

## Plasma activated water in plant growth and development

S. Petrov<sup>1</sup> | S. Bondarenko<sup>2</sup>✉ | Sh. Roshanpour<sup>3</sup>

### Article info

Correspondence Author

S. Bondarenko

E-mail:

[s\\_g\\_bondarenko@ukr.net](mailto:s_g_bondarenko@ukr.net)

<sup>1</sup> The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Degtyarivska Str., 39, Kyiv, 03113, Ukraine

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Beresteysky Ave., 37, Kiev, 03056 Ukraine

<sup>3</sup> Plasma Dynamics SRL., Via del Progresso 11/13, Vicenza, 36100, Italy

**Citation:** Petrov, S., Bondarenko, S., & Roshanpour, Sh. (2024). Plasma activated water in plant growth and development. *Scientific Progress & Innovations*, 27 (2), 154–163. doi: 10.31210/spi2024.27.02.27

Converting atmospheric nitrogen into valuable nitrogen fertilizers and other chemicals is essential for agriculture and many other processes that support life on the planet. Although the most important method of nitrogen fixation is the Haber-Bosch process, it requires non-renewable raw materials and poses serious environmental and production problems. Typical gas-phase plasma fusions, starting with the Birkeland-Eide and Pauling processes, are characterized by low conversion rates and low energy efficiency. Plasma-liquid interaction is emerging as an attractive technology for the conversion of N<sub>2</sub> to NO<sub>x</sub> with high added value. Plasma gas-liquid nitrogen fixation at atmospheric pressure 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 absorption by plants. The purpose of this study is to elucidate the feasibility of efficient production of liquid nitrogen fertilizers using hybrid electrical discharge in bubble water. The work proposes a new hybrid arc plasma system that combines equilibrium and nonequilibrium plasma in its operation, and operates in a mixture of air and water, for the direct production of NO<sub>x</sub>. The new plasma-chemical process is implemented in a plasma module with an electric-arc plasmatron and a pulsating combustion mode of an electric discharge in an aqueous solution. An electric discharge in the plasma module burns along the surface of air bubbles in the water. Electric discharge power supply systems are built on the basis of resonant inverters with a power of up to 20 kW at a frequency of 5–100 kHz. The work examined the efficiency of NO<sub>x</sub> production in a wide range of discharge current ratios – up to 15 A at a power of up to 10 kW, output gases (air and nitrogen flow rate – up to 2 m<sup>3</sup>/h) for a hybrid arc operation mode. It has been determined that the optimal discharge form is ensured at a breakdown voltage of 3000 V and a current amplitude of 14 A, where at each pulse a breakdown of the discharge gap occurs, followed by a transition to a hybrid form with two zones – thermal and non-thermal plasma. In water purged with air and nitrogen and treated with a pulsed discharge, strong acidification occurs with the formation of reactive forms of nitrogen. The main products are NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, as well as small amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. It has been determined that when the arc operates in a steady state, record values of the specific concentration of NO<sub>x</sub> are achieved. In this case, the specific yield of plasma-fixed nitrogen increases faster than the consumed electrical power. The main factor in increasing the efficiency of the process is the discharge current – nitrogen fixation in water increases faster than the current amplitude level. Plasma-water nitrogen fixation technology makes it possible to implement small- and medium-scale systems for the production of liquid nitrogen fertilizers directly at the point of application by small farms and eliminates the difficulties associated with transportation and environmental protection. The emergence of cheap renewable electricity will facilitate the development of technology.

**Keywords:** nitrogen fertilizers, plasma nitrogen fixation, electric discharge, plasma module, plasma treatment, water-bubble mixture.

## Плазмово активована вода у зростанні та розвитку рослин

С. В. Петров<sup>1</sup> | С. Г. Бондаренко<sup>2</sup> | Ш. Рошанпур<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут газу Національної академії наук України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна

<sup>3</sup> Plasma Dynamics SRL, Віченца, Італія

Перетворення атмосферного азоту на цінні азотні добрива та інші хімічні речовини, має важливе значення як для сільського господарства так і багатьох інших процесів, що підтримують життя на планеті. Хоча найбільш важливим методом фіксації азоту є процес Хабера-Боша він потребує невідновлюваної сировини і пов'язаний із серйозними екологічними та виробничими проблемами. Типові плазмові синтези у газовій фазі, починаючи з процесів Біркеланда-Ейде і Паулінга характеризуються низьким коефіцієнтом конверсії та низькою енергоефективністю. Взаємодія плазми та рідини стає привабливою технологією для конверсії N<sub>2</sub> в NO<sub>x</sub> з високою доданою вартістю. 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. Мета даного дослідження полягає у з'ясуванні можливостей ефективного виробництва рідких азотних добрив за допомогою гібридного електричного розряду в бульбашковій воді. В роботі запропонована нова гібридна дугова плазмова система, що в своїй роботі поєднує рівноважну і нерівноважну плазму, і яка працює в суміші повітря з водою, для прямого виробництва NO<sub>x</sub>. Новий плазмохімічний процес реалізований в плазмовому модулі з електродуговим плазмотроном та з пульсаційним режимом горіння електричного розряду у водному розчині. Електричний розряд в плазмовому модулі горить по поверхні повітряних бульбашок в воді. Системи електроживлення електричного розряду побудовані на базі резонансних інверторів потужністю до 20 кВт на частоті 5–100 кГц. В роботі досліджували ефективність виробництва NO<sub>x</sub> у широкому діапазоні співвідношень струмів розряду – до 15 А при потужності до 10 кВт, вихідних газів (витрати повітря і азоту – до 2 м<sup>3</sup>/год) для гібридного режиму роботи дуги. Визначено, що оптимальна форма розряду забезпечується при напрузі пробою 3000 В та амплітуді струму 14 А, де на кожному імпульсі відбувається пробій розрядного проміжку з наступним переходом до гібридної форми з двома зонами – термічною та нетермічною плазмою. У воді, що продувається повітрям та азотом й обробленою імпульсним розрядом, відбувається сильне підкислення з утворенням реактивних форм азоту. Основними продуктами стають NO<sub>2</sub><sup>-</sup> та NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а також невеликі кількості H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Визначено, що при роботі дуги в усталеному режимі досягаються рекордні значення питомої концентрації NO<sub>x</sub>. При цьому питомий вихід фіксованого плазмового азоту зростає швидше за споживану електричну потужність. Головним чинником підвищення ефективності процесу є струм розряду – фіксація азоту у воді збільшується швидше за зростання рівня амплітуди струму. Плазмово-водна технологія фіксації азоту надає можливість впровадження систем малого та середнього масштабу для виробництва рідких азотних добрив безпосередньо в місцях їх застосування невеликими господарствами, та усуває труднощі, що пов'язані з транспортуванням та із захистом навколишнього середовища. Поява дешевої відновлюваної електроенергії також сприятиме розвитку технології.

**Ключові слова:** азотні добрива, плазмова фіксація азоту, електричний розряд, плазмовий модуль, плазмова обробка, водно-бульбашкова суміш.

