

Могучий и громадный  
Далек астральный лад.  
Ты жаждешь объяснения –  
Познай атомосклад.  
Велемир Хлебников

Данное направление возникло как поиск альтернативы ускорителям электронов с точки зрения возможности осуществления химических превращений. Под действием электрического разряда и излучения плазмы электрического разряда генерируется широкий спектр активных частиц.

Ранее было известно направление "электролиз в тлеющем разряде". Конструктивно электролиз осуществлялся между электродом и поверхностью жидкости. На электрод подавалось положительное напряжение несколько киловольт. Исследования развивались около 80 лет. В настоящее время интерес к ним пропал.

Нами за основу взят режим, когда на разрядный электрод подается высокое напряжение отрицательной полярности. Это обеспечивает создание более высокой напряженности электрического поля в разрядном промежутке, что дает возможность получать активные частицы с более высокой реакционной способностью, но меньшим выходом.

Для генерации активных частиц в настоящее время используется холодная плазма. Горячая плазма не может быть использована, так как она повреждает обрабатываемый объект. Нами исследованы режимы генерации горячей плазмы, при которых излучение генерирует в водном растворе химически активные частицы.

В данной работе представлены некоторые результаты, полученные нами в этом направлении.

Недавно вышла работа, в которой дается краткий обзор нашим работам по коронному электрическому разряду.

**Features of Electrodeless Electrochemical Reactions** [S. V. Rzayeva](#)  
[Surface Engineering and Applied Electrochemistry](#) volume 59, pages 590–594 (2023)

# Возможности применения холодной плазмы коронного электрического разряда и импульсного излучения горячей плазмы в задачах обработки питьевой воды и водных растворов

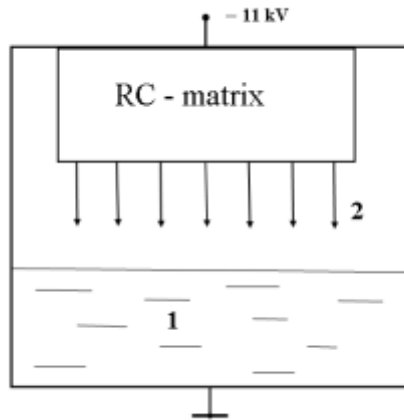
## • Авторы

1. Аристова Н.А., к.т.н, доцент. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Нижнетагильский технологический институт (филиал). Нижний Тагил
2. Иванова И.П., д.б.н. профессор. Институт биологии и биомедицины Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского. Нижний Новгород
3. Кузина Е.Д. генеральный директор, ООО "НПО "Здоровье нации" Москва
4. Макаров А.А. фирма IPLASMA, Москва
5. Пискарев И.М., НИИЯФ МГУ
6. Ушканов В.А. НИИЯФ МГУ

## • Содержание

1. Технические средства исследования и характеристика активных продуктов.
  - 1.1. Генератор холодной плазмы коронного электрического разряда.
  - 1.2. Источник импульсного излучения горячей плазмы.
  - 1.3. Источник непрерывного УФ-излучения.Средства изучения продуктов реакций.
  - 2.1. Оптическая спектроскопия
  - 2.2. Флуоресцентный анализ.
3. Реакции под действием холодной плазмы коронного электрического разряда.
4. Реакции под действием импульсного излучения горячей плазмы.
5. Применение методики.
6. Водородная вода.

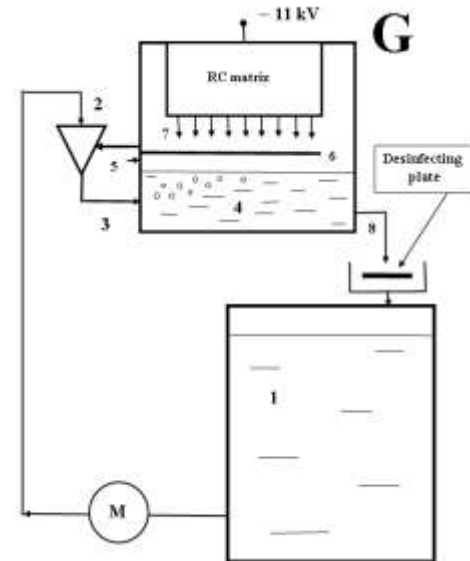
# Генератор холодной плазмы коронного электрического разряда



