

УДК 544.43

ВОЗДЕЙСТВИЕ СКОЛЬЗЯЩЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОЗОЛЬНОЙ СТРУИ ВОДЫ

© 2022 г. А. А. Макаров¹, И. М. Пискарев², *

¹Фирма Айплазма, ул. Нагатинская, д. 3А, стр. 5, Москва, 117105 Россия

²Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ), Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119234 Россия

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

Исследована окислительная способность аэрозольной струи воды, пропускаемой через область импульсного скользящего электрического разряда. Установлено, что под действием разряда в каплях воды образуется перекись водорода и комплекс, распадающийся в течение нескольких суток на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Основную роль в окислительных процессах играет пероксиазотистая кислота. Радиационный выход окисления составляет $2.3 \pm 0.3 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Струя обладает сильными стерилизующими свойствами и может быть применена для дезинфекции производственных помещений и транспорта.

Ключевые слова: скользящий разряд, пероксинитрит, пероксиазотистая кислота, бактерицидное действие

DOI: 10.31857/S0023119322020097

ВВЕДЕНИЕ

Холодная плазма при воздействии на воду создает в ней полный спектр активных форм кислорода и азота [1]. Все активные частицы генерируются в самой плазме, и попадают в воду через поверхность раздела газ–жидкость [2]. Источником холодной плазмы может быть диэлектрический барьерный разряд, СВЧ-разряд, скользящий электрический разряд [3–5]. Ключевым моментом является генерирование в плазме гидроксильных радикалов, взаимодействие которых приводит к образованию всех активных форм кислорода. Вода также приобретает окислительную активность под действием импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда [6]. Но под действием излучения с длинами волн, которое может проходить через воздух, гидроксильные радикалы в воде образоваться не могут. Поэтому набор активных форм кислорода в этом случае ограничен. Основными активными частицами, определяющими окислительную способность воды после действия излучения горячей плазмы, являются активные формы азота [7].

Анализ работ по воздействию холодной плазмы на водные растворы показывает, что основной химический эффект создается активными формами азота [8]. Воду, обработанную холодной плазмой, называют плазмой активированной (plasma activat-

ed water, PAW) [9]. Плазмой активированная вода обладает окислительной способностью. Этой водой можно обрабатывать разные объекты, удаленные от места генерации плазмы. Окислительными и бактерицидными свойствами обладает вода, распыленная в зоне действия импульсного скользящего электрического разряда [10]. Бактерицидные свойства воды являются следствием ее окислительной активности. Поверхность живой клетки разрушается под действием окислителей, поэтому микроорганизмы гибнут. Дезинфицирующие свойства приобретает струя воды, подвергнутая действию других видов плазмы [3–5]. Представляет интерес более детально исследовать окислительно-восстановительные свойства воды, подвергнутой действию плазменного разряда.

Целью работы является изучение возможности генерации активных частиц, обладающих окислительными свойствами, в плазме импульсного скользящего электрического разряда, оценить природу активных частиц, образующихся в разряде, и их радиационный выход.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Скользящий разряд 2 создавался между парой

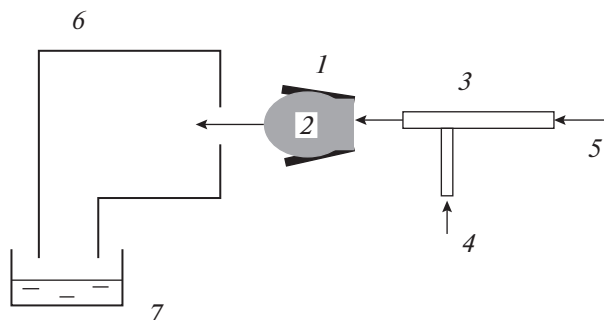


Рис. 1. Схема эксперимента с аэрозольной струей. 1 – разрядные электроды; 2 – область скользящего разряда; 3 – форсунка; 4 – подача воды; 5 – подача воздуха; 6 – блок улавливания аэрозольной смеси; 7 – сбор осадка аэрозольной смеси.

