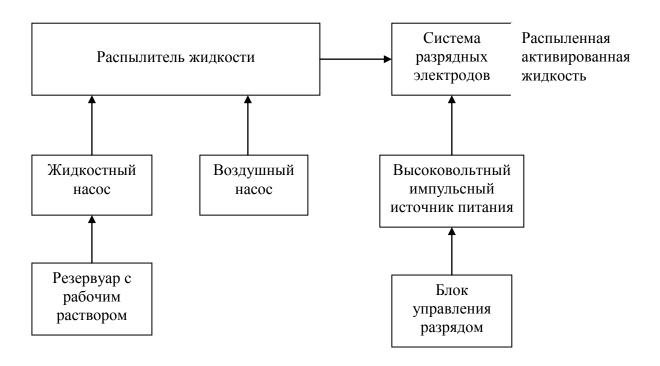
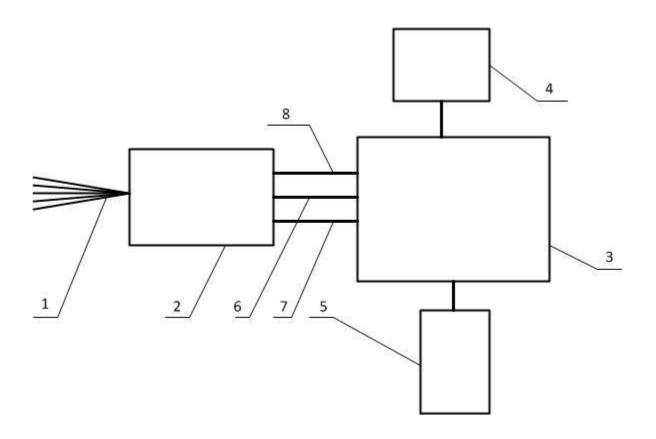
Получение дезинфицирующего агента для стерилизации больших помещений с помощью электроразрядной технологии.

Доклад асп. Астафьева К.А., зав. отделом Иванова И.П., инженер Макаров А.А., вед.н.сотр. Пискарев И.М.

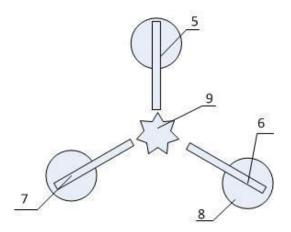




Фиг. 1. Функциональная схема устройства.



- 1. Струя распыленного реагента на выходе устройства.
- 2. Блок разрядных электродов с форсункой для распыления.
- 3. Блок управления разрядом с насосом для подачи реагента.
  - 4. Источник питания 220 Вольт.
  - 5. Резервуар с исходным раствором.
    - 6. Шланг подачи воздуха.
  - 7. Шланг подачи исходного реагента.
- 8. Кабель электрического питания на разрядные электроды.



Конструкция системы трех электродов.

- 5 Разрядный электрод 1.
- 6 Разрядный электрод 2.
- 7 Разрядный электрод 3.
- 8 Изоляционный держатель электродов.
- 9 Холодно-плазменный разряд

**Реагент, добавляемый в воду**. Пергидроль (перекись водорода с добавкой стабилизатора фосфата натрия Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), концентрация перекиси 50%. Сама перекись водорода – очень слабая кислота. Она диссоциирует по схеме:

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$$
 (1)

Ее константа диссоциации  $pK_a = 11.65$ . То есть с большой вероятностью перекись будет диссоциировать при pH > 11.65. При меньших pH она существует в основном в виде нейтральной молекулы.

Однако, так как в качестве стабилизатора применяется фосфат натрия, который является солью сильного щелочного металла (натрия) и слабой кислоты (фосфорной), фосфат натрия дает щелочную реакцию.

Когда струя водяного тумана обрабатывается электрическим разрядом, перекись диссоциирует, ионы  $HO_2^-$  остаются в свободном состоянии, либо прилипают к капелькам воды. Образуются кластеры  $HO_2^-(H_2O)_n$ , где n может принимать значения от 0 до 4. Наличие кластеров идентифицировано масспектрометрически.

