УДК 661.5:631.81+544.558
DOI https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/38

Петров С. В.
Інститут газу Національної академії наук України

Бондаренко С. Г.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Рошанпур Ш.
Плазма Дайнамікс ТОВ

Абрамова А. О.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВДОСКОНАЛЕНА ПЛАЗМОВО ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПЛАЗМОВО-АКТИВОВАНОЇ ВОДИ – РІДКИХ АЗОТНИХ ДОБРИВ

Азотні добрива відіграють життєво важливу роль у підвищенні продуктивності сільського господарства, що життєво необхідно для зростаючого населення планети. В даний час промислове виробництво аміаку і азотних добрив засноване на технології Габера-Боша, яка використовувалася та вдосконалювалася понад століття. Незважаючи на це, процес Габера-Боша є дороговартісним і вимагає інфраструктури великого заводу, проводиться при високих температурах і тиску, а також несприятливо впливає на навколишнє середовище через залежність від викопного палива. Таким чином, існує нагальна необхідність у розробці екологічно безпечної альтернативної технології виробництва азотних добрив. Плазмова газоріднинна фіксація азоту при атмосферному тиску є дуже перспективною альтернативою традиційній азотфіксації бо азотне добриво виробляється шляхом вилучення азоту з атмосфери і не потребує невідновлюваної сировини та є легкодоступним для поглинання рослинами. У статті розглянуті питання використання плазмової технології для отримання плазмово-активованої води – рідких азотних добрив. Метою дослідження є розробка екологічної технології отримання плазмово-активованої води для її використання в сільському господарстві в якості рідких азотних добрив і з'ясуванні можливостей їх ефективного виробництва за допомогою гібридного електричного розряду в бульбашковій воді. У роботі запропонована нова плазмова система на основі гібридного електричного розряду (поєднує рівноважну та нерівноважну плазму), що працює в суміші повітря з водою, для прямого виробництва активованої води. Процес плазмохімічної обробки реалізується у плазмово-хімічному реакторі з пульсаційним режимом горіння електричного розряду у водному розчині. Електричний розряд в плазмовому реакторі горить по поверхні повітряних бульбашок в воді. Така система екологічна, оскільки не використовує додаткових хімікатів (як сировина використовується повітря, вода та електрика) і не виробляє відходів. Визначено, що оптимальна форма розряду забезпечується при напрузі пробою 3000 В та амплітуді струму 12 А, де на кожному імпульсі відбувається пробій розрядного проміжку з наступним переходом до дугової форми. З використанням розробленої плазмової системи, отримана плазмово-активована вода з високим вмістом стабільних активних форм кисню та азоту (NO_3^-, NO_2^-, H_2O_2, O_3 *тощо). Така плазмово-активована вода має високий потенціал для ефективного використання в сільському господарстві, оскільки довгоживучі активні сполуки, що знаходяться в ній, можуть брати участь у метаболізмі рослин і служити поживними речовинами для них. Продуктивність плазмової установки дозволяє її використання для забезпечення потреб у плазмово-активованій воді невеликих та середніх господарств. Енергоспоживання на виробництво плазмово-активованої води може бути компенсоване інтеграцією з відновлюваними джерелами енергії.*

Ключові слова: *плазмово-активована вода, азотні добрива, гібридна плазма, плазмохімічний реактор, зростання рослин, активні форми азоту, активні форми кисню.*

Постановка проблеми. Виробництво сполук азоту, для потреб різних галузей народного господарства, є одним з найважливіших напрямків роботи хімічної промисловості. Основною сферою застосування сполук азоту є сільське господарство, де вони використовуються для виробництва азотних добрив. Азотні добрива життєво необхідні для забезпечення розвитку сільськогосподарських культур і відповідно харчування населення, кількість якого на планеті безперервно зростає. Чисельність населення у 2050 році може досягти 9 мільярдів і тому сільськогосподарським виробникам потрібно буде суттєво збільшити обсяги виробництва продовольчої продукції. Вирощування будь-яких культур потребує збалансованого живлення, бо без поповнення поживних елементів, неможливо отримати високі та стабільні врожаї. Азотні же добрива суттєво поліпшують умови вирощування зернових та інших сільськогосподарських культур, сприяють росту листової та інших наземних частин рослин. Для підвищення врожайності виробники сільськогосподарських культур купують штучно зв'язаний азот у вигляді мінеральних добрив. Технічна фіксація азоту в промислових масштабах базується на синтезі аміаку в процесі Габера-Боша (Haber-Bosch). Процес передбачає виробництво аміаку шляхом реакції азоту та водню у присутності залізного каталізатора при високих тиску та температурі. Для найкращого виходу кінцевого продукту слід ретельно керувати умовами реакції та використовувати спеціальне обладнання, що працює в складних умовах і відповідно потребує великих капіталовкладень.

У теперішній час у світі виробляється близько 200 мільйонів тонн аміаку на рік. Загальний розмір світового ринку оцінюється в понад 100 мільярдів доларів. Сценарій сталого розвитку Міжнародного енергетичного агентства (Sustainable Development Scenario, SDS) передбачає, що до 2050 року попит на аміак зросте удвічі, а можливо і більше [1]. При цьому більше за 80 % виробленого промисловістю аміаку використовується у сільському господарстві для виробництва добрив і відповідно у глобальному ланцюжку виробництва продуктів харчування.

Більше за 90 % аміаку виробляється за технологією Габера-Боша з невідновлюваних ресурсів. Як зазначено в роботі [2], близько 96 % водню (H_2), необхідного для виробництва аміаку за допомогою процесу Габера-Боша, одержують з викопного палива. Тому ціна аміаку за цією технологією істотно залежить від видобутку вугілля та природного газу. Найбільше аміаку виробляють з газу (70–75 %) і вугілля (майже 25 %) [1]. Приблизно 3–5 % природного газу, що видобувається у світі, використовується для виробництва аміаку за допомогою процесу Габера-Боша [3].

Недоліком технології Габера-Боша є високий рівень викидів парникових газів і велика кількість енергії, що споживається, – більше за 30 ГДж на тонну NH_3 [4] та потреба у великий кількості викопного палива. Прямі викиди вуглецю при виробництві однієї тонни аміаку складають: 1,8 тонн для технології Steam Methane Reforming (паровий риформінг метану) та 1,6 тонн для технології Autothermal reforming (автотермічний риформінг метану) [1]. Також великомасштабний процес Габера-Боша потребує великих капітальних витрат і не підходить для дрібномасштабного та децентралізованого виробництва.

З огляду стійких технологій виробництва аміаку та азотних добрив йде неперервний пошук нових технологій і у теперішній час критично розглядаються технології, що включають електрохімічні та плазмохімічні процеси, які без використання викопних ресурсів зможуть забезпечити виробництво азотних добрив в промисловому масштабі.

На сьогоднішній день, незважаючи на величезні зусилля щодо дослідження електрохімічних підходів, залишається актуальною проблема їх низької ефективності та високих витрат на виробництво, які притаманні процесу Габера-Боша [5].

Плазмовий синтез NO_x за допомогою процесу Біркеланда-Ейде (Birkeland–Eyde) був одним з перших і конкуруючих промислових процесів на початку виробництва азотних добрив. Плазмові синтези Біркеланда-Ейде і Паулінга у газовій фазі використовували в своїй реалізації термічну дугову плазму для синтезу NO_x і характеризувались низьким коефіцієнтом конверсії та низькою енергоефективністю. Однак у теперішній час взаємодія нерівноважної плазми та рідини стає привабливою технологією для конверсії N_2 в NO_x. Плазмова газорідинна фіксація азоту при атмосферному тиску є дуже перспективною альтернативою традиційній азотфіксації бо азотне добриво виробляється шляхом вилучення азоту з атмосфери і не потребує невідновлюваної сировини та є легкодоступним для поглинання рослинами.

Останнім часом фіксація азоту за допомогою технологій нерівноважної плазми, які сумісні з відновлюваною електроенергією набула значного інтересу також і через появу недорогої відновлюваної електроенергії [6].

У світлі необхідності заміни промислових процесів азотфіксації на вуглеводневому паливі альтернативними, більш стійкими методами, нова плазмова технологія азотфіксації залишається одним з найбільш перспективних варіантів, враховуючи як теоретичні, так і експериментальні аспекти. Децентралізація виробництва азотних добрив з можливістю їх отримання та застосування на місці і при використанні в якості сировини N_2, H_2O та електроенергії усуває не тільки великі викиди CO_2 але й витрати, що пов'язані з транспортуванням, як сировини так і готової продукції.

Тому напрямки з розроблення, впровадження та вдосконалення плазмових технологій отримання азотних добрив без використання викопних ресурсів є **актуальними**.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Взаємодія плазми з водою призводить до отримання нового продукту з помітною та різноманітною активністю, який називається плазмово-активована вода (ПАВ) [7].

Плазмовий процес отримання ПАВ імітує в своїй реалізації спалахи блискавок, які відбуваються на планеті близько ста разів кожну секунду. У спалаху блискавки повітря перетворюється з газової фази в плазмову фазу, тим самим розщеплюючи молекули N_2 і O_2 на активні радикали (рис. 1). Ці радикали потім створюють оксиди азоту, що контактують з водою, в якій вони остаточно розчиняються у вигляді різних сполук. Будучи продуктом взаємодії атмосферної плазми і води, ПАВ включає в себе різні реактивні форми кисню і азоту, фундаментально змінюючи хімічний склад води. У такій формі так звана «плазмова вода» може використовуватися як добриво, щоби вносити безпосередньо доступний нітрат у ґрунт [8, 9].

Хімічні реакції, що відбуваються при взаємодії атмосферної плазми і води показані в роботі [10]: при контакті з водою утворюються гідроксил радикали OH^*, які швидко рекомбінуються в перекис водню H_2O_2:

$$OH^* + OH^* \rightarrow H_2O_2$$

газоподібний NO_2 розчиняється у воді, утворюючи нітрити NO_2^- і нітрати NO_3^-:

$$NO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + 2H^+$$

$$NO + NO + H_2O \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+$$

кислому середовищі, NO_2^- може бути окислений до NO_3^-

$$3NO_2^- + 4H^+ + H_2O \rightarrow 2NO + NO_3^- + 3H_2O^+$$

або він реагує з H_2O_2 з утворенням проміжної сполуки – пероксиазотистої кислоти (peroxynitrous acid):

$$3NO_2^- + 4H^+ + H^+ \rightarrow O = NOOH + H_2O$$

яка є нестабільним продуктом і з часом розкладається або на NO_3^- або на радикали NO_2^* та OH^*:

$$O = NOOH \rightarrow NO_2^* + OH^*$$

Рис. 1. Природне отримання плазмово-активованої води

$$O{=}NOOH \rightarrow NO_3^- + H^+$$

Отримані реактивні частинки розчиняються у воді та виробляють плазмово активовану воду – ПАВ. У такому вигляді суміш довгоживучих активних форм кисню та азоту (H_2O_2, NO_2^-, NO_3^- та інших) вважається чистою та стійкою альтернативою хімічним добривам [10].

