УДК 537.523.4

МНОГОИСКРОВОЙ РАЗРЯД В ЖИДКОСТИ С ИНЖЕКЦИЕЙ ГАЗА В МЕЖЭЛЕКТРОДНОЕ ПРОСТРАНСТВО КАК ИСТОЧНИК ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ОКИСЛОВ АЗОТА

И. В. Моряков, В. В. Гудкова, М. А. Зимина, А. М. Анпилов

Приведены результаты исследования многоискрового разряда в деионизированной воде (проводимость не более 0.1 *мкСм/см) с инжекцией газа в межэлектродное пространство. В экспериментах был использован генератор импульсов с энергией накопительного конденсатора до* 1.6 *Дж, напряжением до* 20 *кВ, длительностью импульса* 1.5 . . . 2 *мкс. Представлены количественные измерения образовавшихся под действием разряда активных форм кислорода и азота в жидкости в зависимости от времени воздействия разряда и типа инжектируемого газа. Проанализировано влияние материала электродов на динамику наработки долгоживущих химических соединений.*

Ключевые слова: искровой разряд, плазменная активация жидкости, эрозия электродов, пероксид водорода, нитрит-ионы, нитрат-ионы.

Введение. В последние годы большое внимание уделяется изучению вопроса взаимодействия низкотемпературной плазмы и жидкости [1–3] с целью дальнейшего применения результатов исследований для решения широкого спектра прикладных задач: материаловедение, экология [4], медицина, биология [5], пищевая промышленность, сельское хозяйство [6].

При взаимодействии низкотемпературной плазмы с водной средой в результате сложных многофакторных физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз, образуются химические соединения, обладающие высокой биологической активностью, например, $OH\cdot$, $O\cdot$, H_2O_2, $ONOO^-$, NO_2^-, NO_3^-. Данный процесс в литературе принято называть активацией жидкости плазмой [7].

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: igor_miw@mail.ru.

Широкое применение плазменно-активированные жидкости нашли в сельском хозяйстве. Так в [8] были получены результаты по ускорению прорастания, более высокому содержанию хлорофилла и белков при использовании плазменно-активированной деионизированной воды в выращивании капусты *Brassica campestris L.* Концентрации NO_x варьировались от 0.52 ± 0.04 до 144.37 ± 1.48 мкМ, H_2O_2 от 0.417 ± 0.01 до 3.875 ± 0.441 мкМ. В [9] использование обработанной искровым разрядом деионизированной воды (концентрации NO_2^- варьировались от 25 до 230 мкМ; концентрации H_2O_2 от 60 до 240 мкМ) приводило к увеличению активных форм кислорода в семенах, листьях и корнях, а также к активации генов бобовой культуры *Vigna mungo L.*

Наиболее значимые физико-химические процессы происходят в области раздела газа, плазмы и жидкости. Интенсифицирование данных процессов является важной задачей. Для ее решения по всему миру было создано множество разрядных систем, которые условно можно разделить на три типа [1]: разряд инициируется непосредственно в жидкости, над поверхностью жидкой среды (в том числе, когда, включая, жидкая среда является вторым электродом), и в многофазных системах (например, в пузырьках и аэрозолях).

В данной работе исследуется высоковольтный многоискровой разряд в жидкости с инжекцией газа в межэлектродное пространство. Важно отметить, что существенный недостаток разрядных систем состоит в том, что, как правило, область взаимодействия разряда с объектом воздействия очень мала. Это приводит к тому, что жидкая среда обрабатывается локально, продукты плазмохимических реакций распределены в объеме жидкости крайне неравномерно: вблизи области развития разряда наблюдается высокая концентрация нарабатываемых веществ, что со временем приводит к падению эффективности их наработки. В предлагаемой системе данный недостаток нивелирован самим способом реализации разряда.

Основная цель работы состояла в том, чтобы провести испытания созданной в ИОФ РАН многоискровой разрядной системы [10]. При этом особое внимание было уделено влиянию используемого материала электродов на наработку веществ в жидкой среде. Для этого экспериментально были получены количественные характеристики образующихся в жидкости долгоживущих активных форм кислорода и азота в зависимости от материала электродной системы, типа инжектируемого газа и вклада энергии в разряд. Сложность протекающих процессов требует экспериментального получения подобных зависимостей для возможности их последующего моделирования.

