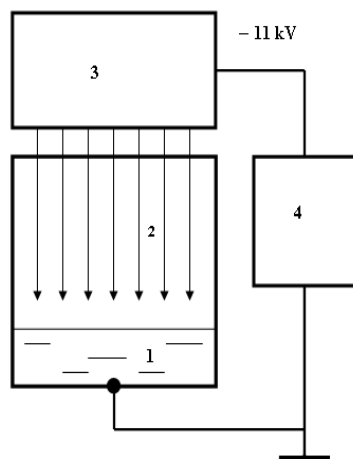


Фундаментальные явления, обнаруженные с помощью электрического разряда

- Участники работы
- Аристова Н.А., к.т.н., доцент, Нижнетагильский технологический институт, филиал УРФУ, Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина
- Иванова И.П., д.б.н., профессор, Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
- Гулько Н.К., Макаров А.А., главный конструктор и ведущий специалист, фирма IPLASMA
- Пискарев И.М., Ушканов В.А. НИИЯФ МГУ
- 1. Образование озono-гидроксильной смеси. Время жизни гидроксильных радикалов ~ 0.12 сек. На поддержание жизни гидроксильных радикалов расходуется озон.
- 2. Механизм образования перекиси водорода в воде под действием излучения.
- 3. Получение воды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом. Водород, растворенный в воде, активируется под действием внешнего радиационного фона.
- 4. Генерация октаоксида водорода H_2O_8 в кавитационном плазменном электрическом разряде. Получена концентрация октаоксида 10^{-5} моль/л, время жизни при комнатной температуре больше 14 суток.
- 5. Механизм бактерицидного действия импульсного излучения горячей плазмы через окисление белков.

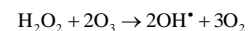
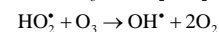
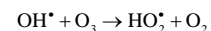
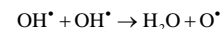
Образование озono-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде на воздухе в присутствии паров воды



Генератор коронного электрического разряда. 1 – обрабатываемая жидкость, 2 – разрядные электроды, 3 – RC матрица, 4 – источник высокого напряжения.

На каждый электрод через балластный резистор $R = 20$ МОм подавалось высокое напряжение 11 кВ отрицательной полярности. Каждый электрод соединялся с землей через искрогасящую емкость $C = 30$ пф. Ток разряда с каждого электрода 70 μ А, полный ток разряда 0.5 мА. Коронный разряд горел между электродами и поверхностью жидкости.

Первичными продуктами, образующимися в коронном электрическом разряде на воздухе в присутствии паров воды, будут гидроксильные радикалы, озон и перекись водорода.



Перекись водорода образовывалась при взаимодействии гидроксильных радикалов, но далее она взаимодействовала с озоном, регенерировались гидроксильные радикалы. Поэтому в реакторе вырабатывалась озono-гидроксильная смесь, в которой время жизни гидроксильных радикалов составляло 0.12 сек, на поддержание жизни гидроксильных радикалов расходовался озон. Выход гидроксильных радикалов, измеренный по окислению шавелевой кислоты, составил $(4.15 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ ммоль/(Дж 10 мл) или 20 моль/(моль электронов), или 500 эВ на один радикал, выход озона 120 моль/(моль электронов).

