## Генерирование стерилизующей аэрозольной струи на основе скользящего электрического разряда

Н. А. Аристова<sup>1</sup>, А. А. Макаров<sup>2</sup>, Н. К. Гулько<sup>2</sup>, И. П. Иванова<sup>3</sup>, И. М. Пискарев<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Нижнетагильский технологический институт Уральского государственного университета УРФУ

Россия, 622031, Нижний Тагил Свердловской обл., ул. Красногвардейская, д. 59

<sup>2</sup>Фирма Айплазма. Россия, 119991, Москва, ул. Нагатинская, д. 3A, стр. 5

<sup>3</sup>Нижегородский государственный университет

Россия, 603031, Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына,

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 2.

(Поступила в редакцию 28.06.2021; подписана в печать 01.07.2021)

Исследованы окислительно-восстановительные свойства жидкостей, обработанных в аэрозольном потоке скользящим электрическим разрядом. В качестве рабочих жидкостей использовались дистиллированная вода и водные растворы перекиси водорода концентрацией 0.2 и 0.5%. Для анализа улавливался осадок аэрозольной смеси. Для определения выхода окисления использовалась реакция пробы осадка с раствором соли Мора. Выход восстановления определялся в реакции с КМпО4. Установлено, что дистиллированная вода после прохождения области разряда приобретает окислительные свойства. Окислительные свойства растворов перекиси водорода значительно усиливаются. Выход окисления находится в пределах  $2.2 - 4.8 \ (100 \, {\rm pB})^{-1}$ , выход восстановления мал, не превышает 0.1 (100 эВ)-1. В реакции с метиловым оранжевым (МО) концентрацией 8 мг/л сравнивалась окислительная способность 3% перекиси водорода и обработанной разрядом жидкости. Показано, что обработанная разрядом жидкость практически полностью окисляет раствор МО, в то время как 3% перекись водорода никак не действует на МО. Основным продуктом, образующимся под действием разряда в аэрозольном потоке, является комплекс, распадающийся на  $\sim 95\%$  за время до 3 суток. Продуктами распада являются пероксинитрит и пероксиазотистая кислота. Их окислительный потенциал значительно превышает окислительный потенциал хлора и перекиси водорода. Поэтому аэрозольную струю, прошедшую область скользящего разряда, можно использовать как сильное дезинфицирующее средство. Это средство является экологически чистым, так как активные продукты распадаются на воду, азот и кислород.

PACS: 52.50 Dg, 52.77 -j УДК: 533.9

Ключевые слова: стерилизация, скользящий разряд, пероксинитрит, пероксиазотистая кислота.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Плазма электрического разряда на воздухе содержит широкий набор активных форм кислорода и азота [1]. Наиболее активным из них является соединение ONOOH/ONOO-,  $pK_a = 6.8$ , которое при pH < 6.8существует преимущественно в виде пероксиазотистой кислоты ONOOH, а при pH > 6.8 преимущественно в виде пероксинитрита ONOO-. Пероксинитрит и пероксиазотистая кислота не являются свободными радикалами, однако за счет своей структуры они обладают сильными окислительными свойствами [2]. При распаде пероксиазотистой кислоты могут образовываться свободные радикалы, что дает вклад в ее активность [3]. Механизм образования этого соединения изучен в работе [4] методом флэшфотолиза и импульсного радиолиза. Каналы распада пероксинитрита при разных условиях среды рассмотрены в работе [5], а распада пероксиазотистой кислоты в работе [6]. Установлено, что в кислой среде

Пероксинитрит может генерироваться в скользящем электрическом разряде. Ввиду высокой окислительной способности пероксинитрит обладает токсическим действием на клетки живых организмов. Летальные эффекты, связанные с образованием пероксинитрита в скользящем разряде, воздействующим на живые объекты, наблюдались в работе [8]. В обзоре [9] обсуждается биохимия и патофизиология пероксинитрита, основное внимание уделяется фармакологическим стратегиям ослабления токсических свойств пероксинитрита, за счет чего пероксинитрит является потенциальным кандидатом на создание новых лекарств.

