

УДК 537.527; 537.528  
EDN: DPVWGE

PACS: 52.80.-s; 52.80.Wq; 52.77.-j

**Разложение метилэтилкетона в водном растворе  
при воздействии плазмы высоковольтного наносекундного разряда***Д. А. Сорокин, Д. В. Белоплов, Т. В. Петренко, А. Ю. Рябов,  
Э. А. Соснин, С. В. Кудряшов*

*Исследована степень разложения метилэтилкетона в водном растворе при воздействии плазмы высоковольтного наносекундного разряда, иницируемого над поверхностью и в объёме раствора. Электроразрядная очистка от тестового загрязнителя производилась для образцов растворов на основе дистиллированной и грунтовой вод. Наибольшая степень разложения метилэтилкетона около 94 % была получена для случая раствора на основе грунтовой воды при воздействии неравновесной низкотемпературной плазмы разряда в воздухе атмосферного давления, формируемой над поверхностью раствора. Показано, что увеличение степени разложения тестового загрязнителя обеспечивается в режиме растягивания во времени процесса обработки растворов плазмой, а не увеличения частоты следования импульсов напряжения.*

*Ключевые слова:* метилэтилкетон, передовой процесс окисления, высоковольтный наносекундный разряд, неравновесная низкотемпературная плазма, грунтовая вода.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-5-408-419

**Введение**

Вода представляет собой ресурс, критически важный для поддержания жизни на нашей

планете. При этом важно отметить, что последние несколько десятилетий потребность в чистой воде кратно возрастает, поскольку имеет место тенденция к заметному росту населения планеты [1].

Однако сопутствующие этому, стремительные темпы индустриализации, сопряженные с внедрением новых способов производства в различных отраслях, развитием сельского хозяйства, а также интенсивной урбанизации привели к тому, что в настоящее время возникла проблема загрязненности естественных водоемов, обусловленная попаданием в них промышленных и бытовых отходов в различном агрегатном состоянии, в том числе в виде сточных вод, содержащих неорганические и органические вредные для окружающей среды и здоровья человека вещества [2]. Эти же водоёмы выступают источниками, вода из которых снова используется в самых различных целях, например, в ирригационных системах, пищевой промышленности, медицине и медицинских учреждениях, а, кроме того, в быту, в частности в качестве питьевой.

**Сорокин Дмитрий Алексеевич**<sup>1,2</sup>, зав. лаб., к.ф.-м.н.  
E-mail: SDmA-70@loi.hcei.tsc.ru

**Белоплов Дмитрий Викторович**<sup>1</sup>, с.н.с., к.ф.-м.н.

**Петренко Татьяна Васильевна**<sup>3</sup>, с.н.с., к.х.н.

**Рябов Андрей Юрьевич**<sup>3</sup>, с.н.с., к.х.н.

**Соснин Эдуард Анатольевич**<sup>1,2</sup>, в.н.с., д.ф.-м.н.

**Кудряшов Сергей Владимирович**<sup>3</sup>, зам. директора,  
д.х.н.

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН.  
Россия, 634050, г. Томск, просп. Академический, 2/3.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский  
государственный университет.  
Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 36.

<sup>3</sup> Институт химии нефти СО РАН.  
Россия, 634050, г. Томск, просп. Академический, 4.

Статья поступила в редакцию 26.07.2024

После доработки 13.09.2024

Принята к публикации 10.10.2024

Шифр научной специальности: 1.3.9

© Сорокин Д. А., Белоплов Д. В., Петренко Т. В.,  
Рябов А. Ю., Соснин Э. А., Кудряшов С. В., 2024

В большинстве случаев, перед использованием, вода проходит одну или несколько ступеней очистки, для чего применяют различные механические, химические и физические методы, например, мембраны, реагенты, озонаторы, источники вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) и ультрафиолетового (УФ) излучения, разнообразные средства фильтрации и др. [3]. С другой стороны, в настоящее время остро стоит вопрос очистки, именно, сточных вод, продуцируемых домохозяйствами, а также химической, добывающей, фармацевтической, пищевой, парфюмерной и металлургической отраслями, в составе которых содержатся агрессивные к окружающей среде вещества: соли тяжелых металлов, фенолы, пестициды, нефтепродукты, синтетическая бытовая химия, минеральные удобрения, биологическая органика, поверхностно-активные вещества [4–6]. При этом следует отметить, что ставшие уже традиционными способы очистки имеют свои преимущества и недостатки, позволяя удалять как одиночные загрязнители, так и группы загрязнителей [7, 8]. Тем не менее, и это характерно для промышленных стоков, имеется ряд загрязняющих веществ, не поддающихся разложению, даже при воздействии эффективных химических окислителей и высокоэнергетичных квантов света. Поэтому поиски новых методов очистки остаются актуальными.

Одним из таких методов, интенсивно развивающихся в течение последнего десятилетия, выступает обработка воды и водных растворов неравновесной низкотемпературной плазмой электрического разряда, формируемой непосредственно в объеме или вблизи поверхности жидкости, либо в газофазной среде, в том числе атмосферном воздухе, а затем транспортируемой к поверхности или в объем [9–12]. В данном случае речь идет о действии так называемых передовых процессов окисления (*advanced oxidation processes, AOP*) [13–15]. Известно, что при зажигании высоковольтных короткоимпульсных разрядов в воздушной среде формируется плазма, содержащая большое разнообразие активных кислород- и азотсодержащих частиц (*reactive oxygen and nitrogen species, RONS*), которые инициируют множество физико-химических процессов при взаимодействии с другими веществами [16–18]. В частности, нарабатываемые в воздушной

плазме гидроксильный  $\bullet\text{OH}$  и гидропероксильный  $\text{HO}_2$  радикалы [19–21], пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [22–24], озон  $\text{O}_3$  [25, 26], супероксидный анион  $\text{O}_2^-$  и ряд других [27–29], в некоторых случаях обеспечивают более эффективное и, иногда, даже селективное действие, приводящее к деградации неорганических [30] или органических [31–33] загрязнителей. В качестве одного из способов формирования такой плазмы можно рассматривать способ возбуждения среды в межэлектродном промежутке, обеспечивающем сильно неоднородное распределение напряженности электрического поля, импульсами напряжения амплитудой десятки-сотни киловольт с длительностью фронта доли-единицы наносекунд [34, 35].

Одним из веществ, широко применяемых в индустрии и содержащихся в сточных водах предприятий, производящих синтетический каучук, лекарственные препараты, фотоматериалы, парфюмерию, ионообменные смолы и многое другое, является метилэтилкетон (МЭК) [36]. Данный токсичный загрязнитель достаточно широко распространён в подземных водах и был выбран в качестве модельного загрязнителя.