IEEE Transactions on Plasma Science, в печати

Глубокая очистка воды озono-гидроксильной смесью

ЖФХ, в печати

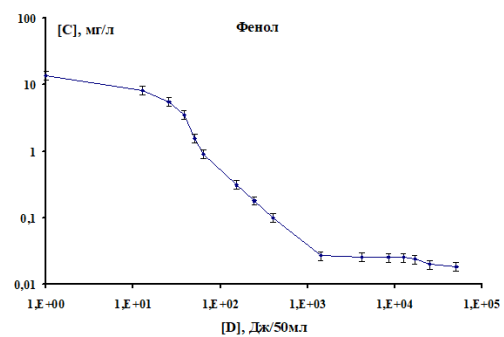
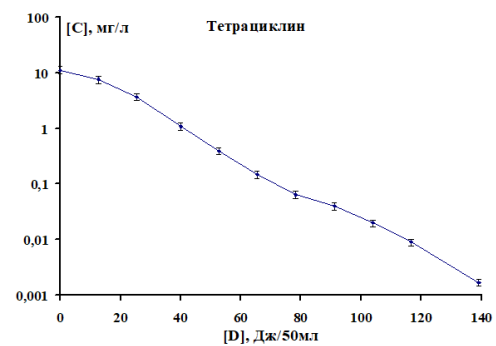
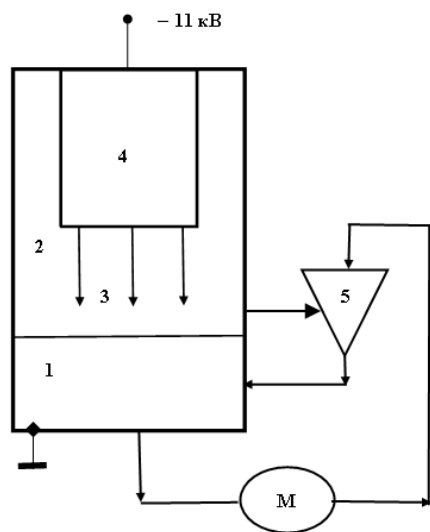


Рисунок 1. Схема эксперимента. Цифрами обозначены: 1 – обрабатываемая жидкость, 2 – реакционный сосуд, 3 – разрядные электроды, 4 – RC-матрица, 5 – эжектор, М – водяной насос.

Патент США



USO11708281B1

(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**

(56) **References Cited**
U.S. PATENT DOCUMENTS

(71) Applicant: **PLASMIUS, INC.**, Redmond, WA (US)

6,783,676 B2 8/2004 Jensen
2006/0027463 A1 2/2006 Lavelle et al.
(Continued)

(72) Inventors: **Vladimir Leonidovich Gorobets**, Redmond, WA (US); **Andrey Makarov**, Moscow (RU); **George Goldman**, Ramat Gan (IL); **Nadezhda Gulkoo**, Moscow (RU); **Igor Mikhailovich Piskarev**, Moscow (RU)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS
EP 3303679 5/2019
KR 20100003553 A 1/2010
RU 2251533 C2 10/2005
(Continued)

(73) Assignee: **PLASMIUS, INC.**, Redmond, WA (US)

OTHER PUBLICATIONS

(*) 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): 205-209.
(Continued)

(21) Appl. No.: **18/145,422**

Primary Examiner — Richard C Gurtowski
(74) *Attorney, Agent, or Firm* — Leonid Kisselev

(22) Filed: **Dec. 22, 2022**

Related U.S. Application Data

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

(51) **Int. Cl.**
C02F 1/46 (2023.01)
C02F 1/00 (2023.01)
C02F 1/34 (2023.01)

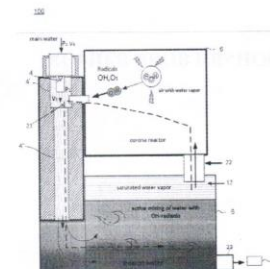
(52) **U.S. Cl.**
CPC **C02F 1/4608** (2013.01); **C02F 1/001** (2013.01); **C02F 1/008** (2013.01); **C02F 1/34** (2013.01); **C02F 2201/005** (2013.01); **C02F 2201/46** (2013.01); **C02F 2209/003** (2013.01); **C02F 2209/42** (2013.01); **C02F 2/303/04** (2013.01); **C02F 2/305/023** (2013.01)

(58) **Field of Classification Search**
None
See application file for complete search history.

(57) **ABSTRACT**

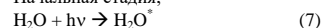
The device provided relates to the field of water purification and disinfection. The device for water purification works by exposing water to an hydroxyl radicals and includes a corona discharge reactor, an ejector, at least one solenoid valve, control electronics, a mixing chamber. Inside the reactor there is a group of pin discharge electrodes, an earthen 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.

20 Claims, 6 Drawing Sheets

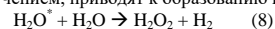


•Механизм образования перекиси водорода в воде под действием излучения.