- 1 – Обрабатываемая жидкость.
- 2 – Разрядные электроды

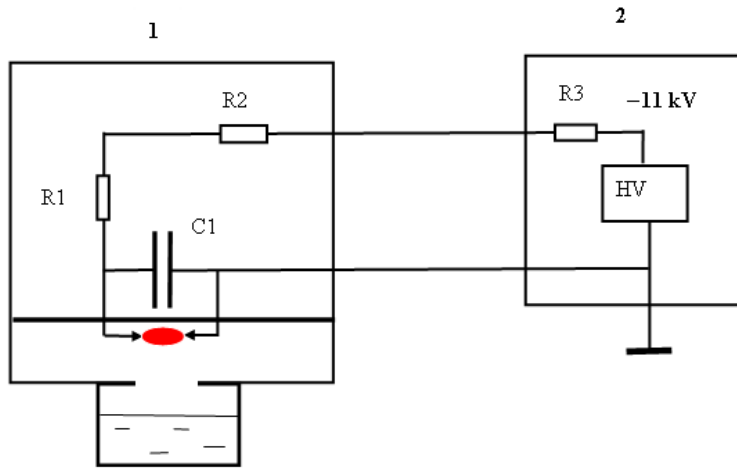
## АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ:

Гидроксильные радикалы  
Озон  
Перекись водорода



- 1 – Резервуар с обрабатываемой жидкостью
- 2 – Эжектор
- 3 – Сброс воды
- 4 – Промежуточный объем
- 5 – Подсос воздуха
- 6 – Земляной электрод
- 7 – Разрядные электроды
- 8 – Выход активной воды

# Генератор импульсного излучения горячей плазмы

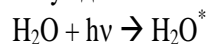


- Генерируется горячая слабоионизованная плазма (степень ионизации меньше 1%), температура  $\sim 10000$  °K. Излучает как нагретон черное тело, максимум спектра 220 нм.
- Возможны два режима работы, определяемые величиной конденсатора C1:
- C1 = 2200 пф, частота повторения импульсов 10 Гц, длительность импульса  $\sim 100$  мкс.
- C1 = 680 пф, частота повторения импульсов 50 Гц, длительность импульса  $\sim 10$  мкс.
- **Активные частицы:** радикалы  $\text{NO}_2^\bullet$ , (действующие в момент излучения); азотистая кислота (распадающаяся в течение 2-х суток на азотную кислоту)
- и комплекс  $\dots\text{ONOON}/\text{ONOO}-\dots$ , (распадающийся в течение 14 дней на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту)

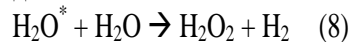
## Видимый свет и УФ излучение

Использовалась ртутная лампа низкого давления ДКБ-9, излучающая монохроматическую линию 253.7 нм. Максимум поглощения света молекулами ДНК находится при длине волны ~ 260 нм. Поэтому излучение лампы обладает антимикробным эффектом. Вторичным продуктом, образующимся под действием излучения, является перекись водорода.

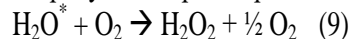
Предложен механизм образования перекиси водорода под действием излучения через возбужденные состояния молекул воды.



Молекулы воды, возбужденные излучением, приводят к образованию перекиси водорода:



В присутствии растворенного кислорода возможен другой процесс:



Реакция 8 возможна в воде под действием ультрафиолетового излучения с  $\lambda < 311.7$  нм, а реакция 9 под действием излучения с  $\lambda < 1220.7$  нм.

Пискарев И.М. Химия высоких энергий. 2018. т. 52, №3, с. 194.

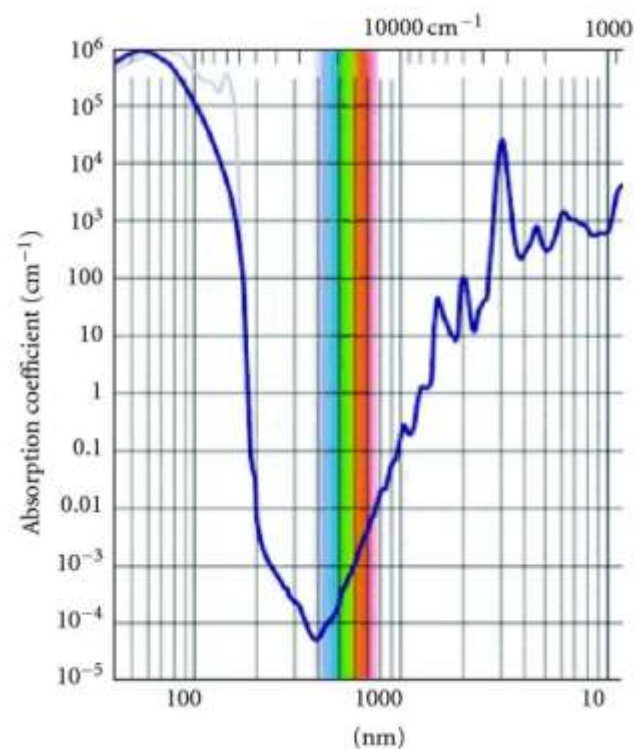
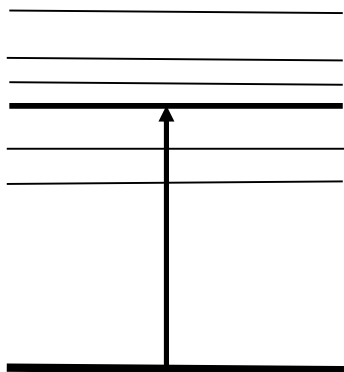


Таблица. Характеристика генераторов активных частиц и продуктов, образующихся в воде.

