

НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

Пугач Сергій Григорович

УДК: 533.9

**ДИСЕРТАЦІЯ
«ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМШОК НА
ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА СИНТЕЗ ОЗОНУ В
БЕЗБАР'ЄРНОМУ РОЗРЯДІ З КОНФІГУРАЦІЄЮ ЕЛЕКТРОДІВ
ГОЛКА-ПЛОЩИНА»**

Спеціальність 01.04.08 – фізика плазми
(Фізико-математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.Г. Пугач

Науковий керівник: Гаркуша Ігор Євгенійович, академік НАН України, доктор
фізико-математичних наук, професор.

Харків – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Пугач С. Г. Вплив електронегативних домішок на електродинамічні характеристики та синтез озону в безбар'єрному розряді з конфігурацією електродів голка-площина – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.08 – фізика плазми. (Фізико-математичні науки). – Інститут плазмової електроніки та нових методів прискорювання Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2024.

Низькотемпературна нерівноважна плазмохімія газового розряду в молекулярних газах має широке застосування через різноманіття хімічних реакцій, які призводять до появи збуджених частинок та випромінювання розряду, розпаду забруднюючих сполук та генерації корисних речовин. Це є причиною сталого інтересу до дослідження електричних, електродинамічних, спектроскопічних характеристик, динаміки заряджених частинок й випромінювання, кінетики та виходу корисних речовин за умов низькотемпературної нерівноважної плазми газового розряду. Безбар'єрний розряд атмосферного тиску у кисневмісних газах є одним з видів низькотемпературного газового розряду, в якому відтворюються умови для нерівноважної плазмохімії, зокрема для електросинтезу озону, природнього окиснювача, що використовується в багатьох секторах економіки. Безбар'єрний розряд є перспективною альтернативою для традиційного способу генерації озону за допомогою бар'єрного розряду. Завдяки відсутності діелектрика між електродами спрощується конструкція електродної системи безбар'єрного розряду та підвищується її стійкість до іскрового пробою, надійність та довготривала робота в умовах атмосферного повітря із вмістом вологи та пилу.

Дисертацію присвячено дослідженню низькотемпературної нерівноважної плазми безбар'єрного газового розряду атмосферного тиску в системі електродів голка-площина у N_2 - O_2 газах з домішками електронегативних газів; визначенню та порівнянню впливу електронегативних газів на електричні, електродинамічні характеристики, випромінювання розряду за різних режимів розряду при позитивній та негативній полярності потенціалу на вістрійному електроді за постійного та імпульсного живлення газового розряду; визначенню та порівнянню ефективності синтезу озону за різних режимів розряду в системі електродів голка – площина.

Експериментально досліджено чотири режими розряду атмосферного тиску в електродній конфігурації голка-площина за постійної напруги на розрядному проміжку, що суттєво відрізняються динамікою заряджених частинок, спектральними характеристиками розряду та кінетикою плазмохімічних процесів, а саме:

- Стаціонарний режим розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді (СПП);
- Нестационарний режим розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді з розповсюдженням первинних стримерів (НСПП, режим PS);
- Нестационарний режим розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді з розповсюдженням первинних та вторинних стримерів (НСПП, режим PS/SS);
- Розряд за негативної полярності потенціалу на вістрійному електроді (НП).

Показана відсутність впливу електронегативних домішок на постійну складову розрядного струму та значний вплив електронегативних домішок на імпульсну складову розрядного струму за нестационарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу.

Показана відсутність впливу електронегативних домішок на ВАХ стаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу та значний вплив електронегативних домішок на ВАХ розряду за негативної полярності потенціалу на вістрійному електроді.

Показана кореляція між впливом електронегативних домішок на ВАХ й електродинамічні характеристики режимів розряду та наявністю умов, що є характерними для процесів дисоціативного прилипання електронів до електронегативних газів в розряді атмосферного тиску в системі електродів голка – площа за різних режимів позитивної та негативної полярності на вістрі. Реакції дисоціативного прилипання електронів є основним джерелом утворення первинних негативних іонів у розряді атмосферного тиску. Оптимальною умовою для утворення негативних іонів кисню в реакціях дисоціативного прилипання є наявність у розрядному проміжку області із зведеним електричним полем E/N $40 \div 120$ Td та густиною електронів, порівнянною з максимальною густиною електронів в іонізаційній області розряду. Такі умови спостерігаються у трьох з чотирьох режимів атмосферного тиску розряду голка -площина. Відсутні такі умови лише в режимі стаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді. Розподіл електричного поля в розрядному проміжку стаціонарного режиму розряду характеризується сильною неоднорідністю електричного поля в околиці голчастого електрода, $E_{\max} \approx U/r$ за умови ($d \gg r$). Так що на відстані від вістря порядку декількох радіусів кривизни голчастого електрода (r), електричне поле різко спадає і його величина стає нижчою за поріг іонізації. За умови позитивної полярності, електрони рухаються в бік анода, поступово збільшуючи густину завдяки лавинному процесу іонізації. Густина електронів досягає максимуму поблизу аноду в області, в якій величина зведеного електричного поля сягає ~ 1000 Td, що є далеким значенням від зони прилипання електронів $40 \div 120$ Td. Не значна густина електронів в зоні розряду, в якому зведене електричне поле характерне для процесів прилипання електронів є причиною відсутності впливу

електронегативних домішок на ВАХ стаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді.

Показана кореляція між синтезом озону та наявністю умов, що є характерними для процесів дисоціативного прилипання електронів до електронегативних газів в розряді атмосферного тиску в системі електродів голка – площа за різних режимів позитивної та негативної полярності на вістрі. Порівняльний аналіз концентрації озону, що було отримано за різних режимів газового розряду, показав, що ефективність синтезу озону в стаціонарному режимі позитивного потенціалу на вістрі є у $10 \div 100$ разів менша за ефективність синтезу у інших режимах розряду, в яких присутні умови для дисоціативного прилипання електронів до кисню. Проведено порівняння режимів розряду щодо їх ефективності синтезу озону від найбільш ефективного режиму до найменш ефективного: (i) - нестаціонарний режим струму позитивної полярності на вістрі, в якому спостерігається розповсюдження первинного та вторинного стримерів (НСПП, PS/SS); (ii) - розряд за негативної полярності на вістрі (НП); (iii) - нестаціонарний режим струму позитивної полярності на вістрі, в якому спостерігається розповсюдження лише первинних стримерів (НСПП, PS); (iv) - стаціонарний режим струму позитивної полярності на вістрі (СПП).

Показано, що постійна складова розрядного струму нестаціонарного режиму розряду позитивної полярності в системі електродів голка-площина обумовлена процесами дрейфу іонів між проходженням стримерів. Швидкість розпаду залишкового об'ємного заряду стримерного каналу в розрядному проміжку 1 см займає час ~ 100 мкс (у повітрі атмосферного тиску) перед тим, як складаються умови для наступного лавино-стримерного переходу. Це саме відповідає швидкості дрейфу іонів у повітрі - 10^4 см/с. Розрядний струм за стаціонарного режиму позитивної полярності також обумовлений процесами дрейфу позитивних іонів через проміжок та є не ефективним для синтезу озону. Відповідно енергетичні витрати на дрейф іонів в часовому проміжку між двома

послідовними стримерами також є не ефективними витратами енергії для синтезу озону.

Визначено, що відносний внесок імпульсної складової розрядного струму у загальний розрядний струм у порівнянні з внеском постійної складової струму суттєво залежить від наявності електронегативних домішок. При збільшенні концентрації електронегативних газів домінуючий внесок імпульсної складової розрядного струму зникає. Процеси дисоціативного прилипання впливають на склад негативних іонів, зменшують електропровідність розряду та призводять до більш швидкої деградації каналу первинного стримеру, що в свою чергу призводить до зменшення імпульсної складової струму за позитивної полярності на вістрійному електроді.

Показано, що за розряду позитивної полярності, застосування імпульсного живлення з тривалістю імпульсу напруги близьким до часу проходження стримерів крізь розрядний проміжок, що виключає витрати енергії на процеси дрейфу іонів між проходженням стримерів, призводять до значного зменшення постійної складової розрядного струму та підвищення ефективності синтезу озону у 3÷4 рази у порівнянні із розрядом позитивної полярності за постійного живлення.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у використанні результатів проведених досліджень для розробки плазмохімічних реакторів синтезу озону на базі безбар'єрного газового розряду, які застосовуються при створенні новітніх плазмохімічних систем обробки сільськогосподарських культур. Досліджено вплив озоно-повітряної суміші на штами чистих культур *Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum*, визначено летальну дозу озону для чистих культур зазначених штамів. Проведені дослідження контамінованого грибковою інфекцією зерна в лабораторних та масштабованих експериментах до 800 000 кг зерна. За результатами досліджень розроблено плазмохімічну систему для обробки сільськогосподарських культур. Продемонстровано вплив обробки озоно-повітряною сумішшю на зниження мікробіологічного зараження при

зберіганні зернових культур. Запропоновано плазмохімічні системи та методику контролю мікробіологічного (грибкового) зараження при зберіганні зернових культур. Запропоновано спосіб передпосівної обробки часнику озоном та отримано патент на корисну модель [182].

Ключові слова: безбар'єрний газовий розряд атмосферного тиску, дисоціативне прилипання електронів, електродна конфігурація голка-площина, імпульсна складова розрядного струму, низькотемпературна нерівноважна плазмохімія, постійна складова розрядного струму, синтез озону, стример.

ABSTRACT

Serhii G. Pugach. Effect of electronegative impurities on the electrodynamic characteristics and synthesis of ozone in a barrierless discharge with a point-to-plane electrode configuration – Qualification scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physics and Mathematics: Specialty 01.04.08 – Plasma Physics (Physical and Mathematical sciences). – Institute of Plasma Electronics and New Methods of Acceleration of the National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology", the National Academy of Sciences of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2024.

Low-temperature non-equilibrium plasma chemistry of a gas discharge is widely used due to the variety of chemical reactions that lead to the appearance of excited particles and discharge radiation, the decomposition of polluting compounds and the generation of useful substances. This is the reason for sustained interest in the study of electrical, electrodynamic, spectroscopic characteristics, dynamics of charged particles and radiation, kinetics and release of useful substances under the conditions of a low-temperature non-equilibrium gas discharge. Barrierless discharge of atmospheric pressure in oxygen-containing gases is one of the types of low-temperature gas discharge, which reproduces the conditions for non-equilibrium plasma chemistry, in particular, for the electrosynthesis of ozone, a natural oxidant used in many sectors of

the economy. Barrierless discharge is a promising alternative to the traditional method of ozone generation using barrier discharge. Due to the absence of a dielectric between electrodes the design of the barrierless discharge electrode system is simplified and its resistance to spark breakdown, reliability and long-term operation in atmospheric conditions with moisture and dust are increased.

The thesis is devoted to the study of a low-temperature non-equilibrium plasma of barrierless gas discharge of atmospheric pressure in the point-to-plane electrode configuration in N_2 - O_2 gases with impurities of electronegative gases; determination and comparison of the effect of electronegative gases on electrical, electrodynamic characteristics, discharge radiation under different discharge modes at positive and negative polarity of the potential on the pointed electrode at DC and pulsed supply of the gas discharge; determination and comparison of ozone synthesis efficiency under different discharge modes in the point-to-plane electrode configuration.

Four modes of DC atmospheric pressure discharge in the point-to-plane electrode configuration, which differ significantly in the dynamics of charged particles, characteristics of the discharge radiation and kinetics of plasma-chemical processes, were experimentally investigated, namely:

- Stationary mode of discharge at positive polarity of the potential on the pointed electrode (SPP);
- Non-stationary discharge mode at positive polarity of the potential on the pointed electrode with the propagation of primary streamers (NSPP, PS mode);
- Non-stationary discharge mode at positive polarity of the potential on the pointed electrode with propagation of primary and secondary streamers (NSPP, PS/SS mode);
- Discharge at negative polarity of the potential on the pointed electrode (NP).

It is shown that there is no effect of electronegative impurities on the constant component of the discharge current and there is a significant effect of electronegative impurities on the impulse component of the discharge current under the non-stationary discharge mode at positive polarity of the potential.

No effect of electronegative impurities on the I-V characteristics of the stationary discharge mode at positive polarity of the potential and a significant effect of electronegative impurities on the I-V characteristics of the discharge at negative polarity of the potential on the pointed electrode are shown.

A correlation between the effect of electronegative impurities on the I-V and the electrodynamic characteristics of the discharge modes and the availability of conditions for the processes of dissociative attachment of electrons to electronegative gases in an atmospheric pressure discharge in the point-to-plane electrode configuration under different modes of positive and negative polarity at the point is shown. Reactions of dissociative attachment of electrons are the main source of primary negative ions formation in atmospheric pressure discharge. The optimal condition for the formation of negative oxygen ions in dissociative attachment reactions is the presence in the discharge gap of a region with a reduced electric field E/N 40÷120 Td and an electron density comparable to the maximum electron density in the ionization region of the discharge. Such conditions are observed in three of the four atmospheric pressure modes of the point-to-plane discharge. These conditions are absent only in the stationary mode of discharge at positive polarity of the potential on the pointed electrode. The distribution of the electric field in the discharge gap of the stationary discharge mode is characterized by strong heterogeneity of the electric field in the vicinity of the pointed electrode, $E_{\max} \approx U/r$ under the condition ($d \gg r$). So that, at a distance from the point of the order of several radii of curvature of the pointed electrode (r) the electric field drops sharply and its value becomes lower than the ionization threshold. Under the condition of positive polarity, the electrons move towards the anode gradually increasing in density due to the avalanche process of ionization. The electron density reaches a maximum near the anode in the region in which the magnitude of the reduced electric field reaches ~ 1000 Td, which is a far value from the electron attachment zone of 40÷120 Td. The low density of electrons in the discharge zone, which is characteristic for attachment processes, is the reason for the lack of the

effect of electronegative impurities on the I-V characteristics of the stationary discharge mode with positive polarity of the potential on the pointed electrode.

The correlation between ozone synthesis and availability of conditions that are characteristic for the processes of dissociative attachment of electrons to electronegative gases in the discharge of atmospheric pressure in the point-to-plane electrode system under different modes of positive and negative polarity on the tip is shown. A comparative analysis of the ozone concentration obtained under different modes of gas discharge has shown that the efficiency of ozone synthesis in the stationary mode of positive potential at the tip is $10\div 100$ times lower than the efficiency of synthesis in other modes of discharge, in which there are conditions characteristic for dissociative attachment of electrons to oxygen.

The discharge modes were compared in terms of their efficiency of ozone synthesis from the most efficient mode to the least efficient one: (i) - non-stationary current mode of positive polarity at the tip, in which the propagation of primary and secondary streamers is observed (NSPP, PS/SS); (ii) - discharge at negative polarity at the tip (NP); (iii) - non-stationary current mode of positive polarity at the tip, in which a propagation of only primary streamers is observed (NSPP, PS); (iv) - stationary current mode of positive polarity at the tip (SPP).

It is shown that the constant component of the discharge current of the non-stationary discharge mode of a positive polarity in the point-to-plane electrode system is due to the processes of ion drift between the propagation of streamers. The rate of decay of the residual volume charge of the streamer channel in the discharge gap of 1 cm takes time $\sim 100 \mu\text{s}$ (in air of atmospheric pressure) before the conditions for the next avalanche-streamer transition are met. This exactly corresponds to the drift velocity of ions in air - 10^4cm/s . The discharge current in the stationary mode of positive polarity is also due to the processes of positive ions drift through the gap and it is not effective for the synthesis of ozone. Accordingly, energy costs for ion drift in the time interval between two consecutive streamers are also inefficient for ozone synthesis.

It has been determined that the relative contribution of the impulse component of the discharge current to the total discharge current compared to the contribution of the constant component of the current depends significantly on the availability of electronegative impurities. When the concentration of electronegative gases increases, the dominant contribution of the impulse component of the discharge current disappears. Dissociative attachment processes affect the composition of negative ions, reduce the discharge electroconductivity and lead to faster degradation of the primary streamer channel, which in turn leads to a decrease in the impulse component of the current in the discharge at positive polarity on the pointed electrode.

It has been shown that in case of positive polarity discharge, the use of pulsed power supply with the voltage pulse duration close to the time of propagation of the streamers through the discharge gap, which excludes energy costs for ion drift processes between the propagation of streamers, leads to a significant decrease in the constant component of the discharge current and an increase in the efficiency of ozone synthesis by 3÷4 times in comparison with stationary discharge mode of DC positive polarity discharge.

The practical value of thesis consists in use of the research results for the development of plasma-chemical reactors for ozone synthesis based on a barrierless gas discharge, which are exploited in the creation of the latest plasma-chemical systems for treatment of agricultural crops. The effect of the ozone-air mixture on strains of pure cultures of *Aspergillus flavus* and *Penicillium nordicum* was studied, and the lethal dose of ozone for pure cultures of the specified strains was determined. Studies of grain contaminated with fungal infection were conducted in laboratory and large-scale experiments up to 800,000 kg of grain.

Based on the research results a plasma-chemical system for agricultural crops treatment was developed. The effect of treatment with an ozone-air mixture on the reduction of microbiological contamination during storage of grain crops was demonstrated. Plasma chemical systems and methods of monitoring microbiological (fungal) contamination during storage of grain crops were proposed. A method of pre-

sowing treatment of garlic with ozone was proposed and an utility model patent was obtained [182].

Key words: barrierless gas discharge of atmospheric pressure, dissociative attachment of electrons, point-to-plane electrode configuration, impulse component of discharge current, low-temperature non-equilibrium plasma chemistry, constant component of discharge current, ozone synthesis, streamer.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Бруев А.А., Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.** Нестационарная стадия тлеющего разряда при положительной полярности атмосферного давления // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2000. №2(1) С. 50-53. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

2а. Голота В.И., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.**, Яковлев А.В. Синтез озона в игла – плоскость газовом разряде в воздухе // Вопросы атомной науки и техники Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. №3(4). С.254-257. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції)

2б. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.**, Яковлев А.В. Исследование нестационарных мод в игла-плоскость газовом разряде при атмосферном давлении в различных N_2-O_2 смесях // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. №3(4). С. 258-262. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції)

3а. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Маньковский С.Н., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.** Влияние электроотрицательных примесей на

разряд атмосферного давления в N_2-O_2 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. №5(5). С. 86-90. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

3б. Голота В.И., Завада Л.М., Котюков О.В., Поляков А.В., **Пугач С.Г.** Повышение эффективности синтеза озона в системе электродов игла-плоскость с импульсным питанием // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. №5(5). С. 91-94. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

4. Golota V.I., Taran G.V., Zamuriev A.A., Opalev P.O., **Pugach S.G.**, Mankovskyi S.N., Petrenkova V.P., Nyska I.N. The use of ozone technologies in grain storage // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma electronics and new methods of acceleration. 2018. №10(4). С. 185-188. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

5. Taran G.V., **Pugach S.G.**, Zamuriev A.A., Opalev P.O., Yaroshenko M.O. Plasma-chemical method of grain fungal contamination control // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics. 2020. №26(6). С 127-130. doi:10.46813/2020-130-127. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

6. **Pugach S.G.**, Zavada L.M., Zamuriev O.O., Kudin D.V., Opalev P.O., Melnyk A.V., Scherbina S.A., Semenchenko O.L. Determination of the optimal ozonation mode for winter garlic planting material // Problems of atomic science and

technology. Series: Plasma electronics and new methods of acceleration. 2021. №12(4). С. 204-206. doi:10.46813/2021-134-204. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

Наукові праці у зарубіжних наукових спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз:

7. **Pugach S.G.**, Taran H.V., Kudin D.V., Paschenko I.A. Study of the efficiency of ozone synthesis in a point-to-plane discharge in N₂-O₂ mixtures // Contributions to Plasma Physics. 2024. №64(1). doi:10.1002/ctpp.202300026. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

8. Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., **Pugach S.G.**, Yakovlev A.V. Point-to-plane gas discharge at atmospheric pressure and ozone synthesis in N₂-O₂ mixtures: Proceedings of the 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, Alushta (Crimea), Ukraine, 2004. P. 7-48. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)

9. Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., **Pugach S.G.**, Taran G.V., Yakovlev A.V. Pulsed discharge for ozone synthesis: Proceedings of the 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, Alushta (Crimea), Ukraine, 2004. P. 7-47. (Особистий внесок – проведення

експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)

10. Golota V., Kadolin B., Karas' V., Paschenko I., **Pugach S.** and Yakovlev A. Experimental study of ozone synthesis in atmospheric pressure needle-to-plane gas discharge: Proceedings of the 16 International Symposium on Plasmachemistry, 22-27 June, Taormina, Italy, 2003. P. 653. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

11. Karas' V.I., Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., **Pugach S.G.** and Yakovlev A.V. Investigation of nonstationary modes of atmospheric pressure needle-to-plane gas discharge and streamer propagation: Proceedings of the International Conference on Plasma of Low Temperature, 11-15 May, Kiev, Ukraine, 2003. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)

12. Golota V., Zavada L., Kadolin B., Karas V', Paschenko I., **Pugach S.**, Yakovlev A. Investigation of nonstationary modes of atmospheric pressure needle-to-plane gas discharge and streamer propagation, In: Proceedings of the 26 th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 15-20 July, Greifswald, Germany, Volume 4, 2003. P.35-36 (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

13. Golota V., Zavada L., Karas V', Kotiyukov O., **Pugach S.**, Polyakov A. Influence of a high-voltage power pulse duration on the ozone synthesis efficiency in the system of needle-to-plane electrodes: Proceedings of the 13th International Congress on Plasma Physics, 22-26 May, Kiev, Ukraine, 2006. P.152 (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

14. Golota V., Zavada L., Kadolin B., Karas V', Paschenko I., Minaeva E., **Pugach S.**, Yakovlev A. Influence of electronegative admixtures on atmospheric pressure discharge in N₂/O₂ mixture: Proceedings of the 13th International Congress on Plasma Physics, 22-26 May, Kiev, Ukraine, 2006. P. 170 (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
15. Golota V.I., **Pugach S.G.**, Taran G.V., Zinchenko V.D., Buryak I.A. Application of the barrierless ozone generator for investigation of ozone influence on a biological objects: Proceedings of the II International conference “Electronics and applied physics”, 11-14 October, Kyiv, Ukraine, 2006. P. 102-103. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
16. Golota V., Petrenkova V., **Pugach S.**, Taran G. Determination of toxic and biological effects of ozone-air mixture on the pathogens: Proceedings of the 13th European fusarium seminar, 10-14 May, Martina Franca, Italy, 2015. P. 37. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)
17. Petrenkova V., Taran G., Sokol T., **Pugach S.**, Zamuriev A., Opalev P. Inhibitory effect of ozone against aspergillus flavus and penicillium nordicum growth: Proceedings of the 1st Mycokey Conference, 11-14 September, Ghent, Belgium, 2017. P. 196. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)
18. Petrenkova V.P., Sokol T.V., Taran G.V., **Pugach S.G.**, Opalev P.O. Ozone-air mixture – inhibitor of pathogens Aspergillus Flavus and Penicillium nirdicum growth: Proceedings of the International scientific and practical conference “Fundamental and applied problems of modern ecology and plant protection”, 14-15 September, Kharkiv, Ukraine, 2017. P. 84-86. (Особистий внесок – проведення

експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

19. Таран Г.В., **Пугач С.Г.**, Замуриев А.А., Опалев П.О. Озоновый метод контроля контаминации микотоксинами зерновых культур: Збірник наукових статей XVI міжнародної конференції Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення, 13-18 вересня, м. Харків, Україна, 2020. С. 235. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

20. Мельник О.В., Семенченко О.Л., **Пугач С.Г.** Визначення оптимального режиму озонування садивного матеріалу часнику озимого: Proceedings of the VII International Scientific and Practical Conference, 1-3 April, Kyoto, Japan, 2021. Р. 682. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22	21
ВСТУП		22
РОЗДІЛ 1. РЕЖИМИ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ В ЕЛЕКТРОДНІЙ КОНФІГУРАЦІЇ ГОЛКА – ПЛОЩИНА		31
1.1 Сучасний стан досліджень газового розряду в електродній конфігурації голка – площа та синтезу озону		31
1.2 Експериментальний стенд. Методи вимірювання та діагностики розряду		41
1.2.1 Стенд для досліджень електродинамічних характеристик розряду та плазмохімічних процесів в розряді, вимірювання концентрації озону		41
1.2.2 Стенд для вимірювання випромінювання розряду		43
1.2.3 Стенд для дослідження газового розряду та ефективності синтезу озону при високовольтному імпульсному живленні		44
1.2.4 Похибки вимірювання фізичних характеристик за використання експериментальних стендів пп.1.2.1 – 1.2.3		45
1.3 Експериментальні результати дослідження режимів газового розряду в системі електродів голка-площина при позитивній полярності потенціалу на вістрі		47
Висновки до розділу 1		61
РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМІШОК НА ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ В ЕЛЕКТРОДНІЙ КОНФІГУРАЦІЇ ГОЛКА – ПЛОЩИНА		64
2.1 Стаціонарний режим горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі (СПП)		64
2.2 Режим розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі (НП)		68