расходящихся электродов 1, минимальное расстояние между электродами 8,5 мм, максимальное – 14 мм, длина электродов 24 мм. Материал электродов – нержавеющая сталь. На электроды подавались импульсы высокого напряжения амплитудой 20 кВ, частотой повторения 36 кГц. Мощность, выделяемая в разряде, 120 Вт. Между электродами через форсунку 3 продувалась аэрозольная смесь, поток рабочей жидкости 30 мл/мин, поток воздуха 30 л/мин. При включении продува аэрозольной смеси длина факела разряда составляла 30 мм. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода. Окислительная способность обработанной аэрозольной смеси сравнивается с окислительной способностью 3% перекисью водорода.

Для определения химического эффекта собирали осадок аэрозольной смеси с помощью улавливателя 6 и вводили ее в раствор пробного вещества. В качестве пробных веществ применялись водные растворы соли Мора, марганцовокислого калия и метилового оранжевого. Выход окислительных эквивалентов в пробе определяли по окислению двухвалентного железа в соли Мора $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Выход восстановительных эквивалентов определялся по восстановлению марганца $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ в растворе марганцовокислого калия. Оценку окислительного потенциала осадка аэрозольной смеси относительно 3% перекиси водорода делали в реакции с раствором метилового оранжевого (МО).

Концентрация соли Мора составляла 6 г/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.53 \times 10^{-2}$ моль/л. В раствор добавляли 21 мл/л концентрированной серной кислоты (0.4 М). Кислотность раствора рН 0.8. Концентрацию окисленного Fe^{3+} определяли по оптической плотности полосы 304 нм, $\epsilon = 2100 \pm 50$ л(моль см) $^{-1}$. Коэффициент экстинкции определялся непосредственно по калиброванному раствору. Учитывалось фоновое изменение оптической плотности этой полосы в исходном раство-

ре за время после обработки. Для наблюдения пиков поглощения при длинах волн 250–400 нм пробы разбавляли 0.4 М серной кислотой в 100 раз.

Концентрация марганцовокислого калия составляла 1.58 г/л (0.05Н). В раствор добавляли 21 мл/л концентрированной серной кислоты (0.4М). Для наблюдения пиков поглощения в районе 400–650 нм исходный и обработанный растворы разбавляли 0.4М серной кислотой в 10 раз. Концентрацию марганцовокислого калия определяли по оптической плотности полосы 527 нм. Коэффициент экстинкции полосы 527 нм в кислой среде, измеренный непосредственно для калиброванного раствора, составлял $\epsilon = 2160 \pm 50$ л(моль см) $^{-1}$.

Концентрация МО составляла 8 мг/л (2.45×10^{-5} моль/л). После растворения кислотность раствора доводили до рН 2.7 путем введения серной кислоты. В этих условиях МО имел пик поглощения $\lambda = 507$ нм. Коэффициент экстинкции измерен непосредственно: $\epsilon = (4.7 \pm 0.4) \times 10^4$ л(моль см) $^{-1}$. Его положение и коэффициент экстинкции не менялись при уменьшении рН в пределах, которые имеют место при введении пробы осадка аэрозольной смеси, имеющего кислую реакцию, и перекиси водорода.

Концентрацию перекиси водорода определяли по линии 410 нм комплекса, образующегося при введении в пробу свежеприготовленного TiCl_4 [11].