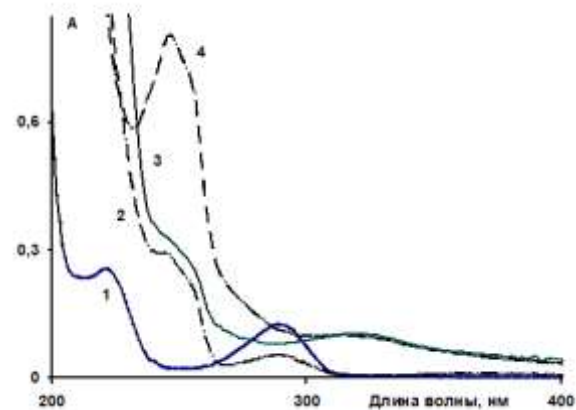
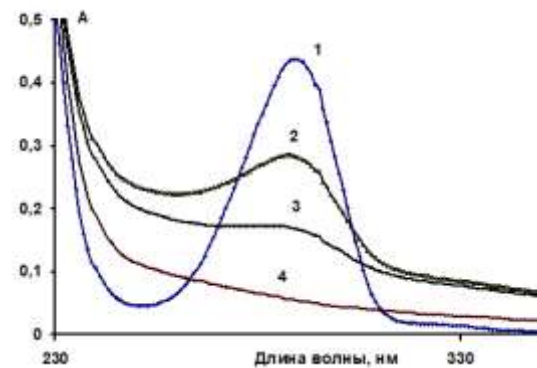
Характеристика	Плазма	ИР-10	УФ лампа
Тип разряда	Коронный	Искровой	Дуговой
Мощность разряда	7 Вт	0.59 Вт	9 Вт
Объем пробы	49 мл	5 мл	5 мл
Длительность импульса	0.2 мкс	100 мкс	Непрерывное излучение
Частота повторения	100 кГц	10 Гц	Непрерывное излучение 260 нм
Средний поток фотонов Моль(см <sup>2</sup> с) <sup>-1</sup>	Фотонов нет	(1.26±0.2) 10 <sup>-10</sup>	5.4 10 <sup>-8</sup>
Поток фотонов в импульсе Моль(см <sup>2</sup> с) <sup>-1</sup>	Не определяли	(1.2±0.2) 10 <sup>-7</sup>	Не определяли
Первичные частицы	ОН <sup>•</sup> , О <sub>3</sub>	НО <sub>2</sub> <sup>•</sup> , О <sup>•</sup> , N <sub>2</sub> O	НО <sub>2</sub> <sup>•</sup>
Вторичные частицы	НО <sub>2</sub> <sup>•</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Скорость окисления Fe <sup>2+</sup> , Моль(л с) <sup>-1</sup>	(2.8±0.3) 10 <sup>-6</sup>	(1.5±0.2) 10 <sup>-6</sup>	(4±0.5) 10 <sup>-7</sup>
Выход радикалов ОН <sup>•</sup> Моль(л с) <sup>-1</sup>	(2.1±0.3) 10 <sup>-6</sup>	Нет	Нет
Выход озона	(1.3±0.2) 10 <sup>-5</sup>	Нет	Нет
Выход радикалов HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> Моль(л с) <sup>-1</sup>	Не определяли	(1.2±0.3) 10 <sup>-6</sup>	(1.1±0.5) 10 <sup>-6</sup>
Выход NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(5.2±0.4) 10 <sup>-7</sup>	(1.7±0.5)10 <sup>-10</sup>	(2.5±1.5) 10 <sup>-8</sup>
Выход NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , моль(л с) <sup>-1</sup>	(5.2±0.4) 10 <sup>-7</sup>	(5.8±1.6) 10 <sup>-7</sup>	Нет
Концентрация комплекса (ONOOH...ONOO <sup>-</sup> )	Нет	(2.5±0.5) 10 <sup>-3</sup> Моль/л	Нет

