

**Скорость образования и энергетический выход гидроксил-радикалов в воде при действии газоразрядной плазмы***В. А. Титов, А. В. Хлюстова, И. К. Наумова, С. А. Сироткин, А. В. Агафонов*

*Исследована кинетика образования гидроксил-радикалов в воде под действием импульсного разряда в парогазовых пузырьках, формирующихся у поверхности погруженного в воду графитового электрода. Реакция окисления гексацианоферрата (II) калия использовалась для определения концентрации и скорости образования ОН-радикалов в жидкой фазе. Для оценки мощности, рассеиваемой в разряде, измерены временные зависимости тока, протекающего через разрядную ячейку, напряжения, приложенного к электродам, и интегральной интенсивности излучения разряда. Рассчитаны выходы ОН-радикалов на 100 эВ вложенной в плазму энергии. Найдено, что с увеличением мощности от 13 до 100 Вт скорость генерации радикалов растет в интервале  $(2,8-34,8) \times 10^{-7}$  моль/(л с), а их выход слабо зависит от мощности и составляет  $0,12 \pm 0,03$  частица / (100 эВ).*

*Ключевые слова:* газовый разряд, вода, гидроксил-радикалы, скорость образования, энергетический выход.

**Ссылка:** Титов В. А., Хлюстова А. В., Наумова И. К., Сироткин С. А., Агафонов А. В. // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 35.

**Reference:** V. A. Titov, A. V. Khlyustova, I. K. Naumova, S. A. Sirotkin, and A. V. Agafonov, Prikl. Fiz., No. 4, 35 (2019).

**Введение**

Плазмохимические процессы, которые инициируются действием неравновесной плазмы на воду и растворы электролитов, представляют интерес для уничтожения микроорганизмов в воде, ее очистки от токсичных

и вредных примесей [1–6], для модифицирования поверхности натуральных и синтетических полимерных материалов [7–11], а также для получения ультрадисперсных порошков металлов и оксидов [12, 13]. Показаны возможности применения воды после газоразрядной обработки для стимулирования всхожести семян сельскохозяйственных культур, а также в пищевом производстве [14–16]. Все эти применения связаны с тем, что плазма является источником УФ-излучения и активных частиц, а именно, гидратированных электронов ( $e^-_{aq}$ ), а также радикалов Н, ОН, О, которые инициируют окислительно-восстановительные процессы в жидкой фазе.

С использованием акцепторов радикалов были найдены скорости генерации ОН [17–21], Н [22, 23],  $\text{HO}_2$  [24–26], а также гидратированных электронов [27–29]. Представленные в литературе данные показывают, что скорости образования ОН-радикалов при газоразрядной обработке изменяются в очень широких пре-

**Титов Валерий Александрович**<sup>1</sup>, гл.н.с., д.ф.-м.н.

**Хлюстова Анна Владимировна**<sup>1</sup>, н.с., к.х.н.

**Наумова Ирина Константиновна**<sup>2</sup>, зав. кафедрой, к.х.н.

**Сироткин Николай Александрович**<sup>1</sup>, н.с., к.х.н.

**Агафонов Александр Викторович**<sup>1</sup>, зав. лаб., д.х.н.

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН.

Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1.

Тел. +7(915) 849-92-15. E-mail: titov25@gmail.com

<sup>2</sup> Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д. К. Беляева.

Россия, 153012, Иваново, ул. Советская, 45.

Тел. +7(910) 699-53-73. E-mail: irinauma@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 мая 2019 г.

© Титов В. А., Хлюстова А. В., Наумова И. К., Сироткин Н. А., Агафонов А. В., 2019

делах ( $1,8 \times 10^{-11} - 3 \times 10^{-6}$  моль  $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$ ) в зависимости от способа генерации плазмы, мощности разрядов, кислотности среды, состава раствора и ряда других факторов.

Оценивать эффективность генерации радикалов при различных способах создания плазмы целесообразно с учетом не только их стационарных концентраций и скоростей образования, но и выходов на единицу вложенной энергии.

Целью данной работы было исследование кинетики образования и выходов радикалов ОН в воде при действии разряда, возбуждаемого в парогазовых пузырьках, которые формируются у поверхности погруженного в жидкость электрода. Ранее с использованием аналогичной методики детектирования радикалов подобные данные были получены для разряда постоянного тока, катодом которого служил обрабатываемый раствор [20], а также диафрагменного разряда в объеме раствора [21].