Використання ПАВ в якості рідких добрив, що легко засвоюються сільськогосподарськими культурами і є запобіжниками хвороб приваблює виробників сільськогосподарської продукції. Підвищення засвоюваності азоту рослинами є важливим рішенням для скорочення надмірного використання хімічних добрив.

У світі невпинно зростає кількість публікацій, що присвячені методам і технологіям отримання ПАВ, механізмам активації води під впливом плазми, характеристикам отриманої води внаслідок її плазмової обробки та сферам застосування плазмово-активованої води. Основні сфери застосування ПАВ наведені на рис. 2.

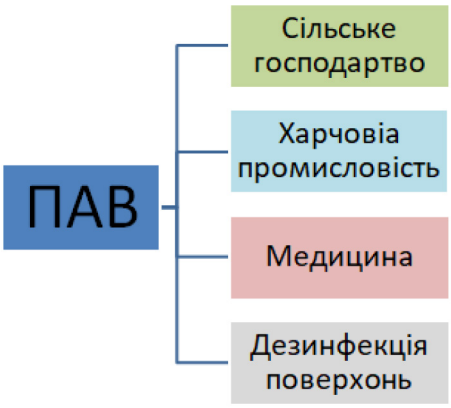


Рис. 2. Основні сфери застосування ПАВ

У контексті сільського господарства застосування ПАВ безпосередньо цікавить виробників продукції для обробки і пророщування насіння, стимулювання вирощування розсади, стимуляції росту сільськогосподарських культур з підвищенням загальної врожайності, боротьби з патогенами, знезаражування ґрунтів тощо. Це призводить до збільшення числа дослідницьких груп у всьому світі, які розробляють інновації, пов'язані із застосуванням ПАВ у сільському господарстві.

В роботі [11] автори проводили обробку двох доз насіння коралової сочевиці (доза складала 100 насінин) необробленою водопровідною водою та активованою плазмою водопровідною водою. Кожну дозу помістили в пророщувач з дренажними отворами. Протокол обробки складався з двох фаз: замочування (першу дозу замочували у водопровідній воді, а другу – у активованій плазмою водопровідній воді) та зрошення двічі на день однаково кількістю відповідної води. Експерименти проводили за кімнатної температури (22,5 ± 0,5 °C) при відносній вологості в діапазоні від 35 до 45 %. Авторами було продемонстровано, що активована плазмою водопровідна вода показала значний та позитивний вплив на зростання коралової сочевиці зі збільшенням довжини рослини.

Аналогічні результати при дослідженні впливу ПАВ на розсаду томатів отримані вченими Каліфорнійського університету у Девісі [12]. На рис. 3 можна побачити різницю між рослинами томатів, що оброблені ПАВ та звичайною водопровідною водою.

Рис. 3. Рослини томатів у контейнерах, у яких програма фертигації була доповнена водопровідною водою або ПАВ [12]

Результати дослідження [13] показують, що ПАВ діє як індуктор як для зростання саджанців томатів (Solanum lycopersicum), так і компонентів, що пов'язані з їх захистом. Автори роботи спостерігали зміни на фізіологічному, біохімічному та молекулярному рівні у саджанцях томатів, що оброблені ПАВ, порівняно з контрольними саджанцями без такої обробки. Це перше дослідження, яке показує, що обробка ПАВ індукує вироблення захисного гормону, а також інших транскриптів у розсаді та діє як імунний індуктор.

В роботі [14] повідомлено про ефект стимулювання росту розсади у редису (Raphanus sativus), томату (Solanum lycopersicum) та солодкого перцю (Capsicum annum) при обробці ПАВ. Також відмічається, що іони нітриту та нітрату в складі ПАВ діють як азотні добрива та сприяють посиленню росту розсади.

Дослідження, що проведені в роботі [15] показують, що зрошення томатів ПАВ може посилити

непрямі механізми стійкості рослини до павутинних кліщів. Це дозволяє значно уникнути заселення і знизити відкладення яєць двоплямистими павутинними кліщами на листових дисках рослин, зрошених ПАВ. Автори роботи вважають, що додаткове зрошення, високою мірою сумісно з іншими тактиками боротьбі зі шкідниками, і має розглядатися як інноваційний та стійкий компонент у такій боротьбі.

Отримані результати [12] свідчать про те, що ПАВ може ефективно стимулювати зростання проростків пшениці та позитивно впливати на їхній метаболізм особливо у ґрунті з низьким вмістом поживних речовин. Насіння, що вирощене із застосуванням ПАВ на ранніх стадіях росту під час імбібіції та проростання взаємодіє в основному з H_2O_2, в той час як NO_2^- і NO_3^- метаболізуються вже після того, як насіння починає проростати. В роботі [16] було визначено вплив ПАВ на властивості зерен пшениці (Triticum aestivum L.). Вплив ПАВ збільшив схожість, довжину пагонів, а також свіжу та суху вагу пагонів. Довжина кореня і співвідношення між підземною та надземною довжинами проростків пшениці, трохи зменшилися, тоді як інші параметри змінилися лише нерегулярно або взагалі не змінилися. Зерна, штучно інокульовані Escherichia coli, були практично дезактивовані лише через одну годину впливу ПАВ, в той час як дезактивація Saccharomyces cerevisiae вимагала замочування протягом 24 годин.

Компанія VitalFluid B.V. від Eindhoven University позиціонується як світовий лідер у галузі застосування плазмово-активованої води [17]. Компанія створила органічний живильний розчин відповідно до норм USDA (U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE) при використанні плазмово-активованої води та протестувала його в пілотній системі виробництва. В результаті проведеного тепличного експерименту (площа вирощування культури томатів складала 120 м^2), де половина ділянки була відведена під застосування азотних добрив у вигляді ПАВ (VF), було визначено, що врожай томатів, вирощений на VF, явно мав достатньо нітратів для зростання, тоді як еталонна культура (BIO) мала дефіцит азоту, що призвело до зниження продуктивності (рис. 4) [18].

Компанія VitalFluid також провела тестування таких культур, як цибуля, морква, салат і капуста, на вплив таких видів патогенів, як Alternaria, Aspergillus, Botrytis, Cladosporium, Fusarium та Xanthomonas [16]. Тести з використанням ПАВ для видалення цих хвороб, що передаються через насіння, показав значне зниження грибкових та бактеріальних забруднень. В окремих випадках було досягнуто 100 % видалення патогенів після процесу санітарії з ПАВ без значного негативного впливу на схожість. У деяких випадках після дезінфекції насіння квітів з високим рівнем зараження загальними грибками схожість рослин покращувалась до 130 % порівняно з необробленим контрольним насінням [16].

Технології отримання ПАВ побудовані на застосуванні в своєму складі плазмово-хімічних реакторів, в яких копіюються природні процеси взаємодії плазми з повітрям і водою. В даний час нерівноважна плазма атмосферного тиску (НПАТ) для сільськогосподарських цілей оцінюється як можлива заміна традиційній азотфіксації, оскільки вона фіксує атмосферний азот у вигляді оксиду азоту (NO), нітритів (NO_2), нітратів (NO_3), триоксиду азоту (N_2O_3), пентаоксиду азоту (N_2O_5), та аміаку (NH_3) [19, 20]. Плазму, що використовується в таких додатках, називають нетепловою

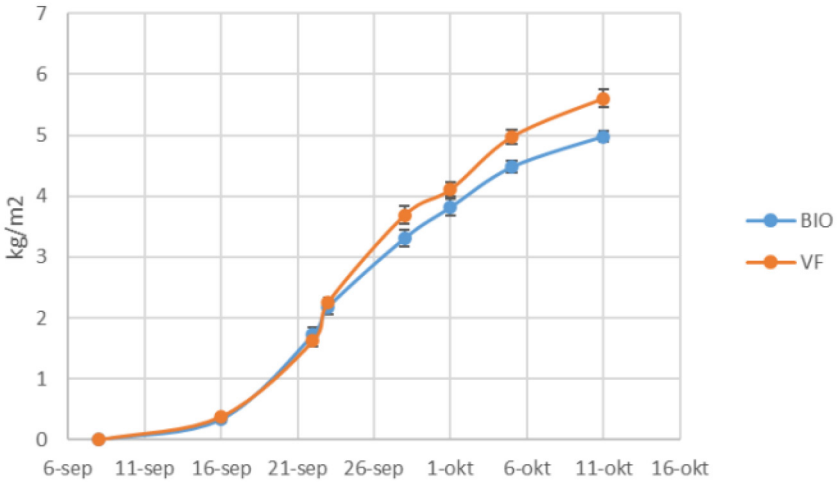


Рис. 4. Кумулятивний вихід томатів (кг/м^2) для VitalFluid (VF) та еталонного живлення (BIO) [18]

(НТП) або холодною атмосферною плазмою, оскільки під час обробки немає значного нагрівання об'єкта [21]. Нетеплова плазма зазвичай класифікується як напіврівноважна плазма, в якій існує локальна термодинамічна рівновага між такими видами, як електрони та молекули газу, та нерівноважна плазма, в якій електрони мають вищі температури, а молекули газу мають помірні температури (ледве вище за кімнатну температуру) з нижчими температурами для всієї системи [22–24]. Високоенергетичні електрони стикаються із речовинами, що знаходяться в плазмовому середовищі з утворенням реактивних хімічних видів, таких як радикали, збуджені молекули та іони. Завдяки цьому деякі інертні молекули можуть бути активовані у плазмі (наприклад, азот, кисень), а термічно або кінетично несприятливі реакції можуть бути легко реалізовані в умовах навколишнього середовища. Також, завдяки відносно низькій температурі газу можливе пригнічування небажаних каналів реакцій. Це певною мірою дозволяє контролювати селективність виробництва енергетично ефективним способом. Також холодна плазма вимагає набагато меншої вхідної потужності (0,5–1 МДж/моль енергії для утворення NO), на відміну від теплової плазми, яка потребує більш високої вхідної потужності (при цьому споживається приблизно 2–5 МДж/моль) [25]. І хоча для генерації плазми потрібна електроенергія, її можна отримувати з відновлюваних джерел енергії, що забезпечує багато переваг цього методу. В роботі [26] відмічено, що споживання енергії при фіксації азоту нерівноважною плазмою може бути нижчою, ніж при стандартному синтезі аміаку, що визначається термодинамікою.