**Бібліографічний опис для цитування:** 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.

## Вступ

Найбільшу економічну ефективність можна отримати при освоєнні нових вільних ніш світового ринку в результаті свободи формування ринкових цін на якісно нову продукцію. Тому інновації потрібні саме для формування нових вільних ніш світового ринку. Такий шанс сьогодні – це інновації тематичної мережі з азоту, яка об'єднує знання про "готові до застосування" технології, продукти в інтересах та на користь практиків сільського господарства. Розробляємий авторами проект отримання рідких азотних добрив з використанням плазми зосереджений на об'єднанні конкурентоспроможних на ринку та комерційно "готових до застосування" інноваційних результатів, отриманих з прикладних наукових програм високого рівня дослідницької зрілості та загальноприйнятих промислових практик. Оскільки кількість досліджень у галузі плазмово активованої води (ПАВ) зростає в геометричній прогресії, огляд зосереджується на роботах, опублікованих протягом останніх декількох років, щоб узагальнити сучасне розуміння принципів дії та відобразити потенціал ПАВ, що може стати альтернативою хімічним добривам у сільському господарстві [1].

У природі більшість азоту фіксується мікроорганізмами, які живуть навколо коренів рослин. Ці мікроорганізми споживають  $N_2$  з повітря і перетворюють його на амоній ( $NH_4$ ). Амоній може поглинатися рослинами, але більша його частина перетворюється на нітрати, в так званому процесі нітрифікації. Нітрат легко доступний для поглинання рослинами і фіксується в біомасі. Близько 10 % світового азоту фіксується спалахами блискавок, на додаток до мікробної фіксації [2].

Азотні добрива є життєво важливими для підтримки споживання зростаючого населення, але їх виробництво та застосування є причиною до 7 % світових викидів парникових газів. Зі зростанням чисельності населення зростає і попит на азотні добрива. Зменшення викидів від виробництва азотної кислоти має найбільший вплив на обмеження до парникових газів серед потужних промислових процесів. Окрім того перехід від аміаку/сечовини до нітратних добрив означає менше викидів на полях і більшу ефективність використання поживних речовин. Складний ланцюжок поставок у поєднанні з великою залежністю від викопного палива означає, що фермери змушені приймати рішення, виходячи з ціни та доступності, а не з потреб культур. Сучасна галузь виробництва добрив стикається зі зростанням викидів парникових газів, високим споживанням викопного палива, збільшенням витрат та геополітичними потрясіннями. Також використання хімічних добрив у сільському господарстві загрожує екосистемі. Стік нітратів та викиди оксидів азоту з сільськогосподарських полів спричиняють значні екологічні та природоохоронні проблеми, що виходять за рамки зміни клімату, включаючи цвітіння водоростей, забруднення систем водопостачання та смог. Тому використання екологічно

чистого стимулятора для революції в сільському господарстві є дуже бажаним [3].

Авторами та рядом компаній розробляється процес, який імітує спалахи блискавки в реакторі тільки шляхом подачі електрики та повітря. У спалаху блискавки повітря перетворюється з газової фази в плазмову фазу, тим самим розщеплюючи молекули  $N_2$  і  $O_2$  на активні радикали. Ці радикали потім створюють оксиди азоту, що проходять через воду, в якій вони остаточно розчиняються у вигляді різних сполук, основною з яких є азотна кислота ( $HNO_3$ ). У цій формі так звана «плазмова вода» може використовуватися як добриво, щоби вносити безпосередньо доступний нітрат у ґрунт (рисунок 1). Новий плазмовий процес запозичений у природі знаходиться на стадії розробки і випробувань [4–7].

Така технологія має можливість виробляти і вносити азотні добрива ближче до кінцевого споживача – на відміну від будь-якої іншої системи отримання добрив на сьогоднішній день. Вона надає добрива у кліматично безпечній нітратній формі, призначеній для ефективного застосування, що дозволяє вирішити проблему викидів парникових газів, виходячи за рамки технологій на основі виробництва аміаку. Метою цих зусиль є зміна парадигми у сфері застосування азотних добрив у сільському господарстві, а саме їх екологічно чисте виробництво лише з азоту та кисню повітря з мінімальним споживанням енергії на місці внесення. При цьому повинні бути досягнуті питомі показники фіксованого азоту, близькі до 200 грамів на 1 кВт·год електроенергії, що витрачається на процес.



Рис. 1. Плазмовий процес отримання рідких азотних добрив, запозичений у природі

У даний час для виробництва азотних добрив з викопних палив використовується процес Хабера-Боша (H-B). Він споживає приблизно 0,5–0,9 МДж/моль фіксованого азоту енергії, має екологічні, виробничі та транспортні проблеми [8, 9]. На сьогодні нерівноважна плазма атмосферного тиску

(НПАТ) розглядається як можлива заміна традиційної азотфіксації, оскільки вона фіксує атмосферний азот у вигляді оксиду азоту (NO), нітритів (NO<sub>2</sub>), нітратів (NO<sub>3</sub>), триоксиду азоту (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), пентаоксиду азоту (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), та аміаку (NH<sub>3</sub>) [10, 11], які можна використовувати як добрива [5, 6, 7]. Теоретична енергоємність азотфіксації за допомогою НПАТ є найнижчою серед усіх існуючих штучних і природних процесів фіксації азоту, складаючи лише приблизно 0,2 МДж/моль фіксованого азоту [8]. Синергія між ефектами в нерівноважній плазмі зазвичай забезпечує більш високу ефективність порівняно з традиційними хімічними методами обробки. Отримані похідні азоту є рухомими і розчинними формами азоту в ґрунті, що робить їх більш придатними для поглинання рослинами [12, 13]. Методи НПАТ можуть виявитися кращими за існуючі технології внесення добрив з наступних причин:

1) вони працюють в атмосферних умовах з використанням сталої енергії;

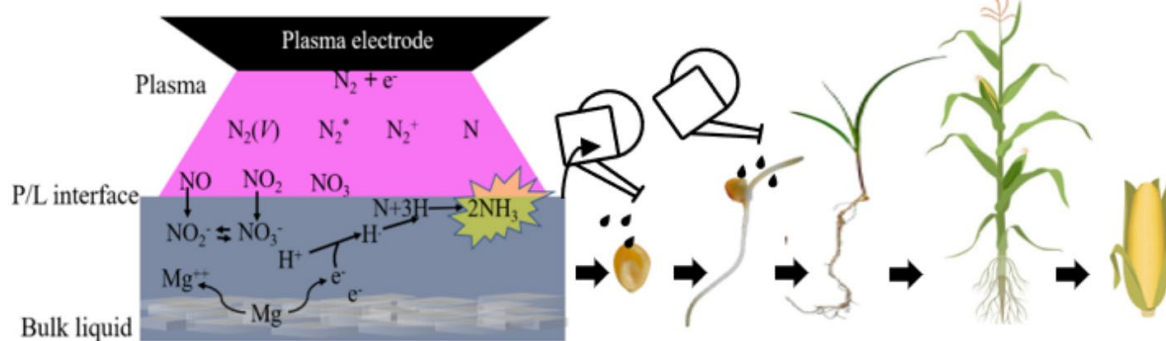
2) на відміну від Н–В процесу, вони не виділяють жодних парникових газів;

3) вони є економічно ефективними з точки зору створення, виробництва, транспортування та зберігання;

4) нарешті, локалізоване виробництво (на місці за вимогою), наприклад, безпосередньо на сільсько-господарських угіддях.

У літературних джерелах про плазмове сільське господарство детально описана ефективність різних підходів обробки води плазмовим розрядом, що суттєво впливає на проростання насіння та зростання росади. Ці літературні джерела стверджують, що вода, оброблена плазмою, активує синтез рослинних гормонів, таких як ауксин і цитокінін, індукуючи інші фізико-хімічні зміни, що сприяють проростанню, зростанню та розвитку рослин. Азотфіксована вода має кислу реакцію через розчинені в ній оксиди азоту та пероксиду водню [14].