### Экспериментальная установка и методы измерений

Экспериментальная установка подробно описана в [11]. Для возбуждения разряда напряжение от источника питания ( $U \leq 2$  кВ,  $f = 50$  Гц) подавали на графитовые электроды диаметром 6 мм, которые были заключены в стеклянные трубки и погружены в раствор, как показано на рис. 1. Токпроводящими областями электродов были их торцы, не закрытые стеклом. Обработке подвергали раствор сульфата натрия (концентрация  $c = 0,01$  моль/л) в дистиллированной воде, в который добавляли акцептор радикалов – гексацианоферрат калия ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) с концентрацией  $3 \times 10^{-3}$  моль/л. Объем раствора составлял 500 мл.

С использованием многоканального аналого-цифрового преобразователя Measurement minilab 1008 одновременно регистрировали осциллограммы напряжения на электродах ячейки  $U(t)$ , тока  $i(t)$  и интенсивности излучения разряда  $I(t)$ . По осциллограммам определяли средние значения тока, напряжения и рассеиваемой в ячейке мощности  $P$ :

$$\langle P \rangle = (1/T) \int_t^{t+T} U(t)i(t)dt,$$

а также рассчитывали среднюю энергию единичных разрядов и суммарную энергию, рассеиваемую в плазмохимической ячейке.

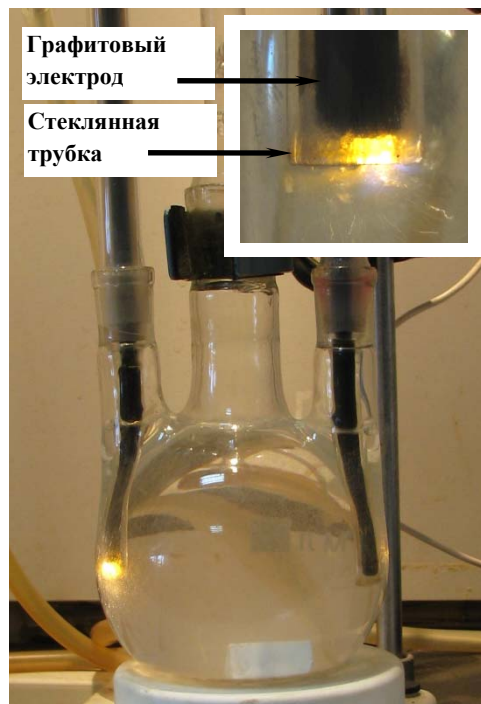
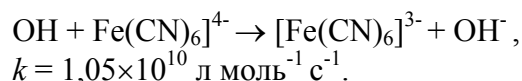


Рис. 1. Фотография разрядной ячейки.

Скорость образования ОН-радикалов  $g$  определяли по кинетике их реакции с акцептором – гексацианоферратом (II) калия ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ):



Накопление ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в растворе за счет окисления  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  регистрировали по изменениям в электронных спектрах поглощения растворов в максимуме полосы  $\lambda = 420$  нм, которые получали на спектрофотометре «Ломо СФ-56».

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны типичные осциллограммы интенсивности излучения разряда, напряжения на электродах и тока. Импульсы разряда имеют квазипериодический характер, частота их следования и длительность зависят от приложенного напряжения и от времени протекания тока (см. рис. 3), что связано с нагревом раствора. При времени  $\sim 150$  с часто-

та следования импульсов проходит через максимум и достигает стационарных значений, которые увеличиваются с ростом приложенного напряжения (рассеиваемой в ячейке мощности) от  $\sim 3$  до  $25 \text{ с}^{-1}$ .

На рис. 4, а представлены спектры поглощения растворов при разных временах воздействия разряда, а на рис. 4, б – зависимости концентрации  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  от времени обработки. Возможные реакции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  с образующимися в воде под действием разряда активными частицами были проанализированы в [21]. Оценки скоростей

реакций показали, что реакция  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  с  $\text{OH}$ -радикалами – основной канал расходования, а процессами восстановления  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  можно пренебречь из-за малых концентраций реагирующих частиц. В работах [20, 21] были проанализированы также возможные реакции расходования радикалов  $\text{OH}$ . Показано, что в нейтральной и в кислой средах при концентрации ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \geq 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$  их окисление – основной процесс расходования  $\text{OH}$ -радикалов, в щелочной среде следует учитывать их взаимодействие с ионами  $\text{OH}^-$ .