Скользящий электрический разряд, горящий во влажном воздухе при атмосферном давлении над поверхностью жидкости, приводит к образованию в этой жидкости азотистой и пероксиазотистой кислот. Действие этих кислот является механизмом деградации органических загрязнений сточной воды.

УЗФФ 2021 2130201-1

пероксинитрит/пероксиазотистая кислота существовуют не более 1 секунды, но в щелочной среде время жизни пероксинитрита может составлять несколько суток. Обзор материалов по образованию, распаду и реакциям пероксинитрита и пероксиазотистой кислоты, накопленных к 2006 г., дан в работе [7].

<sup>\*</sup> i.m.piskarev@gmail.com

Окислительно-восстановительный потенциал образующихся в воде под действием скользящего разряда продуктов относительно нормального водородного элемента (нвэ) равен  $E_{HB3}(ONOOH/NO_2) = 2.02 B$  [10]. Таким образом, под действием скользящего разряда на обрабатываемую воду наблюдались два эффекта: уменьшение рН воды и появление окислительных свойств. В работе [11] уменьшение рН приписано превращению нестабильных азотистой и пероксиазотистой кислот в стабильную азотную. Окислительные свойства приписаны перекиси водорода, которая образуется при взаимодействии гидроксильных радикалов, и самой пероксиазотистой кислоте, распадающейся на азотную. В работе [12] кроме уменьшения рН в обрабатываемой скользящим разрядом воде наблюдалось увеличение электропроводности, связанное с накоплением в воде азотсодержащих соединений.

Под действием плазмы образуются активные частицы, которые с высокой эффективностью уничтожают бактерии. Однако условия обработки плазмой, при которых проявляется инактивация бактерий, оказываются вредными для клеток организма человека. В работе [13] исследуются условия, в которых воздействие плазмой убивает бактерии, но оказываются безопасными для человека. Одним из способов получения дезинфицирующего агента, при котором плазма непосредственно не воздействует на объект, является получение плазмой активированной воды [14]. Плазма воздействует только на воду, в воде нарабатываются активные вещества, способные обеспечивать антимикробный эффект. После этого водой можно воздействовать на загрязненные поверхности.

В щелочной среде пероксинитрит может существовать до нескольких суток, поэтому он использовался в работе [15] как реактив для исследования взаимодействия нитрита  $(NO_2^-)$  и пероксититрита с органическими молекулами и гемоглобином. В работе [16] рассматривается образование пероксинитрита при взаимодействии окислов азота и супероксида в живом организме, и их роль в развитии ряда болезней.

Обычно используемые методы инактивации бактерий с помощью реагентов часто оказываются малоэффективными из-за относительно малого окислительновосстановительного потенциала этих реагентов и их высокой стоимости. В работе [17] рассматривается применение холодной плазмы при атмосферном давлении как стерилизующего агента. Плазма создавалась в микроволновом разряде. Основными действующими факторами, также как при действии скользящего разряда, являются пероксинитрит и пероксиазотистая кислота. Показано, что применение такого метода обеззараживания оказывается эффективнее и дешевле.

Применение плазмы для дезинфекции не требует использования каких-либо химических реагентов и поэтому является экологически чистым методом. Плазма создает в воде кислую среду, которая приводит к увеличению окислительного потенциала, увеличению электропроводности и образованию активных форм

кислорода и азота. Одними из последних обзоров являются работы [18, 19], в которых рассмотрены механизмы образования активных форм азота и показано, что плазмой активированная вода (ПАВ) является альтернативным методом дезинфекции. Вода ПАВ может найти применение в разных областях, включая сельское хозяйство.

Таким образом, установлено, что химически активные частицы, генерируемые в плазме, обладают дезинфицирующими свойствами. Механизм действия дезинфицирующего агента плазмы заключается в том, что клетки патогенных микроорганизмов окисляются с поверхности, оболочка клетки разрушается и клетка гибнет. Такими возможностями обладают долгоживущие активные частицы, которые не сразу расходуются при контакте с веществами, окружающими клетку, а успевают диффундировать внутрь обрабатываемой пробы. Длительным временем жизни обладают азотсодержащие соединения, образующиеся в плазме электрического разряда.