Схематичне зображення схеми застосування НПАТ показано на [рисунку 2](#) [15].



**Рис. 2.** Схематичне зображення схеми застосування НПАТ для зрошення  
Джерело: [15].

Плазмоактивована вода багатократно використовувалась для зрошення різних культур, і досліджувались вплив цієї води на проростання насіння та зростання рослин. Особливий інтерес має органічне вирощування, в якому згідно з вимогами USDA (це федеральне агентство, яке здійснює нагляд за продовольством, сільським господарством та природними ресурсами в Сполучених Штатах) не дозволяється вносити азотні добрива у формі, безпосередньо доступній для поглинання рослинами. В органічному землеробстві USDA (багато агентств Міністерства сільського господарства США обслуговують зростаючий органічний сектор) дозволено вирощувати овочі на субстраті в системах безґрунтового вирощування. Існують обмеження щодо добрив, які можна використовувати. В основному дозволені добрива зі складним органічним складом. Для азотної фертигації під культуру вносять органічно фіксований азот. У кореневій зоні рослин цей азот трансформується мікроорганізмами в амоній і нітрати для поглинання культурою. Цей процес є безперервним і вимагає від мікроорганізмів правильних умов для здійснення цього перетворення (наприклад, вміст кисню, температура). Щоб відреагувати на підвищений попит на сільгосп-продукцію, виробникам дозволено використовувати

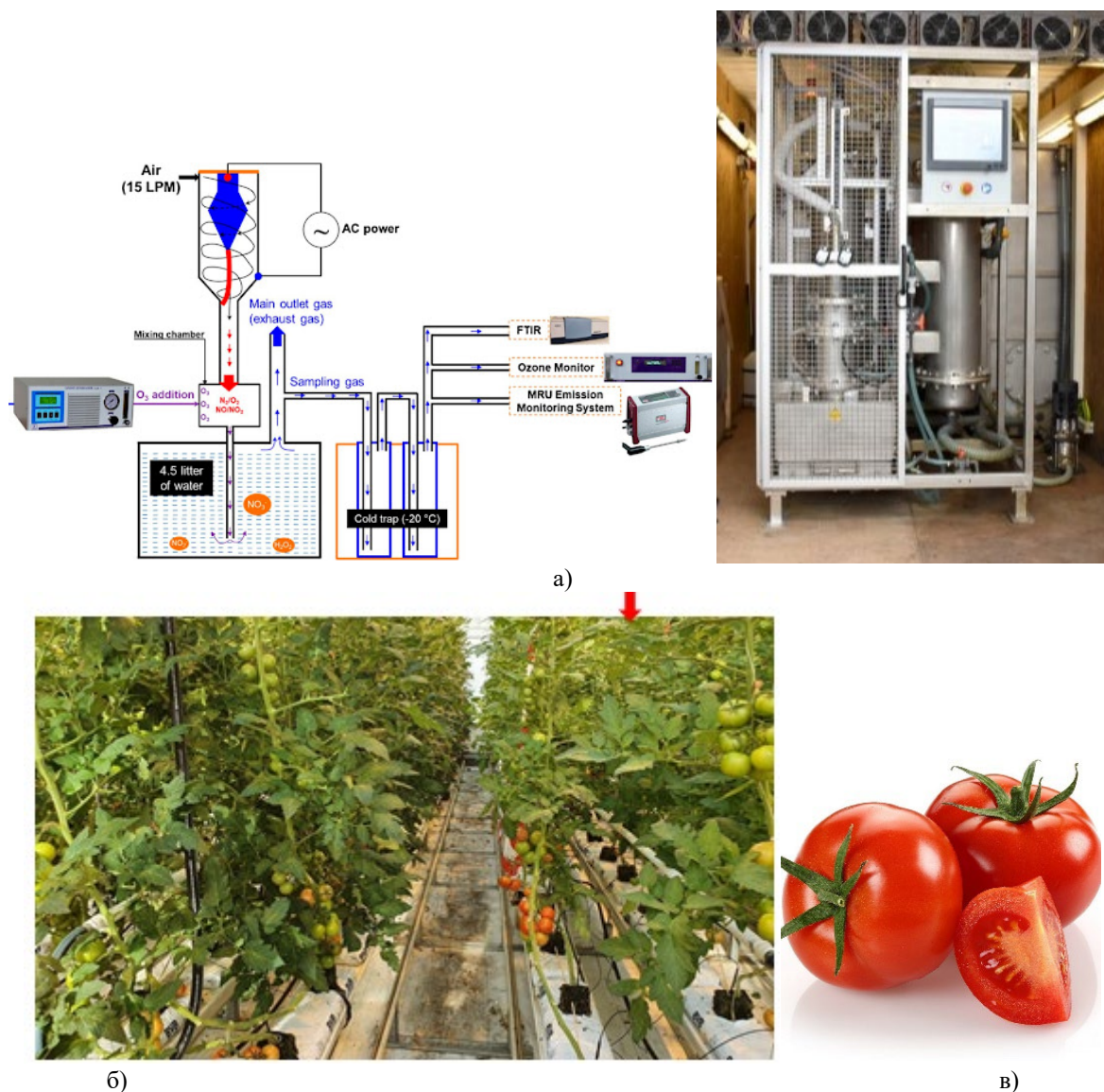
чилійську селітру (NaNO<sub>3</sub>). Однак це призводить до утворення величезної кількості натрію, що порушує можливість рециркуляції дренажної води. Вся дренажна вода (включаючи нітратну) скидається в навколишнє середовище. Таким чином зазвичай азот вноситься в органічній формі, в якій азот повинен бути перероблений мікроорганізмами, перш ніж він стане доступним для рослин. Це означає, що дуже важко контролювати кількість азотних добрив, доступних для культури на щоденній основі.

Азотне добриво, вироблене компанією VitalFluid в процесі Plasma Activated Water (PAW), є легкодоступним для поглинання рослинами. Виконані створення органічного поживного розчину USDA за допомогою плазмово-активованої води з рециркуляцією дренажної води і випробуванням у пілотній виробничій системі [16]. За новою технологією виробляються азотні добрива природним шляхом у реакторі, використовуючи лише повітря, воду та електроенергію. В демонстраційному випробуванні було перевірено, чи можна використовувати "природний азот" в плазмово-активованій воді як джерело азоту в поживному середовищі для органічного вирощування томатів за стандартами USDA. Його порівнювали з традиційним органічним вирощуванням USDA (еталонним), щоб оцінити



вплив на врожайність та якість продукції безпосередньо доступного "природного азоту", порівняно з азотом з органічних джерел. Обидва способи застосовували рециркуляцію дренажної води з самого початку. Проведено тепличний експеримент (площа вирощування 120 м<sup>2</sup>) з культурою томатів на гідропонній системі вирощування на торф'яному субстраті, відповідно до принципів USDA. VitalFluid перенесла природний процес спалахів блискавок у реактор для дезінфекції води та фіксації азоту з отриманням так званої плазмово-активованої води. Синтезовані реактивні компоненти дезінфікують воду (протягом 15 хвилин реактивність зникає), а азотна кислота (HNO<sub>3</sub>) є основним продуктом реакції і може бути використана для органічного вирощування тепличних культур. Половина тепличного відсіку була контрольною ділянкою згідно з принципами USDA. Для іншої половини тепличного відділення азотні добрива надані компанією VitalFluid з їхнього процесу PAW (рисунки 3а). Експеримент проводився

з рециркуляцією дренажної води (30–40 % дренажу), без дезінфекції рециркуляційної води. Частина додаткової води (25–100 %) оброблялася плазмово-активованою водою для додавання нітратів, інша частина використовувалася для додавання інших елементів до живильного розчину. Щотижневі аналізи живильного та зливного розчинів забезпечували необхідну кількість поживних речовин для культури. Зливання живильного розчину відбувалася лише тоді, коли концентрація натрію підвищувалася до пірикового рівня. Період вирощування – з липня по грудень 2021 року; з використанням додаткового освітлення, починаючи з вересня. Виявилось, що загальна кількість доступного азоту в контрольній ділянці є недостатньою для покриття попиту в цій речовині, що відображається на врожаї у вигляді симптомів нестачі азоту. Рослини мають все менше листя, а самі листки стають блідо-зеленими (права частина рисунки 3 б).