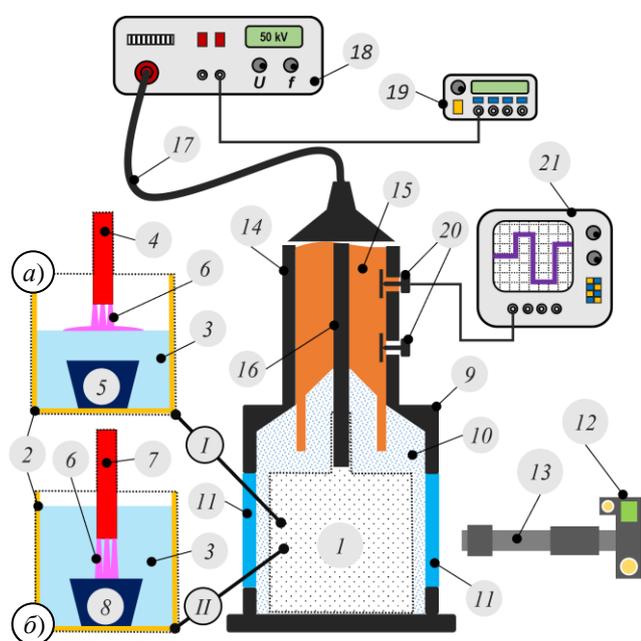
Таким образом, в рамках настоящей работы решались следующие задачи:

- определить скорости и степени разложения метилэтилкетона (МЭК) в растворах с дистиллированной и грунтовой водой при воздействии плазмы высоковольтного наносекундного разряда;
- определить, насколько различается степень разложения МЭК в дистиллированной и грунтовой водах;
- найти режимы воздействия, при которых будет достигнута степень разложения МЭК выше 90 %;
- оценить эффективность различных способов и режимов обработки плазмой водных растворов МЭК.

### Экспериментальная установка и методы исследований

Исследования проводились на экспериментальной установке, в составе которой использовались два варианта исполнения разрядной ячейки *I*. В первом варианте (*I* на

рис. 1а) межэлектродный узел размещался внутри кварцевой кюветы 2, заполненной водным раствором 3. Высоковольтный электрод (катод 4) с малым радиусом кривизны имел форму полого цилиндра (трубки) диаметром  $\varnothing = 20$  мм, выполненного в результате сворачивания фольги из нержавеющей стали толщиной  $w = 100$  мкм вокруг металлического стержня соответствующего поперечного размера. Катод располагался на расстоянии  $d = 8,5$  мм от помещенного в кювету с водным раствором плоского дюралюминиевого заземленного электрода (анода 5) и на расстоянии  $h = 4$  мм над поверхностью воды (рис. 1а). В данной разрядной ячейке зажигание разряда и, следовательно, формирование плазмы происходило над поверхностью воды.



**Рис. 1.** Схематичное изображение экспериментальной установки. а) – разряд над поверхностью водного раствора (вариант I); б) – разряда в объеме водного раствора (вариант II). 1 – разрядная ячейка; 2 – кварцевая кювета; 3 – водный раствор; 4 – высоковольтный катод; 5 – заземленный анод; 6 – плазма разряда; 7 – высоковольтный анод; 8 – заземленный катод; 9 – разрядная камера; 10 – воздух атмосферного давления; 11 – кварцевые окна; 12 – цифровая фотокамера; 13 – длиннофокусный объектив; 14 – передающая линия; 15 – фторопластовая изоляция; 16 – высоковольтный ввод; 17 – высоковольтный кабель; 18 – высоковольтный генератор; 19 – генератор задающих импульсов; 20 – ёмкостные делители напряжения; 21 – цифровой осциллограф

Во втором варианте (II на рис. 1б) конфигурация межэлектродного узла была анало-

гичной, только оба электрода, разнесенные на расстояние  $d = 2$  мм, размещались в наполненной жидкостью кювете. Следует, однако, отметить, что в этом случае высоковольтный электрод выполнял роль анода 7, а заземленный – катода 8. Таким образом, во втором варианте исполнения разрядной ячейки неравновесная низкотемпературная плазмы высоковольтного наносекундного разряда формировалась непосредственно в объеме водного раствора.

Разрядная ячейка размещалась внутри металлической разрядной камеры 9, заполненной воздухом атмосферного давления 10. Поскольку эксперименты проводились с растворами токсичного вещества, использовалась разрядная камера закрытого типа, которая, тем не менее, была оснащена кварцевыми окнами 11 для визуального наблюдения за процессом горения разряда и осуществления, в случае необходимости, фотосъемки при помощи цифровой фотокамеры 12 с длиннофокусным объективом 13.

Разрядная камера была сочленена с передающей линией 14, изоляция 15 внутри которой была выполнена из фторопласта, а центральная жила выполняла роль держателя для высоковольтного электрода с малым радиусом кривизны, т. е. высоковольтного ввода 16. При помощи трёхметрового высоковольтного кабеля 17 с волновым сопротивлением 75 Ом к передающей линии, имеющей такой же импеданс, подключался высоковольтный генератор 18 (ГИН-100-1 или ГИН-50-1, FID Tech.) импульсы напряжения, от которого обеспечивали питание разряда в ячейке. В случае конфигурации I (разряд над поверхностью водного раствора) на промежуток подавались импульсы напряжения отрицательной полярности от генератора ГИН-100-1 с амплитудным значением  $-25$  кВ, длительностью 4,4 нс и временем нарастания 1 нс. Энергия в импульсе – 26 мДж. Импульсы напряжения положительной полярности амплитудой  $+25$  кВ, длительностью 13 нс и временем нарастания 2,2 нс от генератора ГИН-50-1 обеспечивали питание разряда при конфигурации II разрядной ячейки (разряд в объеме водного раствора). Энергия в импульсе – 102 мДж.

Цифровой генератор задающих импульсов 19 модели BNC-565 (Berkeley Nucleonics

Согр.) обеспечивал запуск высоковольтных генераторов в импульсно-периодическом режиме. Посредством BNC-565 задавались частота следования  $f$  импульсов напряжения и их количество  $n$  в широком диапазоне значений ( $f = 0,1-1$  кГц,  $n = 10^5-10^6$ ). От этого зависела длительность процесса обработки растворов.

Поскольку передающая линия была оснащена ёмкостными делителями напряжения 20 с высоким временным разрешением, это обеспечивало возможность надежной регистрации падающих на промежутки и отраженных от него импульсов напряжения, и на этом основании восстанавливать напряжение на промежутке, вычислять ток через него, а, кроме того, оценивать энергозатраты в плазму разряда. В этом случае сигналы с датчиков записывались при помощи высокоскоростного цифрового осциллографа 21 модели MSO64B (Tektronix Inc.) с полосой пропускания 8 ГГц.