Экспериментальная установка. Установка состоит из пяти последовательно соединенных разрядных камер, к каждой из которых подведен один из каналов источника питания. Питание системы осуществлялось импульсным генератором $U_{\text{н}} \leq 20$ кВ с накопительной емкостью $C = 10^{-8}$ Ф с тиратронной схемой запуска. Параметры источника питания в эксперименте: амплитуда импульсного тока $I \leq 300$ А, частота следования импульсов $f = 50$ Гц, энергия накопительного конденсатора $W = 1.6$ Дж. Подробное описание источника питания и схемы разрядной цепи приведено в [11]. Суммарная мощность установки (при задействовании 5-ти каналов) составляла 400 Вт. Объем одной разрядной камеры составлял 120 мл, общий объем – 600 мл.

Фотография разрядной камеры, а также схема эксперимента представлены на рис. 1. Разрядная камера состоит из диэлектрической трубы (1), на внутренней стенке которой закреплялись металлические электроды, покрытые электроизоляционным материалом (3). В качестве материала электродов использовалась нержавеющая сталь марки AISI 304 и дюралюминия Д16.

Система позволяет работать как в стационарном режиме, так и с прокачкой жидкости. Через патрубки (4) в межэлектродное пространство (5) инжектировался аргон либо воздух со скоростью 4 л/мин. Диаметр выходного сопла для газов составлял 0.8 мм, что обеспечивало стабильную инжекцию газа через все промежутки. К клеммам (6) подавалось импульсное напряжение.

Материалы электродов были выбраны исходя из следующих обстоятельств. Нержавеющая сталь – конструкционный материал, который может длительное время находится в водной среде, не окисляясь и не меняя своих характеристик. Электроды из данного материала мало распыляются в разряде, что обеспечивает длительный срок их эксплуатации. В то же время сталь марки AISI 304 обладает сложным составом – кроме железа в ее состав входят Cr (до 20%), Ni (до 10%), Mn (до 2%) и т. д. Все это создает сложности при анализе и интерпретации полученных результатов. В этой связи были изготовлены реакторные камеры с электродами из дюралюминия марки Д16. Данный сплав обладает минимально необходимыми конструкционными характеристиками. Сделанные из него электроды, по сравнению с нержавеющей сталью, интенсивно распыляются. В то же время данный материал состоит преимущественно из Al (до 95%), что облегчает анализ полученных результатов, так как при нейтральном pH воды Al не образует растворов.

В качестве инжектируемых газов использовался воздух и аргон. Предполагается, что в полевых условиях использования установки будет применяться обычный воздух.