## Оптическая спектроскопия

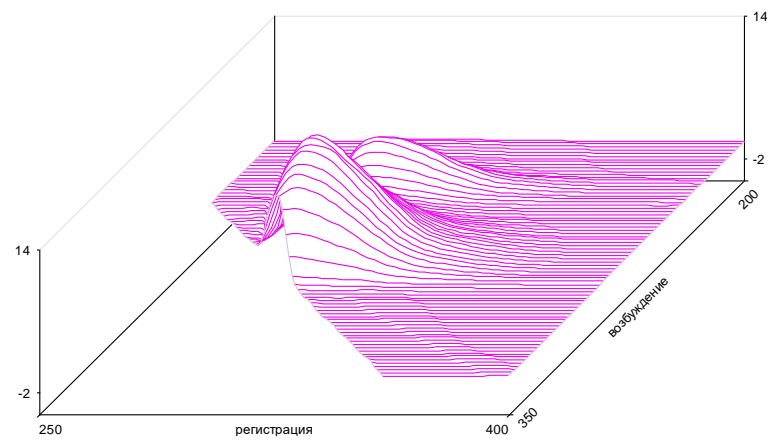
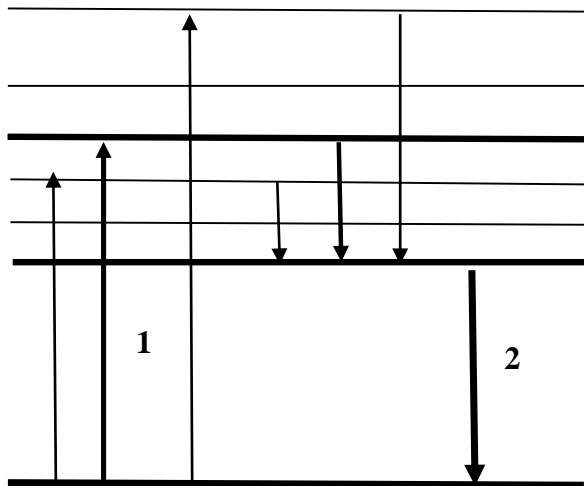


В молекуле есть сильная линия поглощения.  
По спектрам можно определить концентрацию  
вещества и наблюдать изменения в процессе  
реакции.

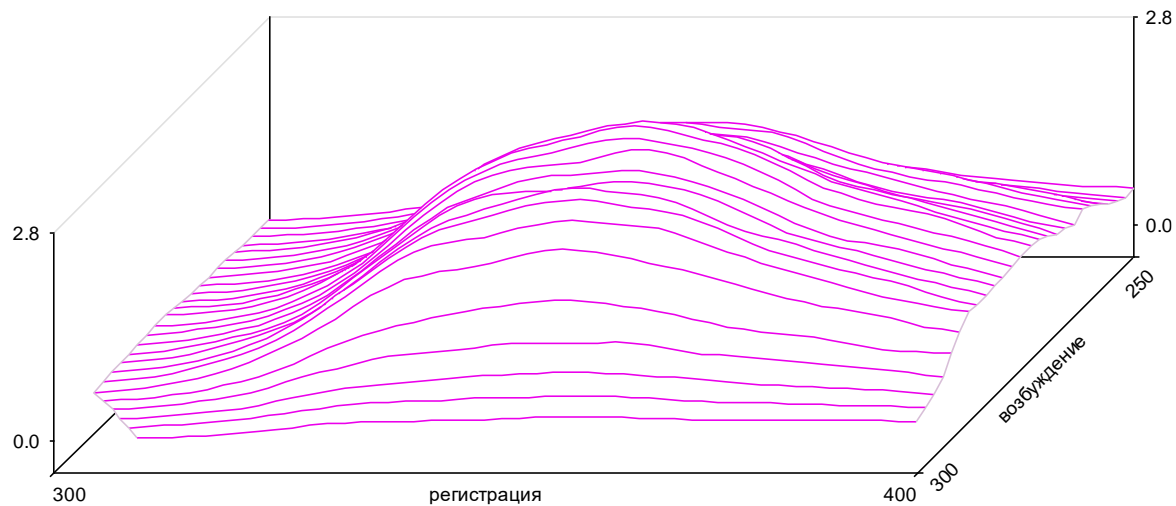
Чувствительность метода; до 1 мг/л



# Флуоресцентный анализ



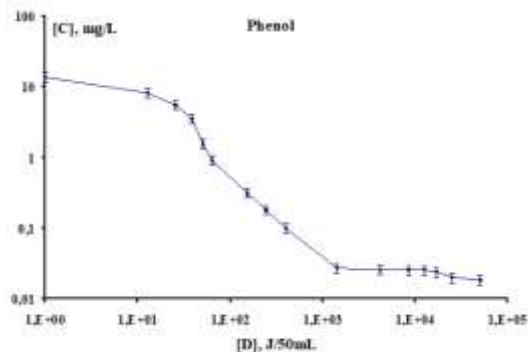
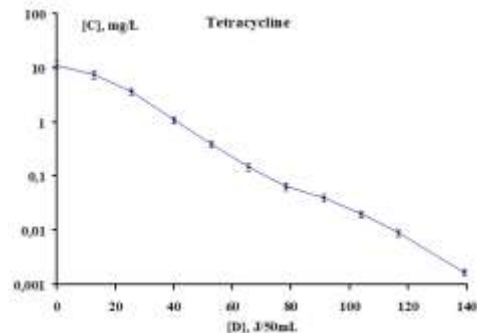
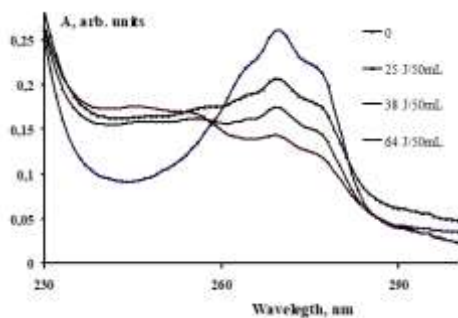
1 – линия возбуждения  
2 – линия регистрации  
Чувствительность метода  
до 0.001 мг/л