В качестве тестового загрязнителя воды в данной работе выступал метилэтилкетон  $C_4H_8O$  (МЭК) – бесцветная, подвижная, легколетучая жидкость, широко используемая в качестве сырья в органическом синтезе. Помимо модельного раствора на основе дистиллированной воды (ДВ) был подготовлен раствор, имитирующий реальный объект, основу которого составляла грунтовая вода (ГВ), набранная в одном из родников Академгородка (г. Томск). Исходная проводимость ДВ и ГВ составляла, соответственно, 0,2 и 200 мкСм/см. Для проведения опытов готовились образцы водного раствора объемом  $V = 120$  мл, концентрация МЭК в которых составляла не более  $C_0 = 99,6$  мг/л. Содержание МЭК определялось методом, основанным на получении тонкой взвеси йодоформа при взаимодействии МЭК с йодом в щелочном растворе [37]. Водородный показатель (рН среды) измерялся с помощью лабораторного иономера И-160 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). В качестве аналитического контроля над процессом обезвреживания токсичных органических отходов часто используют метод ХПК – химическое потребление кислорода в окислительном процессе. Для определения индекса химического потребления кислорода (ХПК) был использован метод Кубеля (перманганатная окисляемость) [38].

## Результаты и их обсуждение

В рамках данной работы был проведен цикл лабораторных опытов по выявлению действия неравновесной низкотемпературной воздушной плазмы, формируемой при зажигании высоковольтного наносекундного разряда, на содержащий органический загрязнитель метилэтилкетон (МЭК) водный раствор. В отличие от большинства представленных в литературе работ (см., например, [31–33]), в рамках данного исследования в качестве основы для растворов использовалась как дистиллированная вода, так и вода из реального источника. Это позволило не только оценивать влияние типа воды на электрофизические характеристики разряда, но и действие газоразрядной плазмы на процесс разложения органического загрязнителя в условиях, наиболее приближенных к реальным.

В качестве способов воздействия на тестовый загрязнитель были выбраны высоковольтный наносекундный разряд в объеме водного раствора, в воздухе над его поверхностью и в капельно-воздушной смеси, образующейся при распылении форсункой такого раствора в заполненную атмосферным воздухом разрядную область. Предварительные испытания показали, что при зажигании разряда в воздушно-капельной смеси он с высокой вероятностью переходит в контрагированную форму горения, приводя к формированию «горячей» плазмы, образование активных частиц в которой неэффективно [21, 39]. Искрообразование в смеси в этом случае подтверждается визуально, а также интегральной и время-разрешенной фотосъемкой (здесь не приводится). На этом основании было принято решение проводить дальнейшие опыты по плазменной очистке воды в условиях зажигания разряда над её поверхностью (I) и в объеме (II), для чего трубчатый высоковольтный электрод размещался либо над поверхностью раствора, либо внутри него. Следует отметить, что в воздухе атмосферного давления над поверхностью раствора формировался диффузный разряд с предионизацией убегающими электронами [34], в результате чего формировалась обогащенная активными формами кислорода и азота «холодная» плазма, которая контактировала с водным раствором. Ранее в

наших работах (см., например, [40] и ссылки в ней) было показано, что для формирования такого типа разряда необходимо и достаточно прикладывать импульсы напряжения амплитудой десятки–сотни киловольт с нано- или субнаносекундным временем нарастания к разрядному промежутку, геометрия которого обеспечивает резко неоднородное распределение напряженности электрического поля, например, «игла-плоскость». Однако в ходе предварительных работ было выявлено, что одиночное острие имеет крайне низкий ресурс, и поскольку радиус кривизны увеличивается, то это сказывается на пробивных характеристиках. Поэтому далее в качестве высоковольтного электрода использовали трубку с развитой острой кромкой, обращенной в сторону заземленного электрода, что увеличивало ресурс вследствие распределения тока по ней. Разряд, преимущественно, имел форму отдельных распространяющихся вдоль образующей цилиндра диффузных струй, но в крайне редких случаях могла проскакивать искра. В варианте I плазма дополнительно «растекалась» вдоль водной поверхности в радиальном направлении. Такая морфология разряда имела место как в случае ДВ, так и ГВ. Для конфигурации II ячейки, заполненной ГВ, факт протекания разряда при отсутствии наблюдаемого глазом свечения, констатировался по интенсивному образованию микропузырьков, возникающих вблизи электрода с малым радиусом кривизны.

Дело в том, что искровой стадии разряда, которую мы и наблюдаем, предшествует стримерная стадия [41]. С кромки высоковольтного электрода практически одновременно стартует множество стримеров. Они активно ветвятся в процессе своего роста в направлении противоположного электрода. Интенсивность свечения стримеров мала, а в его спектре доминирует широкополосное УФ-излучение [42]. Их почти невозможно разглядеть глазом или посредством обычного фотоаппарата. Для этого требуется применение камер с усилителем яркости – ICCD (Intensified Charge Coupled Device). Тем не менее, на рисунке 2б можно разглядеть слабое свечение фиолетового цвета у самой кромки высоковольтного электрода. Стример или пара стримеров, которые первыми достигают противоположного электрода, образуют яркий искровой канал, в

спектре излучения которого представлены широкие полосы в видимом диапазоне. Все остальные стримеры прекращают свой рост из-за спада напряжения при протекании сильного тока через искровой канал. В процессе рекомбинации плазмы этих стримеров образуются пузырьки газа, которые видны на фотографии.

В обоих вариантах воздействия плазмой разряда при  $f = 0,1$  кГц нагрев водного раствора не был обнаружен.

Характерные интегральные фотографии свечения плазмы для каждого из вариантов дизайна разрядной ячейки представлены на рисунке 2.

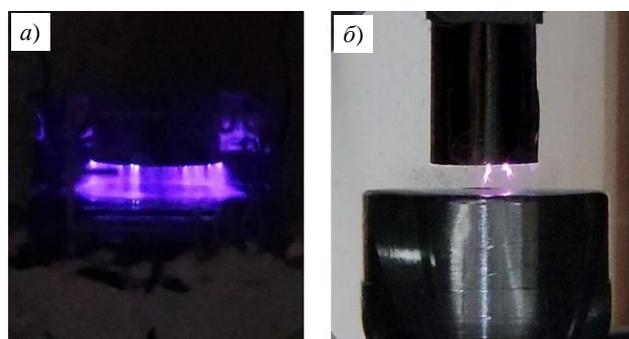


Рис. 2. Интегральные фотографии разряда (а) в воздухе над поверхностью водного раствора и (б) в объеме водного раствора

О диффузной форме горения разряда свидетельствуют осциллограммы напряжения на промежутке и тока через него (рис. 3) [34].