Под действием электрического разряда в воздухе образуются соединения азота (азотистая и азотная кислоты) [5]. Азотистая кислота нестабильна, она со временем распадается, превращаясь в азотную кислоту:  $HNO_2 \rightarrow HNO_3$ . Азотная кислота сильная, она диссоциирует полностью. Поэтому, когда азотистая кислота превращается в азотную, значение pH уменьшается.

На следующие сутки после обработки воды разрядом, pH пробы 1 уменьшилось:  $4.01 \rightarrow 3.63$ .

Механизмом образования азотистой и азотной кислот являются реакции:

$$N^{\bullet} + O_{2} \rightarrow NO^{\bullet} + O^{\bullet}$$

$$N^{\bullet} + O_{3} \rightarrow NO^{\bullet} + O_{2}$$

$$N^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow NO^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$N^{\bullet} + NO^{\bullet} \rightarrow N_{2} + O^{\bullet}$$

$$NO^{\bullet} + O^{\bullet} + M \rightarrow NO_{2}^{\bullet} + M$$

$$NO^{\bullet} + O_{3} \rightarrow NO_{2}^{\bullet} + O_{2}$$

$$NO^{\bullet} + NO_{2}^{\bullet} + M \rightarrow N_{2}O_{3} + M$$

$$N_{2}O + N_{2}O \rightarrow N_{2}O_{4}$$

$$N_{2}O_{3} (liq) + H_{2}O \rightarrow 2HNO_{2}$$

$$N_{2}O_{4} (liq) + H_{2}O \rightarrow HNO_{3} + HNO_{2}$$

$$(11)$$

Азотная кислота образуется при распаде нестабильной азотистой кислоты:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO^{\bullet} + H_2O \tag{15}$$

Реакция перекиси водорода с азотистой кислотой приводит к образованию пероксиазотистой кислоты:

$$HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow ONOOH + H_2O$$
 (16)

Пероксиазотистая кислота является сильным окислителем, поэтому обладает высокой биологической активностью. Пероксиазотистая кислота нестабильна, ее время жизни около 1 секунды. Но это время намного больше, чем время жизни радикалов. Пероксиазотистая кислота за время жизни  $\sim 1$  секунды успевает проникнуть внутрь клетки, в то время, как радикалы за время жизни  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  секунды не успевают мигрировать далеко от места образования и гибнут на поверхности клетки. Поэтому пероксиазотистая кислота играет большую роль в биологических процессах.

Перекись водорода образуется в чистой воде под действием электрического разряда [15]. Первичной активной частицей, приводящей к образованию перекиси водорода, является гидроксильный радикал  $OH^{\bullet}$ .

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} + M \rightarrow H_2O_2 + M \tag{18}$$

Без третьей частицы М реакция невозможна. Третья частица М принимает на себя импульс отдачи и обеспечивает выполнение закона сохранения энергии и импульса. Поэтому реакция 18 будет протекать в капельке воды, где плотность третьей частицы (молекул воды) велика и маловероятна в газе, где плотность частиц на три порядка меньше.

Другим каналом образования перекиси водорода является реакция радикалов  $HO_2^{\bullet}$ :

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{19}$$

Оба радикала  $OH^{\bullet}$  и  $HO_2^{\bullet}$  взаимодействуют с озоном, превращаясь один в другой:

$$OH^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$$

$$HO_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow OH^{\bullet} + 2O_2$$
(20)

Реакции 20 и 21 увеличивают эффективное время жизни радикалов  $HO_2^{\bullet}$  и  $OH^{\bullet}$ , на поддержание их жизни расходуется озон. Поэтому озон не наблюдается среди продуктов используемого в патенте разряда.

Таким образом, под действием электрического разряда на воздухе в воде (тумане) образуются активные формы азота и кислорода.