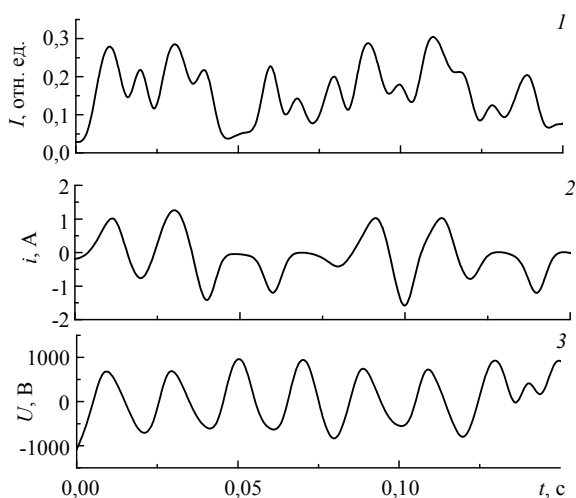


Рис. 2. Осциллограммы интенсивности излучения разряда (1), тока (2) и напряжения на электродах (3) ячейки при средней мощности разряда 250 Вт.

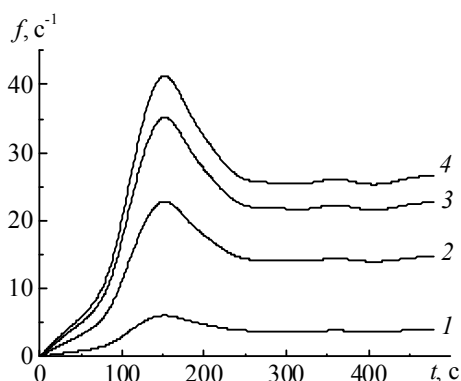


Рис. 3. Частота следования  $f$  импульсов разрядов в зависимости от времени  $t$  при средней мощности, рассеиваемой в ячейке: кривая 1 – 13 Вт, 2 – 45 Вт, 3 – 75 Вт, 4 – 95 Вт.

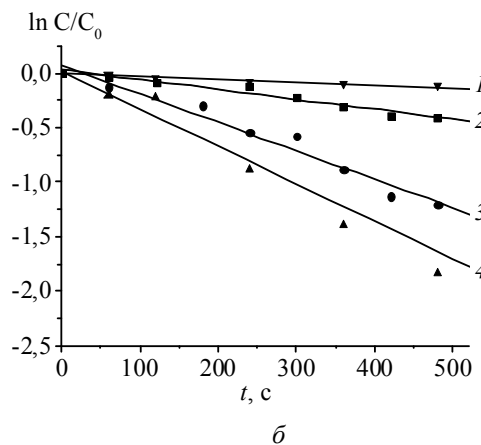
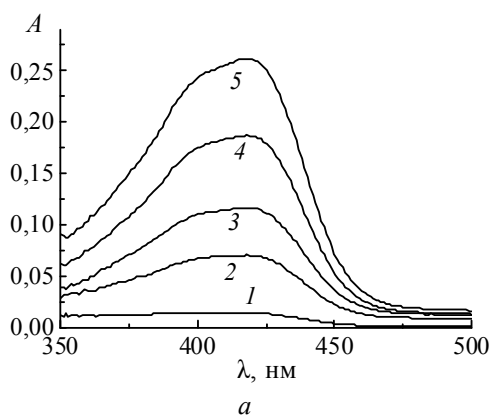


Рис. 4. Электронные спектры поглощения гексацианоферрата(III) калия, образующегося при обработке раствора под действием разряда (а) при времени обработки 1 (кривая 1), 4 (2), 8 (3), 12 (4), 16 мин (5), и зависимость концентрации  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  от времени воздействия разряда (б) при мощности 13 (1), 45 (2), 75 (3), 95 (4) Вт.

В стационарных условиях газоразрядной обработки связь между скоростью генерации ОН-радикалов  $g$  и скоростью их реакции с акцептором  $\nu$  выражается уравнением:

$$g = \frac{\nu}{k_1 [Fe(CN)_6]^{4-}} \times \\ \times (k_1 [Fe(CN)_6]^{4-} + \sum k_i [A_i]) = \\ = \nu \left( 1 + \frac{\sum k_i [A_i]}{k_1 [Fe(CN)_6]^{4-}} \right),$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции ОН с акцептором,  $k_i$  – константа скорости реакции между ОН и активной частицей сорта  $i$ ,  $[A_i]$  – концентрация активной частицы сорта  $i$ , реагирующей с ОН [21].