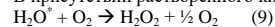
Начальная стадия:



Можно предположить, что молекулы воды, возбужденные γ излучением, приводят к образованию перекиси водорода:



В присутствии растворенного кислорода возможен другой процесс:



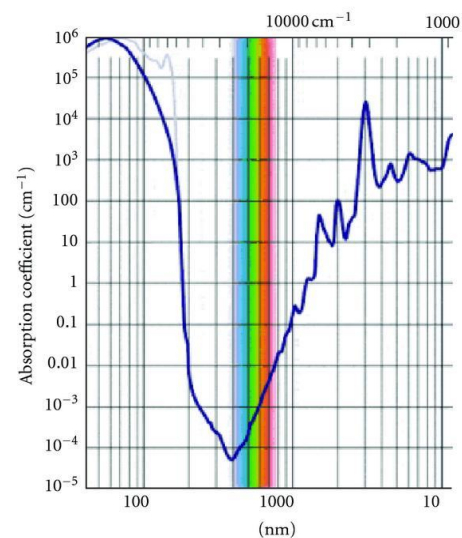
Оценим энергетическую возможность осуществления реакций 8

Стандартная энтальпия образования жидкой воды при температуре 29^о составляет -285.8 кДж/моль, перекиси водорода -187.8 кДж/моль, энтал образования простых веществ H_2 и O_2 полагается равной нулю. Реакции 8 эндотермические, изменение энтальпии для реакции 8:

$\Delta H = -187.8 - 2(-285.8) = 383.8$ кДж/моль, что соответствует длине волны $\lambda = 311.7$ нм. Изменение энтальпии для реакции 9:

$\Delta H = -187.8 - (-285.8) = 98$ кДж/моль, $\lambda = 1220.7$ нм.

Отсюда видно, что 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.



Получение воды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом.

Вода с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом рассматривается как полезная. Ранее для ее приготовления использовались кораллы, добываемые в Японии. Был, и сейчас есть "коралловый клуб" потребителей такой воды.

Нами показано, что отрицательный потенциал создается растворенным водородом. На воздухе вода насыщена кислородом. Введение в нее водорода не производит сразу никакого эффекта. Сначала весь кислород должен израсходоваться в реакции с водородом. Потом водород будет влиять на потенциал. Реакция кислорода с водородом активируется внешним радиационным фоном.



Окислительно-восстановительный потенциал водного раствора определяется активностями окислителей и восстановителей. Выражение для потенциала нейтрального электрода (платинового), помещённого в раствор, содержащий окислитель и восстановитель, имеет вид:

$$E(\text{мВ}) = \varphi_0 + \frac{59.15}{z} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

где $[\text{ox}]$ и $[\text{red}]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм,
 φ_0 – стандартный электродный потенциал (мВ) реакции
 $\text{ox} + ze^- \rightarrow \text{red}$,
 z – количество электронов, передаваемых за 1 акт окисления-восстановления.

Генерация октаоксида водорода H_2O_8 в кавитационном плазменном электрическом разряде.

Вестник МГУ, в печати

Блок-схема эксперимента представлена на рис. 1.

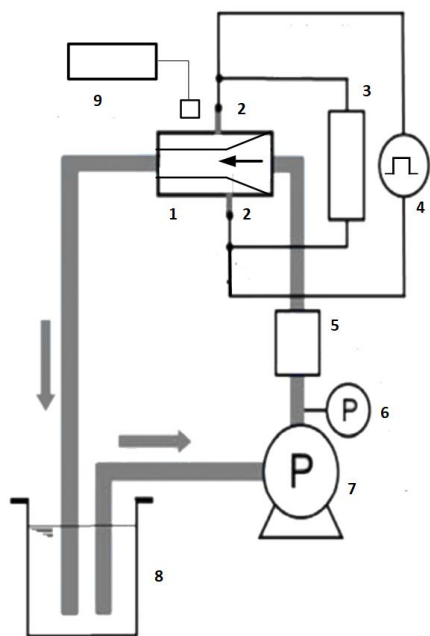


Рисунок 1. Блок-схема эксперимента.