Дезинфицирующее действие раствора. Дезинфицирующими свойствами обладает сама перекись водорода. Промежуточные активные частицы, образующиеся при электрическом разряде: азотные радикалы NO<sup>•</sup> и NO<sub>2</sub> обладают высокой реакционной способностью, и они усиливают дезинфицирующее действие исходного рабочего раствора. Активные формы азота имеют достаточное время жизни, чтобы успеть прореагировать с обрабатываемой поверхностью до превращения в долгоживущие продукты [16]. Взаимодействуя между собой, азотные радикалы образуют долгоживущий окислитель азотистую кислоту и сильный окислитель: пероксиазотистую кислоту. Сильные окислители разрушают стенки живых клеток, тем самым обеспечивая дезинфицирующий эффект. Долгоживущие окислители, к числу которых относится азотистая кислота и комплекс пероксинитритпероксиазотистая кислота обеспечивают пролонгированный эффект.

При слишком большой мощности разряда концентрация активных частиц велика, они гибнут во взаимодействиях между собой с образованием малоактивных продуктов (азотной кислоты) [17]. Поэтому эффективность образования дезинфицирующего агента имеет максимальное значение при определенной мощности разряда. С повышением мощности эффективность падает. При фиксированной мощности разряда эффективность образования дезинфицирующего агента достигает максимума для определенной концентрации перекиси.

Таблица 1. Увеличение концентрации ионов водорода  $\Delta[H^+]$  в обработанных растворах дезинфицирующего агента в зависимости от концентрации перекиси водорода  $[H_2O_2]$  (%) в воде после выдержки обработанного разрядом раствора в течение 14 суток при скорости продува жидкости через распылитель во время обработки 60 и 30 мл/мин.

	Увеличение концентрации ионов [H <sup>+</sup> ] через 14 суток при скорости продува жидкости через распылитель:	
Концентрация перекиси водорода, %	60 мл/мин	30 мл/мин
1	$1.83 \ 10^{-4}$ моль/л	
3	$3.1 \ 10^{-4}$ моль/л	$1 \ 10^{-4}$ моль/л
5	$6.1 \ 10^{-4}$ моль/л	
7	$3.2 \ 10^{-4}$ моль/л	
10	$2.1  10^{-4}$ моль/л	

Из таблицы 1 видно, что максимальное увеличение концентрации ионов водорода через 14 суток наблюдается при концентрации перекиси водорода 5%. Таким образом, из фиг. 4 и таблицы 1 можно сделать вывод, что оптимальная концентрация перекиси водорода в рабочем растворе может составлять от 3% до 5%. При меньшей концентрации перекиси содержание активных частиц меньше, при большей концентрации перекиси содержание активных частиц также уменьшается.

## Роль органических добавок.

Добавка органического вещества в рабочий раствор может приводить к образованию под действием разряда биологически более активного вещества, чем исходное. Этот случай реализуется при введении в раствор перекиси водорода уксусной кислоты. Уксусная кислота взаимодействует с перекисью водорода, образуется надуксусная кислота.

$$H_2O_2 + CH_3COOH \leftrightarrow H_2O + CH_3C(O)OOH$$
 (23)

Реакция 9 протекает медленно, для получения заметного количества надуксусной кислоты смесь перекиси водорода и уксусной кислоты нужно выдерживать не менее двух суток. Под действием разряда реакция будет проходить быстро. Согласно уравнения реакции 23, один моль перекиси водорода (М = 34) взаимодействует с одним молем уксусной кислоты (М = 60). Поэтому их следует вводить в пробу в соотношении 34:60 (34 весовые части перекиси водорода на 60 весовых частей уксусной кислоты). Допустимо применять весовое соотношение (перекись водорода)/(уксусная кислота) в пределах: (25 - 45)/(50 - 70). Надуксусная кислота является намного более сильным дезинфицирующим средством, чем перекись водорода, поэтому введение уксусной кислоты повышает биологическую активность образующегося под действием плазмы реагента.

## Спасибо за внимание