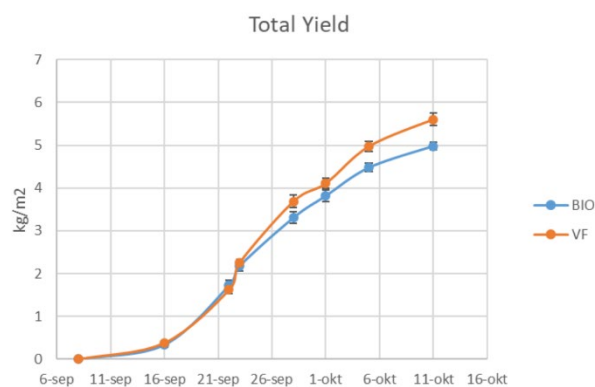


**Рис. 3.** Схема та фото PAW процесу компанії VitalFluid (а); дві частини тепличного відділення (б): за обробки препаратом VitalFluid (ліворуч) та – сталонним препаратом (праворуч) на 13.10.2021 р.; врожай томатів (Roterno) Джерело: [17].

Щоб уникнути повної зупинки зростання рослин у контрольному варіанті, до органічних азотних добрив було додано чилійську селітру ( $\text{NaNO}_3$ ) на додаток до органічних азотних добрив, щоб компенсувати недостатнє мікробіологічне виробництво нітратів. Загалом, занадто низька активність або відсутність мікробіології в кореневій зоні, спричинила неоптимальні умови та низьку продуктивність культури.

Повна рециркуляція зливної води (без скидання) досягається в системі VitalFluid. Додавання чилійського нітрату до еталонного розчину, що містить велику кількість натрію, призводить до швидкого збільшення концентрації натрію. Це змушує скидати зливну воду еталонного очищення, тому рециркуляція не застосовується.

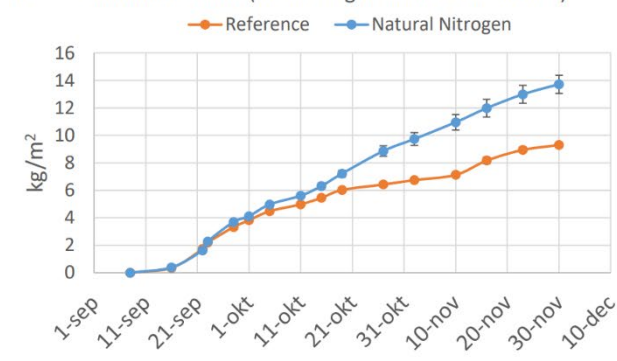
Перший врожай був зібраний 8 вересня. Врожайність VitalFluid (VF) та еталонного (BIO) показані на *рисунку 4*. Врожайність була однаковою для обох препаратів до 23 вересня, але розвиток рослин був досить різним. Культура, оброблена VitalFluid, явно мала достатньо нітратів для росту, в той час як на культуру порівняння вплинула нестача азоту, що призвело до зниження врожайності за цієї обробки.



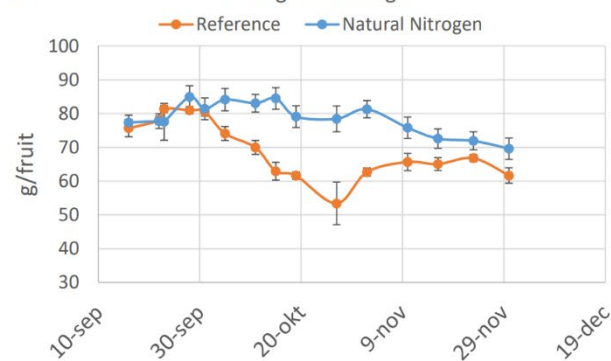
**Рис. 4.** Кумулятивний вихід ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) для обробки VitalFluid (VF) та еталонного (BIO)  
Джерело: [17].

У випробуваннях спостерігали гарні врожаї при обробці природним азотом протягом усього вегетаційного сезону (*рисунком 5*). Органічний еталон страждав від нестачі доступного азоту, лише після того, як додали нітрату натрію (5 ммоль/л) до еталонної обробки, продуктивність культури значно покращилася.

**A** Cumulative Yield (fresh weight of harvested fruits)



**B** Average fruit weight



**Рис. 5.** Порівняння врожайності культури:

A) – сукупний врожай (свіжа вага) та B) – середня вага плодів протягом циклу вирощування  
Джерело: [18].

Таким чином було показано, що "природний азот" ( $\text{HNO}_3$ ) в ПАВ можна використовувати як основне джерело азоту в поживному розчині. Застосування "природного азоту" як основного джерела азоту при органічному вирощуванні томатів за стандартами USDA відкриває можливості для покращеного управління та контролю доступного азоту, а отже, й інших поживних речовин.

Компанія Nitricity розвиває цей напрямок і ставить перед собою завдання повністю електрифікувати виробництво азотних добрив і наблизити кращі продукти до фермерів, які їх використовують [6]. Вона виходить з того, що під час грози блискавка природним чином розщеплює атмосферний азот, а дощова вода приносить його в ґрунт у вигляді розчинних нітратів, які споживаються рослинами. Технологія Nitricity, що імітує цей природний процес фіксації азоту, успішно зарекомендувала себе в численних пілотних проектах та польових

випробуваннях. Дослідження проводилося навесні та влітку 2020 року на томатах (сорт АВ314) у Центрі іригаційних технологій Державного університету Фресно штат Каліфорнія [19]. При випробуваннях внесли на 40 відсотків менше азоту, ніж традиційним методом, що свідчить про те, що в значних масштабах є можливість заощадити гроші фермерів.

У всьому світі фермери вносять 135 кілограмів добрив на гектар. В Африці фермери вносять 17 кілограмів на гектар, тоді як угандійський фермер вносить лише 1,3 кілограма на гектар. Фермерам необхідно підвищувати продуктивність і виробництво за рахунок використання добрив. Тому вчені MUZARDI (Mukono Zonal Agricultural Research and Development Institute) [20] просувають технологію плазмових азотних добрив, щоб допомогти бідним фермерам забезпечити продовольчу безпеку. Добриво є екологічно чистим, оскільки не виділяє вуглекислий газ. Це азотне добриво виробляється шляхом

вилучення азоту з атмосфери за допомогою сонячної енергії і розроблено за технологією під назвою "Плазмова фіксація азоту", яка використовує менше енергії для виробництва добрив. Це добриво було випробувано на кукурудзі, каві та салаті, і результати показують, що там, де використовувався азот, рослини розвиваються краще, ніж при застосуванні аміачної селітри, сечовини та NPK. Випуск цього азотного добрива допоможе знизити вартість добрив для дрібних фермерів. Дослідники відзначають, що вартість добрив є дуже високою, що впливає на продуктивність.