1 – Проточный кавитационный плазменный реактор, 2 – электроды, 3 – контроль напряжения, 4 – импульсный генератор, 5- измеритель расхода, 6 – манометр, 7- подающий насос, 8 – емкость с обрабатываемой водой, 9- спектрометр

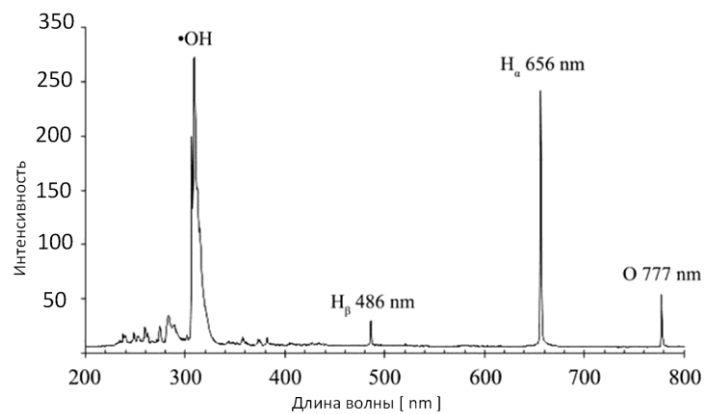


Рисунок 2. Спектр излучения разряда в кавитационной полости.

Октаоксид, экспериментальные данные

Таблица 1. Изменения электрохимических характеристик воды, исходной и обработанной кавитационным разрядом дозой 240 Дж/10мл, в течение 14 суток после обработки.

Время, Сутки	pH	E мВ	G мкСм/см
0, исходная	7.5	410	440
0.1	8,3	-34	438
1	8.7	11	456
2	9.1	35	446
4	9.1	226	508
10	9.1	299	448
14	9.1	280	440

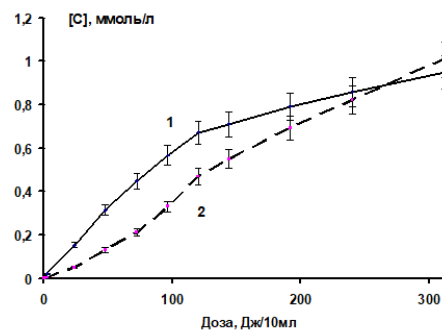


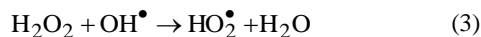
Рисунок 3. Зависимость концентрации [С]. ммоль/л, восстановителей (1) и окислителей (2), образовавшихся в воде под действием электрического разряда в кавитационной полости от дозы, Дж/10 мл.

Октаоксид, механизм

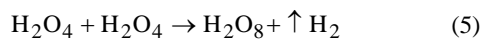
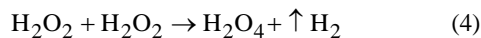
Продуктом реакции является перекись водорода.



Далее перекись водорода, образовавшаяся в реакции (1), может при повторном прохождении через область разряда взаимодействовать с гидроксильными радикалами с образованием радикалов HO_2^\bullet , реакция (3).



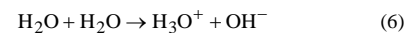
В области разряда в кавитационных пузырьках при высокой концентрации продуктов, генерируемых в импульсном разряде, возможны реакции образования полиоксидов водорода (4) и (5). Предположение о возможности реакций (4) и (5) основывается на том, что в них увеличивается энтропия (образуются газообразные продукты)..



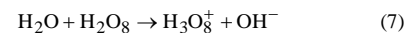
Образование тетраоксида водорода H_2O_4 наблюдалось ранее.

Октаоксид водорода H_2O_8 , который может образовываться в реакции (5), по аналогии с молекулами воды (реакция 6) может подвергаться гидролизу:

Гидролиз воды:



Гидролиз октаоксида водорода:



При этом в реакции (7) образуется ион гидроксила, а ион водорода оказывается связанным. Поэтому после реакции (7) вода может приобретать щелочную реакцию. Щелочная реакция воды, обработанной кавитационным разрядом, экспериментально наблюдалась в работе [6]. Исходя из значения $\text{pH} = 9.1$ обработанной воды можно сделать заключение, что концентрация октаоксида в пробе составляет $\sim 10^{-5}$ моль/л.