2.3 Нестационарний режим горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі (НСПП)	75
Висновки до розділу 2	87
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ОЗОНУ В НЕРІВНОВАЖНИХ УМОВАХ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ В СИСТЕМІ ЕЛЕКТРОДІВ ГОЛКА-ПЛОЩИНА. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМІШОК НА ЕФЕКТИВНІСТЬ СИНТЕЗУ ОЗОНУ	92
3.1 Синтез озону у режимі розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі	93
3.2 Синтез озону у стаціонарному режимі розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді	94
3.3 Синтез озону у нестационарному режимі горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді	97
3.4 Порівняльний аналіз особливостей синтезу озону за різних режимів розряду в системі голка - площа	104
Висновки до розділу 3	113
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ОЗОНУ У ГАЗОВОМУ РОЗРЯДІ В СИСТЕМІ ЕЛЕКТРОДІВ ГОЛКА-ПЛОЩИНА ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ ЖИВЛЕННІ	115
4.1 Дослідження синтезу озону у розряді голка – площа при позитивній полярності потенціалу на вістрі при імпульсному живленні	115
Висновки до розділу 4	119
РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ БЕЗБАР'ЄРНИХ ГЕНЕРАТОРІВ ОЗОНУ, СТВОРЕНИХ ЗА ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ СИНТЕЗУ ОЗОНУ У РОЗРЯДІ ГОЛКА ПЛОЩИНА	121
5.1 Застосування озону від пліснявих грибів для зберігання сільськогосподарської продукції (зернові культури)	121

5.1.1 Дослідження впливу озоногенеруючих безбар'єрних розрядів на патогенну грибну інфекцію	122
5.1.2 Дослідження впливу озоноповітряної суміші на патогенну грибну інфекцію у експериментальному прототипі силосу	131
5.1.3 Реалізація озонОВОЇ обробки насіння соняшника задля пригнічення та контролю патогенної грибноЇ контамінації	133
5.2 Дослідження режимів передпосівної озонОВОЇ обробки часника	138
Висновки до розділу 5	143
ВИСНОВКИ	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	148
ДОДАТОК. Список публікацій здобувача за темою дисертації	169

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

СПП – режим розряду із стаціонарним струмом в системі електродів голка-площина за позитивного потенціалу напруги на вістрійному електроді,

НСПП - режим розряду із нестаціонарним струмом в системі електродів голка-площина за позитивного потенціалу напруги на вістрійному електроді за якого спостерігається розповсюдження первинних та вторинних стримерів (режими PS та PS/SS),

НСПП (PS), PS – режим розряду із нестаціонарним струмом в системі електродів голка-площина за позитивного потенціалу напруги на вістрійному електроді, за якого спостерігається розповсюдження первинних стримерів, що не досягають катоду,

НСПП (PS/SS), PS/SS – режим розряду із нестаціонарним струмом в системі електродів голка-площина за позитивного потенціалу напруги на вістрійному електроді, за якого спостерігається розповсюдження первинних стримерів, що досягають катоду з подальшим розповсюдженням вторинного стримеру у розрядному проміжку,

НП – режим розряду в системі електродів голка-площина за негативного потенціалу напруги на вістрійному електроді.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Низькотемпературна нерівноважна плазма газового розряду атмосферного тиску використовується для генерації озону, як екологічно чистого й природнього окиснювача, який знаходить своє застосування в різних секторах економіки, постійно розширює коло свого вжитку та відповідає сучасній довгостроковій стратегії екологічно дружнього розвитку суспільства та створення новітніх сприятливих до довкілля технологій.

Низькотемпературна нерівноважна плазма газового розряду атмосферного тиску в безбар'єрній системі електродів голка – площина є перспективною альтернативою найбільш поширеному електророзрядному методу синтезу озону за допомогою бар'єрного розряду. Електродні системи бар'єрного розряду мають високі вимоги щодо вмісту азоту, вологи, пилу для своєї надійної та довгострокової роботи. Завдяки відсутності бар'єру між електродами, безбар'єрний розряд є більш стійким до впливу цих чинників, що стимулює дослідження низькотемпературної нерівноважної плазми безбар'єрного розряду з точки зору більш глибокого розуміння електричних, електродинамічних процесів розряду, так і плазмохімічних процесів, що призводять до генерації різних корисних речовин, зокрема озону.

Безбар'єрний розряд атмосферного тиску в системі електродів голка – площина (або іншій геометрії із значною неоднорідністю електричного поля) при позитивній та негативній полярності потенціалу на вістрійному електроді вивчається досить давно та існують багато експериментальних та теоретичних робіт із досліджень розряду, серед яких найбільш відомими є роботи Л. Леба, Р. Сигмонда, Ю. Райзера, Е. Мароде, А. Комуро. В Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» проводяться дослідження безбар'єрного газового розряду атмосферного тиску з різко неоднорідним розподілом електричного поля з метою розробки систем генерації озону та його застосування в системах очищення води та повітря, зберігання

сільськогосподарської продукції та інших застосувань. Розробка технологічного обладнання потребує більш детального розгляду окремих режимів нерівноважного розряду при позитивній та негативній полярності потенціалу на вистрійному електроді, електричних, електродинамічних характеристик, спектру та динаміки випромінювання режимів розряду під різними факторами впливу (наприклад електронегативні домішки) та їх розгляд з точки зору синтезу озону.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертація виконана в відділі низькотемпературної нерівноважної плазмохімії Інституту плазмової електроніки та нових методів прискорювання Національного наукового центру «Харківський фізико - технічний інститут». Результати, що становлять основу дисертації, отримано в межах виконання державних планових науково-дослідних робіт і програм за наступними темами: (ІПЕНМП) № 03/65.63 «Теоретичні та експериментальні дослідження плазмохімічних процесів в тліючому розряді та застосування озонових технологій» (2001-2002); (ІПЕНМП) №080901UP0009 “Розробка нерівноважних плазмохімічних реакторів і їх застосування для екологічно чистих технологій” (2003-2005), (ІПЕНМП) №26 “Дослідження електродинамічних та спектрометричних характеристик і кінетики плазмохімічних реакцій в умовах газових розрядів (2006-2010); (ІПЕНМП) №0111U009557 «Теоретичні та експериментальні дослідження газових розрядів у безбар'єрних плазмохімічних реакторах, розробка нових плазмохімічних технологій обробки газів» (2011-2015); (ІПЕНМП) №0116U006488 «Дослідження газових розрядів з сильно неоднорідним розподілом електричного поля. Технологічні застосування безбар'єрних плазмохімічних реакторів» (2016-2020). Роль автора дисертації у роботах – виконавець.

Також результати, що становлять основу дисертації, мають актуальність у міжнародній науково-дослідній та інноваційній діяльності та були отримані за наступними міжнародними проєктами: УНТЦ 1971 “Очищення води від патогенних мікроорганізмів та лікарських сполук при спільному впливу озону та

високоенергетичного електронного пучка”; УНТЦ 2144 “Розробка нових екологічно чистих технологічних методів передпосівної обробки насіння зернових культур озонотепловою сумішшю”; CRDF #UPO-11019-PNNL, CRDF #UKP2-9076-KH-12; УНТЦ Р658 “Розробка високоефективних систем обробки води”; GA 678781 Mycokey Horizon 2020 “Integrated and innovative key actions for mycotoxin management in the food and feed chain”. Роль автора дисертації у міжнародних проєктах – виконавець.

Мета і завдання дослідження

Метою роботи є визначення впливу електронегативних домішок на режими й характеристики безбар’єрного газового розряду атмосферного тиску у N_2 - O_2 сумішах в системі електродів голка – площина за різної полярності потенціалу на вістрійному електроді та на механізми й ефективність синтезу озону в умовах низькотемпературної нерівноважної плазмохімії за різних режимів безбар’єрного газового розряду.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити наступні завдання:

1. Провести на основі літературних даних аналіз сучасного стану досліджень розряду атмосферного тиску в системі електродів голка – площина та дослідження синтезу озону в розряді атмосферного тиску.
2. Розробити та виготовити експериментальні стенди для дослідження електричних та електродинамічних параметрів газового розряду, вивчення випромінювання газового розряду та електросинтезу озону у газовому розряді за умов використання електронегативних домішок у робочому газі.
3. Відпрацювати методику аналізу електродинамічних, спектрометричних параметрів розряду й ефективності синтезу озону.
4. Визначити електричні, електродинамічні параметри розряду в системі електродів голка – площина за позитивної та негативної полярності потенціалу на вістрійному електроді.

5. Провести дослідження із впливу електронегативних домішок на електричні, електродинамічні, спектрометричні характеристики розряду в системі електродів голка – площа та синтезу озону за позитивної та негативної полярності на вістрі.
6. Дослідити особливості електросинтезу озону при постійному та імпульсному живленні в системі електродів голка – площа.
7. Провести порівняльний аналіз ефективності синтезу озону за різних умов живлення та різних режимів розряду в системі голка – площа при позитивній та негативній полярності постійного потенціалу на вістрійному електроді.

Об’єкт дослідження: Низькотемпературна нерівноважна плазма безбар’єрного газового розряду атмосферного тиску у N_2-O_2 сумішах з домішками електронегативних газів.

Предмет дослідження: Електричні, електродинамічні, спектрометричні характеристики газового розряду атмосферного тиску та синтезу озону в системі електродів голка площа за різної полярності на вістрійному електроді.

Методи дослідження

В роботі використовуються відомі фізичні методи аналізу електричних та електродинамічних параметрів безбар’єрного газового розряду, спектрометрія газового розряду у видимому спектрі випромінювання, оптичний метод вимірювання концентрації озону синтезованого газовим розрядом, комп’ютерні методи обробки експериментальних даних.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна отриманих в роботі результатів полягає в тому, що в ній вперше:

1. Показана кореляція між наявністю умов для дисоціативного прилипання електронів до електронегативних газів в N_2-O_2 сумішах й зміною ВАХ та електродинамічних характеристик в чотирьох режимах розряду в електродній конфігурації голка-площина.

2. Доведено, що вплив електронегативних домішок в N_2-O_2 сумішах на ВАХ режиму нестационарного струму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина, обумовлений динамікою імпульсної складової розрядного струму, внесок якої зменшується із зростанням концентрації електронегативних домішок в N_2-O_2 суміші.

3. Показано, що поведінка постійної складової струму нестационарного режиму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина є аналогічною до режиму розряду із стаціонарним струмом за позитивної полярності. Збільшення частки електронегативних домішок в N_2-O_2 сумішах фактично не змінює ВАХ, як постійної складової струму нестационарного режиму позитивної полярності, так і ВАХ режиму стаціонарного струму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина.

4. Встановлено, що енерговитрати на постійну складову розрядного струму, що визначається наявним дрейфом іонів, не впливають на динаміку синтезу озону за режиму нестационарного струму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина. Зменшення внеску постійної складової струму за рахунок імпульсного живлення збільшує ефективність синтезу озону у 3÷4 рази у порівнянні з режимом розряду за постійного живлення.

5. Показано, що більш ефективний синтез озону спостерігається в режимах, в яких наявні умови для дисоціативного прилипання електронів до молекул кисню. Здійснено градацію від найбільш ефективного режиму, яким є режим нестационарного струму позитивної полярності з розповсюдженням первинних стримерів, що замикають розрядний проміжок та подальшим розповсюдженням вторинних стримерів, другим є режим негативної полярності, третім є режим нестационарного струму позитивної полярності з розповсюдженням первинних стримерів, що не досягають катоду. Найменш ефективним режимом розряду є стаціонарний режим позитивної полярності, в якому не спостерігаються умови для дисоціативного прилипання електронів.

Практичне значення одержаних результатів

Результати досліджень становлять фізичну основу для створення плазмохімічних реакторів на базі безбар'єрного газового розряду для промислових генераторів озону. Подальше вдосконалення плазмохімічних систем, спрямоване на збільшення внеску імпульсної складової розрядного струму в енергетичний баланс розряду за позитивної полярності, буде сприяти підвищенню ефективності синтезу озону за використання низькотемпературної нерівноважної плазми безбар'єрного розряду. За результатами досліджень розроблено плазмохімічну систему для обробки сільськогосподарських культур. Досліджено вплив озоно-повітряної суміші на штами грибів *Aspergillus flavus*, *Penicillium nordicum* та визначено летальну дозу озону для зазначених штамів. Продемонстровано вплив обробки озоно-повітряною сумішшю на зниження мікробіологічного зараження при зберіганні зернових культур. Запропоновано плазмохімічні системи та методику контролю мікробіологічного (грибкового) зараження при зберіганні зернових культур. Запропоновано спосіб передпосівної обробки часнику озоном та отримано патент на корисну модель [182].

Публікації

Результати дисертаційної роботи повністю відображено у 20 наукових працях, серед яких 6 статей опубліковано в спеціалізованих виданнях України, які включено в міжнародні наукометричні бази Scopus і Web of Science [1-6], 1 стаття опублікована у зарубіжному спеціалізованому виданні, яку включено в міжнародні наукометричні бази Scopus і Web of Science [7], 13 робіт опубліковано в матеріалах і тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях [8-20].

Особистий внесок здобувача

Автором особисто отримані всі результати, що представлені в дисертації. При підготовці та проведенні експериментів, аналізі результатів, формулюванні висновків, підготовці наукових публікацій за результатами досліджень внесок

автора був визначальним. Автору дисертації належить також постановка завдань експериментальних досліджень та вибір наукових підходів до їх вирішення.

В роботі [1] автором проведено експериментальне дослідження нестационарної стадії розряду в системі електродів голка площина при позитивній полярності на вістрійному електроді. Встановлені основні режими розряду, ВАХ та електродинамічні параметри розряду в залежності від розрядного проміжку та напруги між електродами. Введене поняття постійної та імпульсної складової розрядного струму при нестационарному режимі, що живиться за постійної напруги на розрядному проміжку.

В роботі [2а, 10] автором проведено експериментальне дослідження газового розряду в системі електродів голка площина при позитивному та негативному потенціалі на вістрі з реєстрацією випромінювання розряду. Показано, що співвідношення інтенсивності випромінювання пов'язаного з атомарним киснем $I_{(NO-\gamma(0-1))}/I_{(IV+N_2(0-1))}$ та $I_{(O(777,1nm))}/I_{(II+N_2(0-3))}$ в режимі стаціонарного струму позитивної полярності є на порядок меншим у порівнянні з нестационарним режимом струму за позитивної полярності та режимом розряду за негативної полярності на вістрі.

В роботах [2б, 11, 12] здобувачем проведено експериментальне дослідження динаміки струму та динаміки випромінювання розряду вздовж розрядного проміжку у випадку нестационарної стадії розряду в системі голка – площина при позитивному потенціалі на голчатому електроді. Визначено ВАХ розряду, яку можна розбити на 5 ділянок, що характеризуються різними електродинамічними характеристиками та динамікою випромінювання вздовж розрядного проміжку, а також процесами у розрядному проміжку.

В роботах [3а, 8, 14] автором проведено експериментальні дослідження ВАХ розряду в системі електродів голка – площина при позитивному та негативному потенціалі на вістрі з домішками електронегативних газів (кисню, озону та пари води). Встановлено відсутність впливу електронегативних домішок на режим розряду із стаціонарним струмом при позитивній полярності

на відміну від режимів нестационарного протікання струму при позитивній полярності та режиму розряду при негативній полярності на вістрі. Запропоноване пояснення у відмінності впливу електронегативних домішок між різними режимами розряду.

В роботах [36, 9, 13] автором проведено експериментальні дослідження синтезу озону в системі електродів голка-площина при позитивному потенціалі на вістрійному електроді за імпульсного живлення електродної системи. Встановлено, що більш ефективним живленням є імпульсне живлення з довжиною імпульса близьким до тривалості проходження стримерів, що дозволяє скоротити вплив постійної складової розрядного струму у загальний енергетичний баланс та зменшити внесок постійної складової до енерговитрат на синтез озону.

В роботах [4-6, 15-20] автором здійснені прикладні дослідження у використанні озону для грибкової деконтамінації зернових культур та часнику. Встановлено інгібруючий вплив озону на розвиток грибкової інфекції *Aspergillus flavus* і *Penicillium nordicum* та здатність озono-повітряної суміші пригнічувати розвиток плісневих грибів на зернових культурах та насінні соняшнику під час їх зберігання. Продемонстрована ефективність озонових технологій для великомасштабного зберігання зерна, а також для зниження грибового зараження і контролю вмісту мікотоксинів у продовольчому зерні. Показано позитивний вплив обробки озono-повітряною на врожайність часнику.

В роботі [7] автором проведені експериментальні дослідження електродинамічних характеристик розряду та синтезу озону в системі електродів голка-площина при позитивному та негативному потенціалі на вістрійному електроді в електронегативних газах з різним вмістом N_2-O_2 . Встановлено значний вплив кисню на імпульсну складову розрядного струму та відсутність суттєвого впливу на постійну складову нестационарного режиму позитивної полярності, показано спорідненість поведінки синтезу озону від вкладеної потужності за нестационарного режиму та поведінки імпульсної складової

розрядного струму за позитивної полярності. Продemonстровано різницю в ефективності синтезу озону між різними режимами розряду в системі електродів голка-площина при позитивному та негативному потенціалі на вістрійному електроді та кореляція синтезу озону із наявністю в розряді можливостей для дисоціативного прилипання електронів до молекули кисню.

Апробація матеріалів дисертації. Зміст та висновки дисертаційної роботи викладені й обговорені на 11 міжнародних конференціях: 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, 2004; 16 International Symposium on Plasmachemistry, June 22-27, 2003, Taormina, Italy; International Conference on Plasma of Low Temperature, 11-15 May, 2003, Kiev, Ukraine; 26 th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Greifswald, Germany on 15-20 July 2003; II International conference “Electronics and applied physics”, 11-14 October, 2006, Kyiv, Ukraine; 13th International Congress on Plasma Physics, 22-26 May, 2006, Kiev, Ukraine; 13th European fusarium seminar, 10-14 May, 2015, Martina Franca, Italy; 1st Mycokey Conference, September 2017, Ghent, Belgium; International scientific and practical conference “Fundamental and applied problems of modern ecology and plant protection“, 14-15 September, 2017, Kharkiv, Ukraine; *XVI міжнародної конференції Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*, м. Харків, Україна, 13-18 вересня, 2020; VII International Scientific and Practical Conference, Kyoto, Japan, 1-3 April 2021.

Також зміст та висновки дисертаційної роботи обговорювались на багатьох наукових семінарах та науково-технічних радах Інституту плазмової електроніки та нових методів прискорення Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 175 сторінок, з яких основний текст – 127 сторінок. Робота містить 58 рисунків та 14 таблиць. Список використаних джерел налічує 191 найменування на 21 сторінці.

РОЗДІЛ 1. РЕЖИМИ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ В ЕЛЕКТРОДНІЙ КОНФІГУРАЦІЇ ГОЛКА – ПЛОЩИНА

1.1 Сучасний стан досліджень газового розряду в електродній конфігурації голка – площа та синтезу озону

Більшість електричних явищ у газовому середовищі нерозривно пов'язані з процесами народження та загибелі заряджених частинок під дією електричного поля та електромагнітних хвиль. Стан іонізованого газу, коли число позитивно і негативно заряджених частинок досить велике, щоб електричні поля, створені цими зарядами, перешкоджали виникненню нерівномірності в їх концентрації в одиниці об'єму, називається плазмою. Розрізняють два види плазми - це високотемпературна та низькотемпературна плазма. Високотемпературна плазма, як правило, сильно розріджена плазма з температурами частинок мільйони градусів. Найчастіше таку плазму досліджують у зв'язку із проблемою термоядерного синтезу. Низькотемпературна плазма характерна нижчими температурами 10^4 K та реалізується в різних типах газового розряду.

В роботі досліджується саме низькотемпературна нерівноважна плазма газового розряду атмосферного тиску, інтерес до якої викликаний різноманітним у прикладному застосуванні, як самої плазми, так і продуктів плазмохімічних реакцій, що утворюються у розрядній плазмі. Одним з потужних напрямів використання безбар'єрного розряду атмосферного тиску є синтез озону з повітря або кисневмісних газових сумішей, що знаходить застосування в очищенні повітря та води, біомедицині, дезінфекції повітря та поверхонь, сільському господарстві, деструкції газів, рециклінгу гумово-технічних виробів та інших напрямках [1-57]. Відповідно постають задачі з досліджень та пошуку розрядів високого тиску, окремих режимів розрядів високого тиску, вивчення їх особливостей та процесів з точки зору оптимальних умов та підвищення ефективності електросинтезу озону.

Експериментальними та теоретичними дослідженнями розрядів займаються досить тривалий час, що дозволило досягти значних успіхів у розумінні різних

фізичних процесів, що протікають у розряді. Результатами даних досліджень стали численні роботи із дослідження низькотемпературної плазми та фізики розрядів високого тиску в неоднорідному електричному полі та в яких спостерігається електросинтез озону, а саме: різні типи безбар'єрного розряду та бар'єрного розряду високого тиску у повітрі або у газових сумішах з вмістом кисню [58-86].

В дисертаційній роботі увага приділяється дослідженню безбар'єрного розряду за позитивним та негативним потенціалом сталої або імпульсної напруги на вістрійному електроді в системі електродів голка – площа при атмосферному тиску, тому огляд сучасного стану робіт фокусується на дослідженнях розряду високого тиску в системах з неоднорідним електричним полем, в яких спостерігаються режими розрядів, що відповідають дослідженням наведеним у дисертаційній роботі.

Коронний розряд. Коронний розряд виникає при порівняно великих тисках у випадках, коли є сильна неоднорідність електричного поля. Біля одного або обох електродів електричне поле має бути значно сильнішим у порівнянні з полем у решті проміжку між електродами. Неоднорідність поля виникає в тому випадку, якщо характерний розмір електрода набагато менше відстані між електродами, наприклад електродні системи голка-площина, дріт-площина і т.д. Запалювання корони в лабораторних умовах проявляється не тільки світінням біля коронуючого електрода, яке можна і не побачити, а й стрибкоподібним зростанням струму до величини порядку 10^{-6} А.

Коронний розряд належить до самостійних розрядів. Механізм розмноження електронів суттєво залежить від полярності коронуючого електрода. Розрізняють позитивну та негативну корону. Якщо коронуючим електродом є катод, таку корону називають негативною. У разі існують дві розрядні області. Область біля гострого електрода з сильним електричним полем, в якій відбуваються процеси розмноження електронів. Розмноження електронних лавин здійснюється при русі електрона з області сильного

електричного поля до області слабого електричного поля. Більшість розрядного проміжку має електричне поле, яке досить слабе для іонізаційних процесів, в цій області відбувається дрейф негативно заряджених частинок. У електронегативних газах, коли електрони рухаються в області слабого поля, утворюються негативні іони. В електропозитивних газах, більшість розрядного проміжку все одно має занадто слабе електричне поле, тому електрони повільні й тому газ світиться тільки в області розрядного проміжку, що є близькою до гострого електроду. Вторинним процесом служить фотоіонізація в газовому об'ємі та іон електронна емісія з катоду [58].

Запалювання негативної корони, в принципі, не відрізняється від таунсендівського пробою та запалювання темного таунсендівського розряду. Критерієм запалювання для таунсендівського розряду є наступний вираз (1.1):

$$\int_0^{x_1} [\alpha(x) - a(x)] dx = \ln(1 + \gamma^{-1}), \quad (1.1)$$

де γ - ефективний коефіцієнт вторинної емісії, $[\alpha(x) - a(x)]$ - ефективний коефіцієнт іонізації ($\alpha(x)$ - коефіцієнт іонізації, $a(x)$ - коефіцієнт прилипання), область інтегрування від поверхні катода до точки, в якій перестають відбуватися процеси іонізації $\alpha(x_1) = a(x_1)$.