Спектры поглощения проб измерялись спектрофотометром СФ-102 фирмы АКВИЛОН, Россия. Толщина кюветы 10 мм. Оптическая плотность (absorbance) $A = \lg(I_0/I)$ (Бел) определялась относительно дистиллированной воды. Величины рН и ОВП измерялись прибором Эксперт-001, удельная электропроводность прибором Эксперт-002, оба фирмы ЭКОНИКС, Москва, Россия. Использовалась дистиллированная вода рН 5.5, удельная электропроводность $G = 5$ мкСм/см, ОВП(НВЭ) = 610 мВ (относительно нормального водородного элемента) и химически чистые реактивы. Для каждого режима набиралось не менее 10 проб, результаты усреднялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительная способность продуктов, образующихся в струе

Сразу после обработки вода в пробах осадка аэрозольной смеси имеет значение рН 3.15 ± 0.05 , удельная проводимость $G = 1010 \pm 30$ мкСм/см и ОВП(НВЭ) = 730 ± 20 мВ. В течение 4 дней после обработки значение рН уменьшается до 2.89 ± 0.03 , а проводимость G и ОВП увеличиваются до 1620 ± 30 мкСм/см и 820 ± 30 мВ соответственно. Результаты измерений представлены на рис. 2.

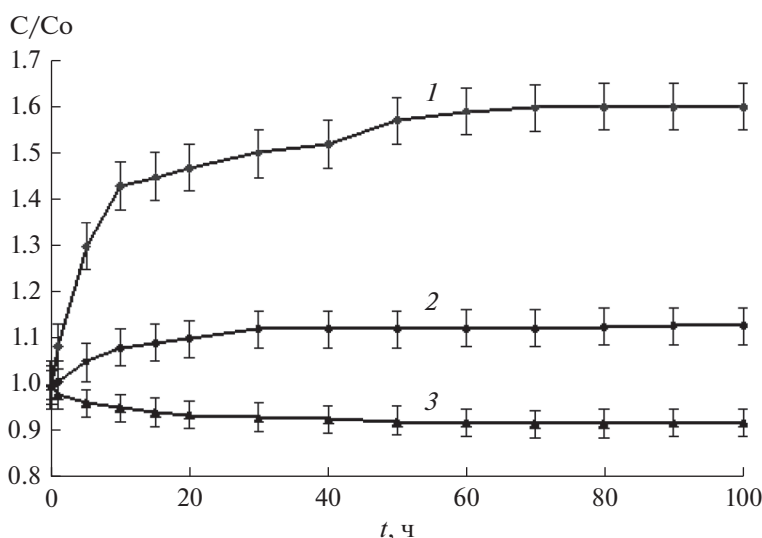


Рис. 2. Изменение характеристик осадка аэрозольной смеси C/C_0 после обработки за время t до 100 ч. 1 – G/G_0 ; 2 – ОВП/ОВП₀; 3 – pH/pH_0 . Здесь G , ОВП и pH – значения показателей в момент времени t после обработки; G_0 , ОВП₀ и pH_0 – значения показателей сразу после обработки.

Изменения pH , G и ОВП после обработки подтверждают, что в аэрозольном потоке под действием разряда образовался комплекс [6, 7], который распадается в течение 4 суток с образованием продуктов, приводящих к уменьшению pH и увеличению проводимости G и ОВП. Наблюдаемое уменьшение pH соответствует увеличению концентрации ионов H^+ в 1.62 ± 0.1 раз. За то же время проводимость раствора увеличивается в 1.6 ± 0.1 раз. В пределах ошибок эксперимента можно считать, что увеличение концентрации ионов водорода и электропроводности одинаковое. Кислотность раствора определяется концентрацией ионов водорода. Электропроводность определяется концентрацией всех ионов, которые есть в растворе, и их подвижностью. Подвижность ионов водорода намного больше подвижности ионов кислотных остатков, поэтому полученный результат означает, что электропроводность в основном определяется ионами водорода. В работе [12] распад комплекса наблюдался в течение 14 сут, что связано с другими условиями образования активных частиц.