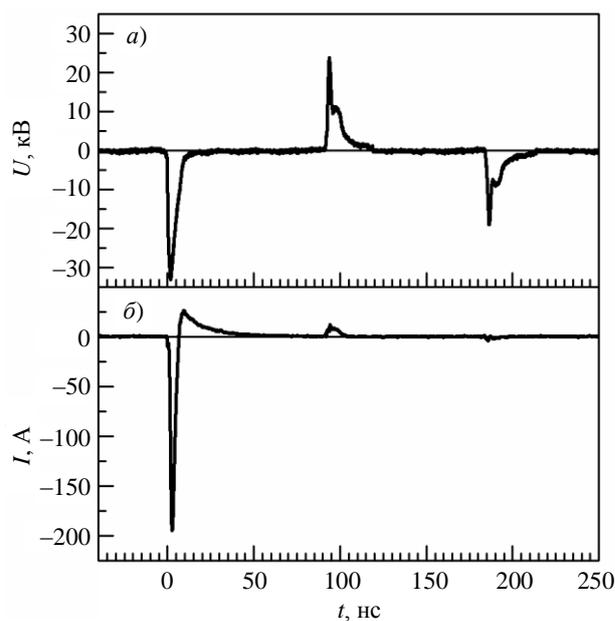


Рис. 3. Осциллограмма (а) напряжения и (б) тока разряда в воздухе над поверхностью водного раствора

Импульсно-периодический режим формирования разряда в совокупности с возникающими вблизи высоковольтного электрода ударными волнами обеспечивали дополнительное перемешивание активных частиц плазмы в водном растворе.

Для первой серии экспериментов были подготовлены четыре образца раствора МЭК: два с дистиллированной водой, два – с грунтовой водой. Затем, в рамках опыта, каждый раствор содержащий загрязнитель подвергался

воздействию плазмы разряда над его поверхностью или в его объеме. В обоих случаях формирование разряда осуществлялось в импульсно-периодическом режиме при  $f = 0,1$  кГц и  $n = 10^5$ . Таким образом, электроразрядная обработка загрязненного водного раствора длилась 16,5 мин. Варианты состава водного раствора, применяемого к нему способа обработки, а также концентрация  $C$  и степень разложения МЭК при данном воздействии представлены в таблице.

Таблица

Результаты плазменной обработки содержащих МЭК образцов водных растворов

№	Состав раствора	$V$ , мл	$C_0$ , мг/л	Способ обработки	$f$ , кГц	$n$	$C$ , мг/л	Степень разложения МЭК, %
1	ДВ + МЭК	120	99,6	Разряд над поверхностью	0,1	$1 \times 10^5$	50	$\approx 42$
2	ДВ + МЭК			Разряд в объеме			69	$\approx 31$
3	ГВ + МЭК			Разряд над поверхностью			85	$\approx 15$
4	ГВ + МЭК			Разряд в объеме			84	$\approx 16$

Полученные результаты указывают на то, что воздействие неравновесной низкотемпературной плазмы высоковольтного наносекундного разряда в воздухе над поверхностью раствора способствует более эффективному разложению тестового загрязнителя по отношению к разряду в объеме как в случае дистиллированной воды, так и в случае воды, взятой из природного источника. Разложение метилэтилкетона в растворе подтверждалось не только снижением его концентрации в прошедшем электроразрядную обработку образце, но и наличием в нём побочных продуктов разложения таких как этилацетата  $C_4H_8O_2$ , диацетила  $C_4H_6O_2$  и уксусной кислоты  $CH_3COOH$ . При этом на данном этапе было выявлено и то, что в дистиллированной воде степень разложения оказывается в разы выше, чем в грунтовой. Это вполне объясняется результатами измерений водородного показателя рН. Так, при обработке раствора ДВ + МЭК этот показатель снижался с 5,4 до 3 при воздействии плазмы разряда над поверхностью и с 5,4 до 4,5 при воздействии плазмы разряда в объеме. Обратная ситуация имела место для раствора ГВ + МЭК – в этом случае наблюдалось защелачивание, что отражалось в увеличении рН с 5,4 до 7,03 для плазмы разряда над

поверхностью и 5,4 до 7,75 при воздействии плазмы разряда в объеме. Подобный эффект для воды из реального источника наблюдался ранее [43, 44], что предположительно может быть объяснено образованием в ней солей металлов, однако вопрос до сих пор остается открытым.

Несмотря на то, что деградация МЭК имела место, значения степени разложения оказались весьма скромными, в особенности для случая грунтовой воды, на основании чего было принято решение о продолжении опытов, но с учётом полученных данных оставить в качестве способа воздействия на загрязненный раствор только диффузный разряд в воздухе над его поверхностью (разрядная ячейка  $L$ ). При этом необходимо было интенсифицировать процесс воздействия одним из двух возможных вариантов. Первый подразумевал увеличение  $f$ , т. е. сокращение времени энергозатрат. Однако, в тестовом эксперименте при увеличении частоты следования импульсов напряжения до 1 кГц и сохранении их количества на уровне  $n = 1 \times 10^5$  было обнаружено, что степень разложения загрязнителя в растворе ДВ+МЭК снижалась. Это, прежде всего, может быть объяснено тем, что разряд в этом случае имел склонность к филаментации, т. е.

на фоне диффузной фазы наблюдались тонкие более горячие токовые каналы, обусловленные развитием тепловых неустойчивостей в окрестности электрода с малым радиусом кривизны, а, кроме того, сокращалось время воздействия плазмы.

Основываясь на полученной информации, следующим шагом было решено оставить  $f$  на приемлемом для генератора уровне 0,1 кГц, увеличив при этом количество импульсов  $n$ , т. е. время воздействия плазмы на раствор. Первым шагом в этом направлении стал тестовый опыт очистки раствора ДВ + МЭК при  $n = 6 \times 10^5$  (100 мин). В результате степень очистки возросла до  $\approx 70\%$  ( $C = 30$  мг/л). При этом имело место снижение индекса рН до 2. Таким образом, оказалось, что продолжительность воздействия плазмы имеет большее значение, чем интенсивность.

Последующие опыты в таком режиме проводились для образцов раствора ГВ + МЭК при  $f = 0,1$  кГц и  $n = 6 \times 10^5$  (100 мин) и  $1,2 \times 10^6$  (200 мин). Результаты представлены на рисунке 4. Следует отметить, что эффект действия диффузной воздушной плазмы в случае грунтовой воды при увеличении экспозиции оказался, в некоторой степени, неожиданным.