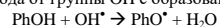


## Реакции под действием холодной плазмы коронного электрического разряда.

- Основные активные частицы: радикалы OH. Озон и перекись водорода
- Радикал OH отрывает водород от органической молекулы:
- $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- При этом выделяется энергия связи 115 кДж/моль. Эта энергия расходуется на отрыв атома водорода от молекулы. Энергия связи водорода практически во всех органических молекулах меньше этой величины. Гидроксильные радикалы инициируют цепные реакции. Поэтому гидроксильные радикалы могут окислять органические вещества до углекислого газа и воды

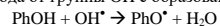


Кроме реакции с отрывом атома водорода из любого положения в кольце может происходить водорода от группы OH с образованием радикала PhO<sup>•</sup>.

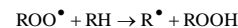
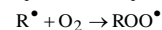


Продолжением реакции в присутствии кислорода будет образование гидропероксида:

Кроме реакции с отрывом атома водорода из любого положения в кольце может происходить водорода от группы OH с образованием радикала PhO<sup>•</sup>.



Продолжением реакции в присутствии кислорода будет образование гидропероксида:



Гидропероксид может восстанавливать фенол:

## Обеззараживание под действием коронного разряда

### Инактивация раствора

Расход энергии на уменьшение КОЕ (колоние - образующие единицы) до уровня 80% на 100 мл раствора составляет  $41 \pm 9$  Дж. Расход энергии на уменьшение КОЕ в 10 раз (до уровня 90%) для того же раствора будет  $59 \pm 11$  Дж/100 мл.

КОЕ исходной зараженной воды и процент снижения КОЕ после однократного прохождения воды через прибор (время контакта 0.8 минуты).

Микроорганизмы	Концентрация КОЕ/100 мл	% Снижения
Escherichia coli	$10^3$	$82 \pm 2$
Enterobacter cloacae	$10^3$	$80 \pm 2$
Pseudomonas aeruginosa	10	$70 \pm 2$
Enterococcus faecalis	$10^2$	$68 \pm 2$

Закон инактивации при условии хорошего перемешивания жидкости, содержащей бактерии, с активными частицами, описывается выражением:

$$dN/dt = -kI,$$

откуда  $N_t = N_0 e^{-ktI}$

Где  $N_t$  – концентрация бактерий через время  $t$  после начала обработки,  $N_0$  – начальная концентрация бактерий,  $k$  = константа, зависящая от концентрации и вида активных частиц,  $t$  – время обработки и  $I$  – интенсивность генерации активных частиц. Известно, что экспериментально наблюдаемая зависимость числа выживших бактерий от дозы облучения, которая пропорциональна времени обработки, в первом приближении в логарифмическом масштабе описывается прямой линией. Количество выживших бактерий со временем обработки уменьшается. Отношение  $N_t/N_0$ , т.е. процент выживших бактерий, при данной дозе активных частиц не зависит от начальной концентрации бактерий  $N_0$ , и будет одинаков для всех  $N_0$ . Т.е. для  $N_0 = 10$ ,  $10^2$  и  $10^3$  КОЕ на 100 мл процент уменьшения будет одинаковым, что и наблюдается экспериментально.

## Обеззараживание под действием коронного разряда

### Инактивация поверхности

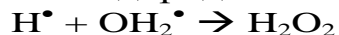
При изученном времени орошения поверхностей (10 минут) и при концентрации микростерилизации составила 99.99%. Т.е. уменьшение концентрации бактерий составило  $N_t$  концентрации бактерий при обеззараживании (выражение 5), для уменьшения КОЕ в 10 2.5 минуты. При уровне заражения поверхности  $2 \times 10^9$  КОЕ/см<sup>2</sup> время орошения должно быть  $2.5 \times \lg(2 \times 10^9) \sim 25$  минут

Энергетические затраты на уменьшение КОЕ в 10 раз для разных видов бактерий и разных