У літературі про плазмове сільське господарство детально описано ефективність різних підходів використання ПАВ, від насіння до поля [21–22]. Загалом, вода, оброблена плазмовим розрядом, суттєво впливає на проростання насіння та зростання росади [23–27]. Рослини, зрошені водою, обробленою плазмовим розрядом, також дають підвищену врожайність. Ці літературні джерела стверджують, що вода, оброблена плазмою, активує синтез рослинних гормонів, таких як ауксин і цитокінін, індукуючи інші фізико-хімічні зміни, що сприяють проростанню,

Плазмово активована вода (ПАВ) – це новий екологічно чистий стимулятор для покращення проростання насіння рослин, його життєздатності та підвищення активності ферментів. Хоча ПАВ показав багатообіцяючі результати в підвищенні врожайності, необхідні додаткові дослідження для його промислового виробництва і визначення ефективності на різних культурах.

### Мета дослідження

Мета дослідження полягає у з'ясуванні можливостей ефективного виробництва рідких азотних добрив за допомогою гібридного електричного розряду в бульбашковій воді.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

1. Розробити та реалізувати гібридну дугову плазмову систему для фіксації атмосферного азоту в гібридному розряді у водно-бульбашковому середовищі.

2. Визначити параметри роботи системи, що забезпечують ефективність отримання NO<sub>x</sub> у проточному плазмовому реакторі з гібридним режимом роботи електричного розряду.

### Матеріали і методи досліджень

Для реалізації поставлених завдань розроблено гібридну плазмову систему з використанням проточного плазмово-струменевого плазмово-хімічного реактора.

Розроблена реакторна система для синтезу NO<sub>x</sub> включає до свого складу плазмово-струменевий реактор, який забезпечено рекуперативною системою охолодження-підігріву, джерелом живлення, системами подачі води та повітря та контрольно-вимірювальною апаратурою.

Електричний розряд в плазмово-хімічному реакторі горить по поверхні повітряних бульбашок в воді. Система електроживлення електричного

розряду побудована з використанням резонансних інверторів потужністю до 20 кВт. Зміну частоти в системі можна підтримувати в межах 5–100 кГц. До електродів електродугового плазмотрона підводяться різнополярні імпульси з амплітудою напруги 4000 В. Максимальні витрати повітря і азоту при проведенні досліджень не перевищували 2 м<sup>3</sup>/год.

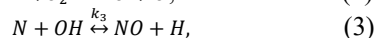
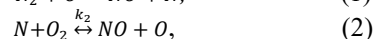
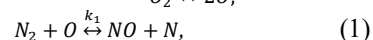
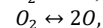
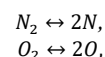
Для розрахунку потужності плазми вимірювали напругу та струм, що проходять через розряд. Для цього використовували двоканальний цифровий осцилограф DSO3202A Digital Storage Oscilloscope 200 MHz зі смугою пропускання 200 МГц і високою швидкістю вибірки.

Контроль показників плазмово-активованої води 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. Для експрес аналізів використовували індикаторні тест смужки фірми QUANTOFIX®. pH розчину контролювали приладом pH meter D-51 HORIBA, електропровідність – COND5021ST Sato Shouji Inc. Аналіз вмісту NO і NO<sub>2</sub> у газах, що відходять, виконували газоаналізатором Testo 340.

### Результати та їх обговорення

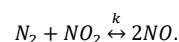
Авторами розроблена нова гібридна дугова плазмова система (поєднує рівноважну і нерівноважну плазму), що працює в суміші повітря з водою, для прямого виробництва NO<sub>x</sub>. Процес плазмохімічної обробки реалізований в плазмовому модулі з пульсаційним режимом горіння електричного розряду у водному розчині (рисунком 6).

Розробка базується на двох положеннях. Перше – за основу взятий розширений механізм Зельдовича – хімічний механізм, що описує окислення азоту та утворення NO<sub>x</sub>, відповідно до реакцій:



де  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості реакцій за законом Арреніуса.

Реакції (1) і (2) досить глибоко вивчені й використовуються для промислової фіксації азоту в тому числі в термічній плазмі [28]. Загальна швидкість перших двох реакцій визначається за реакцією:



Максимум рівноважної концентрації NO у газовій суміші біля 5 % спостерігається в області температур 3000–3500 К. Загальна швидкість в основному визначається (лімітується) реакцією (1), оскільки реакція (2) протікає набагато швидше за першу і відбувається одразу після першої реакції. В умовах нестачі кисню реакція (2) сповільнюється і протікає з меншою швидкістю. Отже, за наявності



парів води в механізм включається реакція (3), також відома як розширений механізм Зельдовича (з усіма трьома реакціями). Надалі відбувається окиснення оксиду азоту (II) киснем:  $2NO + O_2 = 2NO_2$ ; абсорбція оксиду азоту (IV) водою:  $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$ .

Утворений вторинний оксид азоту (II) повертається на окиснення.

Радикальна термомолекулярна реакція (3) між OH і N ще слабо вивчена, але в умовах плазмового розряду в воді має великий вплив на утворення NO при наявності азоту.

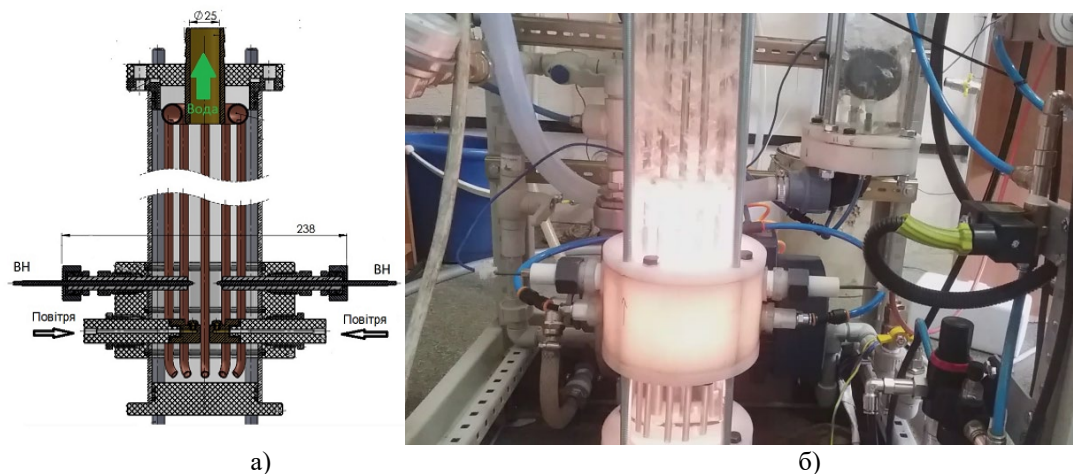
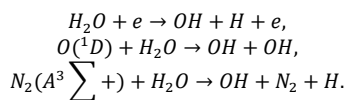


Рис. 6. Загальний вигляд проточного плазмового модуля: а) – схема, б) – модуль в роботі

Загалом, основним механізмом утворення OH-радикалів є дисоціація молекул води при їх взаємодії з електронами, збудженими атомами кисню та молекулами азоту з під другої позитивної зони, внаслідок наступних реакцій [29]:



Надалі OH-радикали витрачаються на утворення оксиду азоту реакція (3) і пероксиду водню (рисунк 7) [29].