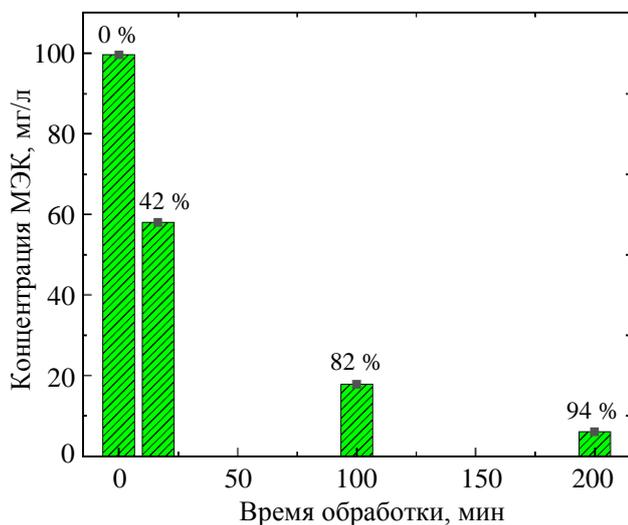


Рис. 4. Изменение концентрации МЭК в растворе в зависимости от времени обработки. В процентах указана степень разложения МЭК в зависимости от времени обработки

Так, увеличение количества импульсов воздействия при сохранении частоты следования импульсов напряжения привело к тому, что водный раствор начал быстро закисляться,

что отразилось в снижении водородного показателя с 7,03 до 2,32 при 100 минутной обработке, а это, свою очередь, обеспечило степень разложения МЭК  $\approx 82\%$  ( $C = 17,8$  мг/л), что превысило значение этого показателя для случая с дистиллированной водой в этом режиме, а индекс ХПК снизился с 26,8 до 17,5. Дальнейшее двукратное увеличение времени обработки до 200 мин ( $n = 1,2 \times 10^6$ ) привело к небольшому снижению значения рН до 2,11 и увеличению степени разложения до  $\approx 94\%$  ( $C = 6,0$  мг/л). Хотя в результате обработки и удалось достичь высокой степени разложения метилэтилкетона, значение ХПК в исследуемой системе при обработке возрастает (с 14,0 до 17,6). На повышение эффективности разложения указывал и тот факт, что помимо указанных выше продуктов разложения в конечном растворе содержались и карбоновые кислоты. Хотя полученное значение степени разложения достаточно высоко, тем не менее в данном случае имеет место эффект насыщения. Это может быть объяснено тем, что в процессе разложения МЭК в грунтовой воде образуются более устойчивые продукты, для полного окисления которых необходимо увеличивать концентрацию активных частиц. На это, в частности, указывает и некоторое увеличение индекса ХПК.

На рисунке 5 представлен свод данных о разложении МЭК в дистиллированной и грунтовой водах при воздействии плазмой разряда над поверхностью водного раствора, а также при разряде в объеме раствора.

Кроме того, была оценена энергетическая эффективность  $E$  способов и режимов обработки:

$$E[\text{г/кВт} \cdot \text{ч}] = \frac{C \cdot V \cdot D}{P \cdot t},$$

где  $C$  – концентрация МЭК в растворе,  $V$  – объем раствора,  $D$  – степень разложения,  $P$  – средняя мощность разряда,  $t$  – продолжительность обработки.

Если сравнивать эффективность разложения МЭК в дистиллированной воде при воздействии плазмой разряда над поверхностью раствора (рис. 5а) с различающейся на порядок мощностью (2,6 и 26 Вт при 0,1 и 1 кГц соответственно), но с одинаковым количеством импульсов, то видно, что более эффек-

тивен режим с растянутым во времени воздействием (6951 г/кВт·ч при 0,1 кГц и 993 г/кВт·ч при 1 кГц). Это вероятно обусловлено ограниченной скоростью абсорбции активных частиц плазмы поверхностью водного раствора.

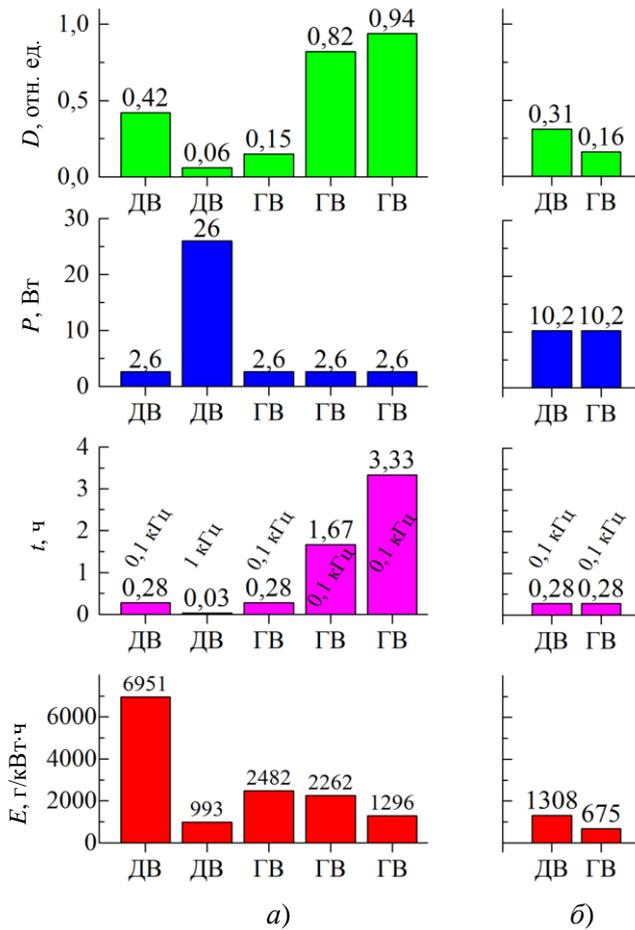


Рис. 5. Степень разложения, средняя мощность разряда, время обработки и эффективность разложения МЭК в дистиллированной (ДВ) и грунтовой водах (ГВ) при (а) разряде над поверхностью раствора и (б) в объеме раствора

Из сравнения разложения МЭК в дистиллированной и грунтовой водах при воздействии плазмы разряда над поверхностью растворов (рис. 5а) при одной и той же интенсивности воздействия следует, что эффективность разложения МЭК в грунтовой воде ниже в 2,8 раза, чем в дистиллированной (2482 г/кВт·ч для МЭК + ГВ и 6951 г/кВт·ч для МЭК+ДВ). Такое различие объясняется наличием в грунтовой воде различного рода веществ, оттягивающих на себя активные частицы.

При увеличении длительности обработки раствора МЭК в грунтовой воде (рис. 5а) растет степень его разложения, как это было

продемонстрировано на рисунке 4, но при этом падает эффективность почти в 2 раза (2482 г/кВт·ч при  $t = 0,28$  ч и 1296 г/кВт·ч при  $t = 3,33$  ч). Вызвано это выходом на насыщенные степени разложения со временем, что в свою очередь обуславливается уменьшением вероятности встречи активных частиц с МЭК из-за уменьшения концентрации последнего.