Целью работы является изучение возможности генерации активных частиц, обладающих дезинфицирующими свойствами, в плазме импульсного скользящего электрического разряда.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Скользящий разряд создавался между парой расходящихся электродов, минимальное расстояние между электродами 8.5 мм, максимальное — 14 мм. На электроды подавались импульсы высокого напряжения амплитудой 20 кВ, частотой повторения 36 кГц. Мощность, выделяемая в разряде, 120 Вт. Длина электродов 24 мм, длина факела разряда 30 мм. Между электродами через форсунку продувалась аэрозольная смесь, поток рабочей жидкости 30 мл/мин, поток воздуха 30 л/мин. Материал электродов — нержавеющая сталь. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода и водные растворы перекиси водорода концентрацией 0.2% и 0.5%. Результаты сравниваются с окислительной способностью необработанной 3% перекисью водорода. Для изучения химических свойств продуктов, образующихся под действием разряда, аэрозольную смесь улавливали и осадок аэрозольной смеси собирали в емкость. Характеристики разряда были подобраны так, чтобы основным химическим агентом, образующимся при обработке, был окислитель.

Для определения химического эффекта использовались окислительно-восстановительные реакции с пробными веществами. В качестве пробных веществ применялись водные растворы соли Мора и марганцовокислого калия. Выход окислительных эквивалентов в пробе, образовавшихся за время обработки, определяли по окислению двухвалентного железа в соли Мора  $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ . Выход восстановительных эквивалентов определялся по восстановлению марганца

Концентрация соли Мора составляла  $5 \, г/л$ ,  $[\mathrm{Fe}^{2+}] = 1.2710^{-2} \, \mathrm{моль/л}$ . В раствор добавляли  $21 \, \mathrm{мл/л}$  концентрированной серной кислоты  $(0.4 \, \mathrm{M})$ . Кислотность раствора р $\mathrm{H} = 0.8$ . Концентрацию и объем пробы выбирали так, чтобы на окисление расходовалось не все двухвалентное железо. В раствор соли Мора объемом  $45 \, \mathrm{мл}$  вводили  $5 \, \mathrm{мл}$  осадка аэрозольной смеси. Так как продукты, образующиеся

 $Mn^{7+} \longrightarrow Mn^{2+}$  в растворе марганцовокислого калия.

в разряде, распадаются медленно [20], пробы выдерживали 3 дня, после чего определяли концентрацию  $Fe^{3+}$ . Контроль: в раствор соли Мора 45 мл вводили 5 мл дистиллированной воды. Контроль также выдерживали 3 дня, после чего определяли фоновую концентрацию Fe<sup>3+</sup>. Концентрацию окисленного Fe<sup>3+</sup> определяли по оптической плотности полосы 304 нм,  $\varepsilon = 2100 \pm 50 \, \text{л} (\text{моль cm})^{-1}$ . Коэффициент экстинкции определен непосредственно по калиброванному раствору. Выход окисления определялся по увеличению оптической плотности полосы 304 нм по сравнению с фоновым значением оптической плотности этой полосы в контрольном растворе. Для измерения спектров поглощения при длинах волн 250 - 400 нм пробы разбавляли 0.4 М серной кислотой в 10 раз. С учетом разбавления исходного раствора при введении пробы,

полное разбавление концентрации активных веществ,

содержащихся в аэрозольной смеси, было в 100 раз.

Концентрация марганцовокислого калия составляла  $1.58\,\text{г/л}$   $(0.05\,\text{H})$ . В раствор добавляли  $21\,\text{мл/л}$ концентрированной серной кислоты (0.4 М). В раствор  $KMnO_4$  объемом  $20\, мл$  вводили  $5\, мл$  осадка аэрозольной смеси. Контроль: в пробу раствора КМпО4 объемом 20 мл вводили 5 мл дистиллированной воды. Измерение спектров осуществлялось также на третий день. Для наблюдения пиков поглощения в районе 400 — 650 нм контрольный и обработанный растворы разбавляли 0.4 М 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  $\varepsilon = 2160 \pm 50$  л(моль см) $^{-1}$ . Выход восстановления определяли по уменьшению оптической плотности полосы 527 нм. Учитывалось фоновое уменьшение оптической плотности за три дня в контрольном растворе.