У разі коли гострий електрод є анодом, то таку корону називають позитивною. В області біля катода електричне поле є досить слабким і не бере участі в розмноженні електронів. Розмноження електронних лавин відбувається в області сильного поля біля вістря. При цьому на відміну від негативної корони електрон дрейфує зі слабого в область сильного поля. Вторинним процесом, який є відповідальним за відтворення електронів у позитивній короні є фотоіонізаційні процеси в газі в області вістря. На відміну від рівного світіння негативної корони в позитивній спостерігаються нитки, що світяться, розбігаються від вістря. Нитки, що світяться, утворюються в результаті проходження стримеру через розрядний проміжок.

Під поняттям стример мають на увазі іонізований тонкий канал, який утворюється з електронної лавини в досить сильному полі і проростає в ту чи іншу сторону або в обидві сторони електродів. Для утворення стримеру з електронної лавини у ній має досягатися досить велике посилення густини електронів. Електричне поле просторового заряду має зрости до величини порядку утвореного біля вістря, інакше немає фізичних причин подальшого розвитку електронної лавини. Стример, що зароджується біля самого анода, в області найбільшого просторового заряду і проростає до катода, має назву катодоспрямований або позитивний стример. Якщо стример утворюється, коли лавина ще недалеко пішла від катода, він проростає переважно у бік анода і має назву анодоспрямований чи негативний стример.

Як критерій запалювання позитивної корони можна прийняти умову виникнення стримеру, також узагальнену на випадок неоднорідного електричного поля (1.2):

$$\int_0^{x_l} [\alpha(x) - a(x)] dx \approx 18 - 20, \quad (1.2)$$

Коронний розряд, незважаючи на те, що до електродної системи прикладається постійна напруга, може горіти в імпульсному струмовому режимі. Частота повторень імпульсів струму залежить від полярності коронуючого електрода. Тож якщо коронує анод, то частота повторень імпульсів струму – 10^4 Гц, у разі катода – 10^6 Гц.

Негативне вістря. У деякому інтервалі напруги та середніх струмів, починаючи від точки запалювання U_0 , струм має імпульсний характер. Частота імпульсів більша, ніж у позитивній короні, 10^6 Гц при 20 мкА, а самі імпульси коротші (10^{-7} с) і вище, піковий струм досягає 10 мА. Імпульси мають дуже регулярний характер. Їх називають імпульсами Тричеля. При підвищенні напруги імпульси зникають і стаціонарна корона існує до іскрового пробою проміжку.

Причина нестационарних явищ, в принципі, та сама, що й у разі позитивної корони, хоч і є особливості. При зростанні лавин від вістря-катода біля вістря розташовується позитивний просторовий заряд, а трохи далі - негативний. Якщо це електрони, вони швидко витягуються до анода і густина негативного заряду дуже низька, то екранування поля вістря не відбувається. Присутність позитивних іонів у безпосередній близькості від вістря лише посилює там електричне поле. Тому в електропозитивних газах (N_2 , Ar) імпульси Тричеля не виявляються, на відміну від повітря. В повітрі електрони, трохи віддалившись від вістря, потрапляють у слабше електричне поле і прилипають до молекул електронегативного газу. Просторовий заряд негативних іонів послаблює поле вістря, розмноження електронних лавин й струм загасають. У міру витягування негативних іонів до анода, а позитивних - на вістря зовнішнє електричне поле відновлюється і створюються умови для нового імпульсу.

Позитивне вістря. У разі вістря радіусом $r=0,17$ мм на відстані $d=3,1$ см від плоского катода корона з'являється при напрузі $U_0 \approx 5$ кВ і аж до напруги $U_1 \approx 9,3$ кВ має імпульсний характер. У країв інтервалу $U_0 - U_1$ частота повторення мала. Середній струм наростає до 1 мкА при U_2 . Подібні імпульси називають спалаховою короною. В інтервалі від U_2 до $U_3=16$ кВ імпульсів немає. Йде стаціонарний струм. Він наростає від 1 до 10 мкА при U_3 . Починаючи від U_3 і аж до напруги іскрового пробою всього проміжку $U_4 \approx 29$ кВ розряд знову протікає у формі імпульсів. Частота їх монотонно збільшується від мінімальної величини до 4,5 кГц. Наростаючий з U середній струм досягає в передпробойній стадії 100 мкА.

Спалахова корона при невеликих перевищеннях U над U_0 пов'язана з так званими передпочатковими стримерами. Електрони, що виникають в результаті іонізації, втікають в вістря-анод, а поза вузькою зоною, де переважають процеси іонізації і з'являються стримери, накопичується просторовий заряд позитивних іонів. Біля вістря, позитивний просторовий заряд створює електричне поле, що з внутрішньої сторони спрямоване проти зовнішнього електричного поля, тобто

просторовий заряд послаблює електричне поле вістря й екранує його. Це порушує критерій підтримки самостійного розряду. Нові стримери вже не утворюються, струм падає. У міру витягування іонів до катода сильне поле у вістря відновлюється (вістря «оголюється»), з'являються стримери, новий сплеск іонізації, струм, і все починається знову. Щось подібне відбувається і на другій імпульсній ділянці U_3 - U_4 тільки з передпробійними стримерами. В інтервалі U_2 - U_3 умова самопідтримки виконується стабільно і тече постійний струм. Струм між піками спалахової корони падає не до нуля, він має і постійну складову.

Дослідження нестационарного розряду в системі голка-площина за позитивного потенціалу на вістрі надано в роботах [87-108].

Нестационарне протікання розрядного струму в системі електродів голка-площина при позитивному потенціалі на голці викликано виникненням стримерів, що розповсюджуються від вістрійного аноду до плоского катода, або в циліндричній геометрії від центрального електроду з малим радіусом до зовнішнього електроду циліндру із значно більшим радіусом. Формування та розповсюдження первинного стримера розглядається в роботах [58, 61, 100, 101], в яких сформульований принцип лавинно-стримерного переходу, моделі формування та розповсюдження первинного стримеру.

В роботі [92] сформульовано принцип розповсюдження вторинного стримера в повітрі, в якій використаний термін прилипальної нестабільності «attachment instability». Нестабільність пов'язана з поведінкою залежності частоти реакцій процесів іонізації та прилипання електронів до молекул кисню. Електричне поле в каналі вторинного стримера є характерним для процесів прилипання й знаходиться в межах 100 Td.

В роботі [101] показано, що реакції прилипання електронів за участю двох та трьох частинок вносять основний вклад у формування прилипальної нестабільності. Прилипання електронів за участю двох та трьох частинок розглядалися у роботах [105-108]. В діапазоні приведених електричних полів 40-100 Td частота прилипання електронів домінує над частотою їх появи в

іонізаційних процесах. При чому частота реакцій прилипання за участю двох частинок є меншою за частоту прилипання за участі трьох частинок при менших електричних полях, тобто в області до 50 Td. В області 60-100 Td, навпаки частота реакцій прилипання електронів за участю двох частинок є значно більшою за трьох часткову частоту прилипання електронів, з максимумом чистої частоти прилипання, тобто з урахуванням частоти іонізації близько до 100 Td. Величина поля у 120 Td є нижньою границею іонізаційної зони.

У роботах [93, 112-114] показано, що розподіл електронів в плазмі негативного коронного розряду є відмінним від випадку позитивної корони за рахунок різниці в генерації електронів. У роботі [93] надано схематичний малюнок розряду за негативної полярності на вістрі та показано, що електрони прискорюються у зворотньому напрямку від збільшення електричного поля та відповідно на границі іонізаційної області виникає максимальна густина електронів, що потрапляє до зони приведенного електричного поля, яке є характерним для реакцій прилипання електронів та утворення негативних іонів.

У роботах [114-124] розглядається вплив домішок електронегативних газів на горіння розряду при позитивному та негативному потенціалі напруги на вістряному електроді. В роботах [121-122] досліджувався вплив складу газу на параметри живлення коронного розряду при позитивному потенціалі напруги на вістрійному електроді за різної геометрії розрядного проміжку та різного вмісту електронегативних домішок до повітря або різної суміші N_2 - O_2 газів, а також електричному та оптичному експериментальному аналізу позитивної корони в системі електродів голка – площа у повітрі із зміною газового складу, що складається з $N_2/O_2/CO_2$. Вплив складу газу на розряд аналізувався по зростанню частки вуглекислого газу в суміші N_2 , O_2 і CO_2 . Показано, що із зростанням частки CO_2 у газовій суміші $N_2/O_2/CO_2$, процеси прилипання електронів є більш ефективними, що зменшує густину електронів в проміжку електродів. Оскільки густина електронного струму є основним внеском у струм розряду, зменшення електронної густини в іонізованому каналі обмежує

інтенсивність струму та розвиток первинного та вторинного стримера. Наводяться імпульси розряду, що характерні для розповсюдження первинного та вторинного стримерів та відповідне зменшення амплітуди цих імпульсів при додаванні частки CO_2 за рахунок зменшення частки N_2 . Також розглядалася ВАХ характеристика розряду за різних концентраціях азоту та кисню у суміші N_2/O_2 . Показано, що під час фази горіння розряду без розповсюдження стримерів, тобто при напрузі проміжку менше 5,5 кВ, немає різниці у величині струму між різними концентраціями O_2 . Для напруги вище 5,5 кВ збільшення концентрації O_2 призводить до зменшення середнього струму через підвищення властивості прилипання електронів. Тому для отримання режиму коронного розряду потрібна більш висока прикладена напруга.

В роботах [86, 115, 123-141] розглядалося напрацювання озону в коронному розряді за різної полярності потенціалу на вістрійному електроді. В роботі [86, 115] показано, що за позитивної полярності на вістрі озон напрацьовується в режимах розряду, що передують іскровому режиму розряду, в режимі іскрового розряду електросинтез озону припиняється, в той час як іскровий режим є більш сприятливий для напрацювання окисів азоту (NO_x). За негативної полярності на вістрі озон так само напрацьовується до переходу розряду в іскровий режим, при подальшому зростанні струму в іскровому режимі розряду за негативної полярності електросинтез озону припиняється.

В роботі [128] розглядався синтез озону у коронному розряді за негативної та позитивної полярності на вістрі в системі електродів голка – площа. Було показано, що на початкових частинах ВАХ розрядів, тобто за меншого струму розряду, позитивна корона є менш ефективною за негативну корону, за більш високого струму, позитивна корона стає більш ефективною ніж негативна корона.

В роботі [86] розглядалася кінетична модель первинного та вторинного стримера за імпульсного перехідного іскрового розряду. В моделі було показано, що вторинний стример грає більш важливу роль у порівнянні із первинним

стримером з точки зору генерації генерація таких сполук, як O, N, NO, NO₂ та O₃.

В роботі [95] , що в основному присвячена порівнянню розрахункового та експериментального результатів розвитку первинного та вторинного стримера в позитивній короні в системі електродів голка-площина в сухому повітрі при атмосферному тиску, показано, що радикал O в основному виробляється у вторинному стримері. Проте вихід O радикалу (у термінах радикалів, вироблених на введену енергію) є більш ефективним у первинному стримері ніж у вторинному.

В роботі [101] розглянута двовірна осі-симетрична модель позитивного стримерного розряду за імпульсного живлення для дослідження характеристик первинного та вторинного стримерів в повітрі при атмосферному тиску. Завдяки моделі показано, що у вторинному стримері, незважаючи на те, що напруженість електричного поля є відносно високою, частота прилипання електронів також є високою, що призводить до швидкого зменшення електронної густини та розподілу приведенного електричного поля близько 100 Td. Утворення O(3P) радикалів у каналі вторинного стримера є більшим, ніж в каналі первинного стримера. Електрони, що прискорюються електричним полем у вторинному стримері, призводять до швидкого збільшення кількості O(3P). Таким чином, формування вторинного стримера суттєво впливає на виробництво O(3P) в стримерному розряді.

В роботі [117] розглянутий розряд з імпульсним живленням в системі електродів голка – площина з використанням семи голок в якості вістрійного електроду, кожен з яких дає одонитковий розряд. Досліджено вплив концентрації O₂ в суміші N₂-O₂ із вмістом кисню від 10% до 90% на розповсюдження стримерного розряду та механізм утворення активних частинок, де O₃ розглядався, як репрезентативний приклад. В роботі показано зниження струму із зростанням вмісту кисню в суміші N₂-O₂, що можна пояснити реакціями дво- і три-часткового прилипання електронів до молекул

кисню. Ефективність виробництва озону зростала зі збільшенням $[O_2]$. Максимальна кількість утвореного озону була досягнута за вмісту $[O_2] = 30\%$, а потім поступово зменшувалася зі збільшенням вмісту $[O_2]$. Схоже, що збільшення вмісту $[O_2]$ призводить до збільшення генерації атомів кисню, які необхідні для генерації озону, в той час коли зменшення енергії розряду впливає на обмеження виробництва озону в розряді. Загальна тенденція ефективності виробництва озону зі збільшенням вмісту $[O_2]$ є зростаючою, тобто за зростання вмісту $[O_2]$ зростає ефективність синтезу озону.

Наявні результати досліджень низькотемпературної нерівноважної плазми безбар'єрного розряду атмосферного тиску мають недостатньо інформації про порівняння впливу електронегативних газів (наявність яких є типовою для експлуатації плазмохімічних систем генерації озону) на різні режими газового розряду та порівняння ефективності синтезу озону за цих режимів. В дисертаційній роботі досліджується вплив таких електронегативних газів, як кисень, пари води та озон на різні режими безбар'єрного розряду атмосферного тиску, що реалізовані в одній й тій самій електродній конфігурації голка – площа за різних умов живлення розряду. Розглядається чотири режими розряду в електродній конфігурації голка-площина ((i) - стаціонарний режим позитивної полярності; (ii) - нестаціонарний режим позитивної полярності з первинними стримерами, що не досягають катоду; (iii) - нестаціонарний режим позитивної полярності з первинними стримерами, що досягають катоду та подальшим розповсюдженням вторинних стримерів; (iv) - режим негативної полярності) та вплив електронегативних газів на їх електричні, електродинамічні, спектрометричні характеристики, що дозволить одночасно порівняти фізичні та плазмохімічні особливості чотирьох режимів розряду й провести порівняльний аналіз ефективності синтезу озону за цих режимів.

1.2 Експериментальний стенд. Методи вимірювання та діагностики розряду.

1.2.1 Стенд для досліджень електродинамічних характеристик розряду та плазмохімічних процесів в розряді, вимірювання концентрації озону.

Принципова схема експериментальної установки для дослідження електродинамічних характеристик розряду та концентрації озону, що синтезована розрядом надана на Рис. 1.1.

Електродна система типу голка-площина з міжелектродною відстанню d розташовувалась у розрядній камері, об'єм якої складав 0.4дм^3 . Невеликий розмір розрядної камери був вибраний із міркувань достатньої відстані по поверхнях діелектричних стінок камери для ізоляції високої напруги та виключення поверхневого розряду та забезпечення помірному потоку робочого газу крізь розрядну систему задля вимірювання концентрації озону. Відстань між електродами d мала змогу змінюватися від 0 до 2 см. В якості гострого електроду використався дріт діаметром 1.5мм, край якого мав форму конуса. Через розрядну камеру була можливість прокачувати різні газові суміші азоту та кисню. Для одержання газових сумішей використовувалася камера об'ємом 2дм^3 . На вхід розрядної камери подавався технічний кисень ($\text{O}_2 95\% + \text{N}_2 5\%$), азот ($\text{O}_2 5\% + \text{N}_2 95\%$) та різні азотнокисневі суміші. До гострого електроду прикладалася постійна високовольтна напруга позитивної та негативної полярності в діапазоні від 0 до 20 кВ.

Вимірювання високовольтної напруги здійснювалося за допомогою електростатичного кіловольтметра С-196.

Характеристики струму розряду, а саме:

- інтегральний струм розряду вимірювався за допомогою мікроамперметра Ф-195,
- імпульси струму розряду реєструвалися за допомогою осцилографа Tektronix TDS-210 за допомогою безіндуктивних шунтів 50 Ом та 10кОм. Шунти з малим опором використалися для реєстрації імпульсів та

вимірювання характеристик імпульсу струму, шунт 10кОм використовувався для реєстрації рівня струму, на якому спостерігаються імпульси струму розряду.

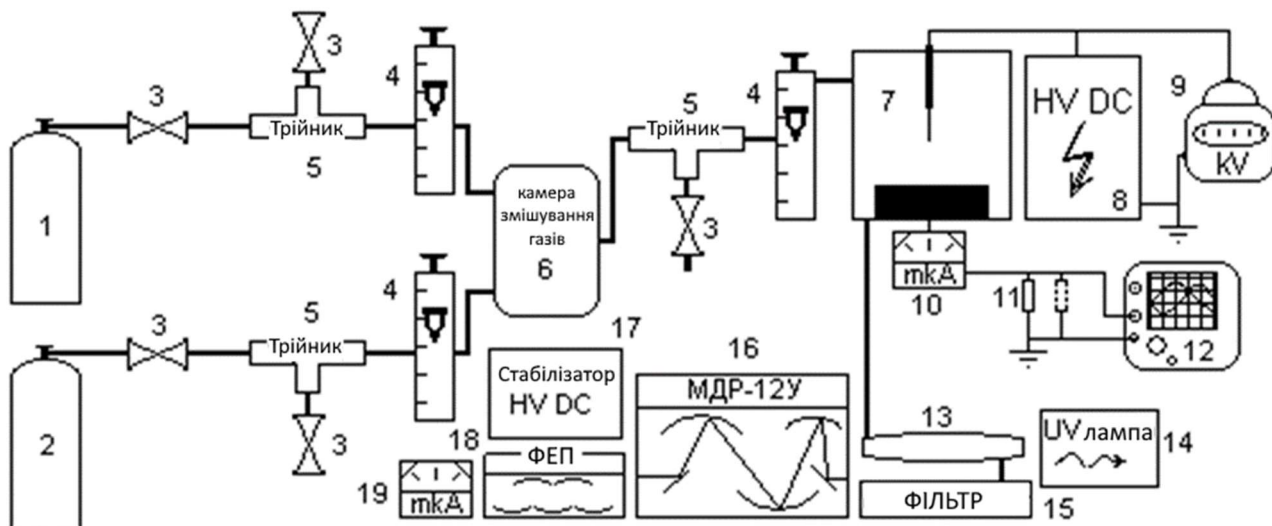


Рис. 1.1 Принципова схема експериментальної установки.

1.Балон з киснем ($O_2 95\% + N_2 5\%$), 2. Балон з азотом ($O_2 5\% + N_2 95\%$), 3. Газовий вентиль тонкого регулювання, 4. Витратомір, 5. Газовий трійник, 6. Камера для змішування газів (об'єм 2дм^3), 7. Розрядна камера (об'єм 0.4дм^3) з системою електродів голка – площа, 8. Блок постійного високовольтного живлення, 9. Електростатичний кіловольтметр С – 196, 10. Мікроамперметр Ф-195, 11. Безіндуктивні шунт 50Ω та шунт $10\text{к}\Omega$, 12. Осцилограф Tektronix TDS-210, 13. Оптична кювета з кварцовими вікнами, 14. Ультрафіолетова лампа, 15. Вугільний фільтр, 16. Монохроматор МДР-12У, 17. Джерело стабілізованої напруги для живлення фотоелектронного помножувача, 18. Фотоелектронний помножувач ФЕП 39А, 19. Мікроамперметр Ф-195.

Розряд реалізовувався за умов атмосферного тиску, з можливістю зміни голчатого електроду (матеріал, радіус кривизни), відстані між електродами й складу робочого газу розряду. Вимірювання концентрації озону проводилося оптичним методом в ультрафіолетовому діапазоні випромінювання, який відповідає максимуму поглинання смуги Хартлі, тобто максимуму поглинання

озоном випромінювання в УФ діапазоні. Для вимірювання концентрації озону використовувалася ультрафіолетова лампа, випромінювання з якої проходило через оптичну кювету з кварцовим склом і довжиною 270 – 500 мм. Потім за допомогою монохроматора МДР12 зі спектру випромінювання лампи вирізалася необхідна лінія 253,7 нм, інтенсивність якої реєструвалася за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕП-39А. Відповідно рівень пропускання ультрафіолетового випромінювання через оптичну кювету залежить від кількості концентрації озону у газовій суміші, що проходить через кювету та є пропорційний концентрації озону згідно закону Бугера – Ламберта - Бера.

1.2.2 Стенд для вимірювання випромінювання розряду

Розряд реалізовувався за умов атмосферного тиску, з можливістю зміни голчатого електроду (матеріал, радіус кривизни), відстані між електродами й складу робочого газу розряду. Принципова схема експериментальної установки для реєстрації випромінювання газового розряду надана на Рис. 1.2.

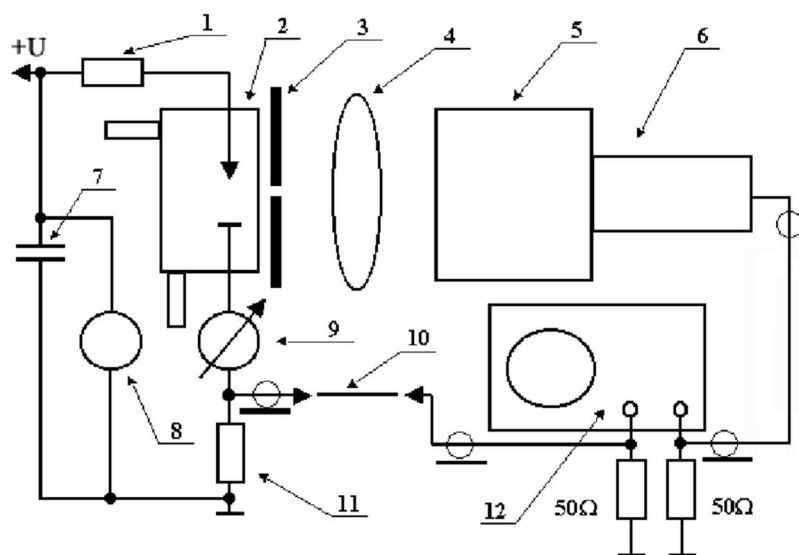


Рис. 1.2 Принципова схема експериментальної установки для реєстрації випромінювання газового розряду

1 - баластовий резистор 100 кОм, 2 - розрядна камера, 3 - оптична щілина, 4 – оптичний конденсор, 5 - монохроматор МДР-12У, 6 - ФЕП-39А, 7 – ємнісний

фільтр напруги, 8 - кіловольтметр 196С, 9 - мікроамперметр Ф 195, 10 - 75 нс лінія затримки, 11 - шунт, 12 - двоканальний осцилограф Tektronix TDS-210

Для реєстрації випромінювання газового розряду в камері була оптична щілина, герметично закрита кварцовим склом. Пересуваючи щілину вздовж розрядного проміжку від анода до катода з кроком 1 мм, досліджувалась просторова динаміка випромінювання розряду. Після проходження оптичної щілини випромінювання розряду фокусувалося кварцовим конденсором на вхідну щілину монохроматора МДР-12У. За допомогою монохроматора із спектру випромінювання розряду вирізалася найбільш інтенсивна лінія ІІ позитивної системи азоту (337нм). Потім випромінювання реєструвалося допомогою фотоелектронного помножувача ФЕП-39А. Диноди ФЕП зашунтовані високочастотними конденсаторами для коректного виміру коротких світлових імпульсів.

1.2.3 Стенд для дослідження газового розряду та ефективності синтезу озону при високовольтному імпульсному живленні

Принципова електрична схема експериментальної установки для дослідження розряду та ефективності синтезу озону при високовольтному імпульсному живленні представлена на Рис. 1.3. Імпульсне живлення здійснювалося за допомогою високовольтного імпульсного комутатора серії HTS-300 фірми BEHLKE Electronic GmbH. В якості джерела робочого газу використовувався генератор кисню AC-12 (AirSep Corporation). В якості електродної системи використовувався анод з 800 голчатих електродів, що коаксіально розташований вздовж осі трубчатого катода. Розряд реалізовувався за умов атмосферного тиску, відстань між електродами складала 6 мм.