Сравнивая эффективность разложения МЭК плазмой разряда над поверхностью раствора с эффективностью разложением МЭК плазмой разряда в объеме раствора (рис. 5б) следует вывод, что эффективность разряда в объеме в 3,6 и 5,3 раза ниже для МЭК + ГВ и МЭК+ДВ соответственно при близких значениях степени разложения. Так, эффективность разложения МЭК + ГВ плазмой разряда в объеме раствора достигает 675 г/кВт·ч при степени разложения 0,16, в то время как эффективность разложения МЭК + ГВ плазмой разряда над поверхностью раствора достигает 2482 г/кВт·ч при степени разложения 0,15, а для МЭК+ДВ – 1308 г/кВт·ч и 6951 г/кВт·ч при степени разложения 0,31 и 0,42 соответственно для двух разных способов обработки.

### Заключение

Проведен цикл экспериментальных исследований, в рамках которых определены скорости и степени разложения метилэтилкетона (МЭК) в водных растворах при воздействии плазмы высоковольтного наносекундного разряда, а также эффективность различных способов и режимов обработки водных растворов МЭК плазмой. Наряду с часто используемой в лабораторных опытах дистиллированной водой, в данной работе в качестве растворителя использовалась вода из природного источника (родника). Производство неравновесной низкотемпературной плазмы, обогащённой химически активными компонентами, осуществлялось либо зажиганием разряда непосредственно в объеме водного раствора, либо над его поверхностью в воздушной среде.

Наилучшие результаты были достигнуты при воздействии на загрязненный водный раствор плазмой, формируемой в атмосферном воздухе над поверхностью, а наибольшая степень разложения метилэтилкетона  $\approx 94$  % по-

лучена для случая грунтовой воды при длительной (3,33 ч) обработке.

Обнаружено, что интенсификация обработки посредством увеличения на порядок частоты следования импульсов напряжения снижает в разы эффективность разложения МЭК, что, по нашему мнению, связано с ограниченной способностью поверхности водного раствора

абсорбировать активные частицы плазмы. Активные частицы гибнут в воздухе, не достигнув раствора.

Менее продуктивное действие разряда в объеме водного раствора во многом связано с техническими трудностями реализации и стабилизации разряда в жидкости, функционирующего в импульсно-периодическом режиме, поскольку высокие плотности тока и ударные волны приводят к разрушению высоковольтного электрода, что в свою очередь ведёт к срыву разряда и изменению его характеристик.

На основании полученных данных сформулировано требование, согласно которому для более эффективной очистки водного раствора от метилэтилкетона следует использовать растянутый по времени ввод активных частиц в раствор при сохранении суммарной энергии воздействия, что снижает концентрацию побочных продуктов окисления исходного загрязнителя в случае применения разряда над поверхностью раствора.

---

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-1238 от 13 октября 2022 г.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Li Lin, Haoran Yang, Xiaocang Xu / Front. environ. sci. 2022. Vol. 10. Art. № 880246. P. 1. doi: 10.3389/fenvs.2022.880246
2. Environmental Concerns and Sustainable Development. Vol. 1: Air, Water and Energy Resources / eds. Vertika Shukla, Narendra Kumar. – Singapore, Springer, 2020. P. 235. doi: 10.1007/978-981-13-5889-0\_12
3. Fernandes J., Ramisio P. J., Puga H. A. / Eng. 2024. Vol. 5. P. 2633–2661. doi: 10.3390/eng5040138
4. Environmental engineering / ed. Ruth F. Weiner, Robin A. Matthews. Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2003. doi: 10.1016/B978-0-7506-7294-8.X5000-3.
5. Algae and aquatic macrophytes in cities: Bioremediation, biomass, biofuels and bioproducts / ed. Vimal Chandra Pandey. – Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2020-0-01616-6
6. Water Resources Management for Rural Development: Challenges and Mitigation / ed. Sughosh Madhav, Arun Lal Srivastav, Sylvester Chibueze Izah, Eric van Hullebusch. Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2024. doi: 10.1016/B978-0-443-18778-0.50004-X
7. Черемисина О. В., Пономарева М. А., Молотилова А. Ю., Машукова Ю. А., Соловьев М. А. / Записки горного института. 2023. Т. 264. С. 971. EDN SEWNAI. doi: 10.31897/PMI.2023.28
8. Горелкин И. М. / Записки Горного института. 2014. Т. 209. С. 170.
9. Anpilov A. M., Barkhudarov E. M., Dvoenko A. V., Kozlov Yu. N., Kossyi I. A., Moryakov I. V., Taktakishvili M. I., Temchin S. M. / Adv. Appl. Phys. 2016. Vol. 4. № 3. P. 265.
10. Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A. A. / J. Water Process Eng. 2020. Vol. 38. Art. № 101664. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101664
11. Murugesan Pramila, Evanjalina Monica V., Moses Jeyan A., Anandharamakrishnan Chinnaswamy / J. Environ. Chem. Eng. 2020. Vol. 8. Iss. 5. Art. № 104377. doi: 10.1016/j.jece.2020.104377
12. Konchekov E. M., Gudkova V. V., Burmistrov D. E. et al. / Biomolecules. 2024. Vol. 14. Iss. 2. Art. № 181. doi: 10.3390/biom14020181
13. Sukhatskyi Yu., Shepida M., Sozanskyi Martyn, Znak Zenovii, Gogate Parag R. / Sep. Purif. Technol. 2023. Vol. 304. Art. № 122305. doi: 10.1016/j.seppur.2022.122305
14. Wastewater Treatment – Past and Future Perspective / ed. Başak Kılıç Taşeli. – London, UK, IntechOpen, 2024. doi: 10.5772/intechopen.1004636
15. Clean Water: Next Generation Technologies / ed. Khoulood Jlassi, Mehmet A. Oturan, Ahmad Fauzi Ismail, Mohamed Mehdi Chehimi. – Switzerland, Springer Nature, 2024. P. 107. doi: 10.1007/978-3-031-48228-1
16. Zhou R., Zhou R., Wang P. et al. / J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. Vol. 53. Iss. 30. Art. № 303001. doi: 10.1088/1361-6463/ab81cf
17. Tachibana K., Nakamura T. / J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. Vol. 52. Iss. 38. Art. № 385202. doi: 10.1088/1361-6463/ab2529
18. Wong K. S., Chew N. S. L., Low M., Tan M. K. / Processes. 2023. Vol. 11. Iss. 7. Art. № 2213. doi: 10.3390/pr11072213
19. Kornev J., Yavorovsky N., Preis S. / Ozone-Sci. Eng. 2006. Vol. 28. Iss. 4. P. 207. doi: 10.1080/01919510600704957
20. Bruggeman P., Leys C. / J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. Art. № 053001. doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053001
21. Malik M. A. / Plasma Chem. Plasma Process. 2010. Vol. 30. Iss. 6. P. 21. doi: 10.1007/s11090-009-9202-2
22. Locke B. R., Shih K.-Y. / Plasma Sourc. Sci. Tech. 2011. Vol. 20. Art. № 034006. doi: 10.1088/0963-0252/20/3/034006
23. Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I., Clupek M. / Plasma Sourc. Sci. Tech. 2014. Vol. 23. Iss. 1. Art. № 015019. doi: 10.1088/0963-595 0252/23/1/015019