Для качественной оценки окислительной способности осадка аэрозольной смеси использовался раствор метилового оранжевого (MO). Концентрация метилового оранжевого  $8\,\mathrm{mr/n}$  ( $2.45\cdot 10^{-5}\,\mathrm{moль/n}$ ). Кислотность раствора рH =  $2.7\,$  задавалась введением серной кислоты. В этих условиях MO имел пик поглощения  $\lambda=507\,\mathrm{mm}$ . Коэффициент экстинкции измерен непосредственно:  $\varepsilon=(4.7\pm0.4)\cdot 10^4\,\mathrm{n(moль~cm)^{-1}}$ . Положение пика и коэффициент экстинкции не менялись при уменьшении рH в пределах, которые имеют место в аэрозольной смеси. Для сравнения окислительной способности аэрозольной смеси и перекиси водорода в пробы MO объемом  $20\,\mathrm{mn}$  вводили по  $5\,\mathrm{mn}$ 

осадка аэрозольной смеси и 3% перекиси водорода. Спектры проб МО измерялись в диапазоне длин волн 300 – 600 нм. Пробы МО дополнительно не разбавлялись. Все тестовые реакции медленные, поэтому выход продуктов реакций регистрировался через 3 дня после введения проб в тестовые жидкости [20].

Оптическую плотность измеряли относительно дистиллированной воды спектрофотометром СФ-102 фирмы Аквилон, Россия. Величина рН измерялась прибором Эксперт-001, проводимость растворов — прибором Эксперт-002, оба прибора фирмы Эконикс, Россия. Использовалась дистиллированная вода рН = 5.5, проводимость  $G=5\,\mathrm{mkCm/cm}$  и химически чистые реактивы.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

# 2.1. Окислительная способность продуктов, образующихся в аэрозольном потоке под действием скользящего электрического разряда

Под действием обработки в аэрозольной смеси образуются продукты, дающие вклад в оптическую плотность при длинах волн  $\lambda < 250\,\mathrm{hm}$ . Спектры осадков аэрозольной смеси представлены на рис. 2. Без разряда изменения оптической плотности незначительные, с включением разряда оптическая плотность увеличивается более, чем в 30 раз. Можно предположить, что основным компонентом аэрозольной смеси обработанного раствора перекиси водорода будет сама перекись водорода. Поэтому, сравнивая спектр поглощения осадка аэрозольной смеси для 0.2% раствора перекиси водорода со спектрами для обработанной дистиллированной воды с разрядом и без, можно сделать вывод, что основным, непосредственно идентифицируемым в спектре продуктом, является перекись водорода. Остальные продукты, определяющие химическую активность, в спектре не проявляются.

Для сравнения химической активности перекиси водорода и других продуктов, образующихся под действием разряда, исследовано окисление метилового оранжевого (МО). Спектры поглощения пробы МО после введения разных окислителей представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что оптическая плотность основного пика 507 нм (кривая 1) практически не меняется при введении 3% перекиси водорода (кривая 2). Т.е. эксперимент показывает, что МО не окисляется 3% перекисью водорода. Изменения спектра при  $\lambda < 350$  нм наиболее вероятно связаны с самой перекисью водорода. При введении в пробу аэрозольного осадка обработанной разрядом дистиллированной воды пик 507 нм уменьшается почти в 10 раз. Появляется пик промежуточного продукта окисления N,N dimethyl-4 - nitroaniline (4-NDMA), который имеет максимум поглощения при длине волны  $\lambda = 420$  нм [21]. При введении осадка обработанно-