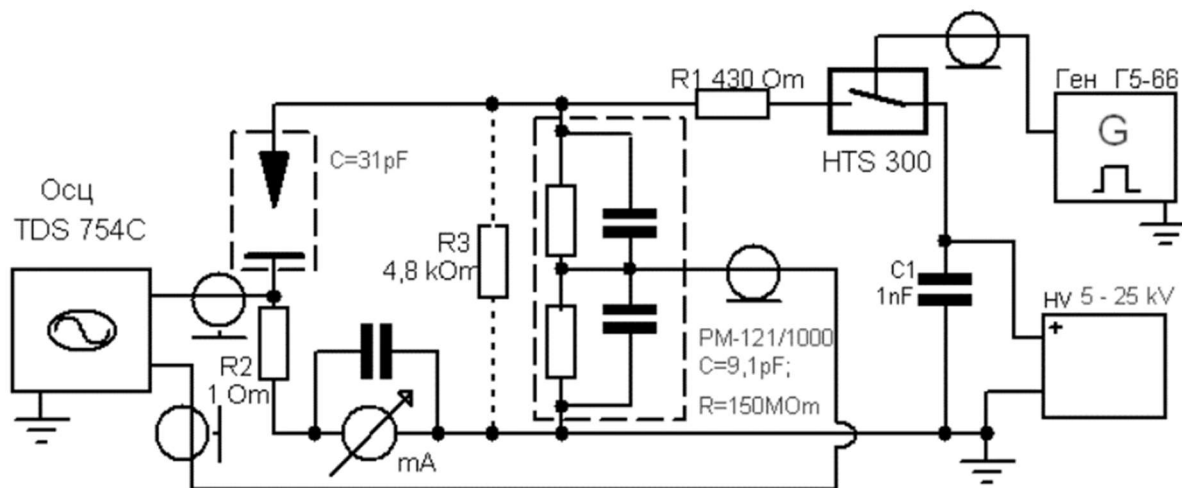


Рис. 1.3 Принципова електрична схема експериментальної установки

За допомогою імпульсного комутатора серії HTS-300 формувався імпульс з довжиною фронту високовольтного імпульсу - 27 нс. Повний час спаду напруги на електродній системі становив близько 20 мс. (режим «довгого» імпульсу). Для зменшення тривалості високовольтного імпульсу, паралельно до реактора підключався додатковий розрядний резистор R3, що надавало можливість скоротити час спаду напруги на розрядних електродах до 250 нс. Такий режим імпульсного живлення відповідав режиму «короткого» імпульсу.

Високовольтне джерело постійного живлення використалося для досліджень ВАХ та ефективності синтезу озону в розряді при постійному живленні та порівняння з імпульсним режимом розряду.

1.2.4 Похибки вимірювання фізичних характеристик за використання експериментальних стендів пп.1.2.1 – 1.2.3.

В роботі, при вивченні електричних, електродинамічних характеристик та синтезу озону у безбар'єрному розряді атмосферного тиску проводилося вимірювання та розрахунок наступних фізичних величин: середній електричний струм, високовольтна напруга, постійна складова розрядного струму, витрати

газової суміші, потужність розряду, концентрація озону, енерговитрати на синтез озону.

Таблиця 1.1 з похибками вимірювання фізичних величин за експериментальними дослідженнями на стендах пп. 1.2.1-1.2.3.

Таблиця 1.1

Похибки вимірювання фізичних величин за експериментальними дослідженнями на стендах пп. 1.2.1-1.2.3

Назва фізичної величини	Прилад	Точність вимірювання приладу, %	Похибка вимірювання, %
Напруга, В	Кіловольтметр електростатичний С196	1	1
Струм, А	Амперметр Ф195	1,5	1,5
Витрати газу повітря, л/хв	Витратомір повітря РМ-02	2,5	2,5
Постійна складова, А	Шунт	1	1
Витрати газу N ₂ -О ₂ , л/хв	Витратомір РМ-02 з урахування різниці щільності газів	5	5.59
Довжина кювети, см	Кювета	0,6	0,6
Потужність, Вт	Розрахунок	-	1,8
Концентрація озону	Розрахунок	-	5.82
Енерговитрати синтезу озону	Розрахунок	-	6.09

Для розрахунку похибки вимірювання фізичних величин використані значення точності приладів вимірювання фізичних величин та формулу розрахунку середньої похибки у разі комбінованої фізичної величини (1.3):

$$\Delta x = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_n^2}, \quad (1.3)$$

Δx – повна похибка вимірювання фізичної величини, $x_1, \dots, x_n$ – точність вимірювання приладу.

Максимальна похибка виникає при вимірюванні енерговитрат синтезу озону та дорівнює 6.09%. Необхідно зазначити, що в роботі було досліджено порівняння фізичних величин за різних режимів газового розряду за використання того ж самого парку приладів. Тобто абсолютні значення величин вимірювалися із максимальною похибкою $\sim 6\%$, в той час, як відносні зміни величин зберігають своє значення.

1.3 Експериментальні результати дослідження режимів газового розряду в системі електродів голка-площина при позитивній полярності потенціалу на вістрі

Газовий розряд в системі електродів голка-площина інтенсивно вивчається у зв'язку з можливістю його застосування для вирішення задач нерівноважної плазмохімії, зокрема при створенні генераторів озону. З цієї точки зору цікавить вивчення динаміки заряджених частинок у розрядному проміжку та з'ясування її впливу на кінетику утворення активних радикалів в умовах розряду. Зазвичай, при атмосферному тиску, розряд існує у досить вузькому діапазоні експериментальних умов, серед яких основними є розмір розрядного проміжку, вибір форми електродів, тиск, тип робочого газу, витрата газу через реактор [58]. Причому радіус кривизни вершини електрода вибирається таким, що при подачі високовольтного потенціалу забезпечується достатній рівень іонізації в безпосередній близькості від вершини вістря. Слід розрізняти випадки позитивної та негативної полярності високовольтного потенціалу на гострому електроді, які відрізняються динамікою та механізмами розмноження заряджених частинок [58, 64, 111].

Газовий розряд в електродній геометрії типу «голка-площина» при прикладанні позитивного високовольтного потенціалу до голчатого електроду

може існувати в декількох режимах, що відрізняються інтенсивністю механізмів іонізації і динамікою заряджених частинок в розрядному проміжку. Різні режими показано на вольт амперній характеристиці розряду (ВАХ) (Рис. 1.4) [146].

Початкова ділянка ВАХ – режим розряду, що відповідає стаціонарному електричному струму крізь розрядний проміжок. Випромінювання розряду спостерігається лише біля вістрійного електроду, де електричне поле достатнє для іонізації та розвитку лавинних процесів розмноження електронів.

При досягненні напруги на електродах деякого значення U_1 , якому відповідає середнє значення розрядного струму I_1 (Рис. 1.4), на осцилограмах на тлі постійної складової струму з'являються майже періодичні імпульси з амплітудою, що перевищує постійну складову в 100...1000 разів. Таким чином, в області значень праворуч від пунктирної лінії на ВАХ (Рис. 1.4), реалізується нестационарний режим горіння розряду позитивної полярності, що характеризується швидким зростанням струму і проявляється в проходженні квазіперіодичних імпульсів струму крізь розрядний проміжок.

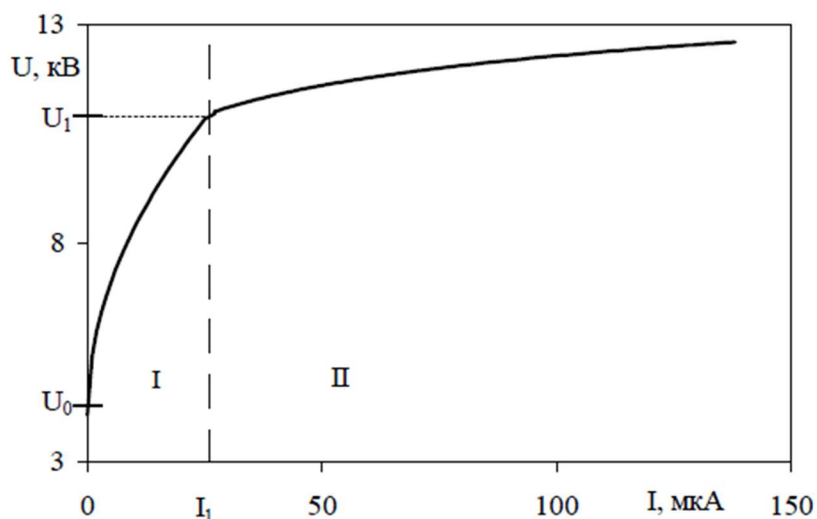
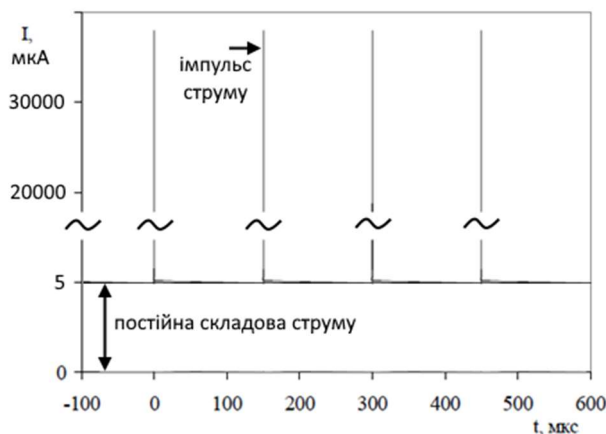


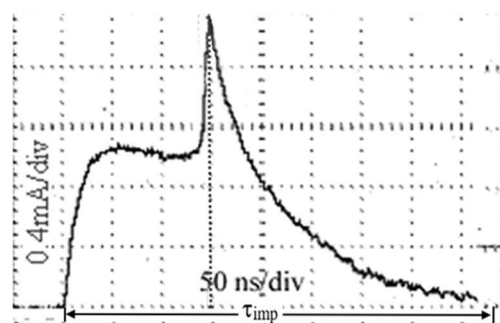
Рис. 1.4 Характерна ВАХ розряду атмосферного тиску у повітрі в системі електродів голка-площина при позитивній полярності потенціалу на вістрі (I – область постійного струму, II – область нестационарного струму) [146]

Імпульсний характер струму в нестаціонарному режимі розряду обумовлений тим, що в результаті іонізації газу в області з високою напруженістю електричного поля та швидкого відходу електронів з цієї області на анод, у розрядному проміжку накопичується просторовий позитивний заряд. Власне електричне поле просторового заряду екранує зовнішнє електричне поле, що створено електродною системою при прикладанні напруги. Потім позитивні іони повільно дрейфують до катода та просторовий заряд зменшується. Напруженість електричного поля в області гострого електрода зростає та створюються умови для відновлення іонізації газу в безпосередній близькості від вістря та повторення процесу. Для нестаціонарного режиму розряду позитивної полярності в повітрі при атмосферному тиску імпульси струму мають наступні характерні параметри: амплітуда імпульсів струму $A_i \sim 100$ мА, тривалість $\tau_{im} \sim 100$ нс, частота прямування $f_{сл} \sim 10^4$ Гц.

Характерна осцилограма імпульсів струму при позитивному потенціалі на вістрі в повітрі надана на Рис. 1.5.



а)



б)

Рис. 1.5 Квазіперіодичні імпульси струму при позитивному потенціалі на вістрі в повітрі, а) частота слідування імпульсів струму, б) типовий вигляд імпульсу струму в нестаціонарному режимі розряду

Експериментально було виявлено, що параметри імпульсів струму залежать від напруги U , доданої до електродів, та відстані між електродами h . На Рис. 1.6 представлені редуковані залежності постійної складової та усередненої імпульсної складової струму для нестационарної стадії розряду від середньої напруженості поля в розрядному проміжку U/h .

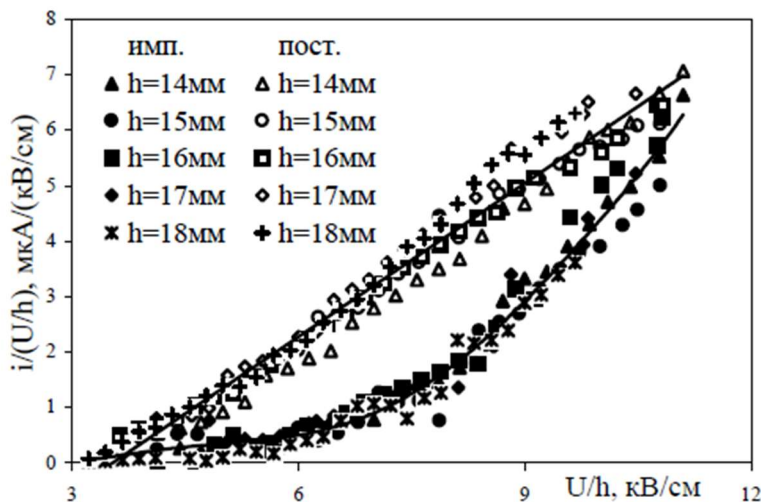


Рис. 1.6 Редуковані залежності постійної та імпульсної складових струму від U/h при різному міжелектродному зазорі h .

Представимо середній струм, як суму постійної та імпульсної складової струму (1.4).

$$\bar{I} = \overline{I_{\text{ИМП}}} + \overline{I_{\text{ПОСТ}}}, \quad (1.4)$$

де $\bar{I}$ - середній струм розряду, $\overline{I_{\text{ИМП}}}$ - імпульсна складова середнього струму, $\overline{I_{\text{ПОСТ}}}$ - постійна складова середнього струму. Під постійною складовою струму розуміється струм, що протікає між двома послідовними імпульсами при розпаді просторового заряду стримерного каналу. Імпульсний струм визначається зарядом $Q_{\text{ИМП}}$, що протікає за час поширення первинного та вторинного стримерів через розрядний проміжок у кожен період повторення струмових імпульсів T .

Вираз для імпульсного струму (1.5),

$$i_{\text{имп}}(t) = \begin{cases} I_{\text{имп}}(t), & 0 < t < \tau_{\text{имп}}, \\ 0, & \tau_{\text{имп}} < t < T \end{cases}, \quad (1.5)$$

де $\tau_{\text{имп}} \ll T$, $\tau_{\text{имп}}$ - тривалість імпульсу струму (час формування та поширення первинного та вторинного стримерів), $i_{\text{имп}}$ - імпульсний струм, що протікає за період T . [154]

Видно (Рис. 1.6), що у всьому дослідженому діапазоні міжелектродних відстаней постійна складова струму має відмінну від імпульсної складової залежність від U/h . Відмінність залежностей імпульсного та постійного струмів свідчить про "автономність" пов'язаних з ними механізмів розмноження заряджених частинок.

Імпульсний характер струму при постійній напрузі живлення викликаний утворенням досить великого просотрового заряду, а частота проходження імпульсів $f_{\text{сл}}$ визначається часом його розпаду. При позитивній полярності напруги на гострому електроді, час між імпульсами $T = \tau_{\text{сл}} \sim 100$ мкс і, отже, швидкість розпаду просотрового заряду становить $v \sim h/\tau_{\text{сл}} = 10^4$ см/с, що для E/N , які реалізуються в експерименті, відповідає дрейфовій швидкості іонів. Якщо взяти до уваги той факт, що невелика область біля анода завдяки великому електричному полю порядку $U/r_{\text{кр}}$ ($r_{\text{кр}}$ – радіус кривизни анода) відповідальна за постійну складову струму, а решта проміжку є областю дрейфу іонів в електричному полі порядку U/h , то можна побудувати залежність дрейфової швидкості іонів від середньої напруженості електричного поля в розрядному проміжку, при різних міжелектродних відстанях (Рис. 1.7).

Видно, що в області значень напруженості електричного поля, що реалізуються в експериментах, залежність має лінійний характер, що свідчить про сталість усередненої рухомості іонів по проміжку. Тобто дрейф іонів має електричну природу й відомо, що визначається як $v_{\text{др}} = \mu_i E$, де E – напруженість електричного поля, μ_i – рухливість іонів.

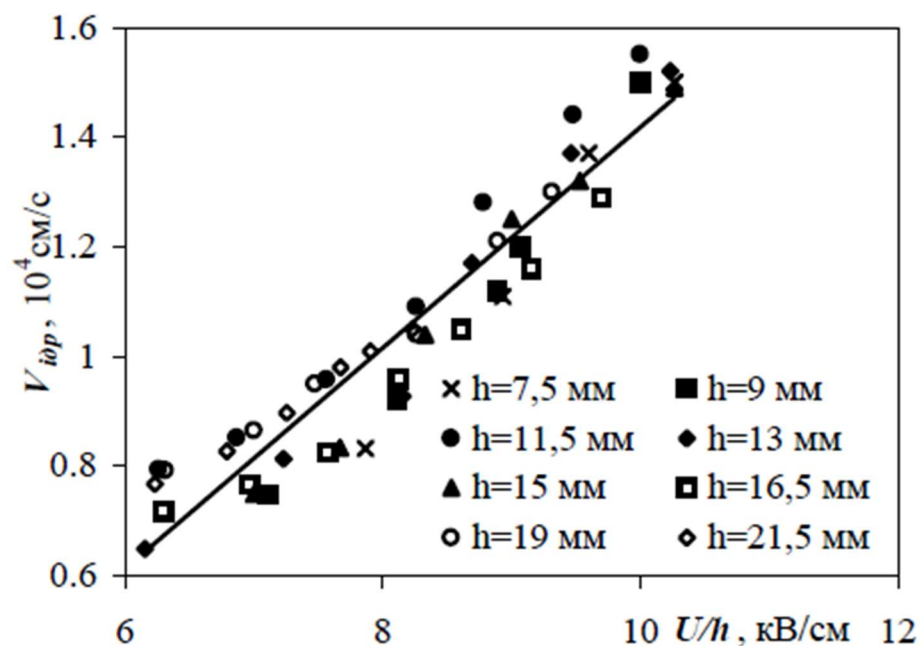


Рис. 1.7 Залежність швидкості дрейфу іонів (h/τ_{cl}) від середньої напруженості електричного поля у проміжку U/h

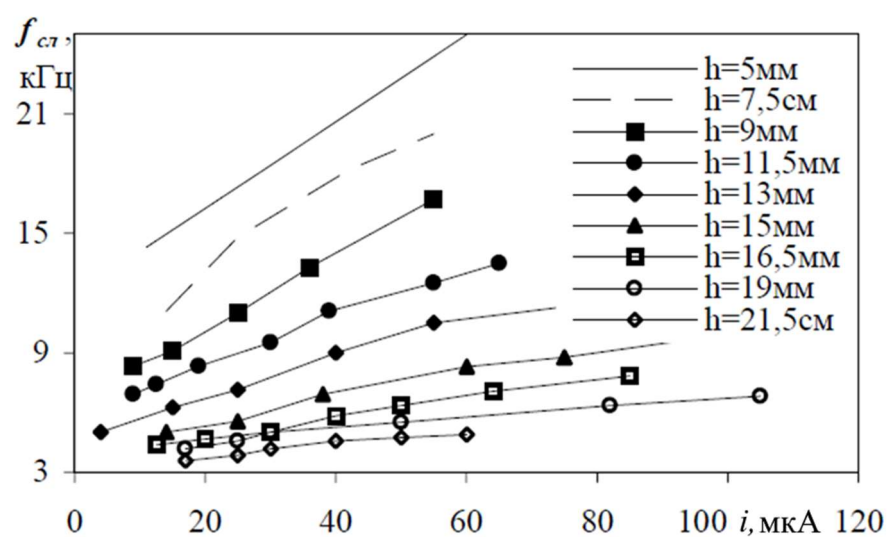


Рис. 1.8 Залежність частоти проходження імпульсів від струму розряду для різних відстаней h

Видно (Рис. 1.8), що частота прямування імпульсів струму лінійно зростає із збільшенням струму і залежить від відстані між електродами, причому при зменшенні відстані h частота імпульсів зростає.

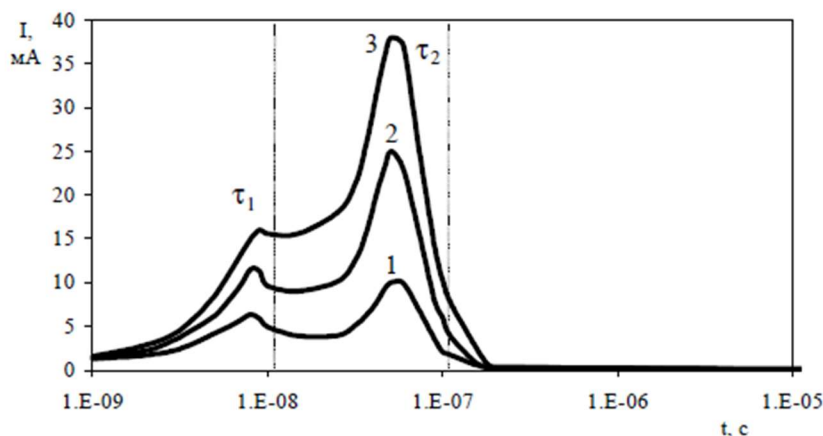


Рис. 1.8 Осцилограма окремого струмового імпульсу для позитивного потенціалу на вістря у повітрі.

1 – $U/h=7,4$ кВ/см; 2 - $U/h=8,3$ кВ/см; 3 - $U/h=9,1$ кВ/см

Додаткову інформацію про характер розвитку струмового імпульсу може дати аналіз форми окремих струмових імпульсів.

Характерні осцилограми струмового сигналу імпульсної стадії розряду представлені на Рис. 1.8. Видно, що струмовий імпульс має характерний злам на фронті і складається з двох ділянок. Перша ділянка має тривалість з характерним часом 10 нс та відповідає за поширення стримеру через розрядний проміжок (режим розряду розповсюдження первинного стримеру), а друга має тривалість з характерним часом 100 нс та відповідає за поширення вторинного стримеру через розрядний проміжок (режим розряду розповсюдження вторинного стримеру). Причому їх амплітуди змінюються за різними законами залежно від напруги між електродами (Рис. 1.9). Цей факт говорить про те, що імпульсна складова розрядного струму (Рис. 1.6) складається з двох різних закономірностей, що є наслідками різних механізмів струмоперенесення. Тобто на початкових U/h спостерігається одна закономірність поведінки імпульсної складової розрядного струму, яка пов'язана саме з першою ділянкою імпульсу струму (перший максимум імпульсу струму). Ця ділянка відповідає розповсюдженню первинного стримеру, коли первинний стример не досягає

катоду. Подальше збільшення U/h призводить до замикання проміжку та появи другого максимуму у формі імпульса струму. Другий максимум імпульсу струму пов'язаний з розповсюдженням вторинного стримеру [92]. Таким чином, за більших U/h можна побачити суперпозицію двох закономірностей, що пов'язані з розповсюдженням первинного стримеру, що замикає проміжок й закономірності зростання струму, що пов'язана з розповсюдженням вторинного стримера.

З усього вищевикладеного можна зробити висновки про процеси, що відбуваються в позитивному розряді атмосферного тиску в системі голка - площа. У діапазоні напруги $U_0 \leq U < U_1$ (Рис. 1.4), йдуть процеси лавинного розмноження електронів у вузькій області біля вістрійного електрода (анода), в якій наведена напруженість поля E/N достатня для іонізації газу. Електрони, іонізуючи молекули газу, вирушають на анод, а позитивні іони повільно дрейфують на катод.

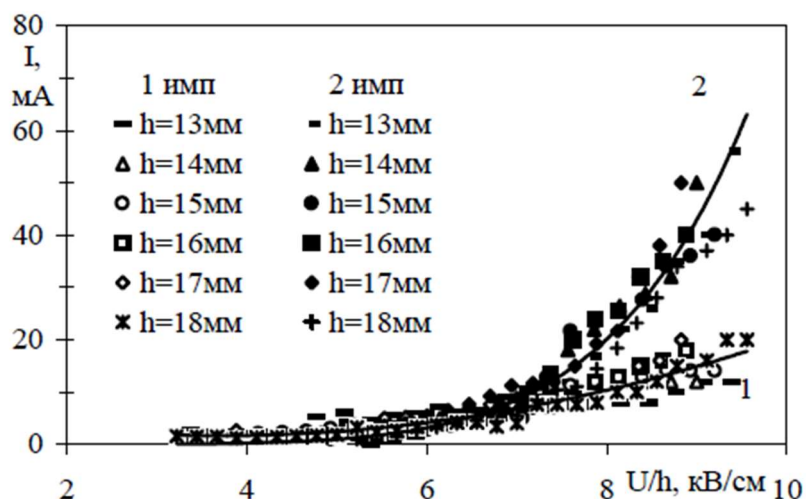


Рис. 1.9 Залежність амплітуди першого та другого максимуму імпульсу струму від U/h .

Залежність струму розряду від напруги на електродах описується квадратичним законом $i = AU(U - U_0)$, а струм має постійний характер [185].