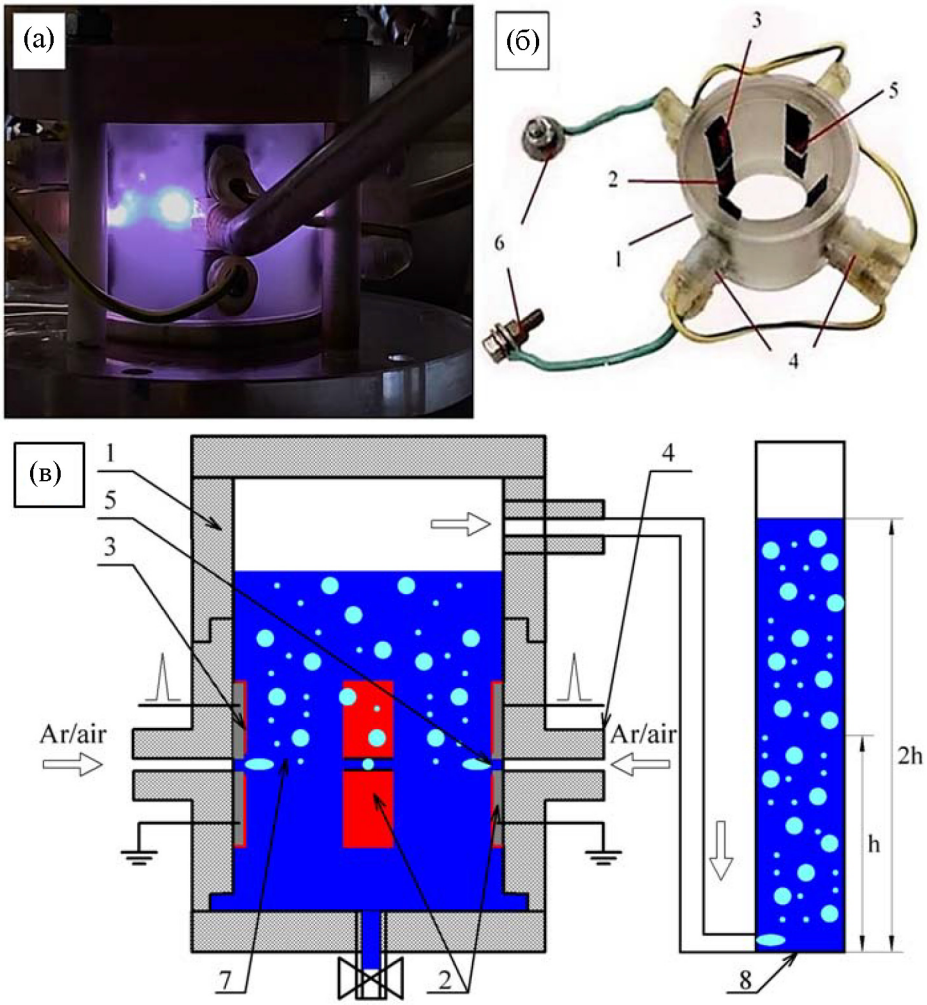


Рис. 1: *(а) фото реакторной камеры в работе, (б) одна из секций реактора, (в) схема эксперимента.* 1 – *диэлектрическая камера;* 2 – *электроды;* 3 – *электроизоляционный материал;* 4 – *патрубок для инжекции газа в отверстие;* 5 – *межэлектродное пространство;* 6 – *клеммы для подачи ВВ напряжения;* 7 – *пузырьки;* 8 – *барботируемый объем.*

В то же время для выяснения общих закономерностей получения активных форм кислорода и азота в водном растворе в результате воздействия разряда важно оценить вклад каждого из газов, входящих в состав воздуха.

Концентрации долгоживущих активных форм кислорода и азота (пероксид водорода и нитрит-ионы) измерялись с помощью спектрофотометра (HACH LANGE DR-5000 с разрешением 1 нм). Методы основаны на селективных реакциях Фентона и Грисса с измеряемыми соединениями, которые приводят к изменению оптической плотности

реагента на определенной длине волны. В случае измерений пероксида водорода добавлялся реактив FOX ("ferrous oxidation in xylenol orange"), содержащий источник железа в степени окисления $+2$ [12, 13]. Под действием пероксида водорода происходит окисление железа до степени окисления $+3$, что регистрируется в присутствии ион-селективного красителя ксиленола оранжевого:

$$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{ROOH} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{RO}\cdot + \mathrm{OH}^{-} \ \text{(реакция Фентона)},$$

$$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{XO} \rightarrow \text{orange complex (560 нм)}.$$

Реакция Грисса основана на способности нитрит-ионов диазотировать сульфаниловую кислоту с формированием розового азокрасителя, для определения концентраций регистрируется оптическая плотность раствора на длине волны 525 нм [14] .

Перед началом измерений проводится процедура калибровки по растворам с известной концентрацией искомых соединений в линейном диапазоне.

Концентрация нитрат-ионов определялась с помощью плоского ион-селективного электрода LAQUAtwin, водородный показатель среды pH регистрировался с помощью многоканального измерителя SevenExcellence, Mettler Toledo.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

Измерение водородного показателя. Как отмечалось ранее, объектом исследования являлась деионизированная вода с удельной проводимостью ≤ 0.1 мкСм/см. Данная вода имеет стабильный начальный химический состав, благодаря чему можно получить общие закономерности процесса наработки химических соединений, чего невозможно добиться при использовании водопроводной воды. Вода заливалась в разрядную камеру и обрабатывалась разрядом. Время воздействия составляло от 2 до 10 минут.

Для оценки кислотности получаемых водных растворов проводились измерения водородного показателя (pH). Результаты приведены в табл. 1. Исходный уровень pH деионизированной воды составлял 6.0 ± 0.3. Из приведенных результатов видно, что после 10 минут обработки жидкости разрядом при инжекции воздуха получаемые растворы приобретают кислые свойства. Это объясняется тем, что полученные в разряде активные формы азота окисляют водную среду. Кроме того, при использовании электродов из нержавеющей стали и при инжекции воздуха водные растворы становились сильнокислыми. Одно из возможных объяснений подобного эффекта состоит в том, что в результате разряда происходит распыление стальных электродов – 1 мг в минуту [15]. Распыленный материал выпадал в осадок в малых количествах, раствор приобретал

желто-оранжевый цвет, что говорит о присутствии растворенных ионов железа в объеме жидкости. В случае инжекции аргона визуальный эффект отличался: наблюдалась быстрая агломерация частиц, выпадение их в осадок и просветление водного раствора.