Энергетический выход радикалов ОН на 100 эВ вложенной в плазмохимическую систему энергии находили по формуле:

$$G = (gN_A V e / P) \times 100, \text{ частиц/100 эВ},$$

где  $g$  – скорость образования ОН,  $N_A$  – число Авогадро,  $V$  – объем раствора,  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  Кл – элементарный заряд,  $P$  – мощность, вложенная в систему [29].

В таблице приведены скорости генерации радикалов ОН и их выходы при обработке разрядом раствора сульфата натрия ( $c = 0,01$  М) в присутствии акцептора ( $c = 3 \times 10^{-3}$  М). При напряжении на электродах разрядной ячейки  $U = 306\text{--}724$  В средняя мощность, рассеиваемая в разряде, увеличивается от 13 до 100 Вт. Средняя энергия единичных разрядов составляет  $3,7 \pm 0,5$  Дж, скорость генерации радикалов растет прямо пропорционально мощности разрядов от  $0,28 \times 10^{-6}$  до  $3,10 \times 10^{-6}$  моль/(л с), а их выход составляет  $G = 0,12 \pm 0,03$  частиц/(100 эВ).

Полная мощность, рассеиваемая в плазмохимической ячейке (97–250 Вт), включает в себя и мощность джоулевых потерь при прохождении тока через раствор. Учет этих потерь при расчете выхода радикалов снижает наблюдаемое значение до  $\sim 0,03$  частиц/(100 эВ). Отношение мощности, рассеиваемой в активной фазе при горении разряда, к полной мощности, рассеиваемой в ячейке, дает коэффициент полезного действия (КПД) газоразрядной системы от 14 до 45 % при разных значениях

приложенного к электродам напряжения. Для повышения КПД необходимо снизить джоулевы потери в жидкости и увеличить частоту следования и длительность разрядных импульсов.

Таблица

Выходы ОН-радикалов при обработке раствора сульфата натрия разрядом

Мощность разрядов, Вт	$g$ , моль/(л с)	$G$ , молекул/(100 эВ)
13	$2,83 \times 10^{-7}$	0,102
22	$7,35 \times 10^{-7}$	0,160
45	$1,13 \times 10^{-6}$	0,122
53	$1,59 \times 10^{-6}$	0,094
75	$1,46 \times 10^{-6}$	0,094
95	$2,75 \times 10^{-6}$	0,140
100	$3,10 \times 10^{-6}$	0,149

Скорости генерации и выходы ОН-радикалов при действии тлеющего разряда постоянного тока при атмосферном давлении были получены с использованием аналогичной методики в работе [20]. Выходы составили  $0,05 \pm 0,03$ ,  $0,17 \pm 0,05$  и  $0,09 \pm 0,01$  частиц/(100 эВ) при рН растворов 3, 7 и 10 соответственно. Следует отметить близкие значения выходов радикалов при действии газовых разрядов двух рассматриваемых типов на нейтральные растворы. Использование дифрагменного разряда дает меньшие величины скоростей образования ОН-радикалов на уровне  $G = 0,03$  частиц/(100 эВ) [21]. Это обусловлено меньшей частотой следования разрядов и бóльшей мощностью джоулевых потерь в растворе.

### Заключение

В работе с использованием в качестве акцептора радикалов гексацианоферрата калия найдены скорости образования гидроксил-радикалов в воде под действием разряда, возбуждаемого в парогазовых пузырьках у поверхности погруженного в жидкость графитового электрода. Найдено, что при увеличении мощности разряда от 13 до 100 Вт скорость генерации радикалов растет, а их выход на 100 эВ вложенной в плазму энергии практически не зависит от мощности и составляет  $0,12 \pm 0,03$  частиц/(100 эВ). Полученное значение выхода близко к наблюдаемому при