Схематичне зображення розряду голка - площина в режимі постійного струму при позитивній полярності на вістрі в повітрі - рис 1.10 [80]

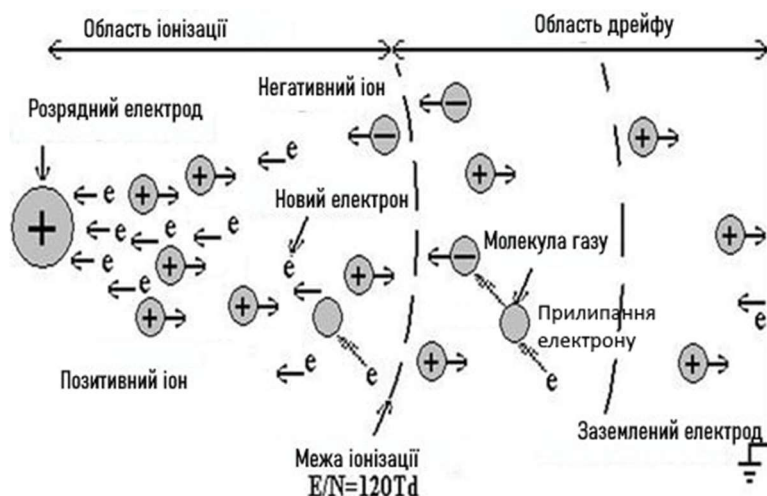


Рис. 1.10 Схематичне зображення розряду голка – площина в режимі постійного струму за позитивної полярності на вістрі в повітрі [80].

По мірі збільшення напруги, доданої до розрядного проміжку, на межі області іонізації накопичується позитивний просторовий заряд, і при досягненні значення U_1 виконується умова лавинно-стримерного переходу $E \approx E'$, де E' – електричне поле просторового заряду. Від анода до катода проростає стример за рахунок фото- та ударної іонізації газу на своєму шляху, що і зумовлює першу ділянку імпульсу струму на часовому проміжку τ_1 . Струм провідності на проміжку часу τ_1 існує тільки біля вістря та біля "головки" стримера. Електричний ланцюг замикається струмом зміщення. "Головка" стримера несе потенціал, який можна порівняти з потенціалом анода. Напруженість електричного поля у стримерному каналі достатньо мала, тому ефективно йде процес прилипання електронів до молекул електронегативного газу. По мірі просування до катода стример "деградує" та зрештою стример зупиняється, маючи не достатнє електричне поле для подовження процесу лавино-стримерного переходу. Відповідно, по мірі розповсюдження стримеру, реєструється випромінювання від «головки» стримеру, яке затухає в точці

зупинки стримеру в розрядному каналі [148]. Позитивні іони зі швидкостями $U_{\text{ідр}}$ дрейфують на катод і відновлюють умови для народження нового стримера, визначаючи тим самим частоту прямування струмових імпульсів. За умови замикання проміжку первинним стримером, спостерігається розповсюдження вторинного стримера.

Слід зазначити, що за нестационарного режиму розряду на відміну від стаціонарного режиму, випромінювання спостерігається у всьому розрядному проміжку та має відмінність у режимах розповсюдження первинного та вторинного стримерів. Для первинного стримеру, випромінювання локалізоване на головці стримеру, випромінювання вторинного стримера, пов'язане з другим максимумом імпульсу струму, висувається від анода і залишає за собою канал, що світиться [148, 92]. Випромінювання з прикатодної області починається при досягненні первинним стримером катода і триває протягом усього часу існування вторинного стримера. За умови замикання проміжку вторинним стримером спостерігається іскровий пробій проміжку.

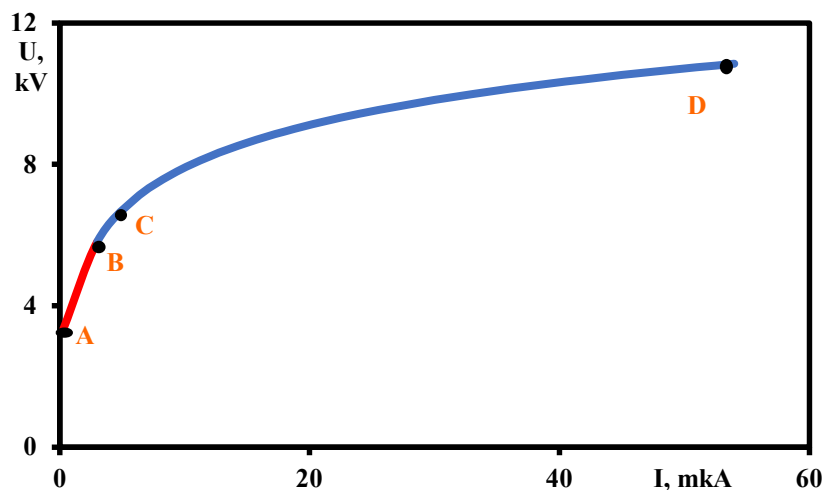
Дослідження ВАХ, характеристик струму та випромінювання розряду дозволяє розбити ВАХ розряду в системі голка-площина при позитивному потенціалі на вістрійному електроді на 5 ділянок. Кожна з цих ділянок відповідає різним режимам протікання струму та відрізняє один від одного різними механізмами й умовами струмоперенесення.

Нижче наданий перелік та характеристики кожній ділянці ВАХ розряду в системі голка-площина при позитивному потенціалі на вістрійному електроді.

- 1 – режим стаціонарного протікання струму (Рис. 1.11).
- 2 – режим розповсюдження первинних стримерів, що не досягають катода (PS), ділянка B-C на Рис. 1.12.

В режимі розповсюдження первинних стримерів, що не досягають катода, випромінювання від стримеру поширюється вглиб проміжку та також не досягає катода (режим Primary Streamer – PS). Випромінювання локалізоване у головці стримера. Характерний імпульс струму при поширенні первинного стримеру,

який не досягає катода має форму імпульсу з одним максимумом [148]. Відповідно режим розряду характеризується постійною складовою розрядного струму та імпульсною складовою розрядного струму.



a)



б)

Рис. 1.11 (а): ВАХ розряду в системі голка-площина при позитивній полярності потенціалу, ділянка А-В: режим розряду із стаціонарним протіканням струму, (б): випромінювання розряду режиму розряду із стаціонарним протіканням струму

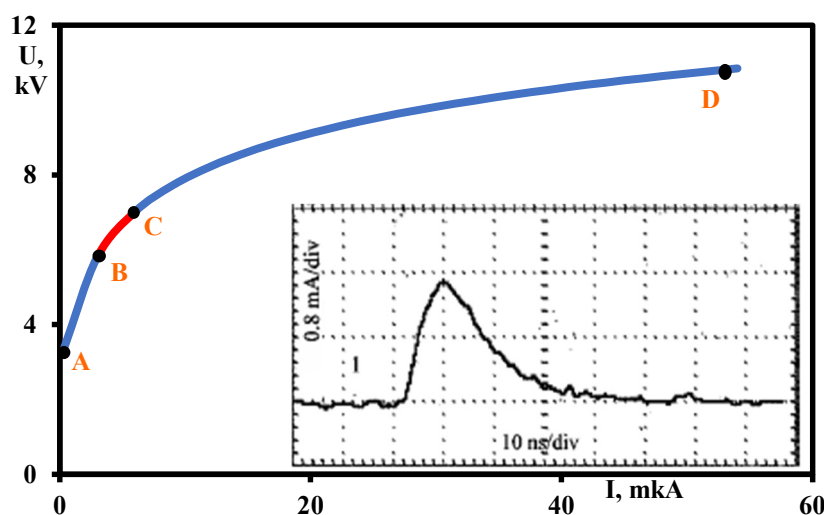


Рис. 1.12 ВАХ розряду в системі голка-площина при позитивній полярності потенціалу, ділянка В-С: нестаціонарний режим розряду із розповсюдженням первинного стримеру, осцилограма імпульсу розрядного струму на ділянці В-С.

3 – перехідний режим, що відповідає стрибку частоти слідування імпульсів струму, ділянка С на Рис. 1.13.

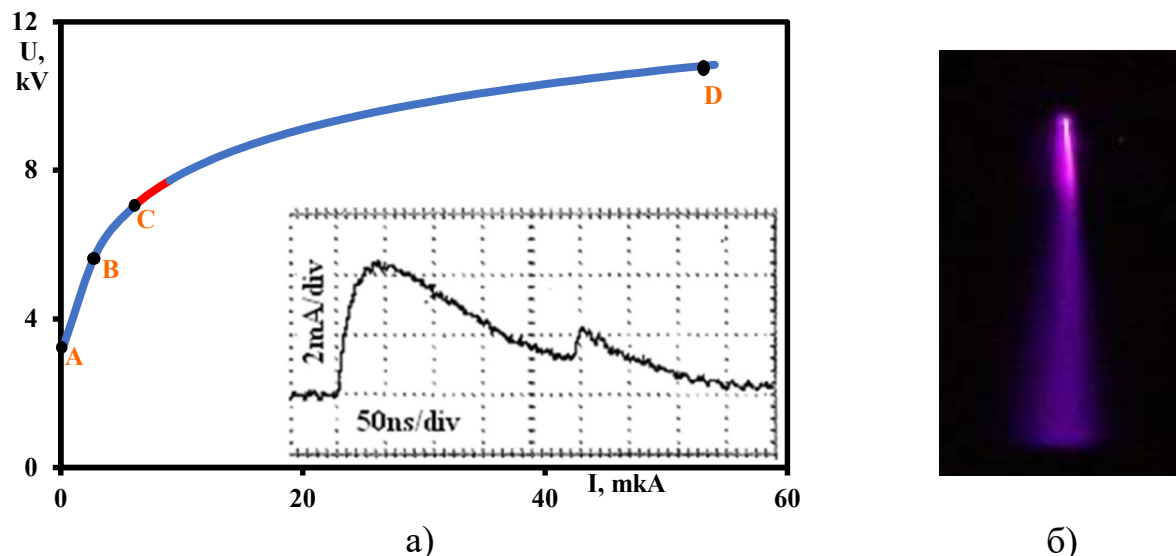


Рис. 1.13 (а): ВАХ розряду в системі голка площина при позитивній полярності потенціалу, ділянка С: нестационарний перехідний режим розряду, осцилограма імпульсу розрядного струму на ділянці С, (б): випромінювання розряду в режимі розряду із розповсюдженням вторинного стримеру.

Перехідний режим, тобто ділянка ВАХ, яка є перехідною від режиму розповсюдження первинного стримера, що не досягає катоду до режиму коли первинний стример досягає катоду та спостерігається розповсюдження вторинного стримера. На цій ділянці ВАХ немає стійкого режиму, спостерігається розповсюдження первинного стримера, що досягають або не досягають катоду. Випромінювання поширюється від анода вглиб проміжку і досягає катоду. В перехідному режимі на імпульсі струму починає з'являтися другий максимум, що відповідає за досягнення стримеру катоду та появи вторинного стримера. Амплітуда другого максимуму імпульсу струму є не великою у порівнянні із першим максимумом. Також в перехідному режимі спостерігаються імпульси струму, що характерні для стримерів, які не досягли катоду (Рис. 1.12). Відповідно режим розряду характеризується постійною складовою розрядного струму та імпульсною складовою розрядного струму.

4 - режим розповсюдження первинного стримера що досягає катода та розповсюдження вторинного стримеру (PS/SS), другий режим нестаціонарного (стримерного) протікання струму, ділянка C-D на Рис. 1.14.

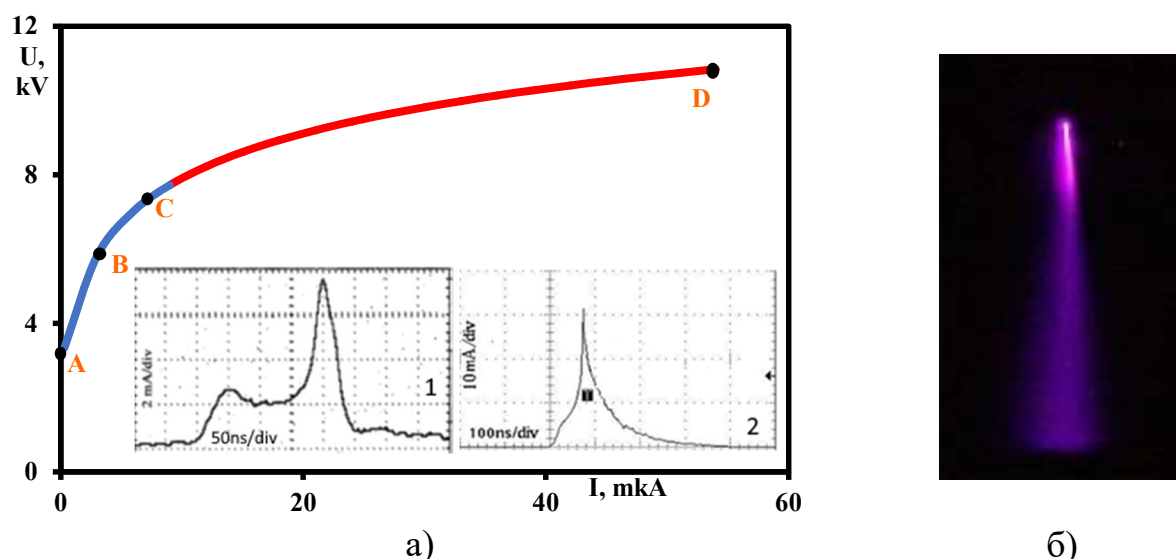


Рис. 1.14 (а): ВАХ розряду в системі голка-площина при позитивній полярності потенціалу, ділянка C-D: нестаціонарний режим розряду з розповсюдженням первинних стримерів, які перекривають розрядний проміжок та з поширенням вторинного стримеру, осцилограми імпульсу розрядного струму на ділянці C-D, (б): випромінювання розряду в режимі розряду із розповсюдженням вторинного стримеру.

Ділянка C-D на ВАХ Рис. 1.14, нестаціонарний режим розряду з розповсюдженням первинних стримерів, які перекривають розрядний проміжок та з поширенням вторинного стримеру (режим Secondary Streamer – PS/SS). Характерний імпульс розрядного струму має два максимуми. Амплітуда другого максимуму є більшою за амплітуду першого (осцилограма Рис. 1.14a1 є в точці ВАХ ближчої до точки C, осцилограма Рис. 1.14a2 є в точці ВАХ ближчої до точки D). Динаміка випромінювання показує поширення первинного стримеру вглибину розрядного проміжку, причому випромінювання головки первинного стримеру досягає катода. Після чого спостерігається друга хвиля світіння, яка поширюється від анода до катода з більш інтенсивним випромінюванням, але не досягає катода. Це відповідає поширенню вторинного стримеру через проміжок,

що не досягає катоду. Відповідно режим розряду характеризується постійною складовою розрядного струму та імпульсною складовою розрядного струму.

5 – режим іскрового пробою.

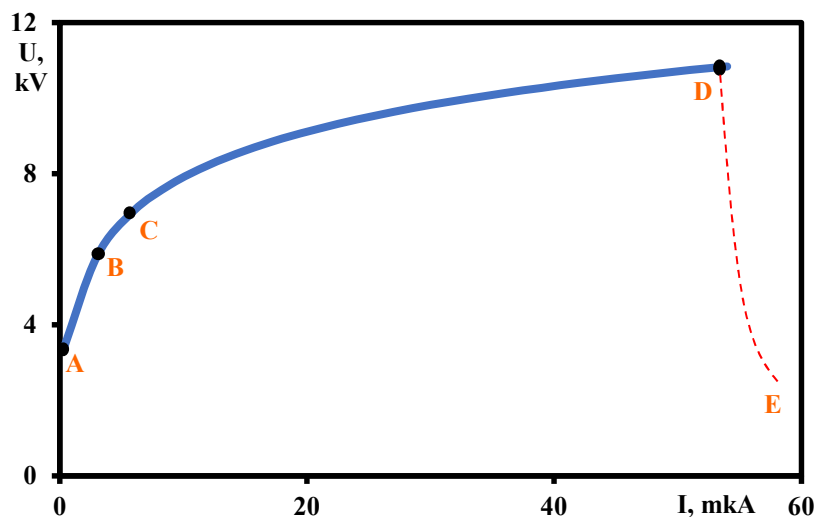


Рис. 1.15 ВАХ розряду в системі голка-площина при позитивній полярності потенціалу, ділянка D-E: іскровий пробій

Ділянка D-E на ВАХ Рис. 1.15 відповідає іскровому пробою. Іскровий пробій спостерігається за досягнення вторинним стримером катоду. При цьому реєструється випромінювання вторинного стримеру, що досягає поверхні катода, після чого відбувається різке збільшення розрядного струму та ще більш інтенсивне випромінювання розрядного каналу від анода до катода.

Режим стаціонарного протікання струму та режими нестаціонарного струму PS та PS/SS мають порівняно широкі діапазони існування (порівняно із загальною ВАХ розряду) в залежності від реалізації геометрії розрядного проміжку й відрізняються фізичними процесами утворення струму та перебігу розряду. Перехідний режим від первинного до вторинного стримера має вузький діапазон існування та не відрізняється за процесами від процесів, що притаманні режимам нестаціонарного струму PS та PS/SS. Режим іскрового пробою не призводить до генерації озону [115, 86]. Тому з точки зору синтезу озону та впливу електронегативних домішок на характеристики різних режимів

безбар'єрного розряду в роботі проводиться дослідження режимів стаціонарного струму та нестационарних режимів струму позитивної полярності (режим із розповсюдженням первинного стримера, що не досягає катоду (PS) та режим розповсюдження первинного стримера, що досягає катоду та подальшим розповсюдженням вторинного стримера (PS/SS)).

Висновки до розділу 1

Аналіз літератури щодо досліджень розряду в системі голка – площа (інших електродних систем з різко неоднорідним електричним полем) показав, що недостатньо вивчені режими розряду, що передують іскровому пробою. Бракує інформації про вплив електронегативних газів, а саме таких, що є найбільш дотичними до умов синтезу озону у реальних умовах експлуатації плазмохімічних систем, тобто у повітрі або сумішах кисню та азоту (з різним вмістом водяних парів, кисню, озону) на характеристики режимів розряду (1-4). Не розглядалася поведінка імпульсної та постійної складової розрядного струму в залежності від геометрії та вплив електронегативних газів на імпульсну та постійну складову розрядного струму. Недостатньо інформації про вплив електронегативних газів на різні режими протікання розрядного струму за позитивної полярності, порівняння впливу між режимами (1-4) позитивної полярності з впливом на режим за негативної полярності потенціалу на вістрійному електроді.

Для проведення експериментальних досліджень був створений експериментальний стенд, завдяки якому стало можливим спостерігати зазначені режими розряду за різної конфігурації електродної системи голка – площа (відстань між електродами, радіус кривизни вістрійного електроду), за різних умов робочого газу розряду (осушене повітря, повітря з домішками водяних парів, озону, різних сумішей азоту та кисню), вимірювати електричні та електродинамічні характеристики, випромінювання розряду в діапазоні 200-800 нм, концентрацію озону, що генерує розряд.

Таким чином, проведені системні дослідження електричних, електродинамічних характеристик та випромінювання розряду в геометрії голка – площа за позитивної полярності потенціалу на гострому електроді, дозволили відокремити п'ять різних режимів розряду, що відрізняються механізмами протікання струму:

1 – режим стаціонарного протікання струму;

2 – режим розповсюдження первинного стримеру (PS), перший режим нестационарного (стримерного) протікання струму, стримери не досягають катода;

3 – перехідний режим, що відповідає стрибку частоти слідування струмових імпульсів;

4 – режим розповсюдження вторинного стримеру (SS), другий режим нестационарного (стримерного) протікання струму (первинні стримера досягають катода та поширюється вторинний стример);

5 – режим іскрового пробою.

Показано, що розрядний струм складається з імпульсної та постійної складової струму. Закономірність поведінки постійної складової від прикладеної до проміжку напруги (електричного поля U/h) відрізняється від поведінки імпульсної складової, що говорить про різні механізми утворення складових струму.

Продемонстровано, що постійна складова розрядного струму відповідає тому рівню струму, до якого спадає імпульсний струм за проміжок часу між двома послідовними імпульсами та формується за час τ_{cl} , який є періодом слідування імпульсів струму. Швидкість, з якою в розрядному проміжку відновлюються умови для проходження наступного імпульсу, тобто швидкість розпаду просторового заряду в проміжку є $v \sim h/\tau_{cl} = 10^4$ см/с, лінійна поведінка залежності h/τ_{cl} від електричного поля U/h ($h/\tau_{cl} = v_{idr} = kE = kU/h$), говорять про дрейфову природу постійної складової розрядного струму в системі електродів голка-площина при позитивній полярності потенціалу на вістрі.

Показано, що імпульсна складова розрядного струму складається із двох закономірностей. Перша частина при початкових напругах, що пов'язаних з режимом розряду з розповсюдженням первинних стримерів, які не досягають катоду. Друга закономірність, за якої відбувається значне зростання імпульсної складової розрядного струму, пов'язана із режимом розповсюдження первинних стримерів, що досягають катоду й подальшим розповсюдженням вторинних стримерів, які й дають значний внесок в імпульсну складову розрядного струму.

Основні результати Розділу 1 опубліковані в роботах [1, 26] та доповідалися на конференціях [11, 12].

РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМІШОК НА ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ В ЕЛЕКТРОДНІЙ КОНФІГУРАЦІЇ ГОЛКА – ПЛОЩИНА

2.1 Стаціонарний режим горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі (СПП)

Стаціонарний режим розряду в системі голка-площина при позитивному потенціалі на гострому електроді є першою ділянкою ВАХ розряду, який характерний протіканням постійного розрядного струму в проміжку між електродами. Схематичне зображення розряду в режимі постійного струму надано в попередньому розділі, Рис. 1.10. Вплив електронегативних газів на стаціонарний режим розряду є недостатньо вивченим. Перш за все цікавить, чи зазнає змін електропровідність розряду від наявності електронегативних газів? Чи відбувається зміна ВАХ характеристик при додаванні електронегативних газів, які є характерними для умов синтезу озону, тобто додаванні вологи, озону та кисню в N_2 - O_2 газових сумішах.

Дослідження стаціонарного режиму горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі проводилося на експериментальному стенді, опис якого представлений у п.1.2. Застосовані у дослідженні методики вимірювання характеристик розряду надані у п. 1.2.1 – 1.2.2.

Додатковий опис умов дослідження стаціонарного режиму горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі до наданих у п.1.2: єдина особливість дослідження у порівнянні із п.1.2 полягала у виборі голчатого електроду, який повинен був надавати можливість спостерігати саме стаціонарний режим розряду протягом достатнього діапазону напруги та позволяв порівняти енергетичний вклад стаціонарного режиму розряду із нестаціонарним режимом розряду за позитивної полярності та режимом негативної полярності потенціалу на вістрі.

За для реалізації стаціонарного режиму горіння розряду гострий електрод виготовлявся з міді чи нержавіючої сталі. Радіус кривизни вістря становив $r = 0,1 \dots 0,5$ мм. Відстань між електродами становила $d = 6$ та 10 мм.

Для одержання газових сумішей використовувалися балони з технічним азотом ($5\%O_2 + 95\%N_2$), технічним киснем ($95\%O_2 + 5\%N_2$) та осушеним повітрям (точка роси « $-50^\circ C$ »). Зволоження газової суміші проводилося шляхом барботування певної частини газової суміші через воду. Для додавання озону використовувався генератор озону.

В дослідженні проводилися вимірювання наступних характеристик розряду: (середнього струму, постійної складової струму, імпульсної складової струму), напруги на розрядному проміжку, концентрації озону та вологості, витрати газу крізь розрядну систему.

В ході досліджень були отримані вольт-амперні характеристики (ВАХ) розряду в режимі стаціонарного струму в азотно-кисневій газовій суміші при різних міжелектродних відстанях і з різним вмістом кисню, озону та водяної пари.

На Рис. 2.1, 2.2, 2.3 представлені характерні ВАХ для режиму СПП в азотно-кисневих сумішах різного складу:

Рис. 2.1 азотно-киснева суміш з різним вмістом кисню 20% та 40%;

Рис. 2.2 повітря із вмістом пари води від 0,5 до 9 г/м³;

Рис. 2.3 осушене повітря із вмістом озону від фонові концентрації до концентрації 5.2 г/м³.

З Рис. 2.1 видно, що ВАХ у режимі постійного протікання струму при позитивному потенціалі на гострому електроді є незмінними за значної зміни кількості кисню від 20% до 40%.