Таблица 1

Измеренный водородный показатель после 10 минут обработки жидкости плазмой

	При инжекции аргона	При инжекции воздуха
Электроды из железа	5.6 ± 0.2	3.3 ± 0.1
Электроды из дюралюминия	8.8 ± 0.3	5.1 ± 0.2

Количественные измерения концентрации пероксида водорода и окислов азота. На рис. 2 приведены измеренные концентрации пероксида водорода в зависимости от времени обработки воды разрядом при инжекции аргона и воздуха в межэлектродное пространство, измерения проводились при использовании электродов, выполненных из нержавеющей стали и дюралюминия. В данной работе, жидкость обрабатывалась не более 10 минут. Это связано с тем, что именно в этих пределах получаемые в жидкости концентрации активных веществ далеки от насыщения и сопоставимы с концентрациями, получаемыми в работах [8, 9]. Из приведенных данных видно, что при использовании стальных электродов зафиксированы концентрации H_2O_2 меньших значений при инжекции аргона и воздуха. Предположительно, одно из объяснений может быть связано с присутствием ионов железа в разной степени окисления ($+2$, $+3$) из-за эрозии электродов. Железо является основным компонентом используемого сплава стали, его ионы регистрировались ранее в [10]. В ходе обработки разрядом водных растворов возможно протекание реакции Фентона: окисление ионов железа за счет взаимодействия с пероксидом водорода, и, как следствие, его разрушение. В случае инжекции воздуха разница в концентрациях более существенна, кислотность среды при 10 минутах воздействия достигает значений 3.3 ± 0.1 (реакция Фентона протекает наиболее активно в кислой среде, при повышении pH константа реакции уменьшается [16]). Водородный показатель среды снижается в основном за счет образования в жидкости нитрит- и нитрат-ионов (рис. 3).

В случае использования электродов из дюралюминия предполагается отсутствие ионов металла в разной степени окисления, так как алюминий относится к непереходным металлам.

Концентрация нитрит- и нитрат-ионов при инжекции воздуха увеличивается как при использовании электродов из стального сплава, так и из дюралюминия. Стоит от-

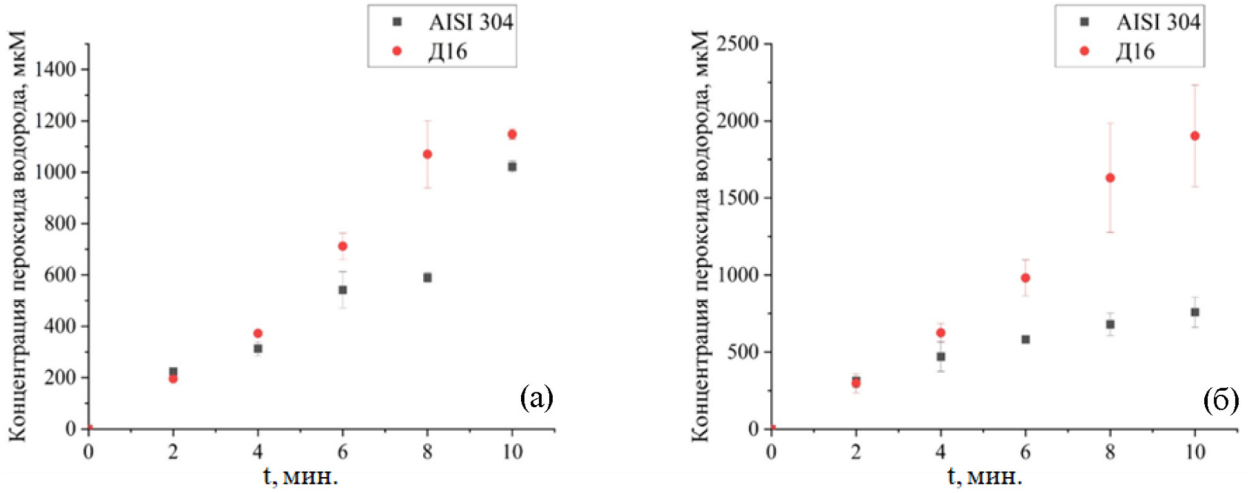


Рис. 2: *Зависимость концентрации пероксида водорода для разных электродных систем с инжекцией (а) аргона, (б) воздуха от времени воздействия многоискровым источником плазмы.*