Генерацію плазми можна досягти різними методами. Кожен із цих методів має певні переваги та може бути адаптований до конкретних сільськогосподарських потреб [21]. При отриманні ПАВ досліджені плазмові реактори, де в якості джерела атмосферної плазми в сільськогосподарських додатках застосовуватись:

– діелектричний бар'єрний розряд (DBD), котрий передбачає розміщення двох електродів з діелектричним непровідним матеріалом (бар'єром) між ними [11, 21, 27–30];

– плазмовий струмінь, де потік плазми, що генерується з газу під високою напругою, спрямовується безпосередньо у воду або над нею [15, 21, 27, 28, 31–33];

– коронний розряд, де високовольтний електрод створює електричний розряд – корону, яка взаємодіє з навколишнім повітрям, утворюючи плазму [21, 27, 28, 34–36];

– та інші, зокрема: тліючий розряд, дуговий розряд, іскровий розряд, радіочастотний розряд, мікрохвильовий розряд, імпульсний коронний розряд тощо [21, 27, 28, 34, 35, 37, 38].

Серед них DBD і плазмовий струмінь є двома формами генерації холодної плазми, що найчастіше використовуються. В основному це пов'язано з простотою конструкції та можливістю реконфігурації установок для виконання багатьох цілей та вимог щодо обробки води [28]. При цьому плазмовий струмінь, що використовують для генерації PAW, вважаються прямим джерелом плазми, бо забезпечує прямий контакт між плазмою та водою.

Взаємодія холодної плазми та води в плазмово-хімічному реакторі змінює фізико-хімічні властивості води, що пов'язано з утворенням у ній реактивних форм кисню та азоту (reactive oxygen-nitrogen species) – RONS та інших, які мають в своєму складі вільні радикали, іони і збуджені молекули, а також ультрафіолетове випромінювання. Ефективність ПАВ суттєво залежить від двох основних груп реактивних часток, а саме реактивних форм кисню (ROS) та азоту (RON), які утворюються за рахунок складних фізичних та хімічних процесів, що відбуваються при взаємодії плазми з водою (рідинами), і є джерелом короткота довгоживучих хімічних видів. ROS, що утворюються в ПАВ, такі як перекис водню – H_2O_2, гідроксильний радикал – OH^*, озон – O_3, супероксид – O_2^- та інші, є сильними окиснювачами і знаходять застосування в дезінфекції, знезаражування насіння, боротьбі з патогенами тощо [15, 27]. Ці види відіграють важливу роль в ініціюванні хімічних реакцій у біологічному матеріалі. Так при застосуванні ПАВ для пророщуванні насіння ROS відіграють важливу роль у регулюванні рівнів фітогормонів, цим запускаючи процес метаболізму клітин [40]. Проте надмірні концентрації ROS в ПАВ можуть викликати високий окисний стрес, який буде інгібувати процес проростання [41 – 43]. RNS, що присутні в ПАВ (нітрит – NO_3^-, нітрат – NO_2^- тощо) слугують джерелом живлення для рослин та регулюють клітинний окислювально-відновний статус, сприяючи розвитку клітин [44]. Серед RONS довгоживучих активних форм є перекис водню, нітрат, нітрит і озон. Концентрація активних видів у ПАВ, дає розчин з більш високими окислювально-відновним потенціалом і електропровідністю та зазвичай нижчим pH ніж необроблена плазмою вода

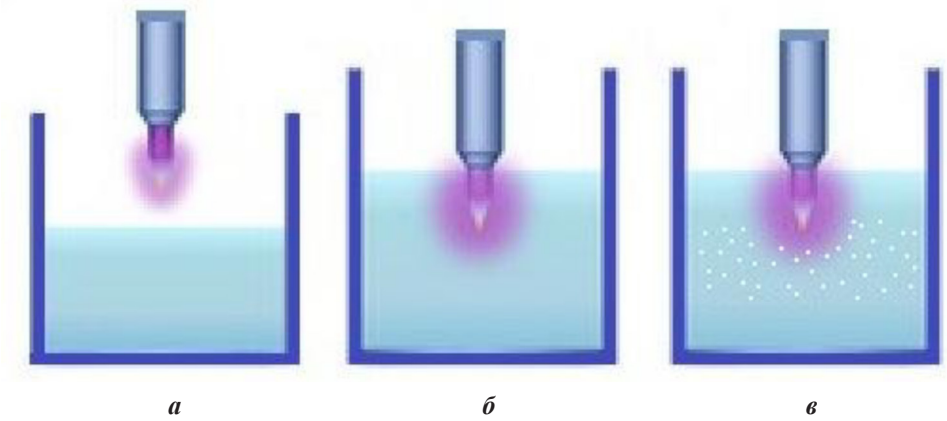
[45–47]. Зниження pH води пояснюється утворенням різних кислот (таких як азотна кислота), коли реактивні види азоту розчиняються у воді. Це є однією із основних причини антимікробної активності ПАВ. Збільшення електропровідності обумовлено більш високою концентрацією іонів (зокрема нітрату та нітриту), які є продуктами розчинення оксидів азоту у воді. З тих видів ROS, які утворюються в ПАВ, перекис водню головним чином бере участь в окисно-відновних реакціях, де він поводитися як окиснювач (концентрація розчиненого O_3 зазвичай значно нижча у порівняні з H_2O_2 і озон досить легко і швидко розкладається в певних умовах) [46, 47]. Плазмова обробка води також значно підвищує вміст нітратів у воді, що має вирішальне значення для застосування ПАВ для сільськогосподарських цілей. При цьому кількість іонів NO_3^- в ПАВ значно вище, ніж – NO_2^- іонів [47]. Синергетичні ефекти RONS у ПАВ обумовлюють її властивості та мотивують численні застосування [45]. Хімічні реакції, що протікають при утворенням у ПАВ реактивних форм кисню та азоту детально розглянуті в роботі [48].

Кількість реактивних хімічних видів у ПАВ та їх концентрація значно залежать від умов приготування ПАВ, включаючи організацію електричного розряду, типу плазми, складу робочого газу, часу обробки тощо.

Розряд, що активує воду, можна організувати в газовій фазі над поверхнею рідини (рис. 5, *а*) та безпосередньо в рідині (рис. 5 *б*). Також використовується організація розрядів у багатофазних середовищах, до яких можна віднести розряди у бульбашках усередині рідини (рис. 5, *в*) або розряди, в газовій фазі при контакті з рідкими бризками або піною [39, 49].

Активні частинки (зазвичай, ті що характеризуються коротким терміном життя) спочатку генеруються за допомогою плазми в газовій фазі над поверхнею рідини і згодом розчиняються/накопичуються в рідкий фазі. В результаті протікання хімічних реакцій рідка фаза насичується довго живучими і більш стабільними RONS (такі як перекис водню і нітрит/нітрат), що змінює фізико-хімічні властивості води. Плазма (зазвичай плазмовий струмінь), що працює над рідиною може торкатися рідини (пряма взаємодія) або працювати за відсутністю дотику (непряма взаємодія). У стані за відсутністю торкання немає прямого контакту між видимою частиною плазмового факелу та поверхнею рідини, а у стані торкання плазма перебуває у прямому контакті з рідиною [39, 49]. Утворення реактивних видів значно посилюється у цьому стані, оскільки збуджені/іонізовані частинки поєднуються як з молекулами навколишнього газу, так і молекулами води [39, 50]. Великі відстані обробки, залежно від джерела плазми, можуть знизити концентрацію RONS в рідині, бо деякі реактивні види, що утворюються в газовій фазі, не можуть потрапити у рідину через межу розділу газ-рідина протягом свого короткого часу життя. Не зважаючи на те, що багато систем отримання ПАВ використовують розряди на поверхні води цей метод втрачає кілька короткоживучих газоподібних RONS і часто використовується для активації невеликих кількостей води [51].

На відміну від розрядів над поверхнею рідкої фази (води або розчину), розряди, що відбуваються у рідині значно збільшують площу контакту між плазмою та рідиною та сприяють розчиненню газоподібних RONS [51]. При цьому розряди всередині рідини вимагають сильнішого електричного поля (~ 1 МВ/см), ніж розряди в газах, через зіткнення електронів з більш щільним середовищем (частинкам у воді рухатися складніше, ніж



а *б* *в*

Рис. 5. Організація розряду при отриманні ПАВ: *а* – електричний розряд над поверхнею рідини; *б* – електричний розряд під поверхнею рідини; *в* – розряд у бульбашковому середовищі в рідині

у повітрі) та розходженнями між силами розриву в газовій та рідинній фазах [39]. Це потребує збільшення енерговитрат. Отримані RONS в ПАВ при індукції плазми безпосередньо у рідину відрізняються від тих, що утворюється над рідиною. У той час як гідроксильні радикали та оксиди азоту зазвичай утворюються при взаємодії плазми з повітрям, нітрити, нітрати та H_2O_2 з відносно великим часом життя утворюються при взаємодії плазми з рідиною [52]. В роботах [53, 54] було виявлено, що при тривалому часі генерації плазми всередині рідкого середовища отримують більшу кількість реактивних видів азоту та меншу кількість активних форм кисню.

Для підвищення швидкості хімічних реакцій плазмово-індукованих видів, що взаємодіють з рідиною, і для сприяння масоперенесенню цих видів з газоподібної фази в рідку фазу використовується багатофазна плазма [39, 49, 55]. Здебільшого активація рідини холодною плазмою покращується за допомогою плазмового розряду що контактує з мікробульбашками усередині рідин або з рідкими розпилювачами (дрібні аерозольні краплі розпилюються безпосередньо через активну плазмову зону) чи пінами в газовій фазі [39, 49, 55].

Такі системи застосовуються для поліпшення продуктивності існуючих плазмових систем, що сприяє утворенню великого об'єму плазми у воді, зменшують час «пробою» (сприяють запалюванню), а також підвищують енергоефективність процесу отримання ПАВ. Тому інжекції або барботування газу в рідині активно використовуються. Примусова інжекція бульбашок у воду для отримання плазми досліджена в роботі [56].

Вибір робочого газу (газ, що підтримує плазму – плазмо утворюючий газ) відіграє важливу роль у створенні різноманітності RONS у ПАВ. В якості робочого газу зазвичай використовуються: повітря, гелій (He), аргон (Ar), кисень (O_2), азот (N_2), або суміш цих газів [57]. Використання суміші різних газів, може змінити концентрації реактивних видів в отриманій ПАВ. Авторами роботи [58] проаналізовано вплив використовуваного робочого газу та суміші газів на утворення основних видів RONS у ПАВ (рис. 6).

