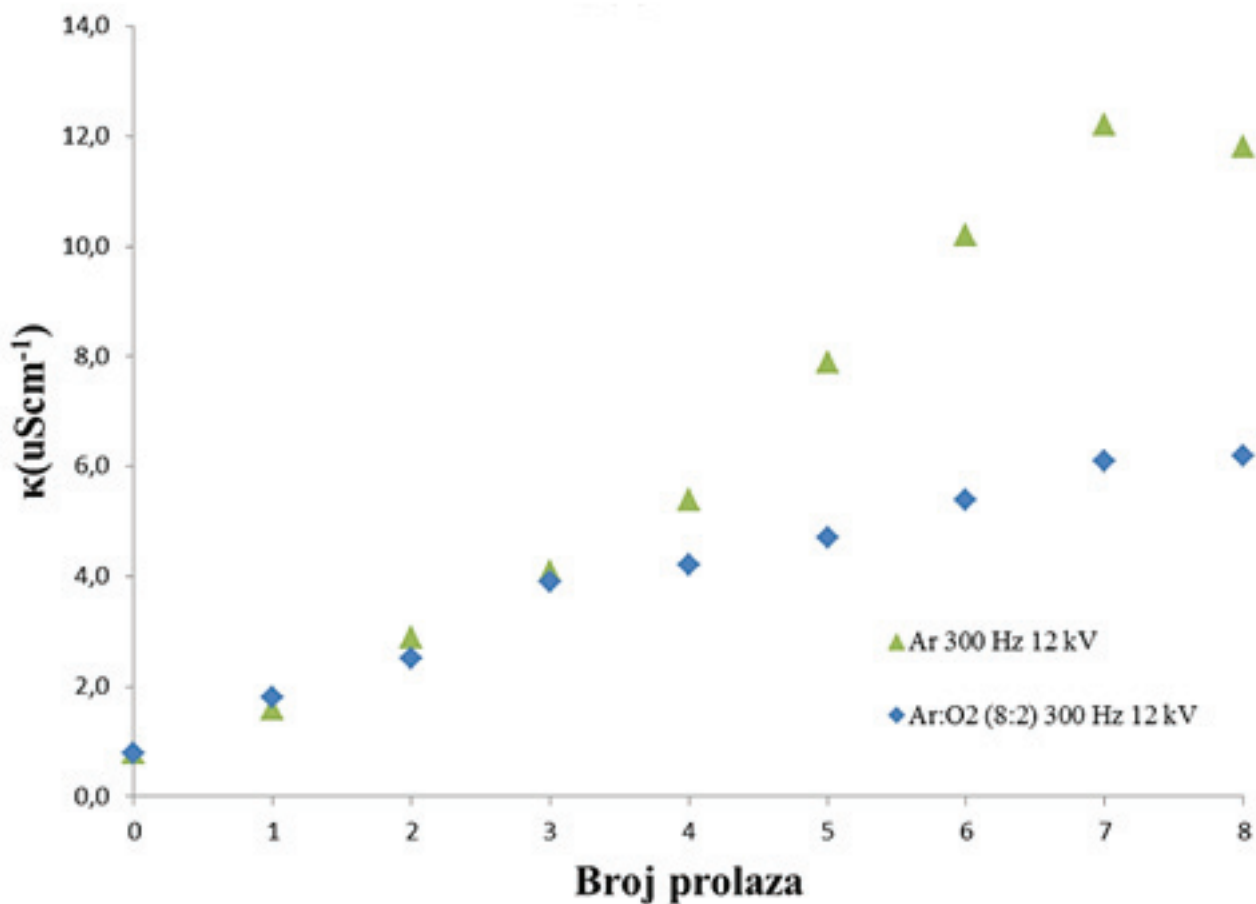
Slika 5. Zavisnost koncentracije vodonik-peroksida (mgdm<sup>-3</sup>) od broja prolaza dejonizovane vode kroz DBD-reaktor, 300 Hz, gasovi argon (12 kV) i argon:kiseonik (12 kV)