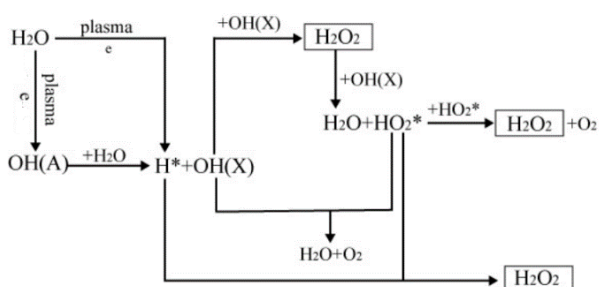


Рис. 7. Спрощена схема утворення пероксиду водню

Основна проблема полягає в тому, щоб за короткий термін існування радикалів OH впродовж імпульсу електричного розряду пройшла реакція (3), що має дифузійні обмеження. Осцилограми світла з довжиною хвилі 309 нм (випромінювання OH-радикалів) та вхідної електричної потужності показані на **рисунку 8** [30].

Більша частина електричної енергії надходить до каналу іскрового розряду за час <1 мкс, а пікова потужність досягає декількох тисяч кіловат. Світло з довжиною хвилі 309 нм випромінюється трохи

пізніше після виникнення іскрового струму і триває довше, ніж електричний струм. Енергія іскри розсіюється відносно повільно, оскільки іскровий канал розширюється і температура знижується. Концентрація пероксиду водню також зростає зі збільшенням вхідної енергії.

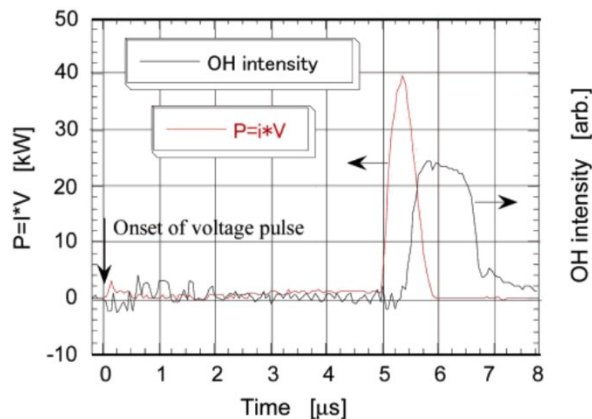


Рис. 8. Осцилограми світлового випромінювання на довжині хвилі 309 нм (випромінювання OH-радикалів) та електричної вхідної потужності для іскрового розряду у воді Джерело: [30].

Новий енергетично ефективний шлях фіксації азоту продемонстрував, що збільшення ступеня нерівноважного стану повітряної плазми може замінити традиційний процес Хабера-Боша у найближчому майбутньому [31]. Однак необхідна подальша робота, щоби отримати низьке енергопоживання з високим ступенем перетворення  $N_2$  шляхом налаштування реактора, щоб більше молекул газу зазнали плазмової зони розряду. Таким чином,

ще є багато можливостей для зниження собівартості процесу з високою концентрацією  $\text{NO}_x$  за рахунок оптимізації розряду для можливої заміни традиційного процесу Хабера-Боша.

З наведеного випливає друге положення, що лежить в основі розробки. Плазма, що знаходиться в нерівноважному стані забезпечує перебіг електрохімічних процесів, що впливають на хімічний зв'язок молекул у плазмі. З іншого боку, рівноважна плазма, що характеризується високою щільністю енергії, забезпечує ефективну продуктивність. Однак нерівноважні стани з високими щільностями енергії важко досягти. У зв'язку з цим є перспективним плазмовий метод обробки, який, поєднуючи рівноважну і нерівноважну плазму, має переваги обох, так звана «гібридна плазма», яка працює при атмосферному тиску і має властивості як термічної (рівноважної), так і нетермічної (нерівноважної) плазми. Результати моделювання показують, що найбільша концентрація  $\text{NO}_x$  досягається в режимі стійкої дуги тому, що зона гарячої плазми охоплює більшу частину корпусу реактора, що дозволяє обробляти всі молекули газу при проходженні через реактор, і в результаті цього досягається найвища концентрація  $\text{NO}_x$ .

Електричний розряд в плазмовому модулі (рисунк 6) горить по поверхні повітряних бульбашок в воді. Системи електроживлення електричного розряду побудовані на базі резонансних інверторів потужністю до 20 кВт на частоті 5–100 кГц. Різнопольярні імпульси з амплітудою напруги 4000 В підводяться до електродів.

Сформована оболонка розряду займає об'єм у сотні разів більше розрядного каналу і утворює

нерівноважну плазму, в якій відбуваються всі описані вище реакції. Рух розрядного каналу супроводжується інтенсивним теплообміном з навколишнім повітрям та водяними парами.

В роботі досліджували ефективність виробництва  $\text{NO}_x$  у широкому діапазоні співвідношень струмів розряду – до 15 А при потужності до 10 кВт, вихідних газів (витрат повітря і азоту – до  $2 \text{ м}^3/\text{год}$ ) для гібридного режиму роботи дуги: імпульсному розряді, що встановився, у бульбашках повітря у воді. Насичення води бульбашками повітря становить приблизно 50%. Аналіз води на нітрати/нітриги виконувався напівкількісною оцінкою з використанням індикаторних тестів смужок QUANTOFIX® test strips та вимірюванням приладом Horiba  $\text{NO}_3\text{-LAQUAtwin}$ . Уточнена концентрація  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{NO}_2^-$  у пробах води, обробленої в плазмі, визначалися методом іонної хроматографії на компактному ІС-флексометрі 930 фірми Thermo Scientific із захисною колонкою DionexIonPac AG9-HC та аналітичною колонкою DionexIonPac AS9-HC, аналіз на вміст кисню – Tetra Test  $\text{O}_2$  до 14 мг/л. Аналіз вмісту  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  у газах, що відходять, виконувався газоаналізатором Testo 340. рН розчину контролювали приладом pH meter D-51 HORIBA, електропровідність – COND5021ST Sato Shouji Inc.

Досліджували постплазмову оцінку  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$  та кисню у рідкій фазі після плазмової обробки: спостерігаються розпади 15%  $\text{NO}_2^-$  та 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  через 30 хвилин після плазмової обробки. У цьому дослідженні для обмеження впливу подальших реакцій з  $\text{NO}_2^-$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$  у рідкій фазі, всі вимірювання проводилися відразу після плазмової обробки (менше за 5 хв).

Пневмогідралічна схема установки наведена на [рисунку 9](#).