24. Lamichhane P., Ghimire B., Mumtaz S., Paneru R., Ki S. H., Choi E. H. / J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. Vol. 52. Iss. 26. Art. № 265206. doi: 10.1088/1361-6463/ab16a9
25. Ito T., Uchida G., Nakajima A., Takenaka K., Setsuhara Y. / Jpn. J. Appl. Phys. 2016. Vol. 56. Iss. 1S. Art. № 01AC06. doi: 10.7567/JJAP.56.01AC06
26. Mouele E. S. M., Tijani J. O., Badmus K. O. et al. / J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. Iss. 5. Art. № 105758. doi: 10.1016/j.jece.2021.105758
27. Gorbaney Y., O'Connell D., Chechik V. / Chemistry. A European Journal. 2016. Vol. 22. Iss. 10. P. 3496. doi: 10.1002/chem.201503771
28. Vlad I.-E., Anghel S. D. / J. of Electrostat. 2017. Vol. 87. P. 284. doi: 10.1016/j.elstat.2017.06.002
29. Thirumdas R. et al. / Trends Food Sci. Technol. 2018. Vol. 77. P. 21. doi: 10.1016/j.tifs.2018.05.007
30. Muhammad Farooq, Rasheed Hifza, Rehman Najeem U. / Plasma Chem. Plasma Process. 2024. Vol. 44. P. 269. doi: 10.1007/s11090-023-10392-1
31. Qi Zh., Tian E., Song Y. et al. / Plasma Chem. Plasma Process. 2018. Vol. 38. Iss. 5. P. 1035. doi: 10.1007/s11090-018-9911-5
32. Mouele E. S. M., Tijani J. O., Badmus K. O. et al. / Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. Vol. 18. Iss. 4. Art. № 1683. doi: 10.3390/ijerph18041683
33. Mouele E. S. M., Myint M. T. Z., Kyaw H. H. et al. / J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 5. Art. № 100051. doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100051
34. Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharges / ed. Tarasenko V. F. – NY, USA, Nova Science Publishers Inc., 2014.
35. Ripenko V. S., Beloplotov D. V., Erofeev M. V., Sorokin D. A. / Russ. Phys. J. 2020. Vol. 63. № 5. P. 818. doi: 10.1007/s11182-020-02103-6
36. Lide David R. Basic Laboratory and Industrial Chemicals: A CRC Quick Reference Handbook. – Boca Raton, London, CRC Press, 1993.
37. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. – М.: ЦРИА «Морфлот», 1981.
38. Prukner V., Schmidt J., Hoffer P., Šimek M. / Plasma. 2021. Vol. 4. Iss. 1. P. 183. doi: 10.3390/plasma4010011
39. Locke B. R., Thagard S. M. / Plasma Chem. Plasma Process. 2012. Vol. 32. P. 875. doi: 10.1007/s11090-012-9403-y
40. Сорокин Д. А., Белоплотов Д. В., Гришков А. А. и др. Высоковольтный наносекундный разряд в неоднородном электрическом поле и его свойства. – Томск, Издательство STT, 2020.
41. Sorokin D. A., Beloplotov D. V. / Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2024. Vol. 88. Iss. 4. P. 656. doi: 10.1134/s1062873823706268
42. Šimek M., Pongráč B., Babický V., Člupek M., Lukeš P. / Plasma Sourc. Sci. Tech. 2017. Vol. 26. Iss. 7. Art. № 07LT01. doi: 10.1088/1361-6595/aa758d
43. Panarin V., Sosnin E., Ryabov A., Skakun V., Kudryashov S., Sorokin D. / Technologies. 2023. Vol. 11. Art. № 41. doi: 10.3390/technologies11020041
44. Рябов А. Ю., Кудряшов С. В., Панарин В. А., Соснин Э. А., Скакун В. С., Сорокин Д. А. / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 30. doi: 10.6060/ivkkt.20246702.6880

PACS: 52.80.-s; 52.80.Wq; 52.77.-j

## Decomposition of methyl ethyl ketone in an aqueous solution when exposed to plasma of a high-voltage nanosecond discharge

D. A. Sorokin<sup>1,2</sup>, D. V. Beloplotov<sup>1</sup>, T. V. Petrenko<sup>3</sup>, A. Yu. Ryabov<sup>3</sup>,  
E. A. Sosnin<sup>1,2</sup> and S. V. Kudryashov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS  
2/3 Akademichsky Ave., Tomsk, 634055, Russia  
E-mail: SDmA-70@loi.hcei.tsc.ru

<sup>2</sup> National Research Tomsk State University  
36 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia

<sup>3</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS  
4 Akademichsky Ave., Tomsk, 634055, Russia

Received 26.07.2024; revised 13.09.2024; accepted 10.10.2024

*The degree of degradation degree of methyl ethyl ketone in an aqueous solution under the influence of plasma of a high-voltage nanosecond discharge initiated above the surface and in the bulk of the solution was studied. Electrical discharge purification from the test pollutant was carried out for samples of solutions based on distilled and ground water. The best*

***degradation degree of methyl ethyl ketone  $\approx$  94% was obtained for the case of the solution based on ground water, under the action of a non-equilibrium low-temperature discharge plasma in atmospheric pressure air, formed over the solution surface. It has been shown that an increase in the degradation degree of the test contaminant is provided by stretching the plasma treatment process over time, rather than increasing the voltage pulse repetition rate.***

**Keywords:** methyl ethyl ketone, advanced oxidation process, high-voltage nanosecond discharge, non-equilibrium low-temperature plasma, ground water.