УЗФФ 2021 2130201-3

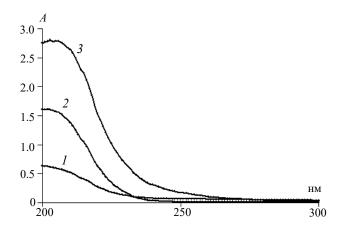


Рис. 1. Пробы аэрозольной смеси: I — вода, без разряда неразбавленная; 2 — вода, с разрядом, разбавлена в 10 раз; 3 — 0.2% перекись водорода, с разрядом, разбавлена в 10 раз

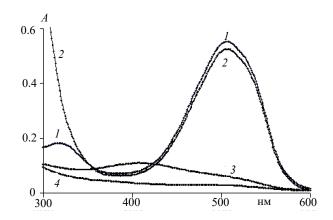


Рис. 2. Спектры проб МО: I — контроль; 2 — 3% перекись водорода; 3 — аэрозольная смесь, вода; 4 — аэрозольная смесь, 0.5% перекись водорода

го 0.2% раствора перекиси водорода, исходный MO окисляется практически полностью, промежуточный продукт при  $\lambda=420\,\mathrm{hm}$  не наблюдается. Таким образом, видно, что аэрозольная смесь обработанной 0.2% перекиси водорода обладает значительно большей окислительной способностью. Это не связано с наличием в составе жидкости самой перекиси водорода, а обусловлено изменением механизма образования окислителей в присутствии перекиси водорода.

Окислительная способность аэрозольной смеси, обработанной разрядом, оценивалась по выходу окисления двухвалентного железа соли Мора. Соль Мора может окисляться перекисью водорода, которая может образовываться под действием разряда, так и другими окислителями. Из рис. 2, сравнивая кривую 2 (рабочая жидкость — дистиллированная вода) и кривую 3 (0.2% раствор перекиси водорода) можно заключить, что концентрация образующейся в разряде перекиси водорода, по крайней мере, на порядок меньше, чем в растворе, соответствующем кривой 3. Т.е. концен-

трация  $H_2O_2$  не превышает 0.02%. Экспериментально проверено, что при такой концентрации  $H_2O_2$  ее вклад в окисление  $Fe^{2+}$  пренебрежимо мал. Результаты эксперимента по окислению  $Fe^{2+}$  представлены на рис. 2.

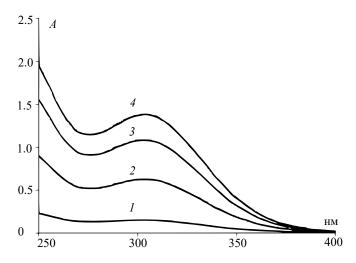


Рис. 3. Спектры проб соли Мора на третий день после введения реагента: 1 — вода, аэрозольная смесь на следующий день после обработки; 2 — вода, аэрозольная смесь сразу после обработки; 3 — 0.2% перекись водорода необработанная; 4 — 0.2% перекись водорода, аэрозольная смесь сразу после обработки

Спектр поглощения соли Мора, в которую сразу после обработки введена аэрозольная смесь на основе дистиллированной воды, прошедшая через область разряда, представлен кривой 2. Та же проба аэрозольной смеси, введенная в соль Мора на следующий день после обработки — кривая 1. Видно, что на следующий день после обработки активность аэрозольной смеси сохраняется, хотя и сильно уменьшается. Спектр пробы соли Мора, в которую был введен 0.2% раствор перекиси водорода — кривая 3. Тот же раствор, пропущенный в виде аэрозольного потока через область разряда, обладает более высокой окислительной способностью — кривая 4. Это означает, что под действием разряда в аэрозольной смеси образуются другие окислители.

Ранее под действием излучения горячей плазмы идентифицировано образование комплекса (...ONOOH/ONOO<sup>-</sup>...), распадающегося в течение 14 дней на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [22]. Порядка 95% концентрации комплекса, образовавшегося под действием излучения горячей плазмы, распадается в течение 4 дней. Результаты данного эксперимента позволяют предположить, что под действием скользящего разряда в воде также образуется этот комплекс.