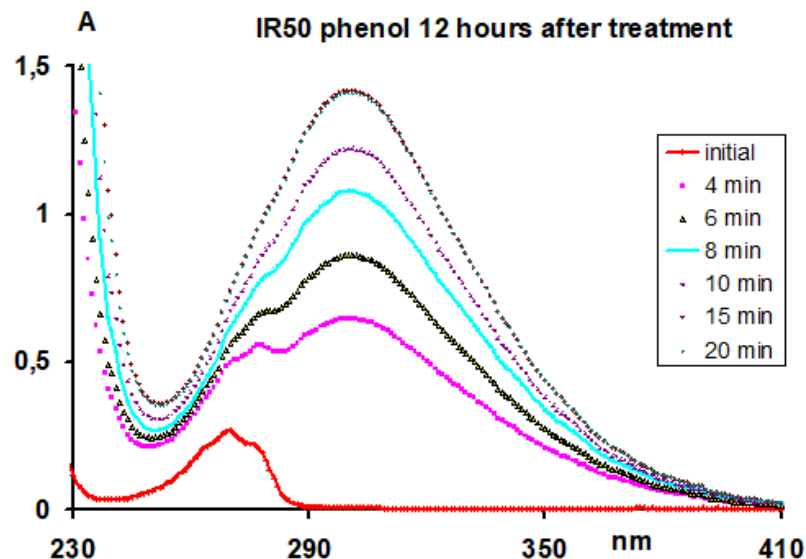
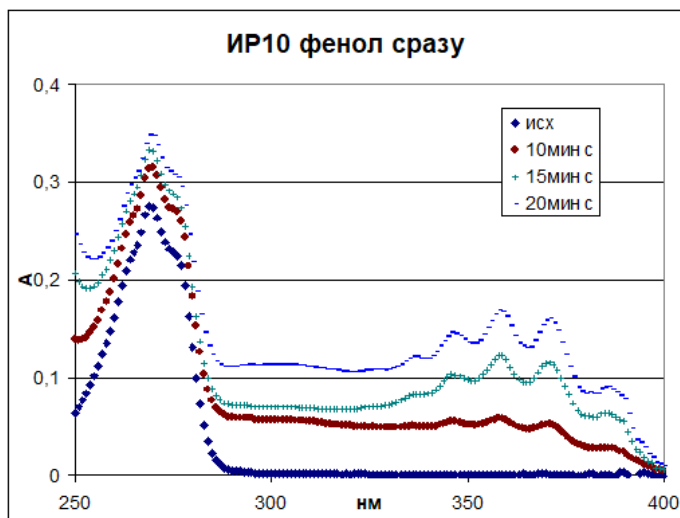
Вид бактерий	Генератор коронного разряда	УФ лампа
<i>Escherichia coli</i>	59 ± 11 Дж/100 мл	7±1 Дж/100 мл
<i>Staphylococcus aureus</i>	59 ± 11 Дж/100 мл	16±2 Дж/100 мл

## Реакции под действием импульсного излучения горячей плазмы.

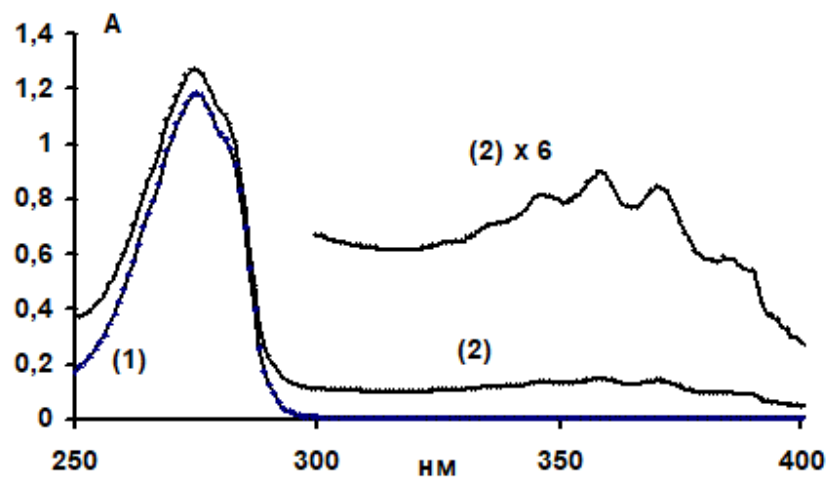
Основные активные частицы, действующие в момент излучения: радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$ . При отрыве атома водорода от органической молекулы образуется перекись водорода:



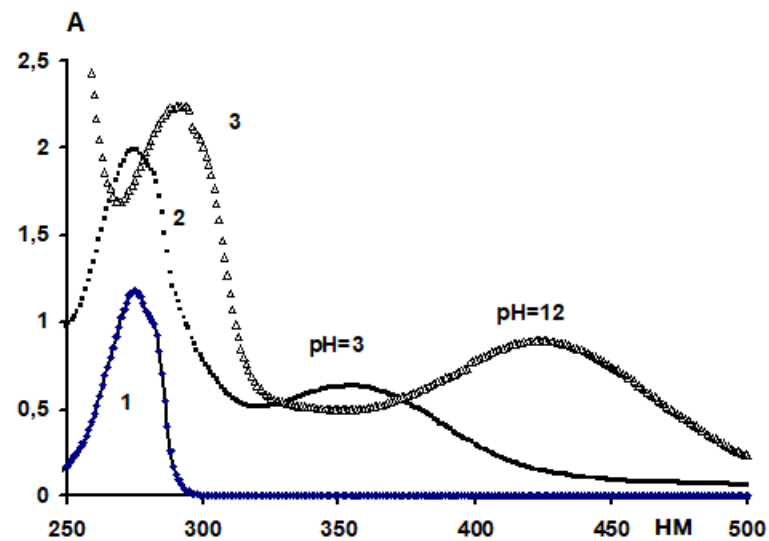
При этом выделяется энергия связи 88 кДж/моль. Эта энергия расходуется на отрыв атома водорода от молекулы. В большинстве случаев этой энергии недостаточно для отрыва атома водорода. Поэтому сразу после обработки излучением плазмы заметных изменений с молекулой не происходит. Изменения происходят после распада продуктов, накопившихся во время облучения.