Kombinacija argona sa kiseonikom (8:2 VV) je zanimljiva za ispitivanje jer po sadržaju kiseonika odgovara vazduhu, ali nema već diskutovanog efekta porasta kiselosti i provodljivosti (desetine  $\mu\text{Scm}^{-1}$  u poređenju sa vazduhom – skoro  $1 \text{ mScm}^{-1}$ ) tretirane dejonizovane vode, što se vidi na slikama 3–4 i 6–7. Produkcija  $\text{H}_2\text{O}_2$  u  $\text{Ar}:\text{O}_2$  (8:2 VV) na 300 Hz i 12 kV nešto je manja u poređenju sa čistim argonom sa istim električnim parametrima. Ova smeša gasova je uporediva sa vazduhom na 300 Hz i 17 kV.

Zanemarljiva prednost  $\text{Ar}:\text{O}_2$  (8:2 VV) u odnosu na čist argon se uočava prema pH vrednostima i provodljivosti (Slika 6 i 7). Ne treba zanemariti da su eksperimenti izvođeni u laboratorijskim uslovima i da ove neznatne razlike mogu imati izuzetan značaj pri izvođenju plazma-tretmana u većim razmerama. Temperatura nije značajno rasla u toku celokupnog tretmana, pa su u Tabeli 1 prikazane početne (voda pre tretmana – 0 i nakon prvog prolaza) i krajnje vrednosti temperature (poslednji prolaz – 8).



Slika 6. Zavisnost pH od broja prolaza dejonizovane vode kroz DBD-reaktor, 300 Hz, gasovi argon (12 kV) i argon:kiseonik (12 kV)



Slika 7. Zavisnost provodljivosti ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) od broja prolaza dejonizovane vode kroz DBD-reaktor, 300 Hz, gasovi argon (12 kV) i argon:kiseonik (8:2 VV) (12 kV)



Tabela 1. Temperatura dejonizovane vode pri svakom prolazu kroz DBD-reaktor na 300 Hz u različitim gasovima i različitim naponima

Broj prolaza	Ar 12 kV	Ar:O <sub>2</sub> 12 kV	Vazduh 14 kV	Vazduh 17 kV	Ar 14 kV
0	24,3	23,4	24,0	24,3	24,3
1	25,8	24,3	26,0	28,2	27,1
8	30,9	26,6	26,1	33,4	32,0

### Zaključak

U okviru ovog rada generisana je plazma u koaksijalnom reaktoru sa dielektričnim barijernim pražnjenjem (DBD-reaktor), koja pripada tehnikama unapređenih oksidacionih procesa. Konstrukcija DBD reaktora omogućava protočan režim rada i formiranje tankog padajućeg vodenog filma. Kontakt plazme sa vodom generiše potrebne hemijski aktivne vrste koje uspešno mineralizuju organska jedinjenja. Rezultati pokazuju da promenom sastava radnog gasa, frekvencije i napona električne struje potrebne za pražnjenje u gasu utiču na sadržaj reaktivnih kiseoničnih vrsta (u ovom slučaju vodonik-peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ali i stvaranje jona u tretiranoj vodi, što se prati merenjem provodljivosti i pH-vrednosti. Procenjeno na osnovu ovih parametara, najbolji od ispitanih sistema je argon kao radni gas, uz električnu struju frekvencije 300 Hz i napona 14 kV potrebne za generisanje plazme od atomskog gasa kao što je argon. Pri ovim uslovima sadržaj H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iznosi 39,36 mg/dm<sup>3</sup>, pH 4,15, provodljivost je 12 μScm<sup>-1</sup>, a temperatura 32,0 °C za osmi prolaz vode kroz DBD-reaktor. Ovaj tip unapređenih oksidacionih procesa obećava kao tehnika za uklanjanje sve brojnijih supstanci koje dospevaju u vodene sisteme širom sveta.