У попередніх дослідженнях перевагу надавали гелію і аргону, в основному, через легкість їх розпаду, здійснення плазмового розряду при відносно нижчих напругах та їх використання з плазмовими струменями. При виробництві ПАВ у великих масштабах їх застосування буде комерційно недоцільним і непрактичним [59]. В роботі [39] автори відмічають, що при застосуванні в якості робочого газу суміші O_2 + N_2 можна отримати ПАВ з високим вмістом RON при низькому відсотковому вмісті O_2 або з високим вмістом ROS при високому відсотковому вмісті O_2. Останнім часом в літературних джерелах прослідковується чітка тенденція до використання повітря в якості робочого газу. Документально підтверджено, що при використанні повітря як робочого газу при отри-

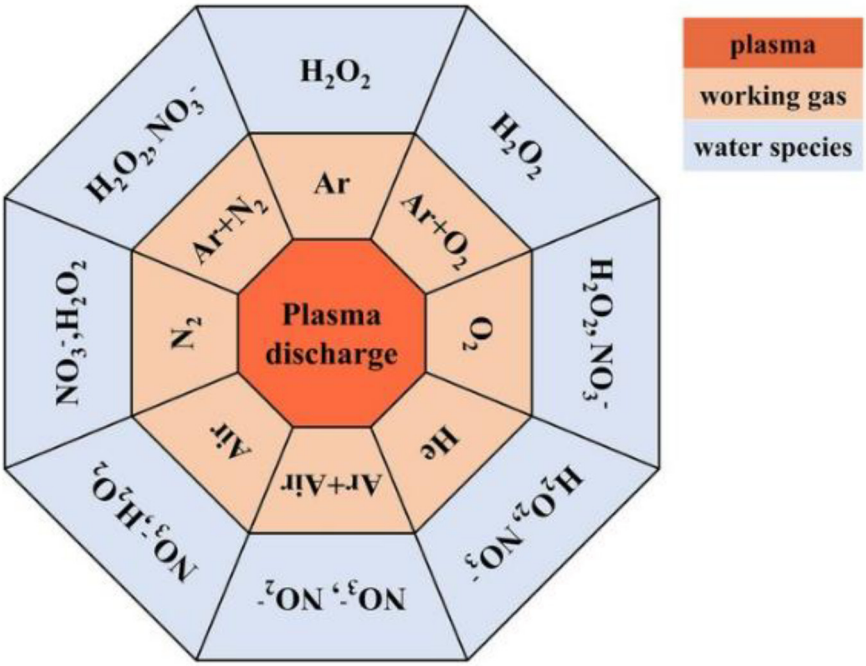


Рис. 6. Вплив робочого газу на утворення основних видів RONS у ПАВ [58]

манні ПАВ утворюється більша різноманітність RONS, ніж при використанні інших газів, таких як аргон (Ar), кисень (O_2) та азот (N_2) [60]. Повітря вважається найбільш поширеним технологічним газом з низькою вартістю і діє як відмінне джерело кисню (O_2) та азоту (N_2).

Окрім складу робочого газу на результати плазмово-хімічного синтезу суттєво впливає час обробки в реакторі. Концентрація основних важливих довгоживучих видів RONS значно зростає зі збільшенням часу обробки (рис. 7) [39].

Автори роботи [39] повідомляють, що кожна точка є середнім з дев'яти отриманих значень. Збільшення концентрації RONS має нелінійний характер. При цьому простежуються два етапи: за початковим швидким збільшенням концентрацій слідує більш повільне збільшення (після 30-хвилинної обробки).

Аналогічні результати отримані авторами роботи [61]. В роботі досліджували не тільки залежності концентрацій RONS від часу, а і вплив складу робочого газу на отриманні RONS в ПАВ (рис. 8) [61].

В дослідженнях водопровідна вода об'ємом V = 100 мл була оброблена за допомогою DBD розряду. Концентрації довгоживучих ROS/RNS в ПАВ контролювався в залежності від часу обробки. Як видно з рис. 9 концентрації всіх видів RONS в обробленій воді збільшуються з часом обробки плазмою. При використанні в якості робочого газу повітря та N_2 в ПАВ присутні NO_2^-, NO_3^- та H_2O_2. При цьому при використанні повітря (рис. 9, *а*) концентрації RONS більші ніж при використанні N_2 (рис. 9, *б*). Автори пов'язують цей факт з O_2, що міститься в повітрі, і який є альтернативним джерелом ROS шляхом іонізації O_2. Утворення надлишку ROS, який реагує зі сполуками азоту, призводить до утворення більшої кількості нітратів та нітритів. При використанні в якості робочого газу O_2 в ПАВ присутня тільки H_2O_2 (ROS) і відсутні RNS, що узгоджується з відсутністю джерела азоту.

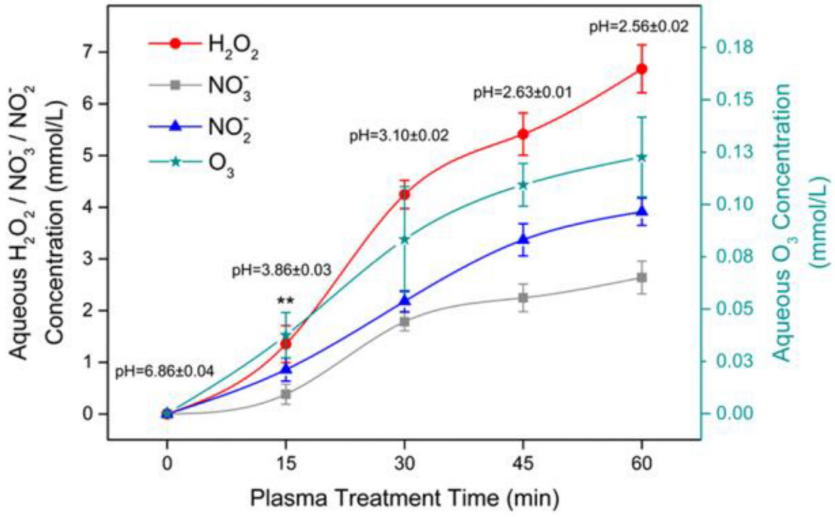
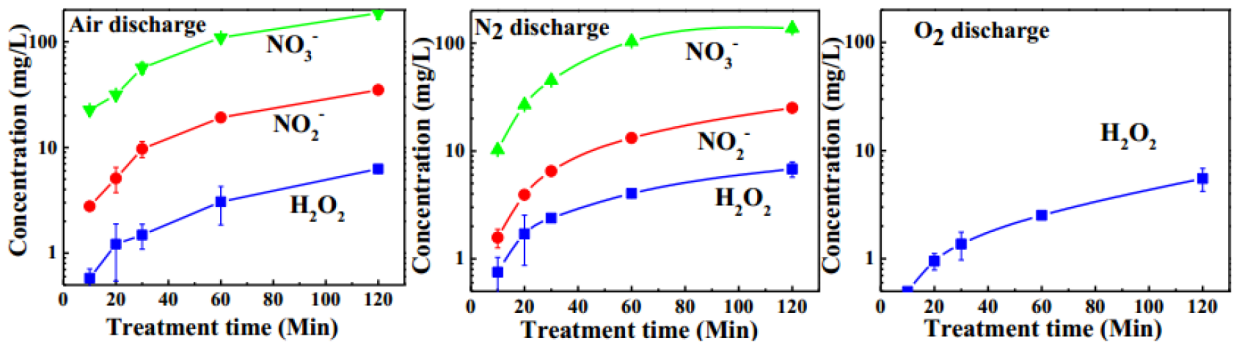


Рис. 7. Концентрації чотирьох видів репрезентативних довгоживучих водних реактивних видів RONS: H_2O_2, NO_3^-, NO_2^- і O_3 в активованій плазмою воді, що оброблена повітряною плазмою в залежності від часу обробки [39]



а *б* *в*

Рис. 8. Концентрація NO_2^-, NO_3^- та H_2O_2 в залежності від часу обробки (хв.) в обробленій ПАВ при використанні в якості робочого газу: *а* – повітря, *б* – N_2 та в – O_2 [61]

Проведений аналіз показує, що ПАВ отримана з використанням води, повітря та електрики за відповідних умов і вимог може містити ROS та RNS в кількості необхідній для різних застосувань. Так більш високі концентрації нітритів та нітратів у ПАВ можуть бути кращими для прискорення росту рослин або проростання насіння в сільському господарстві. А ПАВ з високим рівнем ROS (H_2O_2, O_3 тощо) буде корисним для цілей знезараження в багатьох застосуваннях. Як екологічно чиста альтернатива традиційним сільськогосподарським та санітарним методам ПАВ, що вироблена без використання будь-яких токсинів або хімікатів з води та повітря, має ряд переваг у сільському господарстві завдяки своїм відмінним фізичним та хімічним властивостям. Реактивні види кисню та азоту у воді не призводять до токсичності та не забруднюють навколишнє середовище. ПАВ може змінити парадигму застосування азотних добрив у сільському господарстві і бути для них якісною альтернативою. Однак досі дослідження та огляди, пов'язані з отриманням і застосуванням ПАВ для різноманітних потреб (рис. 1) в основному проводилися в лабораторних масштабах і в даний час підготовлено перехід від суто академічних досліджень до дослідно-промислових установок. Важливим на сьогоднішній час є переведення результатів лабораторних або досліджень на пілотних установках у промислові великомасштабні програми та технології.

Постановка завдання. Метою статті є розробка ефективної екологічно чистої технології отримання плазмо активованої води для її використання в сільському господарстві в якості рідких азотних добрив. Це дасть можливість отримати азотні добрива без використання будь-яких хімікатів, викопних ресурсів і забруднення навколишнього середовища. Для досягнення поставленої мети були поставлені такі завдання: розробити та реалізувати плазмово-хімічний реактор для фіксації атмосферного азоту при гібридному електричному розряді у водно-бульбашковому середовищі для технології отримання плазмо активованої води; визначити параметри роботи системи, що забезпечують ефективність отримання сполук азоту у проточному плазмовому реакторі з гібридним режимом роботи електричного розряду. Об'єктом дослідження є процес отримання плазмо активованої води.

Виклад основного матеріалу. Можливості використання ПАВ в сільському господарстві від насіння до поля наведені на рис. 9.