Комплекс не обнаруживается непосредственно химическими методами. Но продукты его распада вступают в реакции и поэтому наблюдаемы. В первую очередь это пероксинитрит и пероксиазотистая кислота

Характеристика		Рабочая жидкость		
		Вода	0.2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
pH	Сразу	$2.64 \pm 0.02$	$2.52 \pm 0.02$	$2.43 \pm 0.02$
	День 1	$2.6 \pm 0.02$	$2.47 \pm 0.02$	$2.39 \pm 0.02$
	День 3	$2.55 \pm 0.02$	$2.43 \pm 0.02$	$2.36 \pm 0.02$
Проводимость $G$ , мкСм/см	Сразу	$820 \pm 5$	$1250 \pm 7$	$1380 \pm 7$
	День 1	$930 \pm 5$	$1320 \pm 7$	$1399 \pm 7$
	День 3	$945 \pm 5$	$1380 \pm 7$	$1415\pm7$
Радиационный выход окислителей, $(100  \mathrm{pB})^{-1}$		$2.2 \pm 0.1$	$4.8 \pm 0.1$	$4.6 \pm 0.1$
Радиационный выход восстановителей, $(100  \mathrm{pB})^{-1}$		< 0.1	< 0.1	< 0.1

Таблица І. Характеристики топливной сборки

ONOOH/ONOO $^ pK_a=6.8$ . В кислой среде, которая образуется в воде под действием скользящего разряда, это соединение существует в виде пероксиазотистой кислоты. Время жизни пероксиазотистой кислоты  $1\,\mathrm{c}$ , она быстро распадается на другие кислоты. Поэтому одним из важных признаков образования пероксиазотистой кислоты является появление продуктов ее распада, что должно приводить к уменьшению pH и увеличению электропроводности. Значения pH и электропроводности растворов приведено в таб. 1.

Характеристики измерялись сразу после обработки (сразу), на следующий день (день 1) и через 3 дня после обработки (день 3). Из таблицы видно, что значения рН всех растворов уменьшаются, а проводимость увеличивается. Это указывает на образование в аэрозольной струе комплекса, который постепенно распадается в течение нескольких дней.

Рассчитан радиационный выход реакции окисления двухвалентного железа относительно энергии, выделяемой в разряде. Реакция окисления  $\mathrm{Fe}^{2+}$  с пероксиазотистой кислотой в кислой среде двухстадийная:

$$\label{eq:Fe} \text{Fe}^{2+} + \text{ONOOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_2^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}, \hspace{5mm} \text{(1)}$$

$$Fe^{2+} + NO_2^{\bullet} \to Fe^{3+} + NO_2^{-}.$$
 (2)

На одну молекулу азотистой кислоты окисляются две молекулы двухвалентного железа. Стехиометрия реакции учитывалась при определении радиационного выхода. Результаты представлены в таб. І. Радиационный выход для случаев, когда рабочая жидкость — водный раствор перекиси водорода, оказывается больше чем при использовании В качестве рабочей жидкости дистиллированной воды. Это связано как с увеличением выхода пероксиазотистой кислоты, так с влиянием самой перекиси.

### 2.2. Механизм образования активных частиц

В плазме электрического разряда на воздухе в присутствии аэрозолей воды образуются все виды актив-

ных форм кислорода и азота [1]. Наибольшей активностью 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  $NO\cdot$ . В капельках воды, находящихся в аэрозольной форме, образуются радикалы  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$  [23]. Для этих радикалов имеет место равновесие:

$$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow O_2^{\bullet-} + H^+, \ pK_a = 4.8.$$
 (3)

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

$$O_2^{\bullet -} + NO^{\bullet} + M \rightarrow ONOO^- + M.$$
 (4)

В кислой среде возможна реакция:

$$HO_2^{\bullet} + NO^{\bullet} + M \rightarrow ONOOH + M,$$
 (5)

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

Добавление в раствор перекиси водорода увеличивает выход пероксиазотистой кислоты за счет протекания реакций [7]:

 $V3\Phi\Phi$  2021 2130201-5

$$HNO_2 + H_2O_2 \leftrightarrow ONOOH + H_2O,$$
 (6)

$$NO^{\bullet} + 1/2O_2 + H_2O_2 + H^+ \to ONOOH + H_2O.$$
 (7)

Поэтому в аэрозольной струе с рабочей жидкостью 0.2% перекиси водорода выход окислителей увеличивается не только за счет добавление самой перекиси, но и за счет образования новых окислителей (сравни рис. 2, кривые 3 и 4). При сильном увеличении концентрации перекиси водорода может происходить распад образующейся пероксиазотистой кислоты, так как реакция (6) обратимая.