действию стационарного разряда постоянного тока на воду, но превышает значения, полученные при использовании диафрагменного разряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yang Y., Cho Y.I., Fridman A. Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications. – CRC Press, 2012.
2. Malik M. A. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2010. Vol. 30. P. 21.
3. Akishev Yu., Grushin M., Karalnik V., Trushkin N., Kholodenko A., Chugunov A., Kobzev E., Zhirkova N., Irkhina I., Kireev G. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80. P. 1953.
4. Maksimov A. I., Naumova I. K., Khlyustova A. V. // High Energy Chemistry. 2008. Vol. 42. P. 488.
5. Maksimov A. I., Naumova I. K., Khlyustova A. V. High Energy Chemistry. 2012. Vol. 46. P. 212.
6. Oehmigen K., Hahnel M., Brandenburg R., Wilke Ch., Weltmann K.-D., von Woedtke Th. // Plasma Proc. Polym. 2010. Vol. 7. P. 250.
7. Joshi R., Schulze R.-D., Meyer-Plath A., Friedrich J. // Plasma Proc. Polym. 2008. Vol. 5. P. 695.
8. Titov V. A., Shikova T. G., Rybkin V. V., Ageeva T. A., Choi H.-S. // High Temperature Material Processes. 2006. Vol. 10. P. 467.
9. Choi H. S., Shikova T. G., Titov V. A., Rybkin V. V. // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 300. P. 640.
10. Titov V. A., Rybkin V. V., Shikova T. G., Ageeva T. A., Golubchikov O. A., Choi H. S. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 199. P. 231.
11. Titova Yu. V., Stokozenko V. G., Maximov A. I. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2010. Vol. 38. P. 933.
12. Saito G., Akiama T. // Journal of Nanomaterials. 2015. Vol. 2015. Article ID 123696.
13. Chen Q., Li J., Li Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. Vol. 48. P. 424005
14. Rifna E. J., Ramanan K. R., Mahendran R. // Trends in Food Science & Technology. 2019. Vol. 86. P. 95.
15. Naumova I. K., Maksimov A.I., Khlyustova A. V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2011. Vol. 47. P. 263.
16. Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U., Sili-veru K., Blundell R., Gatt R., Valdramidis V. P. // Trends in Food Science & Technology. 2018. Vol. 77. P. 21.
17. Singh R., Gangal U., Sen Gupta S. K. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. Vol. 32. P. 609.
18. Kanazawa S., Furuki T., Nakaji T., Akamine S., Ichiki R. // J. Phys.: Conf. Series. 2013. Vol. 418. P. 012102.
19. Srivastava Y., Jaiswal S., Singh O. P., Sen Gupta S. K. // Ind. J. Chem. 2014. Vol. 53. P. 62.
20. Khlyustova A., Khomyakova N., Sirotkin S., Marfin Yu. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2016. V. 36. P. 1229.
21. Khlyustova A., Sirotkin N., Evdokimova O., Prysiaznyi V., Titov V. // J of Electrostatics. 2018. Vol. 96. P. 76.
22. Yokohata A., Tsuda S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. Vol. 39. P. 53.
23. Gao J., Wang A., Fu Y., Wu J., Ma D., Gou Z., Li Y., Yang W. // Plasma Sci. Technol. 2008. Vol. 10. P. 30.
24. Sahni M., Locke B. R. // Plasma Process. Polym. 2006. Vol. 3. P. 342.
25. Piskarev I. M., Ivanova I. P., Trofimova S. V., Aristova N. A. // High Energy Chem. 2012. Vol. 46. P. 343.
26. Piskarev I. M., Ivanova I. P., Trofimova S. V. // High Energy Chem. 2013. Vol. 47. P. 247.
27. Goodman J., Hickling A., Schofield B. // J. Electroanal. Chem. 1973. Vol. 48. No. 2. P. 319.
28. Joshi A. A., Locke B. R., Arce P., Finney W. C. // J. Hazard. Mater. 1995. Vol. 41. No. 1. P. 3.
29. Хлюстова А. В., Тумов В. А. // Прикладная физика. 2015. № 6. С. 48.

PACS: 52.80.Wq

## Formation rate and energy yield of hydroxyl radicals in a water under the action of a gas-discharge plasma

V. A. Titov<sup>1</sup>, A. V. Khlyustova<sup>1</sup>, I. K. Naumova<sup>2</sup>, S. A. Sirotkin<sup>1</sup>, and A. V. Agafonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences  
1 Academicheskaya st., Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: titov25@gmail.com

<sup>2</sup> Ivanovo State Agricultural Academy  
45 Sovetskaya st., Ivanovo, 153012, Russia  
E-mail: irinauma@mail.ru

Received May 30, 2019

*The kinetics of formation of hydroxyl radicals under the action of a pulsed discharge in vapor-gas bubbles formed near the surface of a graphite electrode immersed in a water was studied. The reaction of potassium hexacyanoferrate (II) oxidation was used to determine the concentration and formation rate of OH radicals in the liquid phase. To estimate the power dissipated in the discharge, the time dependences of the current through the discharge cell, the voltage applied to the electrodes, and the integrated intensity of the discharge radiation were measured. Yields of OH radicals per 100 eV of the dissipated energy were calculated. It was found that with an increase in power from 97 to 275 W, the formation rate of radicals increases in the range of  $(2.8\text{--}34.8)\times 10^{-7}$  mol / (l s), and their yield is  $0.12 \pm 0.04$  particle / 100 eV and weakly depends on power.*

*Keywords:* gas discharge, water, hydroxyl radicals, formation rate, energy yield.