Концентрация окислителей, образовавшихся при распаде комплекса в течение 4 дней, и определенная с помощью раствора соли Мора, составляет 15 ± 3 ммоль/л. Концентрация окислителей, сохранившихся в пробе аэрозольной струи на следующий день, составляет 1.8 ± 0.2 ммоль/л. Радиационный выход окислительных эквивалентов, рассчитанный относительно полной энергии, выделяемой в разряде, составил $2.3 \pm 0.2 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Кроме продуктов распада комплекса, окислителем может быть перекись водорода, образующаяся под действием разряда. Ее концентрация со-

ставила 0.11 ± 0.025 ммоль/л. Отсюда видно, что окислительная способность аэрозольной струи определяется распадом комплекса.

Радиационный выход восстановительных эквивалентов, определенный с помощью раствора $KMnO_4$, составил $0.1 \pm 0.03 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Отсюда видно, что процесс восстановления не играет существенную роль, и основными активными частицами, образующимися в аэрозольной струе, являются окислители. Увеличение ОВП аэрозольной смеси по сравнению с исходной водой подтверждает этот результат.

Результат взаимодействия проб осадка аэрозольной струи и 3% перекиси водорода (880 ммоль/л) с раствором МО иллюстрируется рис. 3. В пробу МО 20 мл вводили: 1 – 5 мл дистиллированной воды; 2 – 5 мл 3% перекиси водорода; 3 – 5 мл осадка аэрозольной смеси.

Из рисунка видно, что введение перекиси водорода (кривая 2) не приводит к окислению МО, увеличение оптической плотности при длинах волн меньше 350 нм связано с самой перекисью. В то же время аэрозольная смесь, в которой концентрация активных частиц (15 ммоль/л) намного меньше, чем концентрация перекиси (880 ммоль/л), приводит к почти полному окислению МО. Результат свидетельствует о том, что окислительный потенциал аэрозольной смеси намного больше потенциала перекиси водорода.

Механизм образования активных частиц

В плазме электрического разряда на воздухе в аэрозольном потоке образуются все виды активных форм кислорода и азота [1]. Наибольшей ак-

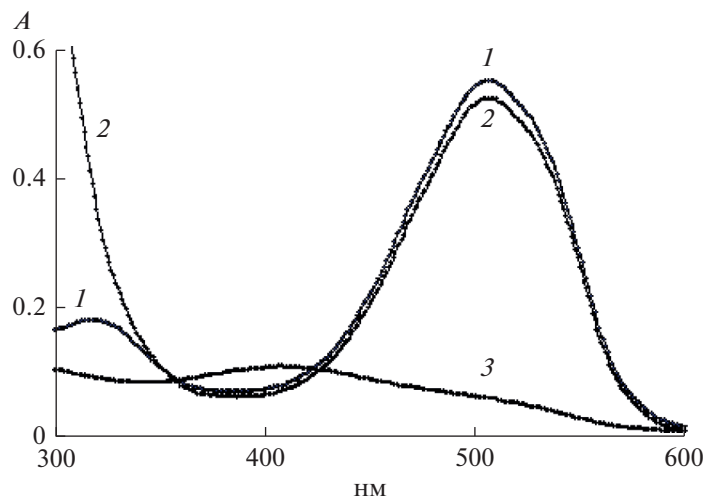


Рис. 3. Оптическая плотность раствора метилового оранжевого А: 1 – исходный раствор МО; 2 – МО + 3% H_2O_2 ; 3 – МО + осадок аэрозольной смеси.

тивностью обладают гидроксильные радикалы. Однако из-за своей высокой активности они в значительной степени гибнут на месте образования, а также расходуются на окисление соединений, непосредственно контактирующих с областью, где радикалы генерируются. Поэтому вероятность разрушить поверхность клетки, покрытой защитной оболочкой, для гидроксильных радикалов мала. Основными агентами, которые могут приводить к разрушению клетки, должны быть относительно долгоживущие активные формы азота.