метить, что принципиальное отличие от результатов, полученных ранее в реакторной камере со стальными электродами [10], состоит в том, что в проведенном ранее эксперименте измерение концентрации наработанных веществ производилось сразу после

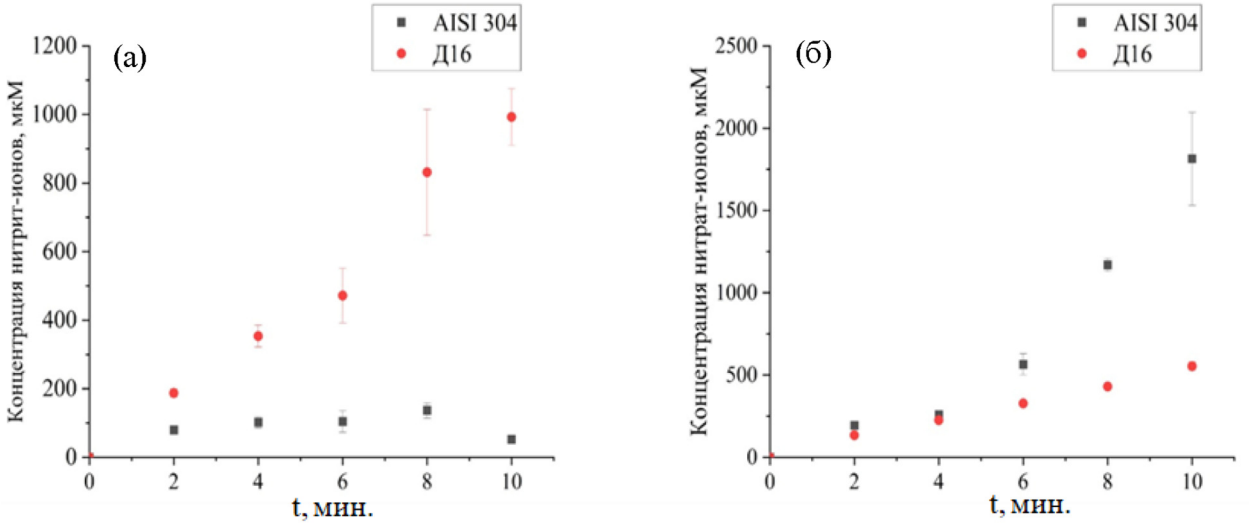


Рис. 3: *Зависимость концентрации (а) нитрит-ионов, (б) нитрат-ионов для разных электродных систем с инжекцией воздуха от времени воздействия многоискровым источником плазмы.*

обработки водного раствора. При этом сразу проводилось разбавление полученных проб для замедления реакции перехода нитрит-ионов в нитрат-ионы, что позволило зафиксировать концентрации нитрит-ионов при всех временах воздействия. В отсутствие разбавления наблюдался достаточно быстрый переход нитрит-ионов в нитрат-ионы. Важно отметить, что эффект подобного быстрого перехода был зафиксирован только при использовании электродов из нержавеющей стали и отсутствовал при использовании электродов из дюралюминия.

В разряде в области газ-плазма-жидкость вещества нарабатываются как в газовой, так и в жидкой фазе. Для выяснения вопроса, насколько полно абсорбируются получаемые в газовой среде вещества в жидкость, были проведены эксперименты по схеме на рис. 1. Для этого к газовому выходу разрядной камеры присоединялся дополнительный барботируемый объем (8), заполненный деионизированной водой. В экспериментах столб жидкости h составлял 12 и 24 см. Результаты приведены в табл. 2. Из них видно, что концентрация пероксида водорода не зависит от высоты столба жидкости, то есть в барботируемом объеме поглощаются все наработанные продукты отходящего газа. При этом более 99.9% наработанных в газовой среде веществ поглощается жидкостью уже непосредственно в реакторной камере.