Вода, що оброблена плазмою, позитивно впливає на проростання насіння та зростання розсади, а рослини, що зрошуються ПАВ, дають підвищену врожайність. При цьому ПАВ може виступати як імунний індуктор і сприяти зростанню, розвитку та захисту рослин.

Загальний процес плазмової фіксації азоту включає реакцію азоту з киснем, що призводить до утворення оксидів азоту (азотної кислоти). Для створення плазмового оксиду азоту самою поширеною та доступною сировиною є повітря. Розробка авторів базується на розширеному механізмі Зельдовича (хімічний механізм, що описує окислення азоту та утворення NO_x). Головною рушійною силою у цьому механізмі є електронно та коливально збуджені молекули азоту. Згідно механізму:

$$N_2 + O^* \xleftrightarrow{k_1} NO + N^* \quad (1)$$

$$N^* + O_2 \xleftrightarrow{k_2} NO + O^* \quad (2)$$

$$N^* + OH^* \xleftrightarrow{k_3} NO + H^* \quad (3)$$

де k_1, k_2, k_3 – константи швидкостей реакцій.

Рис. 9. Використання ПАВ в сільському господарстві

Третя реакція доповнює перші дві за присутності води. При дисоціації води утворюються гідроксильні радикали (OH^*), які є високореакційним видом з сильною окислювальною здатністю у водних та газоріднинних середовищах. Радикали OH^* є короткоживучими, але вони відіграють важливу роль проміжної ланки в утворенні інших короткоживучих та довгоживучих вторинних видів. При цьому реакція (3) має константу швидкості реакції приблизно один порядок вище, ніж реакція (2) [62].

Далі, отриманий NO може бути окислений радикалами кисню або озоном до утворення NO_2 при проходженні наступних реакцій [62, 63]:

$$O^* + NO \rightarrow NO_2 \quad (4)$$

$$2NO + O_2 \rightarrow NO_2 \quad (5)$$

$$NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2 \quad (6)$$

Реакція (6) вимагає присутності озону, який не є стабільним і може утворюватись в результаті реакції: $O^* + O_2 \rightarrow O_3$

Шляхи утворення інших активних речовин визначені в роботі [48]. Так нітрат NO_3 може бути отриманий про проходженні реакцій:

$$NO_2 + OH^* \rightarrow NO_3 + H^*$$

$$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2,$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H^*$$

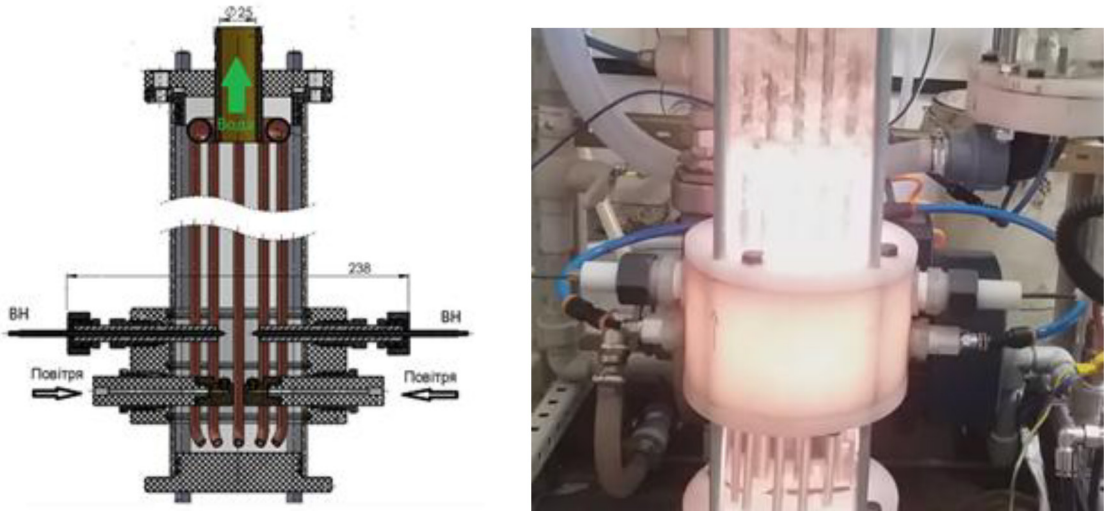
Отримання H_2O_2 відбувається за реакцією:

$$OH^* + OH^* \rightarrow H_2O_2$$

Для реалізації поставлених задач авторами виконано комплекс досліджень по отриманню ПАВ для потреб сільського господарства. Для цього спроектована і розроблена нова електродугова плазмова система, що працює при використанні гібридної плазми (поєднує рівноважну – теплову і нерівноважну – холодну плазму) в суміші повітря з водою. Застосування поєднання рівноважної плазми (всі її складові: хімічні види, електрони та іони існують у термодинамічній рівновазі, а плазма характеризується високою щільністю енергії та забезпечує ефективну продуктивність) та нерівноважної плазми (у нерівноважному стані електрони існують при високих енергіях і температурах, що підсилює хімічні процеси, які впливають на хімічний зв'язок молекул у плазмі, у той час як масивніші іони і нейтральні частинки залишаються близькими до температури навколишнього середовища) дозволяє об'єднати їх переваги. Ковзна дуга є одним з типів гібридної плазми. Технічно ковзна дуга є єдиною плазмою з тим фактом, що вона має властивості як термічної (рівноважної), так і нетермічної (нерівноважної) плазми [64]. Автори роботи [65] визначили, що ковзна дугова плазма може ефективно генерувати NO_x з суміші N_2 та O_2 або повітря з низьким споживанням енергії та високою продуктивністю.

Розроблена реакторна плазмова система включає до свого складу плазмово-струменевий реактор з пульсаційним режимом горіння електричного розряду у водному розчині, який забезпечено рекуперативною системою охолодження-підігріву, джерелом живлення, системами подачі води та повітря та контрольно-вимірювальною апаратурою (рис. 10).

Електричний розряд в плазмово-хімічному реакторі горить по поверхні повітряних бульба-



а *б*

Рис. 10. Плазмовий реактор: *а* – загальний вигляд; *б* – в роботі

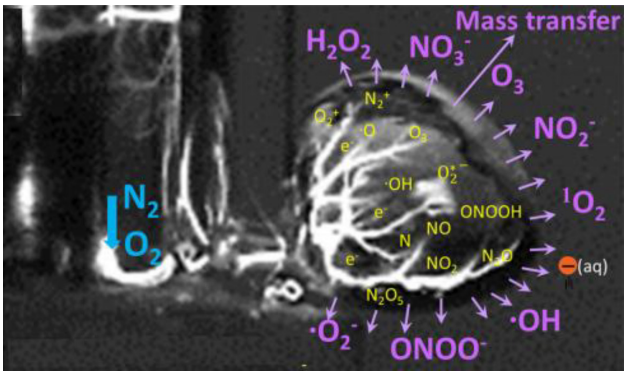


Рис. 11. Утворення реакційноздатних частинок у плазмовій бульбашці з подальшим масоперенесенням їх в середину рідини [39]

шок в воді. Технологічний варіант багатофазної плазми з безперервною рідкою фазою з переривчастою газовою фазою (бульбашки) приводить до отримання сильно невпорядкованої суміші двох фаз, коли турбулентний газ сильно перемішується з рідиною. При цьому електричні поля всередині бульбашок досить сильні. Стримери спалахують всередині газових пухирців. Це призводить до деформації і руйнування пухирців і утворення нових пухирців й генерується велика кількість RONS, що сприяє масоперенесенню активних видів з газоподібної фази в рідку.

Утворення активних частинок у плазмовому пухирці, що генерується плазмою всередині рідкого мікробульбашкового середовища показано на рис. 11 [39].

Система електроживлення електричного розряду побудована на базі напівмостового резонансного тиристорного інвертора потужністю до 20 кВт. Передбачено варіювання частоти в межах 5–100 кГц (рис. 4). До електродів плазмово-хімічного реактора підводяться різнополярні імпульси з амплітудою напруги 4000 В.

Для розрахунку потужності плазми вимірювали миттеві напругу та струм, що проходять через розряд. Для цього використовували двоканальний цифровий осцилограф DSO3202A Digital Storage Oscilloscope 200 MHz зі смугою пропускання 200 МГц і високою швидкістю вибірки.

В роботі досліджували ефективність виробництва NO_x у широкому діапазоні співвідношень струмів розряду – до 15 А при потужності до 10 кВт, для гібридного режиму роботи дуги: імпульсному розряді, що встановився, у бульбашках повітря у воді.

Сформована шлейфна оболонка розряду займає об'єм у сотні разів більше за розрядний канал і утворює нерівноважну плазму, в якій відбуваються всі плазмохімічні реакції.

Оптимальна форма розряду забезпечується залежністю, наведеною на осцилограмі (рис. 13). Оптимальна осцилограма отримана при напрузі пробою 3000 В та амплітуді струму 14 А.

Аналізу попередніх результатів дозволив авторам запропонувати наступну схему плазмово-хімічного отримання ПАВ (рис. 14).

В плазмово-хімічнний реактор 1 за допомого компресора 8 подається повітря (робочій газ). Вода в реактор надходить за допомогою насоса 14 з ємності 7. В схемі передбачена можливість використання водопровідної води. Електроживлення електричного розряду здійснюється за допомогою блока живлення 2. У воді, що продувається повітрям і обробленою імпульсним розрядом, відбувається сильне підкислення з утворенням реактивних форм азоту. Основними продуктами, що насичують ПАВ стають NO_2^- та NO_3^-, а також H_2O_2 у невеликі кількості. Разом з ПАВ виході плазмово-хімічного реактора присутні також і гази, в яких залишається NO, який у воді не розчиняється.