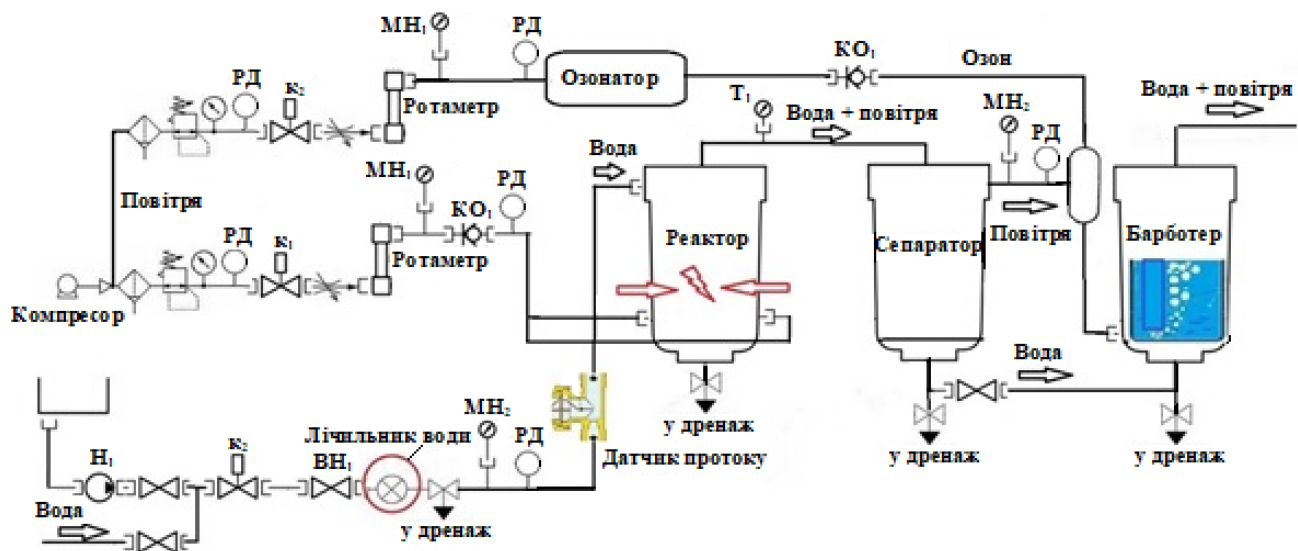


Рис. 9. Пневмогідралічна схема установки

При виконанні досліджень використовувалися:

- для живлення електричного розряду інверторні перетворювачі потужністю до 20 кВт, які генерували різнопольярні імпульси на частоті 5–100 кГц;
- озонатор OZON-Prom до 15 г/год озону:

- технічна вода: рН – 7, електропровідність – 250 мкСим/см, концентрація кисню – 0, початкова температура – 7–80 °С;
- комприсоване повітря і балонний азот підвищеної чистоти – 99,99%.

Результати досліджень наведені в [таблиці 1](#).



## Таблиця 1

Результати досліджень

№	Потужність, кВт	Газ	Витрати газу, м <sup>3</sup> /год	Витрати води, л/год	Озон, г/год	Ел.пров. води, мкСм/см	NO Ррм/	NO <sub>3</sub> - Мг/л	NO <sub>2</sub> - Мг/л	O <sub>2</sub> мг/л
1	4,3	Азот	0,8	240	-	240/400	2000	50	10	0
2	4,3	Повітря	0,8	240	-	240/500	2200	150	30	7
3	4,3	Повітря	0,8	240	10	240/530	330	180	40	7
4	-	Повітря	0,8	240	-	240	-	-	-	0

Оптимальна форма розряду забезпечується залежністю, наведеною на осцилограмі (рис. 10). Оптимальна осцилограма отримана при напрузі пробою 3000 В та амплітуді струму 14 А. На кожному імпульсі відбувається пробій розрядного проміжку з наступним переходом до дугової форми. У шлейфі дуги через короткочасність процесів та інтенсивного теплообміну рівновага не встановлюється, а азот, як основний реагент, перебуває у збудженому стані. У воді, що продувається повітрям та азотом й обробленою імпульсним розрядом, відбувається сильне підкислення з утворенням реактивних форм азоту. Основними продуктами стають NO<sub>2</sub><sup>-</sup> та NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а також невеликі кількості H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

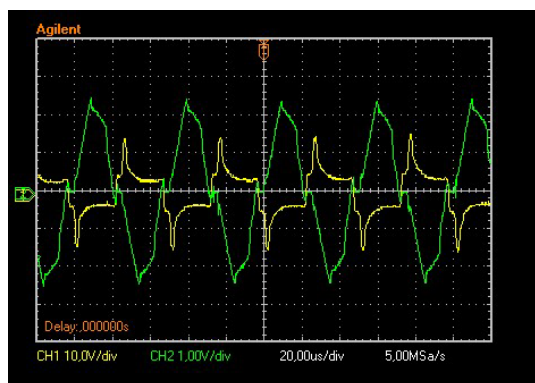


Рис. 10. Осцилограма напруги (жовта) і струму (зелена) при оптимальній формі розряду (напруга пробою 3000 В та амплітуда струму 14 А)

### Висновки

1. Проведений аналіз сучасного стану використання плазми для виробництва NO<sub>x</sub>, отримання азотної та азотистої кислот для рідких добрив.
2. Експериментально встановлений факт інтенсифікації виробництва NO<sub>x</sub> в водному розчині за рахунок генерування радикалу OH в плазмовому розряді.
3. Визначено, що головним чинником підвищення ефективності процесу є струм розряду – фіксація азоту у воді збільшується швидше за зростання рівня амплітуди струму.
4. Виконані дослідження показали, що використання озонування підвищує ефективність процесу на 4–29 % з допомогою доокиснення NO.
5. Експериментально визначено, що зниження температури води на 1 °С, підвищує ефективність процесу на 25 %.
6. Плазмово-водна технологія фіксації азоту надає можливість впровадження систем малого та

Досліджували постплазмову оцінку H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та NO<sub>2</sub><sup>-</sup> і NO<sub>3</sub><sup>-</sup> у рідкій фазі після плазмової обробки: спостерігаються розпади 15 % NO<sub>2</sub><sup>-</sup> та 10 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> через 30 хвилин після плазмової обробки. У цьому дослідженні для обмеження впливу подальших реакцій з NO<sub>2</sub><sup>-</sup> та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у рідкій фазі, всі вимірювання проводилися відразу після плазмової обробки (менше ніж за 5 хвилин).

При роботі дуги в усталеному режимі досягнуті рекордні значення питомої концентрації NO<sub>x</sub>. Питомий вихід фіксованого азоту зростає швидше за споживану електричну потужність. На рис. 11 показана залежність питомого виходу фіксованого азоту від електричної потужності, що споживається.

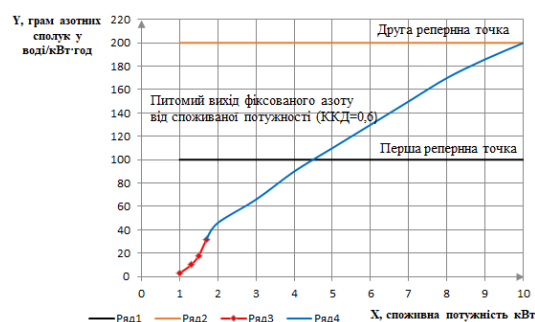


Рис. 11. Питомий вихід фіксованого азоту від електричної потужності, що споживається

середнього масштабу для виробництва рідких азотних добрив безпосередньо в місцях їх застосування невеликими господарствами, та усуває труднощі, що пов'язані з транспортуванням та із захистом навколишнього середовища.

*Перспективи подальших досліджень.* Новий енергетично ефективний шлях фіксації азоту має всі можливості в перспективі для заміни традиційного процесу Хабера-Боша. Однак необхідна подальша робота зменшення енергоспоживання при збереженні високого виходу кінцевого продукту. Цього можна досягти за рахунок оптимізації процесів у всьому ланцюжку перетворень. Використання дешевої відновлюваної електроенергії також сприятиме розвитку технології.

### Конфлікт інтересів

Автори стверджують про відсутність конфлікту інтересів щодо їхнього викладу та результатів досліджень.