Механизм бактерицидного действия импульсного излучения горячей плазмы через окисление белков.

При отработке технологии воздействия на биологический объект необходимо постоянно контролировать получаемый результат. Традиционные методы биохимического анализа занимают много времени. Поэтому необходимы экспресс-методы. Поэтому нами исследовалась возможность применения таких методов для анализа эффективности обеззараживания.

Основными компонентами клеток являются белки, поэтому повреждение структуры белков может быть критичным фактором, ответственным за гибель микроорганизмов. Поэтому нами изучались изменения структуры белка и его составных частей, наблюдаемые физическими методами. Эта часть работа посвящена сравнению степени повреждения модельных растворов белка альбумина, и аминокислот, входящих в его состав; тирозина, триптофана и фенилаланина с фунгицидным эффектом водной суспензии микромицетов *Aspergillus Niger* в зависимости от дозы импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда. Эти аминокислоты обладают свойством флуоресценции. Флуоресценция принята нами за основу, так как другой доступный нам способ: спектры поглощения, оказались мало чувствительны к повреждению структуры.

Таблица. Характеристика линий поглощения в УФ спектре и линий возбуждения и регистрации в спектрах флуоресценции для триптофана, тирозина и фенилаланина

Характеристика Линии		Триптофан	Тирозин	Фенилаланин
Спектр поглощения	Спектр флуоресценции			
Длина волны поглощения, нм	-	280	275	261
Коэффициент экстинкции л (моль см) ⁻¹	-	5600	1400	200
-	Длина волны возбуждения, нм	275	275	260
-	Длина волны регистрации, нм	355	303	284
=	Квантовый выход флуоресценции	0.2	0.14	0.04

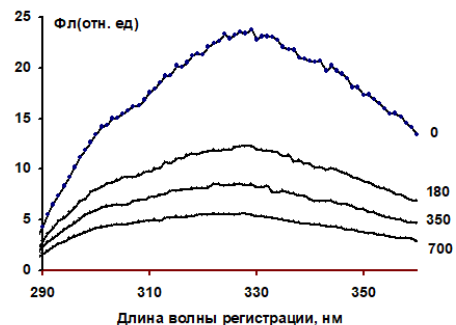


Рисунок. Спектр флуоресценции раствора альбумина 10^{-5} моль/л через сутки после обработки импульсным излучением генератора ИР10, Фл(отн. ед) – выход флуоресценции, относительные единицы, в зависимости от длины волны регистрации, нм. Длина волны возбуждения 275 нм. Числа справа от кривых – доза облучения, Дж/10мл раствора.

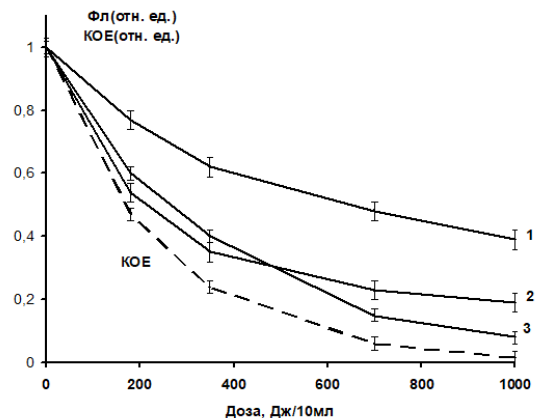


Рисунок. Зависимость флуоресценции растворов тирозина (1), альбумина (2) и триптофана (3) от дозы облучения (Дж/10мл раствора) генератором ИР10 через сутки после обработки. Фл(отн. ед.) – флуоресценция, относительные единицы; за единицу принята флуоресценция исходных необработанных растворов. КОЕ – относительное число колониеобразующих единиц для бактерии *Aspergillus Niger* после обработки генератором ИР10, за единицу принята величина КОЕ в исходном необработанном растворе.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