Для розділення ПАВ та газу в схемі встановлений сепаратор 3. Далі газ що містить NO змішується з озоном в змішувачі 4 для повного окислення до NO_2 з подальшим розчиненням у ПАВ в барботері 5. Отримана ПАВ направляється в ємність 6 для подальшого використання. Як одна з можливостей корегування складу отрима-

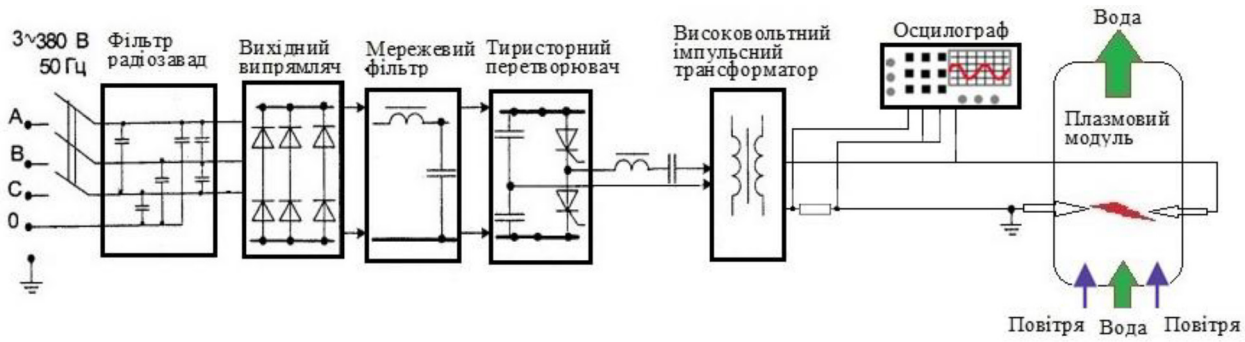


Рис. 12. Система електроживлення електричного розряду

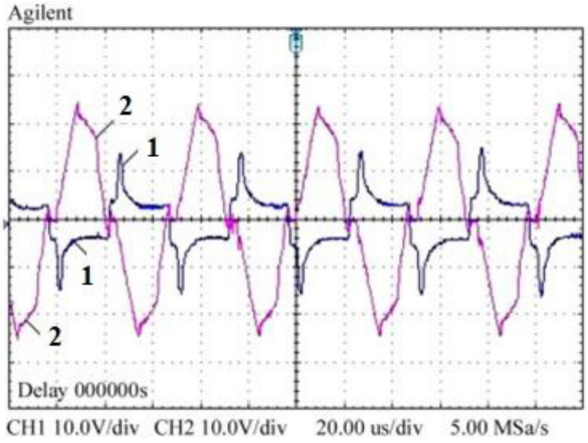


Рис. 13. Типова осцилограма напруги (1) та струму (2) для оптимальної форми розряду (напруга пробою 3000 В та амплітуда струму 14 А)

ної ПАВ є зміна складу робочого газу. Для цього в схемі передбачено отримання газової суміші – повітря + додатковий робочий газ.

Авторами проведені експериментальні дослідження з метою апробації розробленої технології. В експериментальних дослідженнях використовували водопровідну воду, максимальна витрата якої складала до 2 тонн на годину. Як робочій газ використовували повітря та балонний азот підвищеної чистоти – 99,99 %. Витрати повітря і азоту не перевищували 5 м^3/год. Потужність електроживлення не перевищували 10 кВт. Для живлення електричного розряду використовували інверторні перетворювачі потужністю до 20 кВт, які генерували різнополярні імпульси на частоті 5–100 кГц. Струм розряду змінювали до 15 А Для отримання озону застосовували озонатор OZON-Prom з продуктивністю до 15 г/год озону. Насичення води бульбашками повітря становило приблизно 50 %.

Характерні результати досліджень при використанні повітря та азоту, як робочого газу, при озонуванні і без використання озону наведено у таблиці 1.

Визначення показників отриманої ПАВ здійснювали методом іонної хроматографії на компактному ІС-флексометрі 930 фірми Thermo Scientific із захисною колонкою DionexIonPac AG9-HC та аналітичною колонкою DionexIonPac AS9-HC та вимірювальним приладом Horiba NO3-LAQUAtwin. pH розчину контролювали приладом pH meter D-51 HORIBA, електропровідність – COND5021ST Sato Shouji Inc. Аналіз вмісту NO і NO2 у газах, що відходять, виконували газоаналізатором Testo 340. Для експрес аналізів використовували індикаторні тест смужки фірми QUANTOFIX®. В дослідженні всі вимірювання проводилися відразу після плазмової обробки (до 5 хвилин) для обмеження впливу подальших реакцій з NO_2^- та H_2O_2 в рідкій фазі.

Як показують результати досліджень, що наведені у табл. 1, установка з гібридним плазмовим розрядом забезпечує досить високі показники концентрації RONS в ПАВ. Отримані нами результати свідчать, що розроблена плазмова система може використовуватися для прямого високопродуктивного виробництва плазмово-активованої води.

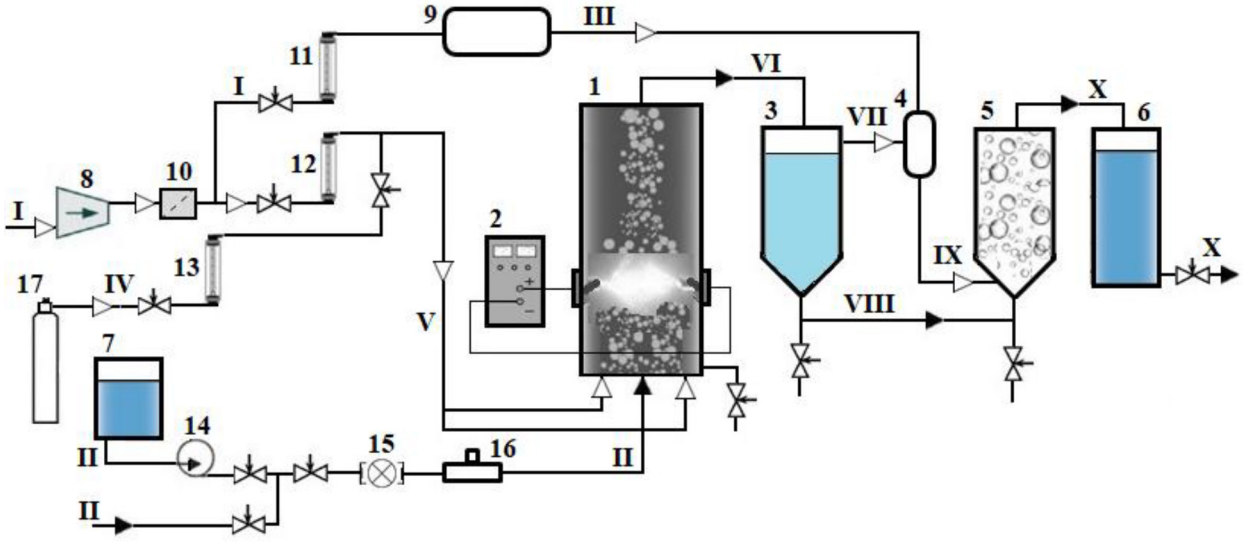


Рис. 14. Технологічна схема виробництва ПАВ: 1 – плазмово-хімічний реактор; 2 – блок живлення; 3 – сепаратор; 4 – змішувач; 5 – барботер; 6 – ємність з ПАВ; 7 – ємність з водою; 8 – компресор; 9 – озонатор; 10 – фільтр; 11, 12, 13 – ротаметри; 14 – насос; 15 – лічильник; 16 – датчик протоку; 17 – балон з додатковим робочім газом; I – повітря; II – вода; III – озон; IV – додатковий робочій газ; V – робочій газ; VI – ПАВ + газ; VII – газ, VIII – ПАВ; IX – газова суміш; X – готова ПАВ

Таблиця 1

Результати досліджень

№	Потужність, кВт	Витрата газу, м³/час	Витрата води, л/год	Витрата озону, г/год	Ел. пров. води, мкСим/см	NO Ppm	NO_3^- Мг/л	NO_2^- Мг/л	O_2 мг/л
робочий газ – повітря									
1	4,3	0,8	240	–	240/500	2200	150	30	7
2	4,3	0,8	240	10	240/530	330	180	40	7
робочий газ – азот									
3	4,3	0,8	240	–	240/400	2000	50	10	0

Досліджували вплив часу зберігання на стабільність фізико-хімічних властивостей отриманої ПАВ. Зміну фізико-хімічних властивостей ПАВ оцінювали через зміну концентрації RONS, присутніх у ПАВ, таких як NO_2^-, NO_3^- та H_2O_2. За дві доби зберігання при кімнатній температурі концентрація NO_2^- знизилась на 15 %, NO_3^- – на 1,2 %, а H_2O_2 – на 2,5 %. Результати дещо відрізняються від роботи [47], де показано, що за двотижневий термін зберігання ПАВ концентрація NO_2^- знизилась на 40,2 %, NO_3^- – на 5 %, та роботи [66], в якій зазначено, що за двотижневий термін зберігання ПАВ концентрація H_2O_2 знизилась на 20,1 %. Але автори цих робіт зберігали зразки ПАВ при температурі 4 °C.

На рис. 15 наведена плазмова установка, що використовувалась для отримання ПАВ в польових умовах.

Система масштабується до 100 кВт за продуктивності до 20 т/год.

Висновки. Аналіз сучасного стану застосування плазмово-активованої води в сільському господарстві показав, що вона сприяє поліпшенню багатьох ключових показників рослинництва. Підвищена увага до цих досліджень зумовлена високим попитом на інтенсифікацію виробництва сільськогосподарських продуктів, яку відкриває застосування плазмових технологій у сільському господарстві. Основною проблемою на сьогоднішній час є перехід від лабораторних умов до промислових масштабних програм та технологій. Високопродуктивне виробництво ПАВ має гарні перспективи на розвиток при використанні гібридного плазмового розряду, що поєднує нерівноважний та рівноважний (дуговий) розряди при поєднанні плазми з водою в бульбашковому середовищі. Одним із найцікавіших застосувань плазми у воді є її потенціал для створення багатих азотом рідких добрив для сільськогосподарських потреб. Експериментально доведено, що запропонована технологія отримання ПАВ з об'ємним генеруванням гібридної плазми для отримання активованої води дозволяє виробляти активовану воду з високим вмістом активних речовин у ній. Генерація плазми всередині бульбашок покращує масоперенесення і дозволяє знижувати напругу пробою, що зменшує енерговитрати на утворення хімічних активних речовин. Активована плазмою вода може бути альтернативою хімічним добривам у сільському господарстві та задовольняти ряд інших потреб. Виконані дослідження показали, що використання озонування підвищує

Рис. 15. Технологічна установка для виробництва ПАВ та плазмово-хімічний реактор з контрольно-вимірювальними приладами та системою керування

ефективність процесу на 4–29 % з допомогою доокиснення NO. Ця технологія полегшує децентралізоване виробництво рідких азотних добрив, яке може використовувати дешеву відновлювальну електроенергію. Можливість виробництва безпосередньо на місці застосування ПАВ з використанням повітря та води як сировини усуває проблеми викидів CO_2та витрати, що пов'язані як з транспортуванням сировини, так і з розподілом добрив і втратою продукції. Отримані результати відкривають нові можливості для розуміння сталого та децентралізованого виробництва рідких азотних добрив та практичному застосуванню плазмової хімічної фіксації азоту. Проте потрібна розробка нормативів для широкого застосування в рослинництві для різних культур.