#### REFERENCES

- Li Lin, Haoran Yang and Xiaocang Xu, *Frontiers in Environmental Science* **10**, 880246 (2022). doi: 10.3389/fenvs.2022.880246
- Environmental Concerns and Sustainable Development. Vol. 1: Air, Water and Energy Resources / Ed. by Vertika Shukla, Narendra Kumar, Singapore, Springer, 2020, p. 235. doi: 10.1007/978-981-13-5889-0\_12
- Fernandes J., Ramisio P. J. and Puga H. A., *Eng.* **5**, 2633–2661 (2024). doi: 10.3390/eng5040138
- Environmental engineering / Ed. by Weiner Ruth F. and Matthews Robin A., Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2003. doi: 10.1016/B978-0-7506-7294-8.X5000-3
- Algae and aquatic macrophytes in cities: Bioremediation, biomass, biofuels and bioproducts / Ed. by Vimal Chandra Pandey, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2020-0-01616-6
- Water Resources Management for Rural Development: Challenges and Mitigation / Ed. by Sugghosh Madhav, Arun Lal Srivastav, Sylvester Chibueze Izah, Eric van Hullebusch, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2024. doi: 10.1016/B978-0-443-18778-0.50004-X
- Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Molotilova A. Y., Mashukova Y. A. and Soloviev M. A., *Journal of Mining Institute* **264**, 971 (2023). doi: 10.31897/PMI.2023.28
- Gorelkin I. M., *Journal of Mining Institute* **209**, 170 (2014) [in Russian].
- Anpilov A. M., Barkhudarov E. M., Dvoenko A. V., Kozlov Yu. N., Kossyi I. A., Moryakov I. V., Taktakishvili M. I. and Temchin S. M., *Advances in Applied Physics* **4**, 265 (2016).
- Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A. and Assadi A. A., *Journal of Water Process Engineering* **38**, 101664 (2020). doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101664
- Murugesan Pramila, Evanjalina Monica V., Moses Jeyan A. and Anandharamkrishnan Chinnaswamy, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 104377 (2020). doi: 10.1016/j.jece.2020.104377
- Konchev Evgeny M., Gudkova Victoria V., Burmistrov Dmitriy E. et al., *Biomolecules* **14**, 181 (2024). doi: 10.3390/biom14020181
- Sukhatskiy Yu., Shepida M., Sozanskiy Martyn, Znak Zenovii and Gogate Parag R., *Separation and Purification Technology* **304**, 122305 (2023). doi: 10.1016/j.seppur.2022.122305
- Wastewater Treatment – Past and Future Perspective / Ed. by Başak Kılıç Taşeli, London, UK, IntechOpen, 2024. doi: 10.5772/intechopen.1004636
- Clean Water: Next Generation Technologies / Ed. by Khoulood Jlassi, Mehmet A. Oturan, Ahmad Fauzi Ismail, Mohamed Mehdi Chehimi, Switzerland, Springer Nature, 2024, p. 107. doi: 10.1007/978-3-031-48228-1
- Zhou R., Zhou R., Wang P. et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* **53**, 303001 (2020). doi: 10.1088/1361-6463/ab81cf
- Tachibana K. and Nakamura T., *Journal of Physics D: Applied Physics* **52**, 385202 (2019). doi: 10.1088/1361-6463/ab2529
- Wong K. S., Chew N. S. L., Low M. and Tan M. K., *Processes* **11**, 2213 (2023). doi: 10.3390/pr11072213
- Kornev J., Yavorovsky N. and Preis S., *Ozone: Science & Engineering* **28**, 207 (2006). doi: 10.1080/01919510600704957
- Bruggeman P. and Leys C., *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 051011 (2009). doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053001
- Malik M. A., *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30**, 21 (2010). doi: 10.1007/s11090-009-9202-2
- Locke B. R. and Shih K.-Y., *Plasma Sources Science and Technology* **20**, 034006 (2011). doi: 10.1088/0963-0252/20/3/034006
- Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I. and Clupek M., *Plasma Sources Science and Technology* **23**, 015019 (2014). doi: 10.1088/0963-595 0252/23/1/015019
- Lamichhane P., Ghimire B., Mumtaz S., Paneru R., Ki S. H. and Choi E. H., *Journal of Physics D: Applied Physics* **52** (26), 0265 (2019). doi: 10.1088/1361-6463/ab16a9
- Ito T., Uchida G., Nakajima A., Takenaka K. and Setsuhara Y., *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 01AC06 (2016). doi: 10.7567/JJAP.56.01AC06
- Mouele E. S. M., Tijani J. O., Badmus K. O. et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 105758 (2021). doi: 10.1016/j.jece.2021.105758
- Gorbanev Y., O'Connell D. and Chechik V., *Chemistry. A European Journal* **22**, 3496 (2016). doi: 10.1002/chem.201503771
- Vlad I.-E. and Anghel S. D., *Journal of Electrostatics* **87**, 284 (2017). doi: 10.1016/j.elstat.2017.06.002
- Thirumdas R. et al., *Trends in Food Science and Technology* **77**, 21 (2018). doi: 10.1016/j.tifs.2018.05.007

30. Muhammad Farooq, Rasheed Hifza, Rehman Najeeb U., Plasma Chemistry and Plasma Processing **44**, 269 (2024). doi: 10.1007/s11090-023-10392-1
31. Qi Zh., Tian E., Song Y. et al., Plasma Chemistry and Plasma Processing **38**, 1035 (2018). doi: 10.1007/s11090-018-9911-5
32. Mouele E. S. M., Tijani J. O., Badmus K. O. et al., International Journal of Environmental Research and Public Health **18**, 1683 (2021). doi: 10.3390/ijerph18041683
33. Mouele E. S. M., Myint M. T. Z., Kyaw H. H. et al., Journal of Hazardous Materials Advances **5**, 100051 (2022). doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100051
34. Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharges / Ed. by Tarasenko V. F., NY, USA, Nova Science Publishers Inc., 2014.
35. Ripenko V. S., Beloplotov D. V., Erofeev M. V. and Sorokin D. A., Russian Physics Journal **63**, 818 (2020). doi: 10.1007/s11182-020-02103-6
36. Lide David R., Basic Laboratory and Industrial Chemicals: A CRC Quick Reference Handbook, London, CRC Press, Boca Raton, 1993.
37. Guidelines for determining harmful substances in the air, Moscow, CRIA “Morflot”, 1981 [in Russian].
38. Prukner V., Schmidt J., Hoffer P. and Šimek M., Plasma **4**, 183 (2021). doi: 10.3390/plasma4010011
39. Locke B. R. and Thagard S. M., Plasma Chemistry and Plasma Processing **32**, 875 (2012). doi: 10.1007/s11090-012-9403-y
40. Sorokin D. A., Beloplotov D. V. and Grishkov A. A. et al., High-voltage nanosecond discharge in a non-uniform electric field and its properties, Tomsk, Isd. STT, 2020 [in Russian].
41. Sorokin D. A. and Beloplotov D. V., Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **88** (4), 656 (2024). doi: 10.1134/s1062873823706268
42. Šimek M., Pongráč B., Babický V., Člupek M. and Lukeš P., Plasma Sourc. Sci. Tech. **26** (7), 07LT01 (2017). doi: 10.1088/1361-6595/aa758d
43. Panarin V., Sosnin E., Ryabov A., Skakun V., Kudryashov S. and Sorokin D., Technologies **11**, 41 (2023). doi: 10.3390/technologies11020041
44. Ryabov A. Y., Kudryashov S. V., Panarin V. A., Sosnin E. A., Skakun V. S. and Sorokin D. A., Izvestiya Vysshikh Uchebnykh. Seriya “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya” **67**, 30 (2024) [in Russian]. doi: 10.6060/ivkkt.20246702.6880