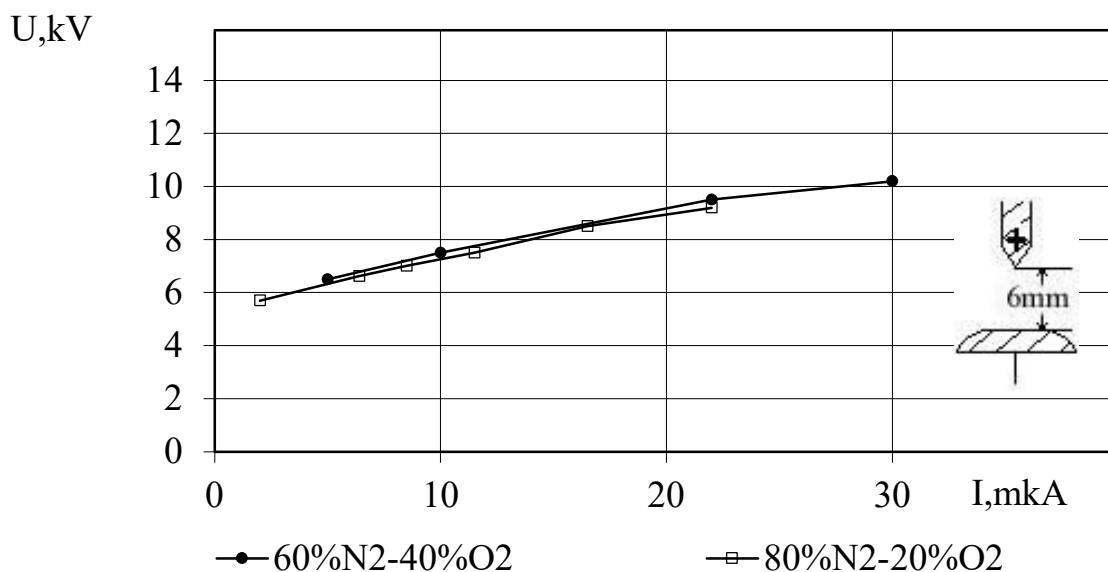


Рис. 2.1 ВАХ у режимі постійного протікання струму при позитивному потенціалі на голчастому електроді: газові суміші 20%O₂+80%N₂, 40%O₂+60%N₂, (d = 6 мм, 0.6 л/хв.)

Так само, зміна вологості повітря від 0,5 г/м³ до 9,3г/м³ не призводить до зміни у поведінці ВАХ розряду за стаціонарного режиму протікання струму за позитивної полярності потенціалу на вістрі (Рис. 2.2)

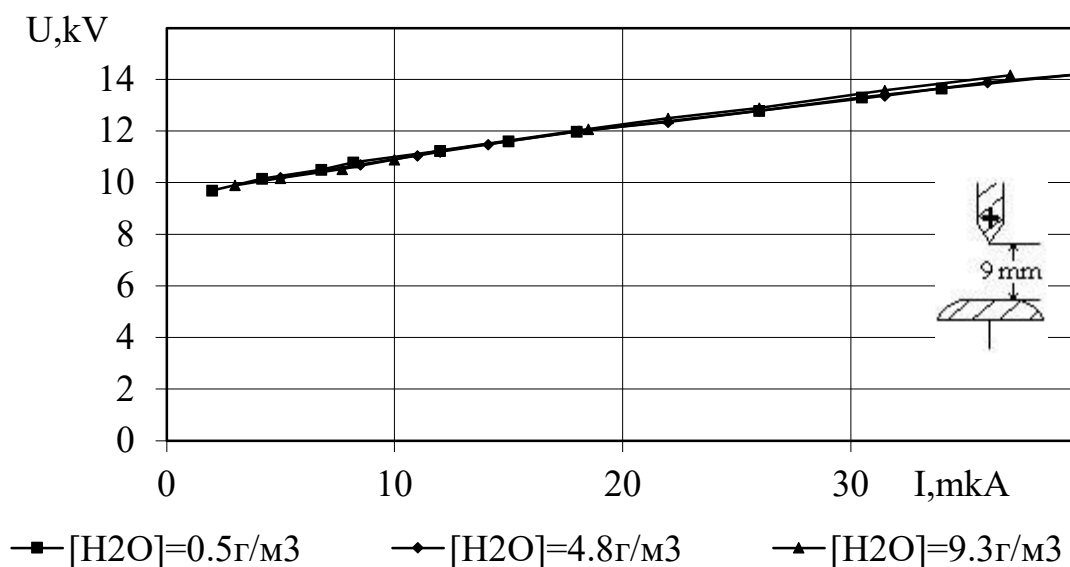


Рис. 2.2 ВАХ в режимі постійного протікання струму при позитивному потенціалі на голчастому електроді в повітрі з домішкою водяної пари (d = 8 мм, витрата газу 0.6 л/хв.)

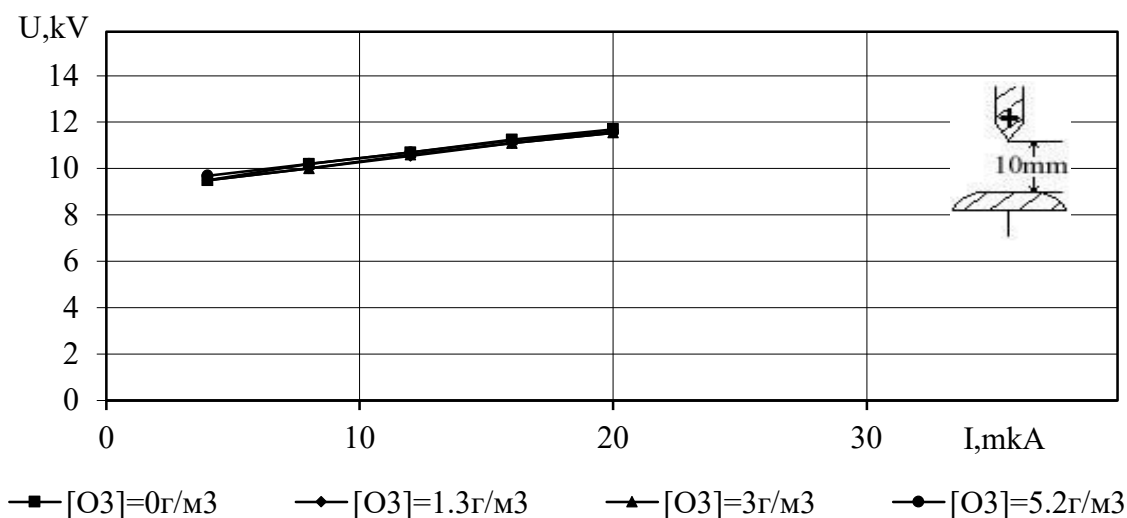


Рис. 2.3 ВАХ в режимі постійного протікання струму при позитивному потенціалі на голчастому електроді в повітрі з домішкою озону ($d = 10$ мм, витрата газу 0.6 л/хв.)

Аналогічна поведінка ВАХ стаціонарного режиму розряду спостерігається на Рис. 2.3, де збільшення вмісту озону в повітрі не призводить до зміни ВАХ розряду. Така поведінка ВАХ розряду в залежності від зміни вмісту електронегативних газів свідчить, що наданий в експерименті склад суміші практично не впливає на електричні характеристики розряду.

Відомо, що випромінювання розряду в режимі СПП є стаціонарним і зосереджено на околиці голчастого електрода (іонізаційна область), тоді як решта проміжку залишається темною і є областю дрейфу позитивних іонів [58].

Справді, розподіл електричного поля в розрядному проміжку характеризується сильною неоднорідністю в околиці голчастого електрода, $E_{\max} \approx U/r$ за умови ($d \gg r$), що саме й реалізовано в експерименті. Так що на відстані від вістря порядку декількох радіусів кривизни голчастого електрода (r), електричне поле різко спадає і його величина стає нижчою за поріг іонізації. Це призводить до домінування процесів прилипання електронів над процесами їх народження в дрейфовій області проміжку.

При позитивній полярності на голчастому електроді, через різко неоднорідний розподіл електричного поля, густина електронів вже на кількох довжинах вільного пробігу електронів від вістря є малою проти густини електронів безпосередньо біля вістря. Внаслідок цього процеси прилипання електронів до електронегативних компонентів газу локалізовані у вузькій області розрядного проміжку, в якій густина електронів на кілька порядків менша, ніж максимальна густина електронів у розряді. Тому процеси прилипання неспроможні істотно впливати на провідність розрядного проміжку.

Таким чином, додавання електронегативних домішок кисню, водяної пари та озону у повітря не призводить до зміни ВАХ в режимі СПП [149].

2.2 Режим розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі (НП)

Розряд негативної полярності потенціалу на вістрі є зворотнім випадком від розряду позитивної полярності потенціалу з точки зору напрямку руху заряджених частинок. У випадку розряду при негативній полярності, електрони рухаються в бік аноду у глиб проміжку між електродами й відповідно в бік зменшення величини електричного поля. Даний режим розряду також використовується для синтезу озону [91, 123, 141]. Наявність умов із різним вмістом вологи, озону та кисню також є типовим при використанні даного режиму розряду для синтезу озону. Чи буде відрізнятися поведінка ВАХ режиму розряду за негативної полярності від поведінки стаціонарного режиму розряду за позитивної полярності потенціалу на гострому електроді?

Дослідження розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі також проводилося на експериментальному стенді, опис якого представлений у п.1.2. Застосовані у дослідженні методики вимірювання характеристик розряду надані у п. 1.2.1 – 1.2.2. Додатковий опис умов дослідження режиму розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі до наданих у п.1.2:

В дослідженні проводилися вимірювання середнього струму, напруги на розрядному проміжку, концентрації озону та вологості, витрат повітря робочого

газу. Відстань між електродами становила $d = 6, 9$ та 10 мм. Гострий електрод виготовлявся з міді чи нержавіючої сталі. Радіус кривизни вістря становив $r = 0,1 \dots 0,5$ мм.

У ході досліджень були отримані вольт-амперні характеристики в режимі розряду з негативною полярністю потенціалу на вістрі в азотно-кисневій газовій суміші при різних міжелектродних відстанях і з різним вмістом кисню, озону та водної пари. Умови отримання газів були такі самі, як у дослідженні стаціонарного режиму за позитивної полярності на гострому електроді п. 2.1.

Слід зазначити, що внесені до азотно-кисневої газової суміші електронегативні компоненти газу (кисень, пари води, озон) можуть призводити до додаткових каналів утворення негативних іонів у розряді та, як наслідок, призводити до зменшення електропровідності розрядного проміжку, за рахунок прилипання електронів.

На Рис. 2.4, 2.5, 2.6 представлені характерні ВАХ для режиму за негативною полярністю потенціалу на гострому електроді (НП) в азотно-кисневих сумішах різного складу:

Рис. 2.4 азотно-киснева суміш з різним вмістом кисню 20% та 40%;

Рис. 2.5 повітря із вмістом пари води від 0,5 до 7,3 г/м³;

Рис. 2.6 осушене повітря із вмістом озону від фонові концентрації до концентрації 7,3 г/м³.

З Рис. 2.4 видно, що ВАХ у режимі НП змінюються. Тобто зростання кисню від 20% до 40% призводить до зростання напруги на проміжку для підтримання тієї самої величини розрядного струму.

Так само, зміна вологості повітря від 0,5 г/м³ до 9,3 г/м³ призводить до зміни у поведінці ВАХ та потребує більшої напруги для підтримання такої самої величини розрядного струму за режиму негативною полярності на вістрі, що видно на другій половині ВАХ (Рис. 2.5)

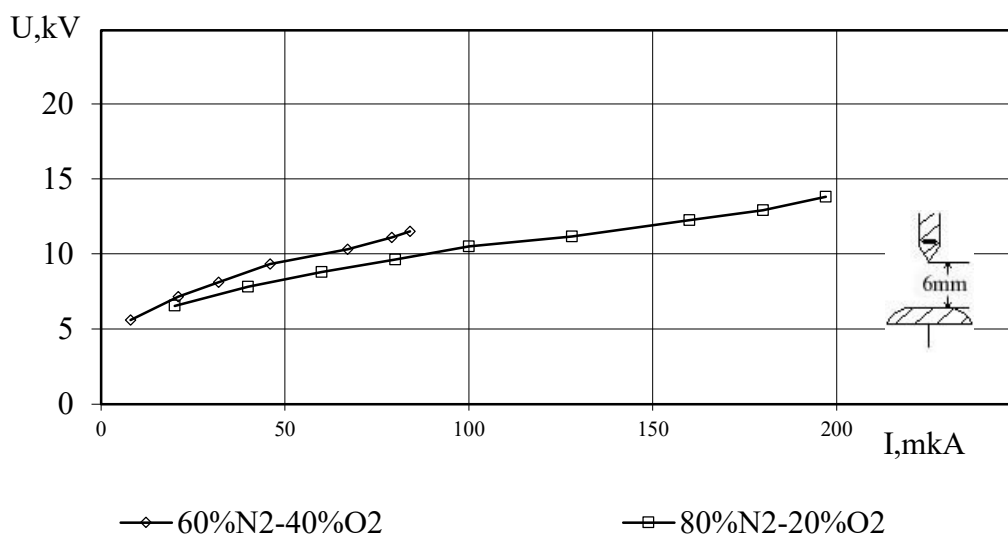


Рис. 2.4 ВАХ в режимі НП у різних газових сумішах: суміш азоту та кисню $20\%O_2+80\%N_2$, $40\%O_2+60\%N_2$, ($d = 6$ мм, витрата газової суміші 0,6 л/хв)

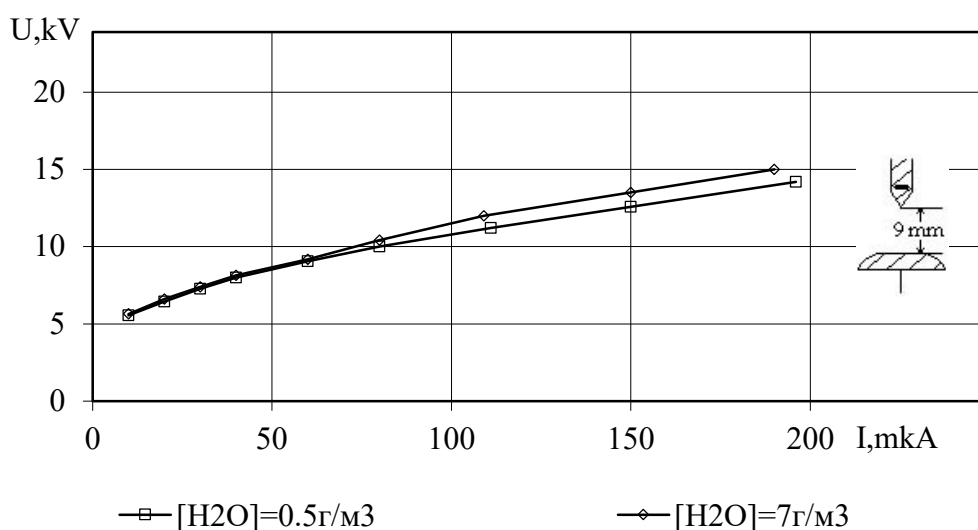


Рис. 2.5 ВАХ у режимі НП у повітрі з парами води ($d = 9$ мм, витрата повітря 0,6 л/хв)

З Рис. 2.6 видно, що додавання різних концентрацій озону призводить до значної зміни поведінки ВАХ режиму НП.

Така поведінка ВАХ режиму НП при додаванні електронегативних газів суттєво відрізняється від поведінки ВАХ в режимі СПП за тих самих умов. Інтегральні електричні характеристики ВАХ режиму НП суттєво змінюються від наявності електронегативних домішок (пари води, озон, кисень).

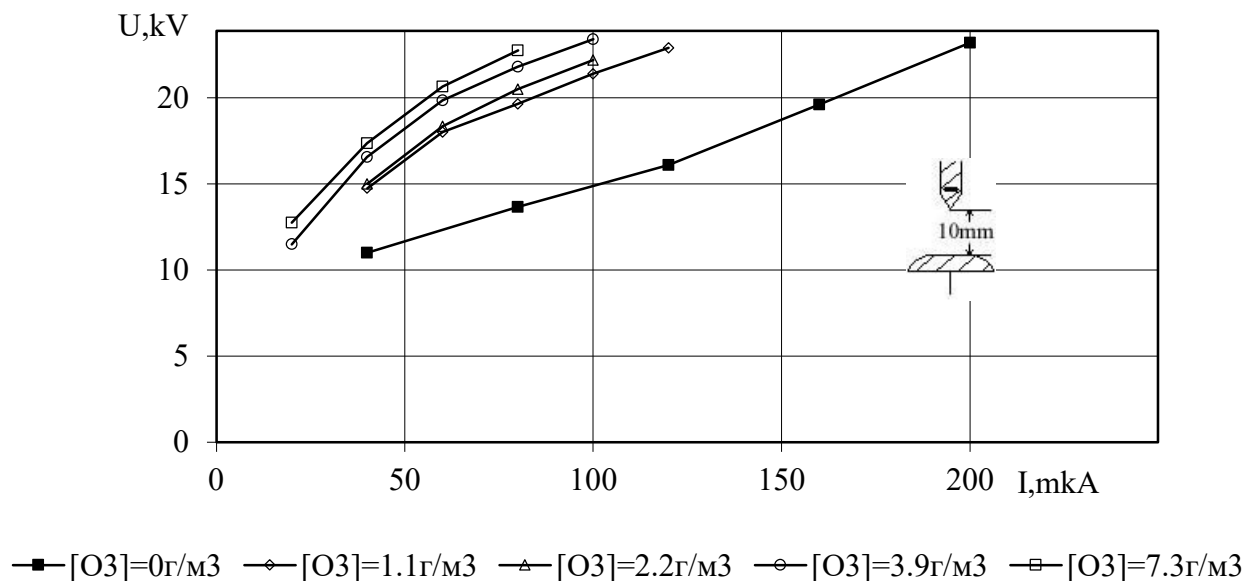


Рис. 2.6 ВАХ у режимі НП у суміші повітря з озоном
($d = 10$ мм, витрата повітря 0,6 л/хв)

Очевидно, що зміщення ВАХ в бік більшої напруги є наслідком зменшення електропровідності розрядного проміжку за рахунок збільшення концентрації негативних іонів. Додавання електронегативних газів, за сприятливих умов в розряді, буде призводити до збільшення концентрації негативних іонів та зменшенню електропровідності розряду.

Розглянемо докладніше фізичні процеси за участю електронів та умови для утворення негативних іонів в режимі розряду за негативної полярності (НП). На Рис. 2.7 представлена схематичне зображення розряду голка-площина при негативній полярності на голчастому електроді [93]. Процеси іонізації та прилипання електронів у режимах НП так само, як і для режиму СПП, є локалізованими біля голчастого електроду. Електричне поле $E_{\max} \approx U/r$ ($d \gg r$) швидко знижується із відстанню від катода. Розряд у режимі НП, як і у разі СПП, має дві характерні області: іонізаційну та дрейфову області.

Істотною відмінністю режиму НП є те, що рух електронних лавин відбувається у напрямі зменшення напруженості електричного поля. Отже, максимальна густина електронів досягається на межі іонізаційної області, де

порівнюються частоти іонізації та прилипання електронів. Подальше просування електронів у дрейфову область розряду з низькою напруженістю наведеного електричного поля призводить до прилипання електронів, що суттєво впливає на електропровідність розрядного проміжку.

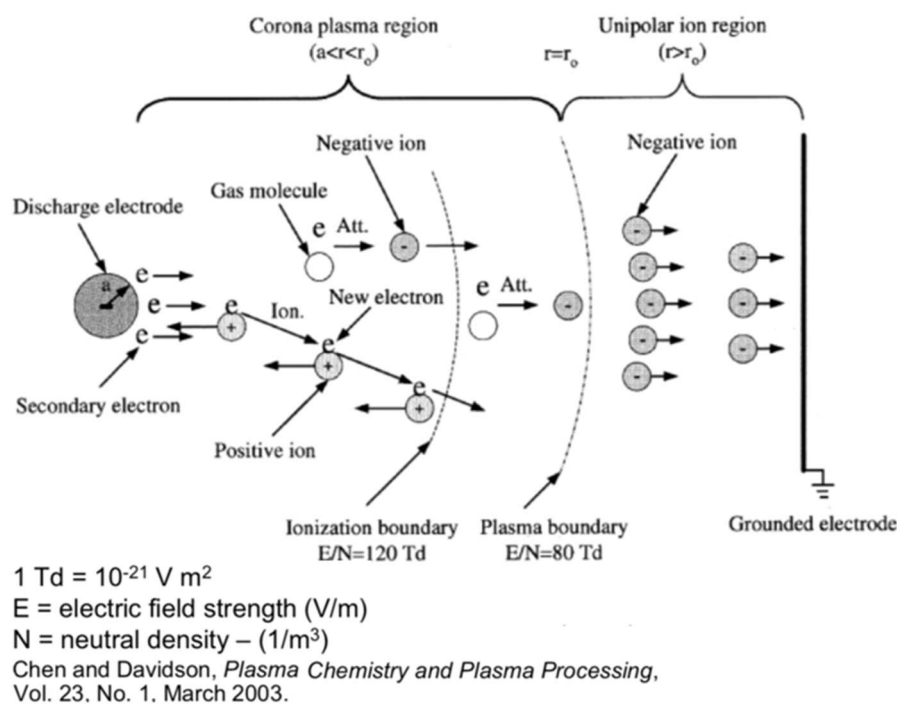


Рис. 2.7 Схематичне зображення розряду голка-площина за негативної полярності потенціалу на гострому електроді в повітрі [93].

Оптимальною умовою для утворення негативних іонів у повітрі є наявність у розрядному проміжку області з наведеною напруженістю електричного поля $< 120 \text{ Td}$ та густиною електронів, порівнянною з максимальною густиною електронів в іонізаційній області розряду. В цьому випадку процеси прилипання електронів превалюють над процесами іонізації та утворюється достатня кількість негативних іонів, що суттєво змінює електропровідність розрядного проміжку.

В умовах нерівноважної плазми газового розряду голка – площина в повітрі, азотно-кисневих сумішах виникає двох-часткові та трьох-часткові реакції

виникнення негативних іонів в реакціях з електронами, які зменшують електропровідність розрядного проміжку (приклади основних реакцій 2.1 – 2.12).

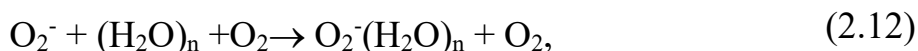
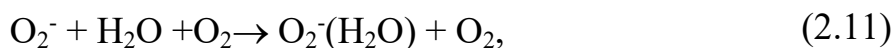
Двох-часткові реакції утворення негативних іонів при взаємодії з електронами:



Трьох-часткові реакції утворення негативних іонів при взаємодії з електронами:



Іншим каналом зменшення електропровідності є перетворення негативних іонів в інші більш важкі негативні іони [187].



При цьому реакції дисоціативного прилипання (2.1 - 2.5) є основним джерелом утворення первинних негативних іонів у розряді атмосферного тиску [107-110], які саме й впливають на зменшення електропровідності розряду.

Істотна зміна ВАХ для режиму НП при збільшенні вмісту озону в повітрі обумовлена тим, що за відсутності озону, основними негативними іонами є іони кисню. Тоді як наявність озону у повітрі призводить до зміни іонного складу у розрядному каналі. При цьому завдяки великому перерізу прилипання електронів до молекули озону основними негативними іонами стають негативні

іони озону [58, 91]. Рухливість іона озону менша порівняно з рухливістю іонів кисню, що також зменшує електропровідність розрядного проміжку. Таким чином, сильний вплив озону на ВАХ розряду НП обумовлений тим, що іони озону стають основними негативними іонами та впливають на електропровідність розряду.

Вплив електронегативних газів на поведінку ВАХ в режимах розряду СПП та НП й порівняння фізичних процесів, що притаманні режимам СПП та НП дозволяє зробити наступні висновки:

- домішки електронегативних газів (пари води, кисень, озон) в киснево-азотні суміші в кількості, що відповідають реальним умовам застосування розряду для генерації озону, не змінюють ВАХ режиму СПП, тобто не впливають на електропровідність розряду.

- домішки електронегативних газів (пари води, кисень, озон) в киснево-азотні суміші в кількості, що відповідають реальним умовам застосування розряду для генерації озону, суттєво змінюють ВАХ режиму НП, тобто помітно зменшують електропровідність розряду.

- в режимі СПП не утворюється достатньої густини негативних іонів для зміни електричних характеристик розряду, що обумовлено локалізацією процесів народження та загибелі електронів у вузькій іонізаційній області, де частота процесів дисоціативного прилипання, як основного каналу утворення іонів, набагато менша у порівнянні з частотою іонізації;

- в режимі НП, навпаки режиму СПП, утворюється достатня густина негативних іонів для зміни електричних характеристик розряду, що обумовлено зменшенням електропровідності розрядного проміжку через реакції дисоціативного прилипання електронів при русі електронів з іонізаційної області у вістря, у зовнішню дрейфову область, в якій процеси прилипання електронів значно превалюють над процесами іонізації.