Список літератури:

1. Потенціал аміаку: не лише добриво, а й чиста енергія. URL: https://www.epravda.com.ua/columns/2023/03/2/697594/ (дата звернення: 12.112.2024).
2. Parkinson B., Tabatabaei M., Upham D. C., Ballinger B., Greig C., Smart S., McFarland E. Hydrogen production using methane: techno-economics ofdecarbonizing fuels and chemicals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. Vol. 43, № 5. P. 2540–2555. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.081
3. Wang L., Xia M., Wang H., Huang K., Qian C., Maravelias C. T. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery. *Joule*, 2018. Vol. 2, № 6. P. 1055–1074. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04.017
4. Ghavam S., Vahdati M., Wilson I. A. G., Styring P. Sustainable ammonia production processes. *Frontiers in Energy Research*, 2021. Vol. 9, 580808. DOI: 10.3389/fenrg.2021.580808
5. Wu S., Thapa B., Rivera C., Yuan Y. Nitrate and nitrite fertilizer production from air and water by continuous flow liquid-phase plasma discharge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. Vol. 9, № 2. 104761. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104761
6. Rouwenhorst K. H. R., Jardali F., Bogaerts A., Lefferts L. From the Birkeland–Eyde process towards energy-efficient plasma-based NO_x synthesis: A techno-economic analysis. *Energy & Environmental Science*, 2021. Vol. 14, № 5. P. 2520–2534. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/D0EE03763J
7. Zhou R., Zhou R., Wang P., Xian Y., Mai-Prochnow A., Lu X., Cullen P. J., Ostrikov K. K., Bazaka K. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020. Vol. 53, № 30. 303001. DOI: 10.1088/1361-6463/ab81cf
8. Noxon J. F. Atmospheric nitrogen fixation by lightning. *Geophysical Research Letters*, 1976. Vol. 3, № 8. P. 463–465. DOI: https://doi.org/10.1029/GL003i008p00463
9. Петров С. В., Бондаренко С. Г., Рошанпур Ш. Плазмово активована вода у зростанні та розвитку рослин. *Scientific Progress & Innovations*, 2024. № 27(2). С. 154–163. DOI: 10.31210/spi2024.27.02.27
10. Kučerová K., Henselová M., Slováková Ľ., Hensel K. Effects of plasma activated water on wheat: Germination, growth parameters, photosynthetic pigments, soluble protein content, and antioxidant enzymes activity. *Plasma Process and Polymers*, 2019. Vol. 16, № 3. 1800131. DOI: 10.1002/ppap.201800131
11. Judée F., Simon S., Bailly C., Dufour T. Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. *Water Research*, 2018. № 133, P. 47–59. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.035
12. MMJ DAILY. Plasma activated water in CEA. URL: https://surl.li/wgrsba (дата звернення: 10.11.2024).
13. Adhikari B., Adhikari,M., Ghimire B., Park G., Choi E. H. Cold atmospheric plasma-activated water irrigation induces defense hormone and gene expression in tomato seedlings. *Scientific Reports*, 2019. Vol. 9, № 1. 16080. DOI: 10.1038/s41598-019-52646-z
14. Sivachandiran L., Khacef A. Enhanced seed germination and plant growth by atmospheric pressure cold air plasma: combined effect of seed and water treatment. *RSC Advances*, 2017. Vol. 7, № 4. P. 1822–1832. DOI: 10.1039/C6RA24762H
15. Savi P. J., Mantr A., Khodaverdi H., Zou Y., de Moraes, G. J., Nansen, C. Indirect efects of plasma-activated water irrigation on Tetranychus urticae populations. *Journal of Pest Science*, 2024. DOI: https://doi.org/10.1007/s10340-024-01791-0
16. Jirešová J., Scholtz V., Julák J., Šerá, B. Comparison of the Effect of Plasma-Activated Water and Artificially Prepared Plasma-Activated Water on Wheat Grain Properties. *Plants*, 2022. № 11(11), P. 1471. DOI: https://doi.org/10.3390/plants11111471
17. VitalFluid. Plasma activated water. URL: https://vitalfluid.com/plasma-activated-water/ (дата звернення: 10.10.2024).
18. Plasma Activated Water in USDA-organic fertilization. Update 20/10/2021; number 2. URL: https://surl.li/zamnwl (дата звернення: 10.10.2024).
19. Peng P., Chen P., Min,M., Cheng Y., Zhang Y., Anderson E., Zhou N., Schiappacasse C., Hatzenbeller R., Fan,L., Liu S., Chen D., Liu J., Liu Y., Ruan, R. Correction: In situ plasma-assisted atmospheric nitrogen fixation using

water and spray-type jet plasma. *Chemical Communications*, 2018. № 54. P. 12658–12658. DOI: https://doi.org/10.1039/c8cc90458h

20. Zjup W., Chen H., Yuan D., Wu A., Lin X., Li X. Review of low temperature plasma nitrogen fixation technology. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2021. № 3. P. 201–217. DOI: https://doi.org/10.1007/s42768-021-00074-z

21. Konchekov E.M., Gusein-zade N., Burmistrov D.E., Kolik L.V., Dorokhov A.S., Izmailov A.Yu., Shokri B., Gudkov S.V. Advancements in Plasma Agriculture: A Review of Recent Studies. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023. Vol. 24(20), 15093. DOI: 10.3390/ijms242015093

22. Liao X., Liu D., Xiang Q., Ahn J., Chen S., Ye X., Ding T. Inactivation Mechanisms of Non-Thermal Plasmaon Microbes: A Review. *Food Control*, 2017. Vol. 75, P. 83–91. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.021

23. Mandal R., Singh A., Singh A. P. Recent developments in cold plasma decontamination technology in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 2018. Vol. 80, P. 93–103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.014

24. Rathod N.B., Kulawik P., Ozogul Y., Ozogul F., Bekhit A.E-D. Recent developments in non-thermal processing for seafood and seafood products: Cold plasma, pulsed electric field and high hydrostatic pressure. *International Journal of Food Science & Technology*, 2022. Vol. 57(2). P. 774–790. DOI: 10.1111/ijfs.15392

25. Moreau M., Orange N., Feuilloley M.G.J. Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances*, 2008. Vol. 26, № 6. P. 610–617. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.08.001

26. Chen H., Yuan D., Wu A.,·Lin X., Li X. Review of lowtemperature plasma nitrogen fixation technology. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2021. № 3. P. 201–217. DOI: https://doi.org/10.1007/s42768-021-00074-z

27. Wong K.S., Chew N.S.L., Low M., Tan M.K. Plasma-Activated Water: Physicochemical Properties, Generation Techniques, and Applications. *Processes*, 2023. Vol. 11(7), 2213. DOI: https://doi.org/10.3390/pr11072213

28. Bourke P., Ziuzina D., Han L., Cullen P.J., Gilmore B.F. Microbiological interactions with cold plasma. *Journal of Applied Microbiology*, 2017. Vol. 123(2). P. 308–324. DOI: 10.1111/jam.13429

29. Ji S-H., Choi K-H., Pengkit A., Im J. S., Kim J.S., Kim Y.H., Park Y., Hong E.J., Jung S.k., Choi E-H., Park G. Effects of high voltage nanosecond pulsed plasma and micro DBD plasma on seed germination, growth development and physiological activities in spinach. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2016. Vol. 605, № 1. P. 117–128. DOI: https://doi.org/10.1016/j.abb.2016.02.028

30. Mohajer M.H., Monfaredi M., Rahmani M., Martami M., Razaghiha E., Mirjalili M.H., Hamidi A., Ghomi, H.R. Impact of dielectric barrier discharge plasma and plasma-activated water on cotton seed germination and seedling growth. *Heliyon*, 2024. Vol. 10, № 19. e38160. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38160

31. Wende K., Williams P., Dalluge J., Gaens W.V., Aboubakr H., Bischof J., von Woedtke T., Goyal S.M., Weltmann K.D., Bogaerts A., Masur K., Bruggeman P. Identification of the biologically active liquid chemistry induced by a nonthermal atmospheric pressure plasma jet. *Biointerphases*, 2015. Vol. 10, 029518. DOI: 10.1116/1.4919710

32. Ito T., Uchida G., Nakajima A., Takenaka K., Setsuhara Y. Control of reactive oxygen and nitrogen species production in liquid by nonthermal plasma jet with controlled surrounding gas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016. Vol. 56:01AC06. DOI: 10.7567/JJAP.56.01AC06

33. Kutasi K., Popović D., Krstulovic N., Milošević S. Tuning the composition of plasma-activated water by a surface-wave microwave discharge and a kHz plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 2019. Vol. 28. № 9. P. 095010. DOI: 10.1088/1361-6595/ab3c2f

34. Rehbein N., Cooray V. NO production in spark and corona discharges. *Journal of Electrostatics*, 2001. Vol. 51, № 1. P. 333–339. DOI: 10.1016/S0304-3886(01)00115-2

35. Li K., Javed H., Zhang G. Calculation of Ozone and NOx Production under AC Corona Discharge in Dry Air Used for Faults Diagnostic. 2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology. *Atlantis Press: Amsterdam, The Netherlands*, 2016. P. 461–466. DOI: 10.2991/mmeceb-15.2016.91

36. Medvecká V., Omasta S., Klas M., Mošovská S., Kyzek S., Zahoranová A. Plasma activated water prepared by different plasma sources: physicochemical properties and decontamination effect on lentils sprouts. *Plasma Science and Technology*, 2021. Vol. 24, № 1. 015503. DOI: 10.1088/2058-6272/ac3410

37. Kim T., Song S., Kim J., Iwasaki R. Formation of NOx from Air and N2/O2 Mixtures Using a Nonthermal Microwave Plasma System. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010. Vol. 49, № 12. 126201. DOI: 10.1143/JJAP.49.126201

38. Van Alphen S., Vermeiren V., Butterworth T.D., van den Bekerom D.C., van Rooij G.J., Bogaerts A. Power Pulsing to Maximize Vibrational Excitation Efficiency in N2 Microwave Plasma: A Combined Experimental and Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019. Vol 124, № 3, P. 1765–1779. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06053

39. Mai-Prochnow A., Zhou R., Zhang T., Ostrikov K.K., Mugunthan S., Rice S.A., Cullen P.J. Interactions of plasma-activated water with biofilms: inactivation, dispersal effects and mechanisms of action. *NPJ Biofilms Microbiomes*. 2021. Vol. 7(1):11. DOI: 10.1038/s41522-020-00180-6