Окислительно-восстановительный потенциал пероксиазотистой кислоты может составлять в зависимости от канала ее распада от 1.6 В до 2 В [7]. Для сравнения, окислительно-восстановительный потенциал хлора в воде (ионов  $ClO^-$ )  $E=0.4\,\mathrm{B}$ , перекиси водорода  $E = 0.88\,\mathrm{B}$  и  $1.5\,\mathrm{B}$  в зависимости от канала реакции. Поэтому перекись водорода не вызывает окисление метилового оранжевого (рис. 2).

В импульсе концентрация образующихся частиц велика, поэтому существует вероятность образование сложного комплекса (... $ONOOH/ONOO^{-}$ ...). Продукты распада комплекса (пероксинитрит и пероксиазотистая кислота) обеспечивают бактерицидное действие аэрозольной струи, обработанной скользящим разрядом. Поскольку заметная концентрация комплекса, образующегося под действием плазмы скользящего разряда (на уровне не менее 20% исходной) сохраняется до 1 дня, то объект, обработанный аэрозольной струей, должен сохранять чистоту длительное время. Бактерицидное действие струи было проверено с помощью полосок «Биотест».

В работе [24] скользящий разряд использовался для получения аэрозольной струи, обладающей бактерицидными свойствами. После обработки значение рН воды уменьшалось, электропроводность составила  $G \sim 100 \, \text{мкСм/см}$ . 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.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Скользящий импульсный электрический разряд обеспечивает генерирование в аэрозольной струе, проходящей через область разряда, продуктов с окислительным потенциалом, намного превышающим потенциал хлора и 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.

УЗФФ 2021 2130201 - 6

<sup>[1]</sup> Bruggeman P. J. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. 25, N 053002. P. 59.

<sup>[2]</sup> Beckman J.S. // Chem. Res. Toxicol. 1996. 9. P. 836.

<sup>[3]</sup> Fang Y-Z., Yang S., Wu G. // Nutrition. 2002. 18. P. 872.

<sup>[4]</sup> Kissner R. et al. // Chem. Res. Toxicol. 1997. 10. P. 1285.

<sup>[5]</sup> Kissner R., Koppenol W.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. **124**, N 2. P. 234.

<sup>[6]</sup> Kissner R. et al. // Life. 2003. 55, N 10. P. 567.

<sup>[7]</sup> Лобачев В.Л., Рудаков Б.С. // Успехи химии. 2006. 78,

<sup>[8]</sup> Moreau M. et al. // Journal of Applied Microbiology. 2005. 98. N 1039.

<sup>[9]</sup> Szabo C. et al. // Nitric oxide. 2007. 6, 662.

<sup>[10]</sup> Brisset J.-L. et al. Plasma Sources Sci. Technol. 2011. 20, N 034021. P. 12.

<sup>[11]</sup> Brisset J.-L., Hnatiuc E. Plasma Chem Plasma Process. 2012. **32**. P. 655.

<sup>[12]</sup> Abba P. et al. // Int. J. Res. Chem. Environ. 2014. 4, N 1.

<sup>[13]</sup> Boekema BKHL. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. 46, N 422001. P. 7.

<sup>[14]</sup> Naitali M. et al. // Applied and Environmental Microbiology. 2010. 76, N 22. P. 7662.

<sup>[15]</sup> Li D. et al. // Biochemistry (Moscow). 2005. 70, N 10. P 1173

<sup>[16]</sup> Kamat J.P. // Indian J. of Experimental Biology. 2006. **44**. P. 436.

<sup>[17]</sup> Schnabell U. et al. // Int. J. of Environmental and Agriculture Research. 2016. 2, N 5. P. 212.