2.3 Нестационарний режим горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі (НСПП)

Нестационарний режим розряду при позитивній полярності на гострому електроді виникає у випадку, коли просторовий заряд, що формується в сильному електричному полі голчастого електрода, екранує електричне поле електрода і призводить до виникнення лавино-стримерного переходу. У цьому режимі через розрядний проміжок поширюються стримери і розрядний струм має квазіперіодичний характер. Поведінка розряду у повітрі була розглянута у Розділі 1 п.1.3.

В п.2.3 розглядається вплив електронегативних газів на електричні та електродинамічні параметри розряду в режимі НСПП. Як будуть себе поводити постійна та імпульсна складові розрядного струму під впливом додаткової домішки електронегативних газів? Чи буде поведінка постійної та імпульсної складової розрядного струму режиму СНПП відрізнятися від поведінки стаціонарного режиму розряду за позитивної полярності потенціалу на гострому електроді або буде схожою до поведінки розряду за негативної полярності? Як будуть змінюватися, під впливом домішок електронегативних газів, діапазони напруги на розрядному проміжку для режимів розряду, в яких спостерігаються лише первинні стримери або первинні стримери з подальшим розповсюдженням вторинних стримерів?

Дослідження розряду в режимі НСПП проводилося на експериментальному стенді, опис якого представлений у п.1.2. Застосовані у дослідженні методики вимірювання характеристик розряду надані у п. 1.2.1 – 1.2.2.

В ході досліджень були отримані ВАХ розряду, з одночасним контролем постійної та імпульсної складової середнього струму в режимі нестационарного струму за позитивної полярності на голчастому електроді в різних електронегативних сумішах:

- а) азотно-киснева суміш із вмістом кисню від 5%; 20%; 60%; 80% та 95%;
- б) повітря з різним вмістом озону від фонові концентрації до 5 г/м³.

Відстань між електродами становила $d = 10$ мм.

Режим НСПП відрізняється наявністю стримерів у розрядному проміжку. Характерною особливістю первинного стримеру є сильне електричне поле, локалізоване поблизу головки первинного стримера (500-1000 Td) [101] і порівнянне за величиною із зовнішнім електричним полем. Важливим джерелом початкових електронів на фронті стримера, що поширюється, є фотоіонізаційні процеси. Довжина поглинання фотоіонізаційного кванта в повітрі становить 80 ... 100 мкм, що по порядку величини збігається з розміром іонізаційної області, що створюється просторовим зарядом головки стримера. Отже, затравна густина електронів утворюється в електричних полях, де частоти іонізаційних процесів переважають над частотами прилипальних процесів, тобто процесами прилипання електронів можна знехтувати.

У той же час, у каналі стримеру напруженість електричного поля мала (20-50 Td) й знаходиться в діапазоні прилипання електронів до молекули O_2 [64, 65, 95, 117], що призводить до істотного зростання густини негативних іонів у каналі за головою стримеру.

Такий розгляд узгоджується з експериментами з дослідження випромінювання стримеру, що поширюється. Випромінювання спостерігається тільки з області, локалізованої поблизу головки стримеру [148].

Розповсюдження вторинного стримера призводить до підвищення електричного поля в каналі первинного стримера до 100 Td [92, 116], в результаті процесів, що контролюються реакціями прилипання електронів.

Таким чином, зміна електричних характеристик нестационарного режиму розряду в повітрі з домішками електронегативних газів обумовлена процесами загибелі (прилипання) електронів в електричному полі стримерного каналу і не залежить від прилипання електронів перед фронтом стримеру, де умови народження та загибелі електронів подібні до процесів стаціонарного режиму (СПП).

На рис.2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 представлені експериментальні данні для режиму СНПП в азотно-кисневих сумішах різного складу:

Рис. 2.8 ВАХ розряду для різних N_2 - O_2 сумішей з вмістом кисню від 5% до 95%;

Рис. 2.9 Залежність імпульсної та постійної складових середнього струму від напруги, прикладеної до проміжку для різних N_2 - O_2 сумішей з вмістом кисню від 5% до 95%;

Рис. 2.10 ВАХ розряду в озono-повітряній суміші з вмістом озону від фоновної концентрації до 4.8 г/м³.

Рис. 2.11 Залежність імпульсної та постійної складових середнього струму від напруги, прикладеної до проміжку, в озono-повітряній суміші з вмістом озону від фоновної концентрації до 4.8 г/м³

Рис. 2.12 Залежність постійної та імпульсної складової розрядного струму від напруги в різних N_2 - O_2 сумішей за нестационарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі, що розглянуто для кожної суміші окремо.

На Рис. 2.8 представлені ВАХ для різних азотно-кисневих газових сумішей.

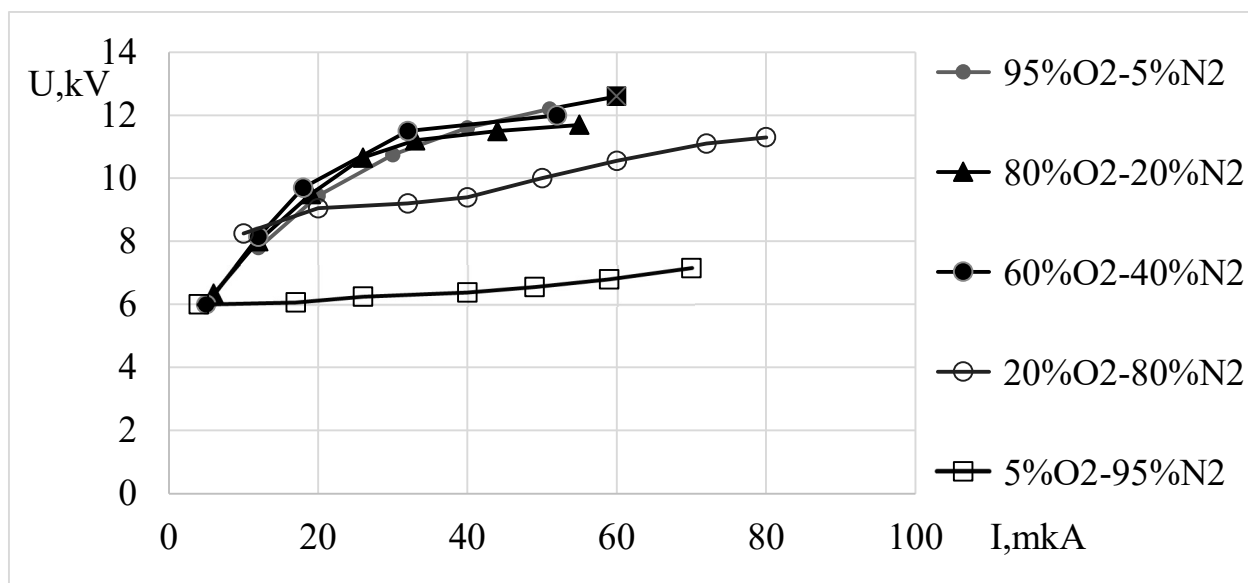


Рис. 2.8 ВАХ розряду при позитивному потенціалі вістря для різних газових сумішей.

При спостереганні режимів горіння нестационарного розряду зафіксовано наступні діапазони напруги різних режимів розряду:

- 5%O₂+95N₂% у діапазоні $U=[6...7.2]$ – (PS/SS), лише режим із розповсюдженням первинного стримера, що замикає розрядний проміжок, з подальшим розповсюдженням вторинного стримера,
- 20%O₂+80N₂% у діапазоні $U=[8.25...11.3]$ – (PS/SS), лише режим із розповсюдженням первинного стримера, що замикає розрядний проміжок, з подальшим розповсюдженням вторинного стримера,
- 60%O₂+40N₂% у діапазоні $U=[6...9.7]$ –(PS), $U=[11.5...12]$ – (PS/SS), обидва режими НСПП: розповсюдження первинного стримера, що не досягає катода та режим первинного стримера, що замикає розрядний проміжок, з подальшим розповсюдженням вторинного стримера,
- 80%O₂+20N₂% у діапазоні $U=[6.35...10.7]$ –(PS), $U=[11.2...11.7]$ – (PS/SS), обидва режими НСПП: розповсюдження первинного стримера, що не досягає катода та режим первинного стримера, що замикає розрядний проміжок, з подальшим розповсюдженням вторинного стримера,
- 95%O₂+5N₂% у діапазоні $U=[7.8...12.6]$ – (PS), лише режим розповсюдження первинного стримера, що не досягає катода.

За домінуючої кількості азоту в N₂-O₂ суміші (95% N₂ та 80% N₂), спостерігається лише режим PS/SS, тобто на всій довжині ВАХ, за умови появи лавино-стримерного переходу, первинний стример досягає катода та спостерігається розповсюдження вторинного стримера.

За домінуючої кількості кисню в N₂-O₂ суміші (95% O₂, 80% O₂, 60% O₂) спостерігається окремо два режими: режим PS та PS/SS. У випадку 95% O₂ перехід від режиму первинного стримера, що не досягає катода до режиму з первинним стримером, що замикає проміжок та подальшим розповсюдженням вторинного стримеру призводить відразу до подальшого розвитку іскрового пробою розрядного проміжку, тобто режим PS/SS фактично відсутній.

При збільшенні частки кисню (електронегативної домішки) в азотно-кисневій суміші, спостерігається зростання напруги переходу від режиму PS до режиму PS/SS. Тобто електропровідність розрядного проміжку (провідність стримерного каналу) зменшується при додаванні кисню за рахунок зростання процесів прилипання електронів та зменшення густини електронів й ролі електронної електропровідності.

На Рис. 2.9 представлені залежності імпульсної та постійної складової розрядного струму в залежності від напруги на розрядному проміжку. Можна спостерігати, що постійна складова мало змінюється від складу суміші у порівнянні із імпульсною складовою, яка суттєво зменшується при зростанні частки кисню в N_2 - O_2 суміші. В Розділі 1 п.1.3 показано, що постійна складова пов'язана з дрейфом іонів під час розпаду просторового заряду стримерного каналу за проміжок часу між двома послідовними імпульсами, $\tau_{сл} \sim 100$ мкс. Імпульсна складова пов'язана з розповсюдженням первинного та вторинного стримерів. З Рис. 2.9 видно, що саме зміни імпульсної складової розрядного струму, тобто процеси що відбуваються за час розповсюдження первинного та вторинного стримерів, порядку $\tau_{имп} \sim 100$ нс, відповідають за поведінку ВАХ газового розряду в режимі НСПП.

На Рис. 2.10 наведена ВАХ НСПП розряду при різному вмісті озону у повітрі. Поведінка ВАХ НСПП показує вплив електронегативної домішки (озону) на розряд в системі голка – площа, тобто чим більше електронегативної домішки, тим менша електропровідність розрядного проміжку. На Рис. 2.11 наведені залежності імпульсної та постійної складової розрядного струму в залежності від напруги на розрядному проміжку. Спостерігаємо таку саму поведінку імпульсної та постійної складової розрядного струму, як у випадку із зростанням вмісту кисню в N_2 - O_2 суміші. Постійна складова розрядного струму мало змінюється від складу озоно-повітряної суміші у порівнянні із імпульсною складовою струму.

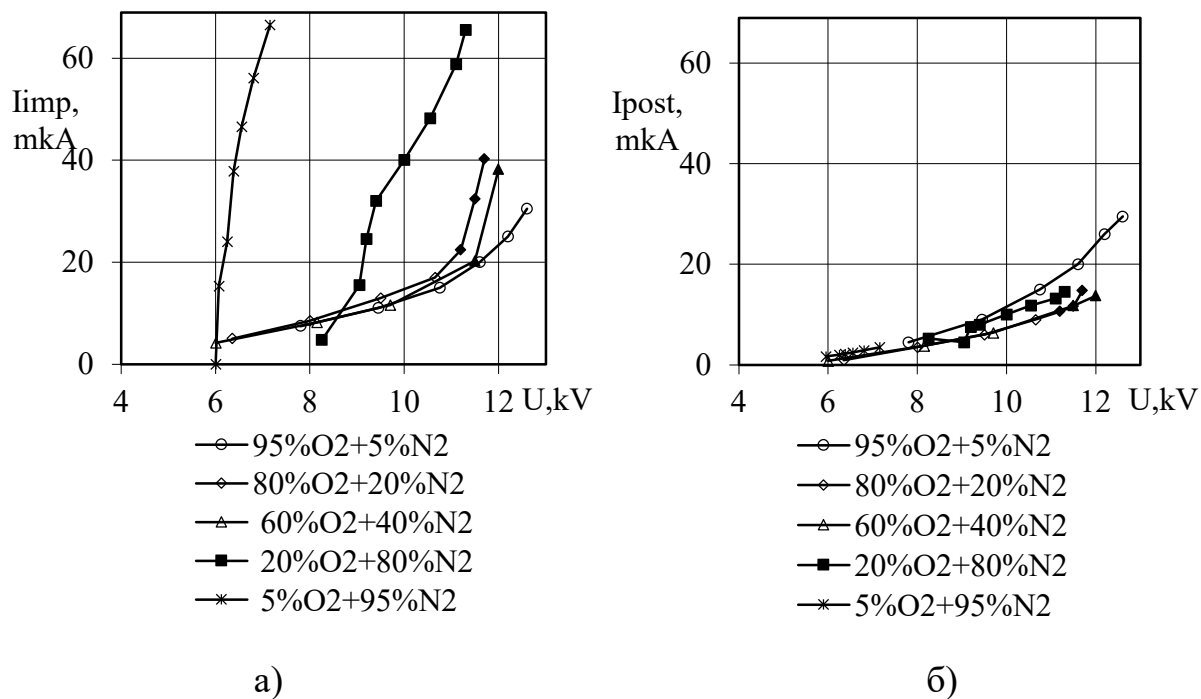


Рис. 2.9 Залежність імпульсної (а) та постійної (б) складових середнього струму від напруги, прикладеного до проміжку для різних N_2 - O_2 сумішей. ($d=10\text{mm}$, витрати газу - 0.6 l/min)

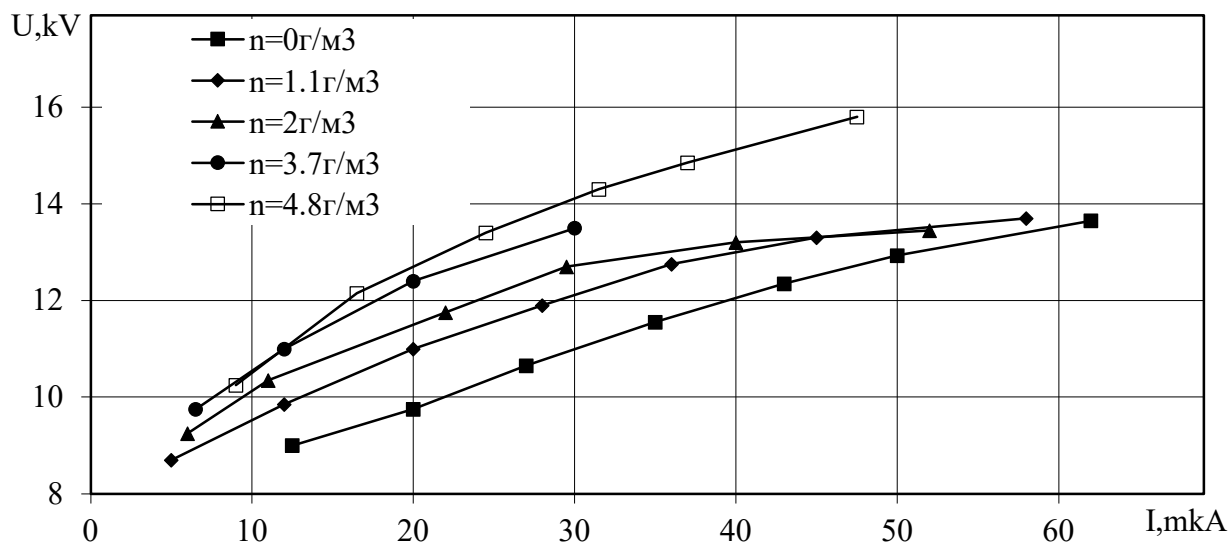


Рис. 2.10 ВАХ при різному вмісті озону в озono-повітряній суміші ($d=10\text{mm}$, витрати газу - 0.6 l/min)

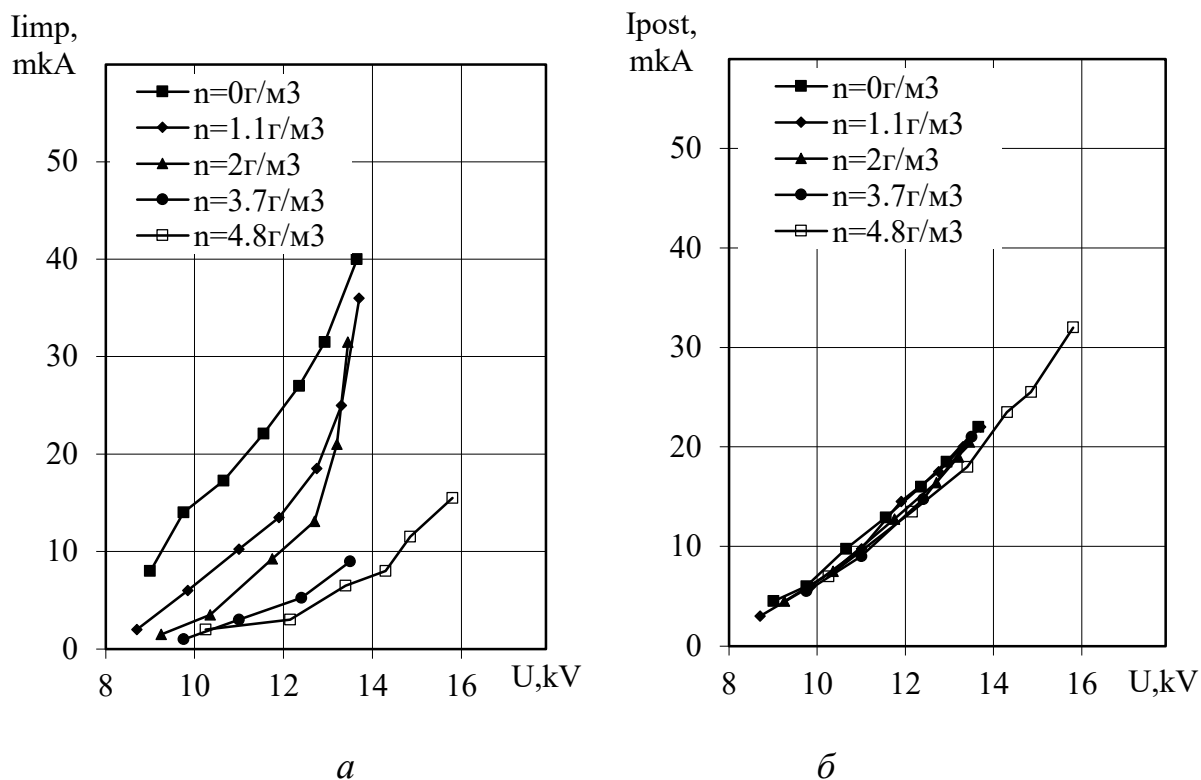


Рис. 2.11 Залежність імпульсної складової середнього струму (I_{imp} , а) та постійної складової середнього струму (I_{post} , б) від прикладеної напруги в електродній системі голка-площина при різному вмісті озону в озono-повітряній суміші

Імпульсна складова струму суттєво зменшується при збільшенні концентрації озону від фоновій концентрації озону у повітрі до 4,8 г/м³.

На Рис. 2.12 наведені залежності імпульсної та постійної складової розрядного струму від напруги для випадків із різною кількістю кисню в N_2 - O_2 суміші. Видно, що різниця між рівнем імпульсної складової струму та рівнем постійної складової струму зменшується із зростанням кількості кисню в N_2 - O_2 суміші. Якщо у випадку 95% кисню, імпульсна та постійна складова мають фактично рівний внесок у загальний струм розряду, тоді як у випадку з 20% кисню внесок імпульсної складової у 2-4 рази вище за внесок постійної складової розрядного струму. У випадку 5% кисню різниця між внесками імпульсної та постійної складової до середнього розрядного струму доходить до 20 разів за

напруги, близької до переходу розряду у іскровий пробій. Така зміна у співвідношенні між імпульсною та постійною складовою за різних складів N_2-O_2 газових сумішей може бути пов'язана з тим, що за більшої кількості азоту та меншої кількості кисню, умови лавино-стримерного переходу відбуваються за меншої напруги на розрядному проміжку та замикання розрядного проміжку первинним стримером проходить за менший інтервал напруги й за меншої напруги відбувається перехід до режиму PS/SS та пов'язане з цим різке збільшення розрядного струму. Збільшення кількості азоту сприяє процесам фотоіонізації, в якій основну роль мають збуджені стани молекули азоту, одночасно зменшення кількості кисню призводить до зменшення процесів прилипання електронів у каналі стримера та меншої деградації стримера при розповсюдженні від аноду до катоду. Саме це сприяє більшому внеску імпульсної складової розрядного струму, пов'язаною з розповсюдженням стримерів.

Також, у випадку розряду з N_2-O_2 сумішами з вмістом кисню 80% та 60% в кінці ВАХ спостерігається різке підвищення імпульсної складової розрядного струму. Це пов'язано з тим, що саме за цих сумішах спостерігалися обидва режими нестационарного розряду, тобто режим розповсюдження первинного стримера, що не досягає катоду (PS) та режим розповсюдження первинного стримера, який замикає проміжок з подальшим розповсюдженням вторинного стримера - PS/SS (див. Рис. 2.8 та підпис щодо зареєстрованих режимів). Така сама поведінка імпульсної складової розрядного струму спостерігалася у випадку дослідження розряду голка-площина за позитивної полярності у повітрі, що надана у Розділі 1 п.1.3.

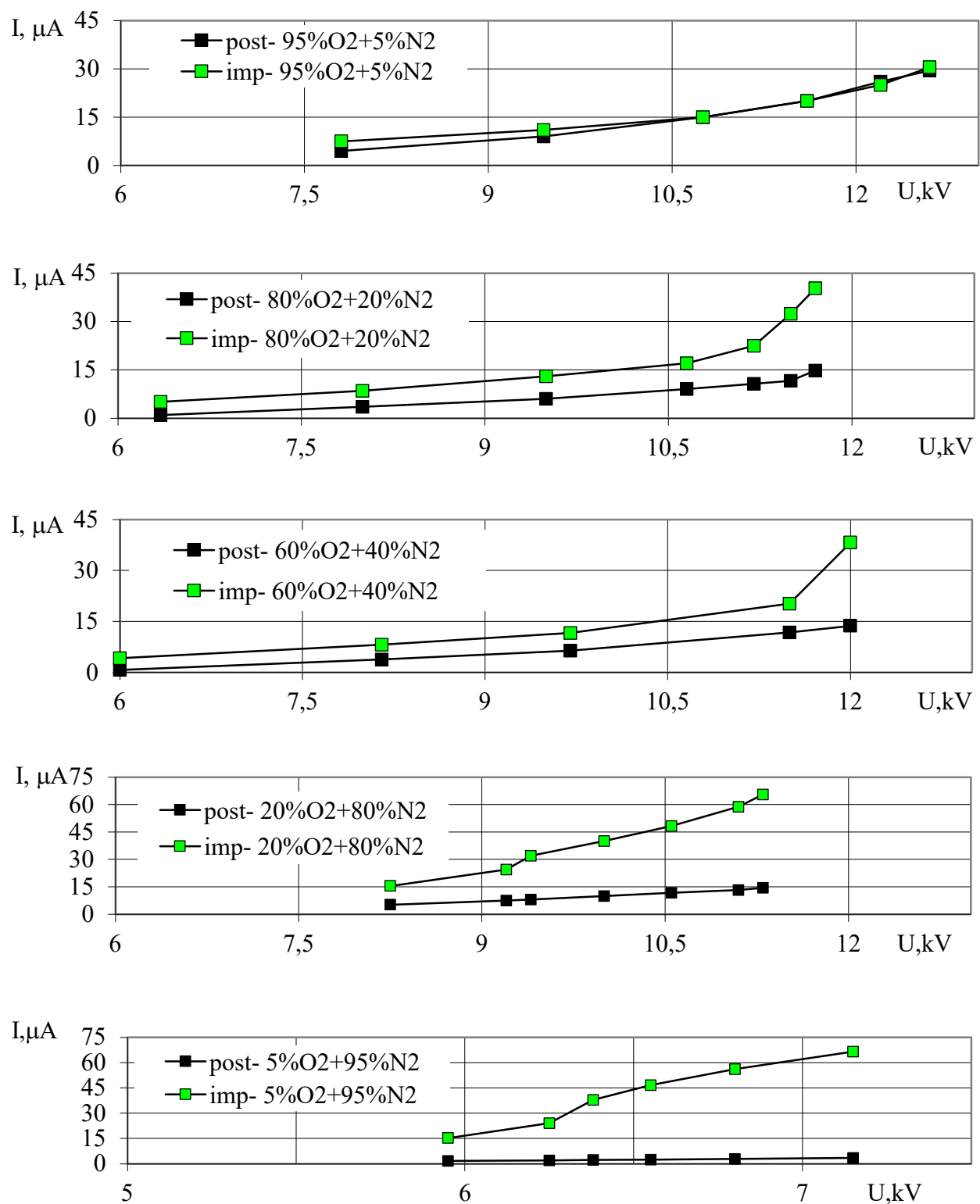


Рис. 2.12 Залежність постійної та імпульсної складової розрядного струму від напруги в різних N_2 - O_2 сумішах ($d=10\text{мм}$, витрати газу $0,6\text{ л/хв}$) за нестационарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді.