40. Kumar P.J., Chintagunta A.D., Reddy Y.M., Rajjou L., Garlapati V.K., Agarwal D.K., Siddegowda R.P., Simal-Gandara J. Implications of reactive oxygen and nitrogen species in seed physiology for sustainable crop productivity under changing climate conditions. *Current Plant Biology*, 2021. Vol. 26, 100197. DOI: 10.1016/j.cpb.2021.100197

41. Wong, K.S., Hung, Y.M. & Tan, M.K. Hybrid treatment via MHz acoustic waves and plasma to enhance seed germination in mung bean. *EEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*. 2021. Vol. 68, № 11. P. 3438–3445. DOI: 10.1109/TUFFC.2021.3091155

42. Fan L., Liu X., Ma Y., Xiang Q. Effects of plasma-activated water treatment on seed germination and growth of mung bean sprouts. *Journal of Taibah University for Science*, 2020. Vol. 14(1), P. 823–830. DOI: 10.1080/16583655.2020.1778326

43. Yemeli G.B.N., Švubová R., Kostolani,D., Kyzek S., Machala, Z. The effect of water activated by nonthermal air plasma on the growth of farm plants: Case of maize and barley. *Plasma Process. Polymers*, 2021. Vol. 18, № 1. 2000205. DOI: 10.1002/ppap.202000205

44. Islam S., Omar B.O., Sajib S.A., Roy N.C., Reza A., Hasan M., Talukder M.R., Kabir A.H. Effects of LPDBD plasma and plasma activated water on germination and growth in rapeseed (Brassica napus). *Gesunde Pflanzen*, 2019. Vol. 71, № 3. P. 175–185. DOI: 10.1007/s10343-019-00463-9

45. Henniker PlasmaPlasma. Plasma Activated Water [PAW] Application Note. URL: https://surl.li/pcckkz (дата звернення: 19.11.2024).

46. Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U., Siliveru,K., Blundell R., Gatt R., Valdramidis V.P. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. *Trends in Food Science & Technology*, 2018. Vol. 77, P. 21–31. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.05.007

47. Rathore V., Nema S.K. Optimization of process parameters to generate plasma activated water and study of physicochemical properties of plasma activated solutions at optimum condition. *Journal of Applied Physics*, 2021. Vol. 129, 084901. DOI: 10.1063/5.0033848

48. Mai-Prochnow A., Zhou R., Zhang T., Ostrikov,K. (K.), Mugunthan S., Rice S.A., Cullen P.J. Interactions of plasma-activated water with biofilms: inactivation, dispersal effects and mechanisms of action. *Biofilms and Microbiomes*, 2021. Vol. 7(1), № 11. DOI: https://doi.org/10.1038/s41522-020-00180-6

49. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E. Graham, W. G., Graves D.B., Hofman-Caris R.C.H.M., Maric D., Reid J., Ceriani E., Fernandez Rivas, D., Foster J.E., Garrick S.C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza, F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Zvereva G. Plasma-Liquid Interactions: A Review and Roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016. Vol. 25(5), 053002. DOI: https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002

50. Kaushika N.K., Ghimirea B., Lia, Y., Adhikaria M., Veeranaa M., Kaushika N., Jhaa N., Adhikari B., Lee S-J., Masur K., von WoedtkeT., Weltmann K.-Di, Choi E.H. Biological and medical application of plasma-activated media, water and solutions. *Biological Chemistry*, 2018. Vol. 400(1). P. 39–62. DOI: 10.1515/hsz-2018-0226

51. Xiao A., Liu D., Li Y. Plasma-Activated Tap Water Production and Its Application in Atomization Disinfection. *Applied Sciences*, 2023. Vol. 13(5), 3015. DOI: https://doi.org/10.3390/app13053015

52. Braný D., Dvorská D., Halašová E., Škovierová H. Cold Atmospheric Plasma: A Powerful Tool for Modern Medicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020. Vol. 21(8):2932. DOI: 10.3390/ijms21082932

53. Zhang Q., Ma R., Tian Y., Su B., Wang K., Yu S., Zhang J., Fang J. Sterilization efficiency of a novel electrochemi-cal disinfectant against Staphylococcus aureus. *Environmental Science and Technology*, 2016. Vol. 50(6). P. 3184–3192. DOI: 10.1021/acs.est.5b05108

54. Chen Z., Krasik Y., Cousens S., Ambujakshan A., Corr, C, Dai X. Generation of underwater discharges inside gasbubbles using a 30-needles-to-plate electrode. *Journal of Applied Physics*, 2017. Vol. 122(15), 153303. DOI: 10.1063/1.4993497

55. Bo L. Non-thermal atmospheric pressure plasma interacting with water for biological applications. *Université Paris Saclay (COmUE)*, 2019. 254 p. NNT: 2019SACLX049

56. Tachibana K., Takekata Y., Mizumoto Y., Motomura H., Jinno M. Analysis of a pulsed discharge within single bubbles in water under synchronized conditions. *Plasma Sources Science and Technology*, 2011. Vol. 20, № 3. 034005. DOI: https://doi.org 10.1088/0963-0252/20/3/034005

57. Milhan N.V.M., Chiappim W., Sampaio A.G.,Vegian M.R.C., Pessoa R.S., Koga-Ito C.Y. Applications of Plasma-Activated Water in Dentistry: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022. Vol. 23(8), 4131. DOI: https://doi.org/10.3390/ijms23084131

58. Guo D., Liu H., Zhou L., Xiea J., He C. Plasma-activated water production and itsapplication in agriculture. Journal of The Science of Food and Agriculture, 2021. Vol. 101(12), P. 4891–4899. DOI: 10.1002/jsfa.11258

59. Cullen P. J., Lalor J., Scally L., Boehm D., Milosavljević V., Bourke P., Keener, K. Translation of plasma technology from the lab to the food industry. *Plasma Processes and Polymers*, 2017. Vol. 15(2), 1700085. DOI: 10.1002/ppap.201700085

60. Sarinont T., Katayama R., Wada Y., Koga K., Shiratani M. Plant Growth Enhancement of Seeds Immersed in Plasma Activated Water. *MRS Advances*, 2017. Vol. 2(18), P. 1–6. DOI: 10.1557/adv.2017.178

61. Liu B., Honnorat B., Yang H., Arancibia J., Rajjou L., Rousseau A. Non-thermal DBD plasma array on seed germination of different plant species. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018. Vol. 52, № 2. 025401. DOI: 10.1088/1361-6463/aae771

62. Mahaleh M. A. S., Narimisa M., Nikiforov A., Gromov M., Gorbanev, Y., Bitar R., Morent R., Geyter N. D. Nitrogen Oxidation in a Multi-Pin Plasma System in the Presence and Absence of a Plasma/Liquid Interface, *Applied Science*. 2023. Vol. 13, № 13. 7619. DOI: https://doi.org/10.3390/app13137619

63. Klimek A., Piercey D. G. Nitrogen Fixation via Plasma-Assisted Processes: Mechanisms, Applications, and Comparative Analysis – A Comprehensive Review. *Processes*, 2024. Vol. 12(4), 786. DOI: https://doi.org/10.3390/pr12040786

64. Kusano R., Kusano Y. Hybrid Plasmas for Materials Processing. *Materials*, 2023. Vol. 16(11), 4013. P. 1–25. DOI: https://doi.org/10.3390/ma16114013

65. Chen H., Wu, A., Mathieu S., Gao P., Li X., Xu B.Z., Yan J., Tu, X. Highly Efficient Nitrogen Fixation Enabled by an Atmospheric Pressure Rotating Gliding Arc. *Plasma Processes and Polymers*, 2021. Vol. 18(7), 2000200. DOI: https://doi.org/10.1002/ppap.202000200

66. Julák J., Hujacová A., Scholtz V., Khun J., Holada K. Contribution to the Chemistry of Plasma-Activated Water. *Plasma Physics Reports*, 2018. Vol. 44, № 1. P. 125–136. DOI: 10.1134/S1063780X18010075

Petrov S. V., Bondarenko S. G., Roshanpour Sh., Abramova A. O. IMPROVED PLASMA CHEMICAL TECHNOLOGY FOR PRODUCING PLASMA-ACTIVATED WATER – LIQUID NITROGEN FERTILIZERS

Nitrogen fertilizers play a vital role in increasing agricultural productivity, which is vital for the growing global population. Currently, industrial production of ammonia and nitrogen fertilizers is based on the Haber-Bosch process, which has been used and refined for over a century. Despite this, the Haber-Bosch process is expensive and requires large plant infrastructure, is carried out at high temperatures and pressures, and has adverse effects on the environment due to its dependence on fossil fuels. Thus, there is an urgent need to develop an environmentally friendly alternative technology for the production of nitrogen fertilizers. Atmospheric pressure plasma gas-liquid nitrogen fixation is a very promising alternative to traditional nitrogen fixation, since nitrogen fertilizer is produced by extracting nitrogen from the atmosphere and does not require non-renewable raw materials and is easily available for uptake by plants. The article discusses the use of plasma technology to produce plasma-activated water – liquid nitrogen fertilizers. The aim of the study is to develop an ecological technology for obtaining plasma-activated water for its use in agriculture as liquid nitrogen fertilizers and to clarify the possibilities of their efficient production using a hybrid electric discharge in bubble water. The paper proposes a new plasma system based on a hybrid electric discharge (combining equilibrium and nonequilibrium plasma), operating in a mixture of air and water, for the direct production of activated water. The plasma-chemical treatment process is carried out in a plasma-chemical reactor with a pulsating mode of combustion of an electric discharge in an aqueous solution. The electric discharge in the plasma reactor burns along the surface of air bubbles in water. Such a system is environmentally friendly, since it does not use additional chemicals (air, water and electricity are used as raw materials) and does not produce waste. It was determined that the optimal discharge shape is ensured at a breakdown voltage of 3000 V and an amplitude of 12 A current, where a breakdown of the discharge gap occurs at each pulse with a subsequent transition to an arc shape. Using the developed plasma system, plasma-activated water with a high content of stable active forms of oxygen and nitrogen (NO_3^-, NO_2^-, H_2O_2, O_3, *etc.*) *was obtained. Such plasma-activated water has a high potential for effective use in agriculture, since the long-lived active compounds contained in it can participate in plant metabolism and serve as nutrients for them. The productivity of the plasma installation allows it to be used to meet the needs of small and medium-sized farms for plasma-activated water. Energy consumption for the production of plasma-activated water can be offset by integration with renewable energy sources.*

Key words: *plasma-activated water, nitrogen fertilizers, hybrid plasma, plasma-chemical reactor, plant growth, reactive nitrogen species, reactive oxygen species.*