<sup>[18]</sup> Thirumdas R. et al. // Trends in Food Science and Technology. 2018. 77. P. 21.

<sup>[19]</sup> Bradu C. et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. 53, N 223001. P. 21.

<sup>[20]</sup> Piskarev I.M., Ivanova I.P. // Plasma Chem Plasma Process. 2020.

<sup>[21]</sup> Moussa D. et al. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2007. **35**, N 2. P. 444.

<sup>[22]</sup> Piskarev I.M., Ivanova I.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. 28, N 085008. P. 10.

<sup>[23]</sup> Пискарев И.М., Иванова И.П., Трофимова С.В. // Химия Высоких Энергий. 2013. 47, № 2 152.

<sup>[24]</sup> Burlica R. et al. // Plasma Process. Polym. 2010. 7. P. 640.

### Generation of a sterilizing aerosol jet based on a gliding arc electric discharge

N. A. Aristova<sup>1</sup>, A. A. Makarov<sup>2</sup>, N. K. Gulko<sup>2</sup>, I. P. Ivanova<sup>3</sup>, I. M. Piskarev<sup>4,a</sup>

<sup>1</sup>Nizhny Tagil Technological institute Ural State University URFU.

Nizhny Tagil, Sverdlov region, 622031, Russia

<sup>2</sup>Iplasma firm. Moscow, 117105, Russia

<sup>3</sup>Nizhny Novgorod State University. Nizhny Novgorod, 603031, Russia

<sup>4</sup>Skobeltsyn institute of nuclear physics, Lomonosov Moscow State University

Moscow, 119991, Russia

E-mail: <sup>a</sup>i.m.piskarev@gmail.com

The redox properties of liquids treated by a gliding arc electric discharge have been investigated. Distilled water and aqueous solutions of hydrogen peroxide with a concentration of 0.2 and 0.5% were used as working liquids. For the analysis, the sediment of aerosol mixture was caught. To determine the oxidation yield, the reaction of the sediment sample with a solution of Mohr's salt was used. The reduction yield was determined in the reaction with KMnO<sub>4</sub>. It was found that distilled water after passing through the discharge region acquires oxidizing properties. The oxidizing properties of hydrogen peroxide solutions are significantly enhanced. The oxidation yield is in the range of  $2.2 - 4.8 \ (100 \ eV)^{-1}$ , the reduction yield is small, does not exceed 0.1  $(100 \ eV)^{-1}$ . In the reaction with methyl orange (MO) concentration of 8 mg/L, the oxidizing ability of 3% hydrogen peroxide and the discharge-treated liquid are compared. It is shown that the liquid treated by the discharge almost completely oxidizes the MO solution, while 3% hydrogen peroxide has no effect on the MO. The main product formed under the action of a discharge in an aerosol flow is a complex that decomposes by  $\sim$  95% within a time period of up to 3 days. Decomposition products are peroxynitrite and peroxynitrous acid. Their oxidative potential is much higher than that of chlorine and hydrogen peroxide. Therefore, the aerosol jet that has passed the gliding arc discharge area can be used as a strong disinfectant. This product is environmentally friendly, as active species decompose into water, nitrogen and oxygen.

PACS: 52.50 Dg, 52.77 -j.

Keywords: sterilization, gliding arc discharge, peroxyninrite, peroxynitrous acid.

Received 28 June 2021.

### Сведения об авторах

- 1. Аристова Наталья Алексеевна доцент; тел.: (495) 939-56-31, e-mail: mormol@mail.ru.
- 2. Макаров Андрей Алексеевич вед. разработчик; e-mail: info@plasma2020.com.
- 3. Гулько Надежда Константиновна гл.конструктор; e-mail: info@plasma2020.com.
- 4. Иванова Ирина Павловна доктор биол. наук, зав. отделом; e-mail: ivanova.ip@mail.ru.
- 5. Пискарев Игорь Михайлович канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-56-31, e-mail: i.m.piskarevs@gmail.com.

УЗФФ 2021 2130201-7