## References

1. Attri, P., Ishikawa, K., Okumura, T., Koga, K., & Shiratani, M. (2020). Plasma Agriculture from laboratory to farm: a review. *Processes*, 8 (8), 1002. <https://doi.org/10.3390/pr8081002>
2. Adhikari, B., Adhikari, M., & Park, G. (2020). The effects of plasma on plant growth, development, and sustainability. *Applied Sciences*, 10 (17), 6045. <https://doi.org/10.3390/app10176045>
3. Rouwenhorst, K. H. R., Jardali, F., Bogaerts, A., & Lefferts, L. (2021). From the birkeland–eyde process towards energy-efficient plasma-based NOX synthesis: a techno-economic analysis. *Energy & Environmental Science*, 14 (5), 2520–2534. <https://doi.org/10.1039/d0ee03763j>
4. Petrov, S. V., Katircioğlu, T. Y. (2020). *Technological Aspects of Steam and Water Plasma*. OmniSkriptum Publishing Group.
5. Plasma activated water. *VitalFluid*. Retrieved from: <https://vitalfluid.com/plasma-activated-water/>
6. Nitricity Commissions New Pilot System in Fremont, CA. *Business Wire*. Retrieved from: <https://www.business-wire.com/news/home/20231012832765/en/Nitricity-Commissions-New-Pilot-System-in-Fremont-CA>
7. Yirka, B. (2021). Startup wants to convert manure into sustainable fertilizer while trapping greenhouse gases. *N 2 Applied*. Retrieved from: <https://n2applied.com/then2solution/>
8. Cherkasov, N., Ibadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2015). A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 90, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.004>
9. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1 (10), 636–639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>
10. Peng, P., Chen, P., Addy, 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. (2018). Correction: In situ plasma-assisted atmospheric nitrogen fixation using water and spray-type jet plasma. *Chemical Communications*, 54 (89), 12658–12658. <https://doi.org/10.1039/c8cc90458h>
11. Chen, H., Yuan, D., Wu, A., Lin, X., & Li, X. (2021). Review of low-temperature plasma nitrogen fixation technology. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 3 (3), 201–217. <https://doi.org/10.1007/s42768-021-00074-z>
12. Pajares, S., & Bohannon, B. J. M. (2016). Ecology of nitrogen fixing, nitrifying, and denitrifying microorganisms in tropical forest soils. *Frontiers in Microbiology*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01045>
13. Shiozaki, T., Ijichi, M., Isobe, K., Hashihama, F., Nakamura, K., Ehama, M., Hayashizaki, K., Takahashi, K., Hamasaki, K., & Furuya, K. (2016). Nitrification and its influence on biogeochemical cycles from the equatorial Pacific to the Arctic Ocean. *The ISME Journal*, 10 (9), 2184–2197. <https://doi.org/10.1038/ismej.2016.18>
14. Judée, F., Simon, S., Bailly, C., & Dufour, T. (2018). Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. *Water Research*, 133, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.035>
15. Lamichhane, P., Veerana, M., Lim, J. S., Mumtaz, S., Shrestha, B., Kaushik, N. K., Park, G., & Choi, E. H. (2021). Low-temperature plasma-assisted nitrogen fixation for corn plant growth and development. *International Journal of Molecular Sciences*, 22 (10), 5360. <https://doi.org/10.3390/ijms22105360>
16. Plasma Activated Water in USDA-organic fertilization. (2021). *Wageningen University & Research*, 1. Retrieved from: <https://edepot.wur.nl/559047>
17. Plasma activated water in USDA-organic fertilization. (2021). *Wageningen University & Research*, 2. Retrieved from: [https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/content/1Substraat/Teelt\\_en\\_bemesting/doc/Nieuwsbrief\\_2\\_VitalFluid\\_in\\_USDA-organic\\_tomaat\\_DEF.pdf](https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/content/1Substraat/Teelt_en_bemesting/doc/Nieuwsbrief_2_VitalFluid_in_USDA-organic_tomaat_DEF.pdf)
18. Plasma activated water in USDA-organic fertilization. (2021). *Wageningen University & Research*, 3. Retrieved from: [https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/content/3Onderzoek/Nieuwsbrief\\_3\\_VitalFluid\\_in\\_USDA-organic\\_tomaat\\_DEF.pdf](https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/content/3Onderzoek/Nieuwsbrief_3_VitalFluid_in_USDA-organic_tomaat_DEF.pdf)
19. Electrified Climate-Smart Fertilizer. (2023). *Nitricity*. Retrieved from: <https://www.nitricity.co/>
20. Nitrogen fertilizer. (2022). *Mukono Zonal Agricultural Research and Development Institute (MUZARDI)*. Retrieved from: <https://www.muzardi.go.ug/index.php/fertilizer>
21. Ranieri, P., Sponcel, N., Kizer, J., Rojas-Pierce, M., Hernández, R., Gatiboni, L., Grunden, A., & Stapelmann, K. (2020). Plasma agriculture: Review from the perspective of the plant and its ecosystem. *Plasma Processes and Polymers*, 18 (1). <https://doi.org/10.1002/ppap.202000162>
22. Attri, P., Ishikawa, K., Okumura, T., Koga, K., Shiratani, M., & Mildaziene, V. (2021). Impact of seed color and storage time on the radish seed germination and sprout growth in plasma agriculture. *Scientific Reports*, 11 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81175-x>
23. Jirešová, J., Scholtz, V., Julák, J., & Šerá, B. (2022). Comparison of the effect of plasma-activated water and artificially prepared plasma-activated water on wheat grain properties. *Plants*, 11 (11), 1471. <https://doi.org/10.3390/plants11111471>
24. Bradu, C., Kutasi, K., Magureanu, M., Puač, N., & Živković, S. (2020). Reactive nitrogen species in plasma-activated water: generation, chemistry and application in agriculture. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53 (22), 223001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab795a>
25. Ito, M., Oh, J., Ohta, T., Shiratani, M., & Hori, M. (2017). Current status and future prospects of agricultural applications using atmospheric-pressure plasma technologies. *Plasma Processes and Polymers*, 15 (2). <https://doi.org/10.1002/ppap.201700073>
26. Adhikari, B., Adhikari, M., Ghimire, B., Park, G., & Choi, E. H. (2019). Cold Atmospheric plasma-activated water irrigation induces defense hormone and gene expression in tomato seedlings. *Scientific Reports*, 9 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52646-z>
27. Adhikari, B., Adhikari, M., Ghimire, B., Adhikari, B. C., Park, G., & Choi, E. H. (2020). Cold plasma seed priming modulates growth, redox homeostasis and stress response by inducing reactive species in tomato (*Solanum lycopersicum*). *Free Radical Biology and Medicine*, 156, 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.06.003>
28. Ganz, S. N., & Parhomenko, V. D. (1976). *Poluchenie svyazannogo azota v plazme*. Kiev : *Visha shkola*, 186. [in Russian]
29. Hayashi, H., Akamine, S., Ichiki, R., & Kanazawa S. (2016). Comparison of OH radical concentration generated by underwater discharge using two methods. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 10 (1), 24–28.
30. Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., & Chang, J. S. (2006) Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 882–905. <https://doi.org/10.1021/ie050981u>
31. Muzammil, I., Lee, D. H., Dinh, D. K., Kang, H., Roh, S. A., Kim, Y-N., Choi, S., Jung, C., & Song, Y-H. (2021). A novel energy efficient path for nitrogen fixation using a non-thermal arc. *RSC Advances*, 11 (21), 12729–12738. <https://doi.org/10.1039/D1RA01357>

## ORCID

- S. Petrov  <https://orcid.org/0000-0003-0373-8003>  
S. Bondarenko  <https://orcid.org/0000-0001-9590-4747>  
Sh. Roshanpour  <https://orcid.org/0000-0002-4272-9217>



2024 Padalka V. et al. This is an open-access article distributed under the Creative Commons Attribution License <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.