Первичным азотсодержащим продуктом, образующимся в электрическом разряде на воздухе, согласно механизму Зельдовича, является радикал NO^\bullet . В капельках воды, находящихся в аэрозольной форме, образуются радикалы $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ [6]. Для этих радикалов имеет место равновесие:



При $\text{pH} < 4.8$ радикал существует преимущественно в форме HO_2^\bullet , при $\text{pH} > 4.8$ он существует преимущественно в форме $\text{O}_2^{\bullet-}$. В наших экспериментах обрабатывается нейтральная вода, $\text{pH} 5.5$. В процессе обработки величина pH уменьшается. Одним из каналов образования пероксинитрита в нейтральной среде является реакция:



В кислой среде возможна реакция:



Здесь M – третья частица, ее роль могут играть молекулы воды, поскольку реакция происходит в капельках воды.

В импульсе концентрация образующихся частиц велика, поэтому существует вероятность образование сложного комплекса (... $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$...). Продукты распада комплекса (пероксинитрит и пероксиазотистая кислота) обеспечивают бактерицидное действие аэрозольной струи, обработанной скользящим разрядом. Поскольку заметная окислительная способность комплекса, образующегося под действием плазмы скользящего разряда (на уровне не менее 10% исходной) сохраняется не меньше 1 дня, то объект, обработанный аэрозольной струей, должен сохранять чистоту длительное время. Бактерицидное действие струи было проверено с помощью полосок “Биотест”.

В работе [10] скользящий разряд использовался для получения аэрозольной струи, обладающей бактерицидными свойствами. После обработки значение pH воды уменьшалось, электропроводность составила $G \sim 100$ мкСм/см. Многочисленные эксперименты, выполненные авторами этой работы, показали, что такая вода приводит к уменьшению концентрации бактерий в обрабатываемом объекте не менее, чем в 10^4 раз.

В нашей работе проводимость растворов увеличивается намного больше, до 800–1300 мкСм/см. Поэтому можно ожидать, что активность раствора будет намного больше. Использование в качестве рабочей жидкости дистиллированной воды является предпочтительным с точки зрения экологии, так как при этом не используются никакие химические реагенты. Все вещества, образовавшиеся непосредственно в разряде, имеют ограниченное время жизни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скользкий импульсный электрический разряд обеспечивает генерирование в аэрозольной струе, проходящей через область разряда, продуктов с окислительным потенциалом, намного превышающим потенциал перекиси водорода. Струя может быть использована для дезинфекции объектов. Продукты распадаются медленно, что позволяет получать пролонгированный эффект. При использовании в качестве рабочей жидкости дистиллированной воды аэрозольная струя является экологически чистой, так как не содержит никаких добавок. Продукты, образовавшиеся в разряде, распадаются на составные части: азот, кислород и воду за время, не превышающее нескольких суток. Поэтому технология дезинфекции, которая может быть создана на основе аэрозольной струи, является экологически чистой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al.* (41 authors) // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. 053002(59 pp).
2. *Weltman K.-D., Kolb J.F., Holub M. et al.* // *Plasma Process Polym.* 2018; e1800118.
3. *Boekemal B.K.H.L., Hofman S., van Ham B.J.T., et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. 422001(7pp).
4. *Pawlat J., Starek A., Sujak A, et al.* // *PIOS ONE.* 2018. V. 13(4): e0194349.
5. *Pawlat J., Terebum P., Kwiatkowski M. et al.* // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2019. V. 39. 627.
6. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. 085008(10pp).
7. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // *Plasma Chem Plasma Process.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10127-6>
8. *Naitali M., Herry J.-M., Hnatiuc E. et al.* // *Plasma Chem Plasma Process.* 2012. V. 32. P. 675.
9. *Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U. et al.* // *Trends in Food Science and Technology.* 2018. V. 77. P. 21.
10. *Burlica R., Grim R.G., Shih K.-Y. et al.* // *Plasma Process. Polym.* 2010. V. 7. P. 640.
11. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. // М.: Химия, 1969. С. 1032.
12. *Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2019. Т. 53(1). С. 71.