### Literatura

- Brandenburg, R, Kovačević, V. V, Schmidt, M, Basner, R, Kettlitz, M, Sretenović, G. B, Obradović, B. M, Kuraica, M. M, Weltmann, K. D. (2014): *Plasma-Based Pollutant Degradation in Gas Streams: Status, Examples and Outlook*, Contributions to Plasma Physics, broj 54/2, Wiley-Vch, str. 202–214.
- Dojčinović, B. (2011): *Primena reaktora na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja za dekolorizaciju reaktivnih tekstilnih boja*. Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet, Beograd.
- Dojčinović, B. P, Manojlović, D, Roglić, G. M, Obradović, B. M, Kuraica, M. M, Purić, J. (2008): *Degradation of Aqueous Phenol Solutions by Coaxial DBD Reactor*, Publications of the Astronomical Observatory, broj 84, Astronomska opservatorija beograd, str. 391–395.
- Dojčinović, B. P, Obradović, B. M, Kuraica, M. M, Pergal, M. V., Dolić, S. D, Indić, D. R, Tosti, T. B, Manojlović, D. D. (2016): *Application of non-thermal plasma reactor for degradation and detoxification of high concentrations of dye Reactive Black 5 in water*. Journal of Serbian Chemical Society, broj 81, Srpsko hemijsko društvo, str. 829–845.
- Dojčinović, B. P, Roglić, G. M, Obradović, B. M, Kuraica, M. M, Kostić, M. M, Nešić, J, Manojlović, D. D. (2011): *Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge*, Journal of Hazardous Materials, broj 192, Elsevier, str. 763–771.
- Dojčinović, B. P, Roglić, G. M, Obradović, B. M, Kuraica, M. M, Tosti, T. B, Marković, M. D, Manojlović, D. D. (2012), *Decolorization of Reactive Black 5 using a Dielectric Barrier Discharge in the presence of inorganic salts*, Journal of Serbian Chemical Society, broj 77, Srpsko hemijsko društvo, str. 535–548.
- Eisenberg, G. (1943): *Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide*, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition - Analytical Chemistry, broj 15, American Chemical Society, str. 327–328.
- Jiang, B, Zheng, J, Qiu, S, Wu, M, Zhang, Q, Yan, Z, Xue, Q. (2014) *Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation*. Chemical Engineering Journal, broj 236, Elsevier, str. 348–368.
- Kovačević, V. V, Dojčinović, B. P, Jović, M, Roglić, G. M, Obradović, B. M, Kuraica, M. M. (2017): *Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres*. Journal of Physics D: Applied Physics, broj 50. IOPScience, str. 1–19.
- Sharma, S, Ruparelia, J, Patel, M. (2011): *A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment*, U: Mehta, U. (ur.), 2<sup>nd</sup> International Conference On Current Trends In Technology - NUiCONE 2011, Nirma University International Conference on Engineering, Gujarat, str. 1–7.
- Wang, J. and Xu, L. (2018): *AOPs for municipal and industrial wastewater treatment*, U: Stefan, M. (ur.), Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - Fundamentals and Applications, IWA Publishing, London, str. 631–665.

## PLASMA OPTIMIZATION IN REACTORS WITH DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

Sladjana D. Savic  
Faculty of Chemistry  
University of Belgrade  
sladjana.savic@rocketmail.com

### Abstract

The influence of working gas, frequency and voltage of electric current on the generation of reactive species in a dielectric barrier discharge coil reactor (DBD reactor) was examined. The plasma in this DBD reactor is in contact with the falling aqueous film and it is used to degrade heavily degradable organic compounds in water. Plasma properties are characterized by measuring the content of hydrogen peroxide, as well as monitoring the temperature, conductivity and pH. In terms of the above criteria, the best combination is plasma generated in argon at 300 Hz and 14 kV in comparison to air (300 Hz, 14 kV and 17 kV) and to argon and oxygen mixture (8: 2 VV; 300 Hz 12 kV). For the selected case Ar; 300 Hz; 14 kV in the last water pass through the DBD reactor, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration is 39.36 mg / dm<sup>3</sup>, pH 4.15, the conductivity is 12 μS<sub>cm</sub><sup>-1</sup> and the temperature is 32.0 ° C. Based on the results obtained, it can be concluded that water treatment with the DBD reactor is highly efficient and that plasma performance can be adjusted by changing the composition of working gas and electrical parameters.

**Keywords:** *plasma chemistry, hydrogen peroxide, argon, DBD reactor, electrical parameters*