Таблица 2

Концентрация пероксида водорода в барботируемом объеме при разной высоте столба жидкости и типа подаваемого газа

Высота столба воды, см	Концентрация H_2O_2 при инжекции воздуха
12	1.96 ± 0.43 мкМ/л
24	1.87 ± 0.53 мкМ/л

Заключение. Проведены испытания многоискровой разрядной системы с инжекцией газа в межэлектродное пространство. В ходе экспериментов были измерены концентрации наработанных при помощи разряда пероксида водорода и окислов азота, а также водородной показатель данных водных растворов. В результате воздействия разряда на водную среду наблюдалось закисление растворов, в особенности при использовании электродов из нержавейки и инжекции воздуха, когда жидкость становилась сильнокислой.

При обработке разрядом суммарная концентрация нитрит- и нитрат-ионов практически не зависит от материала электродов и нарастает в зависимости от времени обработки жидкости. При использовании электродов из нержавеющей стали наблюдался

быстрый переход нитрит-ионов в нитрат-ионы. При этом при инжекции аргона окислы азота в жидкости практически не нарабатываются.

Концентрация пероксида водорода нарастает с увеличением времени воздействия. При этом использование электродов из дюралюминия позволяет получить большие концентрации H_2O_2.

Показано, что нарабатываемые в разряде в пузырьках газа вещества практически полностью (более 99.9%) поглощаются в реакторной камере.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-29-00736 по теме “Создание плазменно-активированных водных растворов для нужд отечественного агропромышленного комплекса при помощи многоискрового источника плазмы с инжекцией газа в межэлектродное пространство”.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, et al., Plasma Sources Science and Technology (2016), P. 1. https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/0530022.

[2] P. J. Bruggeman, F. Iza, R. Brandenburg, Plasma Sources Science and Technology **26**(12), (2017). https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa97af.

[3] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 1 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/45/25/253001.

[4] A. Hamdan, J. L. Liu, M. S. Cha, Plasma Chem Plasma Process **38**, 1003 (2018). https://doi.org/10.1007/s11090-018-9918-y.

[5] T. Pavlik, V. Gudkova, D. Razvolyaeva, et al., IJMS **24**, 1 (2023). https://doi.org/10.3390/ijms24065100.

[6] K. Takaki, K. Takahashi, N. Hayashi, et al., Reviews of Modern Plasma Physics **5**(12), (2021). https://doi.org/10.1007/s41614-021-00059-9.

[7] K. S. Wong, N. S. L. Chew, M. Low, M. K. Tan, Processes **11**, 2213 (2023). https://doi.org/10.3390/pr11072213.

[8] R. Javed, S. Mumtaz, E. H. Choi, I. Han, Int. J. Mol. Sci. **24**, 8426 (2023). https://doi.org/10.3390/ijms24098426.

[9] S. A. Sajib, M. Billah, S. Mahmud, et al., Plasma Chem Plasma Process **40**, 119 (2020). https://doi.org/10.1007/s11090-019-10028-3.

[10] V. V. Gudkova, D. A. Razvolyaeva, I. V. Moryakov, A. M. Anpilov, Plasma Physics Reports **49**(11), 1341 (2023). DOI: 10.1134/s1063780x23601037. EDN CQEZJZ.

[11] A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, I. A. Kossyi, et al., Technical Physics **66**(5), 675 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221050029. – EDN GZMTTX.

[12] S. P. Wolff, Oxygen Radicals in Biological Systems Part C **182** (1994). DOI:10.1016/s0076-6879(94)33021-2.

[13] V. V. Gudkova, D. A. Razvolyaeva, V. D. Borzosekov, E. M. Konchekov, Plasma Chem Plasma Process **44**, 305 (2024). DOI: 10.1007/s11090-023-10418-8.

[14] B. Trabová, P. Lukeš, M. Janda, et al., Plasma Process Polym 15:1800030, (2018). DOI:10.1002/ppap.201800030.

[15] В. В. Гудкова, В. Д. Борзосеков, А. М. Давыдов и др., Письма в ЖТФ **50**(1), 10 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.01.56917.19710. EDN ASAQCC.

[16] A. Hossain, A. Rayhan, M. Raihan, et al., American Journal of Analytical Chemistry **07**, 863 (2016). 10.4236/ajac.2016.712074.

Поступила в редакцию 29 октября 2024 г.
После доработки 21 января 2025 г.
Принята к публикации 22 января 2025 г.