## Нитрование тирозина

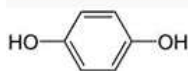


Сразу



•Через два дня

### Окисление гидрохинона.

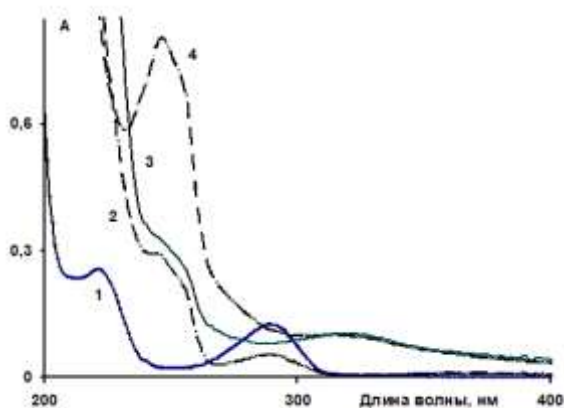


Гидрохинон

Бензохинон

Окисление, гидрохинон превращается в бензохинон

$H_2Q \rightarrow BQ$

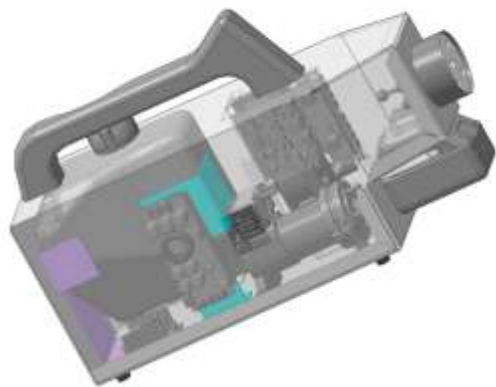


Оптическая плотность  $A$ , относительные единицы, (absorbance) раствора гидрохинона  $H_2Q$  концентрацией 40 мг/л сразу после обработки импульсным излучением генератора при дозе 2100 Дж (кривая 2). Кривая 1 - спектр исходного раствора гидрохинона концентрацией 40 мг/л. Кривые 3, 4 -  $H_2Q$  (10 мл) + вода (10 мл) на второй день смешивания с водой, обработанной излучением генератора ИР10 дозами: 3 - 2100 Дж и 4 - 2100 Дж.

Окисление, гидрохинон превращается в бензохинон

$H_2O \rightarrow BO$

# Приборы









US011708281B1

(12) **United States Patent**  
Gorobets et al.(10) **Patent No.:** US 11,708,281 B1  
(45) **Date of Patent:** Jul. 25, 2023(54) **DEVICE FOR HYDROXYL-RADICAL-BASED WATER DISINFECTION AND PURIFICATION AND METHOD OF USE**(50) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

(71) **Applicant:** PLASMUS, INC., Redmond, WA (US)6,753,676 B2 8/2004 Jansen  
2006027463 A1 3/2006 Laville et al.  
(Continued)(72) **Inventors:** Vladimir Leonidovich Gorobets, Redmond, WA (US); Andrey Makarov, Moscow (RU); George Goldman, Ramat Gan (IL); Nadezhda Golko, Moscow (RU); Igor Mikhailovich Piskarev, Moscow (RU)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP 2310870 5/2019  
KR 20160005553 A 1/2016  
RU 2513333 C2 10/2005  
(Continued)(73) **Assignee:** PLASMUS, INC., Redmond, WA (US)

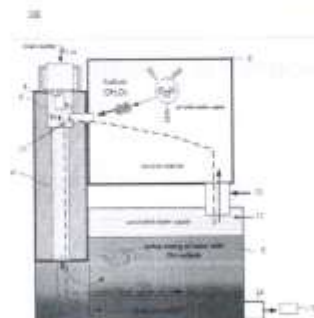
OTHER PUBLICATIONS

(4\*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.Piskarev, I. M. "The role of ozone in chemical processes in electric discharge plasma." High Energy Chemistry 54:3 (2020): 205-208.  
(Continued)(21) **Appl. No.:** 18/148,422**Primary Examiner** — Richard C Dartsowski  
(74) **Attorney, Agent, or Firm** — Lenoid Kiselev(22) **Filed:** Dec. 22, 2022**Related U.S. Application Data**

(60) Provisional application No. 63/294,814, filed on Dec. 29, 2021.