## REFERENCES

1. Y. Yang, Y. I. Cho, and A. Fridman, *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications*. – CRC Press, 2012.
2. M. A. Malik, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **30**, 21 (2010).
3. Yu. Akishev, M. Grushin, V. Karalnik, N. Trushkin, A. Kholodenko, A. Chugunov, E. Kobzev, N. Zhirkova, I. Irkhina, and G. Kireev, *Pure Appl. Chem.* **80**, 1953 (2008).
4. A. I. Maksimov, I. K. Naumova, and A. V. Khlyustova, *High Energy Chemistry* **42**, 488 (2008).
5. A. I. Maksimov, I. K. Naumova, and A. V. Khlyustova, *High Energy Chemistry* **46**, 212 (2012).
6. K. Oehmigen, M. Hahnel, R. Brandenburg, Ch. Wilke, K.-D. Weltmann, and Th. von Woedtke, *Plasma Proc. Polym.* **7**, 250 (2010).
7. R. Joshi, R.-D. Schulze, A. Meyer-Plath, and J. Friedrich, *Plasma Proc. Polym.* **5**, 695 (2008).
8. V. A. Titov, T. G. Shikova, V. V. Rybkin, T. A. Ageeva, and H.-S. Choi, *High Temperature Material Processes*. **10**, 467 (2006).
9. H. S. Choi, T. G. Shikova, V. A. Titov, and V. V. Rybkin, *J. Colloid Interface Sci.* **300**, 640 (2006).
10. V. A. Titov, V. V. Rybkin, T. G. Shikova, T. A. Ageeva, O. A. Golubchikov, and H. S. Choi, *Surf. Coat. Technol.* **199**, 231 (2005).
11. Yu. V. Titova, V. G. Stokozenko, and A. I. Maximov, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38**, 933 (2010).
12. G. Saito and T. Akiama, *Journal of Nanomaterials* **2015**, Article ID 123696 (2015).
13. Q. Chen, J. Li, and Y. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 424005 (2015).
14. E. J. Rifna, K. R. Ramanan, and R. Mahendran, *Trends in Food Science & Technology* **86**, 95 (2019).
15. I. K. Naumova, A. I. Maksimov, and A. V. Khlyustova, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **47**, 263 (2011).
16. R. Thirumdas, A. Kothakota, U. Annapure, K. Siliveru, R. Blundell, R. Gatt, and V. P. Valdramidis, *Trends in Food Science & Technology* **77**, 21 (2018).
17. R. Singh, U. Gangal, and S. K. Sen Gupta, *Plasma Chem. Plasma Process.* **32**, 609 (2012).
18. S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, and R. Ichiki, *J. Phys.: Conf. Series* **418**, 012102 (2013).
19. Y. Srivastava, S. Jaiswal, O. P. Singh, and S. K. Sen Gupta, *Ind. J. Chem.* **53**, 62 (2014).
20. A. Khlyustova, N. Khomyakova, S. Sirotkin, and Yu. Marfin, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **36**, 1229 (2016).
21. A. Khlyustova, N. Sirotkin, O. Evdokimova, V. Prysiaznyi, and V. Titov *Journal of Electrostatics* **96**, 76 (2018).
22. A. Yokohata and S. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 53 (1966).
23. J. Gao, A. Wang, Y. Fu, J. Wu, D. Ma, Z. Gou, Y. Li, and W. Yang *Plasma Sci. Technol.* **10**, 30 (2008).
24. M. Sahni and B. R. Locke *Plasma Process. Polym.* **3**, 342 (2006).
25. I. M. Piskarev, I. P. Ivanova, S. V. Trofimova, and N. A. Aristova, *High Energy Chem.* **46**, 343 (2012).
26. I. M. Piskarev, I. P. Ivanova, and S. V. Trofimova, *High Energy Chem.* **47**, 247 (2013).
27. J. Goodman, A. Hickling, and B. Schofield, *J. Electroanal. Chem.* **48**, 319 (1973).
28. A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, and W. C. Finney, *J. Hazard. Mater.* **41**, 3 (1995).
29. A. V. Khlyustova and V. A. Titov, *Prikl. Fiz.*, No. 6, 48 (2015).