(57) **ABSTRACT**(51) **Int. Cl.**  
C02F 1/46 (2023.01)  
C02F 1/80 (2023.01)  
C02F 1/34 (2023.01)

The device provided relates to the field of water purification and disinfection. The device for water purification works by exposing water to an hydroxyl radicals and includes a corona discharge reactor, an ejector, at least one solenoid valve, control electronics, a mixing chamber, inside the reactor there is a group of pin discharge electrodes, an carbon solid electrode, a chamber of saturated vapors of treated water, and the reactor is interfaced to the ejector. The device allows to obtain at the output of the device water with a high degree of purification, as from biological pollution, as well as to get rid of many undesirable chemical compounds present in the source water by their oxidation to safe products.

(52) **U.S. Cl.**  
CPC — C02F 1/4600 (2013.01); C02F 1/8001 (2013.01); C02F 1/8008 (2013.01); C02F 1/34 (2013.01); C02F 2201/0005 (2013.01); C02F 2201/08 (2013.01); C02F 2208/0001 (2013.01); C02F 2209/42 (2013.01); C02F 2303/04 (2013.01); C02F 2303/021 (2013.01)(58) **Field of Classification Search**None  
See application file for complete search history.**20 Claims, 6 Drawing Sheets**

## Вода с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом

- Представленные выше приборы позволяют получать воду с положительным окислительно-восстановительным потенциалом. Она обладает окислительными свойствами.
- Если воду насыщать водородом, то получается вода с положительным окислительным потенциалом, обладающая восстановительными свойствами. Сам водород не активный, но в течение времени под действием космического излучения, или просто внешнего радиационного фона, водород активизируется. Нами исследовался этот процесс, и в 2012 году опубликована работа.

Водородная вода должна храниться в емкостях, непроницаемых для водорода (в толстых стеклянных бутылках или металлических пакетах). В Японии такая вода продается по 10 долларов за емкость 300 мл.



## Водородная вода

t, сутки	Без водорода		Отстоявшаяся с водородом	
	[O <sub>2</sub> ], мг/л	ОВП, мВ	[O <sub>2</sub> ], мг/л	ОВП, мВ
0	13 ± 0,5	570 ± 50	11 ± 1	220 ± 20
0,041	12 ± 0,5	490 ± 20	10,6 ± 1	80 ± 20
0,21	11,2 ± 0,4	370 ± 15	10,1 ± 1	-110 ± 30
0,75	10,2 ± 0,4	245 ± 20	6,9 ± 1	-200 ± 60
1,83	10,8 ± 0,4	210 ± 20	6,1 ± 1	-250 ± 50
3	10 ± 0,4	110 ± 20	5,1 ± 0,5	-270 ± 50
7	9,7 ± 0,4	135 ± 15	4 ± 0,7	-320 ± 50
11	8,7 ± 0,4	155 ± 15	2,8 ± 0,5	-280 ± 50
17	8,2 ± 0,4	155 ± 15	2,9 ± 0,5	-300 ± 50
40	7,9±0,4	120±15	0,9±0,2	-340±30

## Некоторые ссылки.

1. Пискарев И.М. Безэлектродные электрохимические реакции окисления как способ очистки воды от загрязнений. // Теоретические основы химической технологии. Т. 34, №1, с. 333-336. 2000.
2. Aristova N.A., Piskarev I.M. Characteristic features of reactions initiated by a flash corona discharge. // Technical Physics. V. 47. No. 10. 1246-1249. 2002.
3. Пискарев И.М., Иванова И.П., Трофимова С.В., Аристова Н.А. Образование активных частиц при искровом электрическом разряде и их возможное использование. // Химия высоких энергий. Т. 46. №5. с. 406-411. 2012.
4. Piskarev I.M. Corona electric discharge as source of chemically active species. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. V. 41. P. 1415-1434. 2021.
5. Piskarev I.M. Features of the impact of pulsed radiation of hot plasma on water and aqueous solutions. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. V. 41. P. 1347-1361. 2021.
6. Piskarev I.M., Ivanova I.P. Comparison of chemistry induced by direct and indirect plasma treatment of water to the effect of UV radiation. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. V. 41. pp. 447-475. 2021.
7. Piskarev I.M. The formation of ozone-hydroxyl mixture in corona discharge and lifetime of hydroxyl radicals. // IEEE Transactions on Plasma Science. V. 49. Issue 4. P. 1363-1372/ 2021.
8. Иванова И.П., Пискарев И.М. Нитрование тирозина под действием импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда. Химия высоких энергий. Т. 56. №5. с. 361-366. 2022.
9. Макаров А.А., Пискарев И.М. Воздействие скользящего электрического разряда на окислительную способность аэрозольной струи воды. // Химия высоких энергий. Т. 56. №2. с. 115-119. 2022.
10. Пискарев И.М. Нитрование фенола водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы. // Химия высоких энергий. Т. 57. №4. с. 336-340. 2023.

- **Спасибо за внимание**