На Рис. 2.13 наведені залежності імпульсної та постійної складової розрядного струму від напруги для розряду у повітрі із додаванням різної концентрації озону. Видно, що із збільшенням концентрації озону в озono-повітряній суміші, внесок імпульсної складової значно зменшується. Якщо у випадку з повітрям без додавання озону, внесок імпульсної складової розрядного струму у загальний струм розряду є близько 2 раз більший ніж постійної складової струму, то збільшення концентрації озону призводить до зворотної зміни внеску складових у загальний струм. За концентрації озону $C[O_3]=4.8 \text{ г/м}^3$, внесок постійної складової розрядного струму у загальний струм розряду є у 2-3 рази більший, ніж внесок імпульсної складової струму.

Як у випадку розряду з негативною полярністю, так і у випадку режиму розряду НСПП додавання озону суттєво впливає на склад негативних іонів. За відсутності озону, основними негативними іонами є іони кисню. Додавання озону до повітря призводить до зміни іонного складу у розрядному каналі. При цьому завдяки великому перерізу прилипання електронів до молекули озону основними негативними іонами стають негативні іони озону. Рухливість іона озону менша порівняно з рухливістю іонів кисню, що також зменшує електропровідність стримерного каналу та призводить до більш швидкої деградації стримеру.

Таким чином, як і у випадку режиму розряду НП, у режимі НСПП спостерігається значний вплив електронегативних домішок (кисню, озону) на ВАХ розряду, що пов'язано з наявністю у розряді умов для процесів прилипання електронів, збільшення густини негативних іонів та відповідно зменшення електропровідності розрядного проміжку [154].

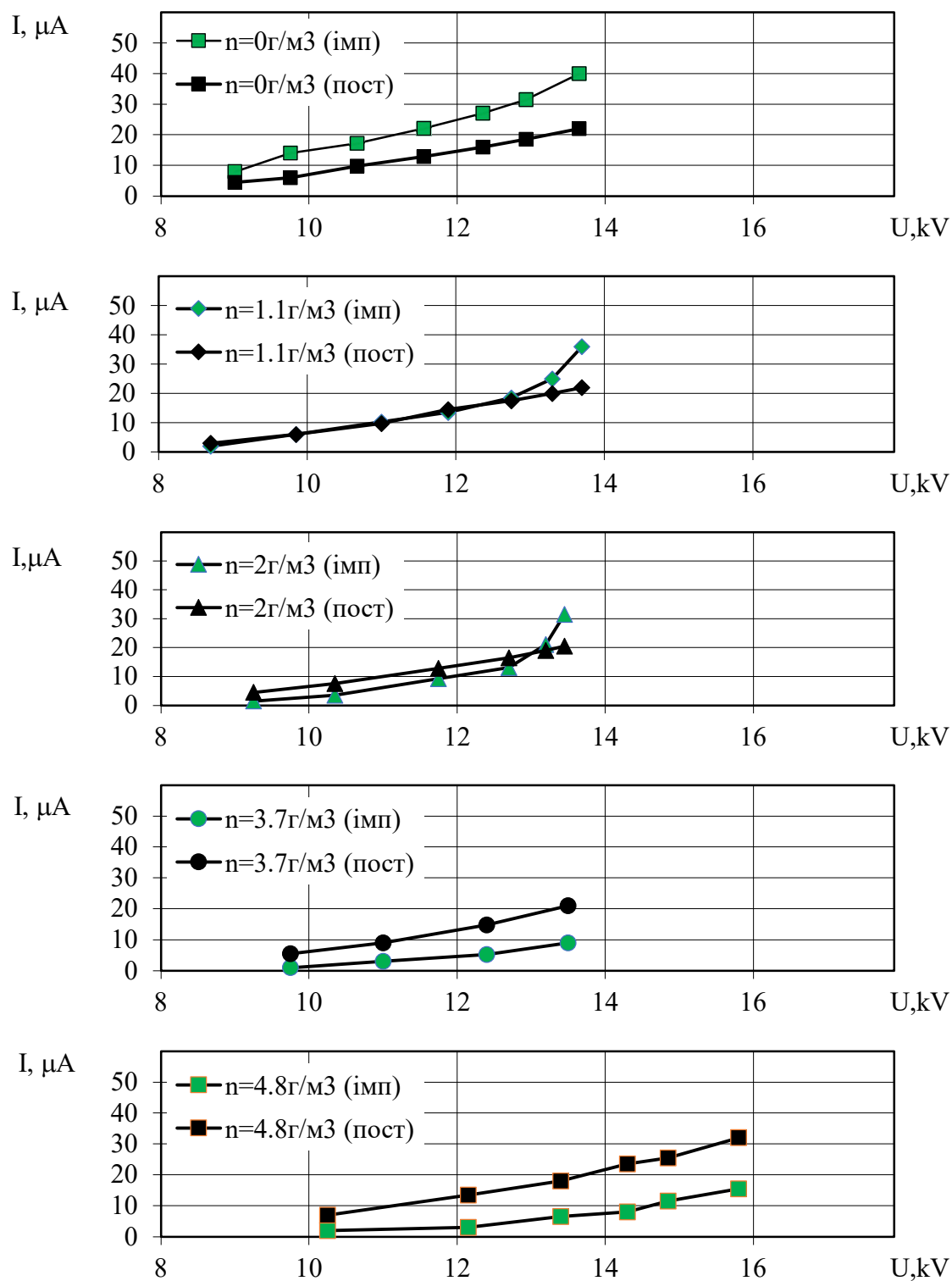


Рис. 2.13 Залежність постійної та імпульсної складової розрядного струму від напруги в повітрі з додаванням різних концентрацій озону ($d=10\text{мм}$, витрати газу $0,6 \text{ л/хв}$) за нестационарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді.

Імпульсна складова розрядного струму значно залежить від кількості електронегативної домішки, що впливає на розповсюдження первинного та вторинного стримера крізь розрядний проміжок. В каналі первинного стримеру, так і в каналі вторинного стримеру утворюються електричне поле, що є характерним для процесів двох часткового та трьох часткового прилипання електронів до електронегативних газів, перш за все реакцій двох часткового прилипання електронів – дисоціативного прилипання електронів. В той же час, як постійна складова розрядного струму, що пов'язана з дрейфом іонів під час розпаду стримерного каналу та формування умов для наступного стримера, фактично мало залежить від кількості електронегативної домішки в проведених умовах експерименту.

Внесок імпульсної складової розрядного струму, особливо під час режиму PS/SS (режимом із розповсюдженням вторинного стримеру) є значно вищий за внесок постійної складової розрядного струму в загальний струм розряду за винятком випадку розряду в умовах максимальної кількості кисню (95%) в N_2 - O_2 суміші. Збільшення кількості азоту сприяє процесам фотоіонізації, в якій відіграють значну роль збуджені стани азоту, одночасно зменшення кількості кисню призводить до зменшення процесів прилипання електронів у каналі стримера та меншої деградації стримера при розповсюдженні від аноду до катода. Саме це сприяє більшому внеску імпульсної складової розрядного струму, пов'язаною з розповсюдженням стримерів.

У випадку додавання озону, внесок імпульсної складової розрядного струму суттєво змінюється відносно постійної складової розрядного струму в залежності від доданої концентрації озону. Якщо у випадку з повітрям без додавання озону, внесок імпульсної складової розрядного струму у загальний струм розряду є близько 2 раз більший ніж постійної складової струму, то збільшення концентрації озону призводить до зворотної зміни внеску складових у загальний струм. За концентрації озону $C[O_3]=4.8 \text{ г/м}^3$, внесок постійної складової розрядного струму у загальний струм розряду є у 2-3 рази більший,

ніж внесок імпульсної складової струму. Додавання озону змінює склад негативних іонів в якому домінують іони озону, що призводить до зменшення електропровідності стримерного каналу, його скорішої деградації та зменшення внеску імпульсної складової.

У випадку домішки озону до повітря (див. Рис. 2.13, $C[O_3]=1.1 \text{ г/м}^3$, $C[O_3]=2 \text{ г/м}^3$) спостерігається різке збільшення (зміна закономірності) імпульсної складової при переході від режиму з розповсюдженням первинних стримерів (PS) до режиму з розповсюдженням первинних та вторинних стримерів (PS/SS). Тобто, така сама поведінка імпульсної складової розрядного струму спостерігалася у випадку дослідження розряду голка-площина за позитивної полярності у N_2-O_2 сумішах (див. Рис. 2.8 та підпис щодо зареєстрованих режимів) та повітрі, що надані у Розділі 1 п.1.3.

Висновки до розділу 2

За дослідженнями та аналізом впливу електронегативних домішок (кисню, водяних парів, озону) в N_2-O_2 сумішах на електродинамічні характеристики різних режимів розряду в електродній системі голка – площина при позитивному та негативному потенціалі на вістрі виявлені наступні результати.

Порівняння результатів досліджень для різних режимів розряду надані у таблиці 2.1.

- В режимі розряду із стаціонарним струмом при позитивній полярності потенціалу на вістрі не спостерігається зміни ВАХ при додаванні електронегативних домішок, тобто не утворюється достатньої густини негативних іонів для зміни електричних характеристик розряду, що обумовлено локалізацією процесів народження та загибелі електронів у вузькій іонізаційній області, де частота процесів прилипання електронів набагато менша порівняно з частотою іонізації;
- В режимі розряду з негативною полярністю потенціалу на вістрі спостерігається зміна ВАХ при додаванні електронегативних домішок, тобто

зростання концентрації електронегативних домішок призводить до істотної зміни електричних характеристик розряду, що обумовлено зміною електропровідності розрядного проміжку через прилипання електронів при русі з іонізаційної області біля гострого електроду, у зовнішню дрейфову область, в якій превалюють процеси прилипання електронів.

•

Таблиця 2.1

Порівняння результатів досліджень для різних режимів розряду.

Вплив електронегативних домішок (O_2 , O_3 , H_2O)	Негативна полярність потенціалу на вістрі (НП)	Позитивна полярність потенціалу на вістрі		
		Режим постійного струму (СПП)	Режим нестационарного струму НСПП (PS)	Режим нестационарного струму НСПП (PS/SS)
Умови в розряді для процесів прилипання електронів до електронегативних домішок	Наявні	Суттєво обмежені	Наявні	
Вплив на ВАХ розряду	Спостерігається істотний вплив	Впливу не спостерігається	Спостерігається істотний вплив	
Вплив на імпульсну складову струму	Не було предметом дослідження	Не має імпульсної складової	Спостерігається істотний вплив	
Вплив на постійну складову струму	Не було предметом дослідження	Не спостерігається	Не спостерігається	

Продовження таблиці 2.1

Вплив електро- негативних домішок (O ₂ , O ₃ , H ₂ O)	Негативна полярність потенціалу на вістрі (НП)	Позитивна полярність потенціалу на вістрі		
		<i>Режим постійного струму (СПП)</i>	<i>Режим нестационарного струму НСПП (PS)</i>	<i>Режим нестационарного струму НСПП (PS/SS)</i>
Співвідношення імпульсної та постійної складової струму у випадку N ₂ -O ₂ сумішей	Не було предметом дослідження	Не має імпульсної складової	Імпульсна складова є більше за постійну складову, окрім випадку 95% кисню	Імпульсна складова в рази більша постійної складової. Спостерігається різке збільшення внеску імпульсної складової у загальний струм у порівнянні з режимом SS
Співвідношення імпульсної та постійної складової струму у випадку повітря з додаванням озону	Не було предметом дослідження	Не має імпульсної складової	Із додаванням озону імпульсна складова розрядного струму із домінуючої стає меншою у порівнянні з постійною складовою розрядного струму	Спостерігається різке збільшення внеску імпульсної складової у загальний струм у порівнянні з режимом SS

- В режимі розряду із нестаціонарним струмом при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді спостерігається істотні зміни ВАХ при додаванні електронегативних домішок, тобто утворюються достатні зменшення електропровідності розрядного проміжку за рахунок зростання густини негативних іонів, що обумовлено домінуванням процесів прилипання електронів над процесами іонізації у каналі первинного та вторинного стримерів;
- Поведінка постійної складової струму в режимі нестаціонарного протікання струму при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді, яка пов'язана з дрейфом іонів під час розпаду просторового заряду між двома послідовними стримерами, є аналогічною до поведінки розрядного струму стаціонарного режиму при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді, тобто додавання електронегативних домішок фактично не впливає на поведінку цих складових розрядного струму;
- Імпульсна складова струму істотно залежить від додавання електронегативних домішок та відповідає за зміну ВАХ розряду в режимі нестаціонарного протікання струму при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді;
- Внесок імпульсної складової розрядного струму у загальний розрядний струм у порівнянні з внеском постійної складової струму суттєво залежить від складу газу та наявності електронегативних домішок. При збільшенні концентрації електронегативних домішок домінуючий внесок імпульсної складової розрядного струму зникає і внесок постійної складової зрівнюється або навіть набагато переважає внесок імпульсної складової розрядного струму в загальний струм розряду. Процеси дисоціативного прилипання впливають на склад негативних іонів, зменшують електропровідність та призводять до більш швидкої деградації каналу первинного стримеру. Додавання озону змінює склад негативних іонів з кисню на іони озону, які значно більше впливають на електропровідність каналу та деградацію стримера. Таким чином, додавання електронегативних домішок призводить до зменшення імпульсної складової

розрядного струму та збільшення внеску постійної складової розрядного струму в енергетичний баланс нестационарного режиму безбар'єрного розряду в системі електродів голка-площина.

- Додавання електронегативних домішок призводить до зміщення режиму (PS/SS) у бік більшого діапазону напруги, що призводить до збільшення необхідної енергії щоб отримати режим розряду з первинними стримерами, що замикають проміжок та подальшим розповсюдженням вторинних стримерів (PS/SS).
- Вплив електронегативних домішок на електричні та електродинамічні характеристики розрядів в різних режимах (СПП, НП, НСПП (PS), НСПП (PS/SS) пояснюється наявністю або відсутністю сприятливих умов розряду для процесів дисоціативного прилипання електронів до електронегативних газів. Такі умови є наявними в розряді голка – площина за режимів НП, НСПП (PS), НСПП (PS/SS), в яких відбуваються суттєві зміни електричних та електродинамічних характеристик режимів розрядів. Відсутність впливу електронегативних домішок на режим СПП є наслідком відсутності умов для дисоціативного прилипання електронів в цьому режимі розряду.

Основні результати Розділу 2 опубліковані в роботах [3а, 7] та доповідалися на конференціях [8, 10, 14].

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ОЗОНУ В НЕРІВНОВАЖНИХ УМОВАХ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ В СИСТЕМІ ЕЛЕКТРОДІВ ГОЛКА-ПЛОЩИНА. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМІШОК НА ЕФЕКТИВНІСТЬ СИНТЕЗУ ОЗОНУ.

Електросинтез озону в нерівноважних умовах газового розряду відбувається в кисневмісних газах, переважно це повітря або кисень. В промислових умовах джерелом кисню можуть виступати балони з технічним киснем, зріджений кисень або генератори кисню, які в залежності від продуктивності можуть видавати різний склад $N_2 - O_2$ газової суміші.

Розділ 3 наводить результати досліджень впливу електронегативних домішок (а саме складу $N_2 - O_2$ сумішей, що перекривають можливості використання різного складу сумішей $N_2 - O_2$ від повітря до технічного кисню, що по складу близький до параметрів генераторів кисню й складу газу N_2 (95%) – O_2 (5%), який доповнює дослідження в умовах низького вмісту кисню) на ефективність синтезу озону, розглядаючи різні режими газового розряду в системі електродів голка-площина:

- режим негативної полярності потенціалу (НП);
- стаціонарний режим позитивної полярності потенціалу (СПП);
- нестаціонарні режими позитивної полярності потенціалу (НСПП):
 - PS (розповсюдження первинного стримера, що не досягає катоду);
 - PS /SS (розповсюдження первинного стримера, що досягає катоду з подальшим розповсюдженням вторинного стримера).

Дослідження розряду проводилося на експериментальному стенді, опис якого представлений у п.1.2. Застосовані у дослідженні методики вимірювання характеристик розряду надані у п.1.2.1 – 1.2.2. В дослідженні проводилися вимірювання середнього струму, напруги на розрядному проміжку, концентрації озону, осцилограм струму, постійної та імпульсної складової розрядного струму, витрати газової суміші.

3.1 Синтез озону у режимі розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі

Додатковий опис умов дослідження режиму розряду при негативній полярності потенціалу на гострому електроді до наданих у п.1.2:

- Міжелектродна відстань 10 мм,
- Газові суміші (суміші азоту та кисню у наступних пропорціях):
 $O_2 5\% + N_2 95\%$, $O_2 20\% + N_2 80\%$, $O_2 40\% + N_2 60\%$, $O_2 60\% + N_2 40\%$,
 $O_2 80\% + N_2 20\%$, $O_2 95\% + N_2 5\%$.

В ході досліджень синтезу озону було отримано вольт-амперні характеристики розряду в режимі негативної полярності потенціалу на вістрі та відповідний рівень концентрації озону при вимірюванні кожної точки ВАХ.

ВАХ розряду для сумішей із різним вмістом азоту та кисню в азотно-кисневій суміші представлена на Рис. 3.1.

Видно, що збільшення кисню (електронегативного газу) призводить до збільшення напруги для забезпечення аналогічного рівня розрядного струму. Поведінка ВАХ є подібна до результатів досліджень НП та пояснень такої поведінки ВАХ, що були надані у Розділі 2, п. 2.2.

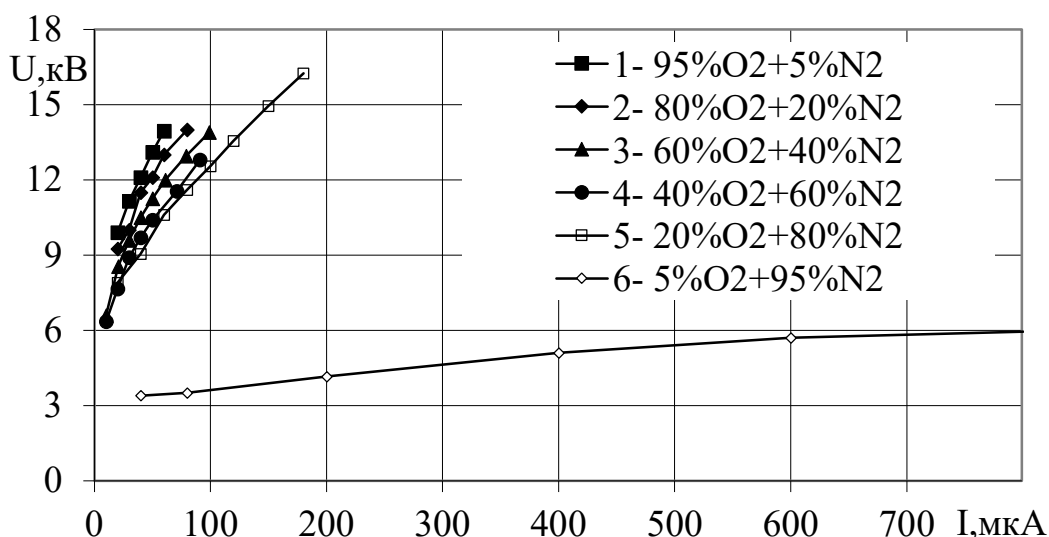


Рис. 3.1 ВАХ розряду при негативній полярності потенціалу на вістрі для

N_2 - O_2 сумішей із різним вмістом азоту та кисню

($d=10$ мм, витрата газової суміші 0,6л/хв)

На Рис. 3.2 представлена залежність концентрації озону від вкладеної у розряд потужності для сумішей із різним вмістом азоту та кисню в N_2 - O_2 суміші. Із залежності на Рис. 3.1 видно, що за малого вмісту кисню (5%) синтезу озону не відбувається, тобто концентрації кисню замало для генерації у розряді помітної кількості озону.

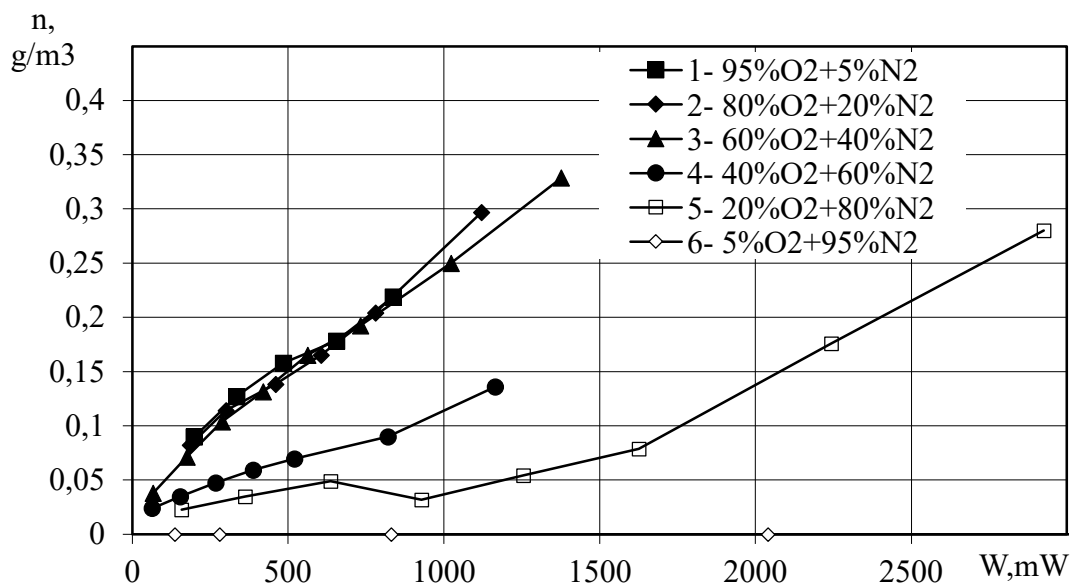


Рис. 3.2 Залежність концентрації озону від вкладеної в розряд потужності при негативній полярності за різних N_2 - O_2 сумішей ($d=10$ мм, витрата газової суміші 0,6л/хв)

З ростом вмісту кількості кисню зростає кількість синтезованого озону та покращується ефективність напрацювання озону у розряді, при чому для сумішей із вмістом кисню $>60\%$, ефективність синтезу озону практично не змінювалась.

3.2 Синтез озону у стаціонарному режимі розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді

В ході досліджень синтезу озону було отримано ВАХ стаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді,

осцилограми струму задля контролю за режимом протікання розрядного струму та відповідний рівень концентрації озону при вимірюванні кожної точки ВАХ.

Додатковий опис умов дослідження стаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді до наданих у п.1.2:

Гострий електрод був підібраний таким чином, щоб розряд мав суттєвий проміжок ВАХ із стаціонарним протіканням розрядного струму.

- Міжелектродна відстань 6 мм,
- Газова суміш ($20\% O_2 + 80\% N_2$, $40\% O_2 + 60\% N_2$)

ВАХ розряду в режимі (СПП) для сумішей із різним вмістом азоту та кисню в $N_2 - O_2$ суміші представлена на Рис. 3.3.

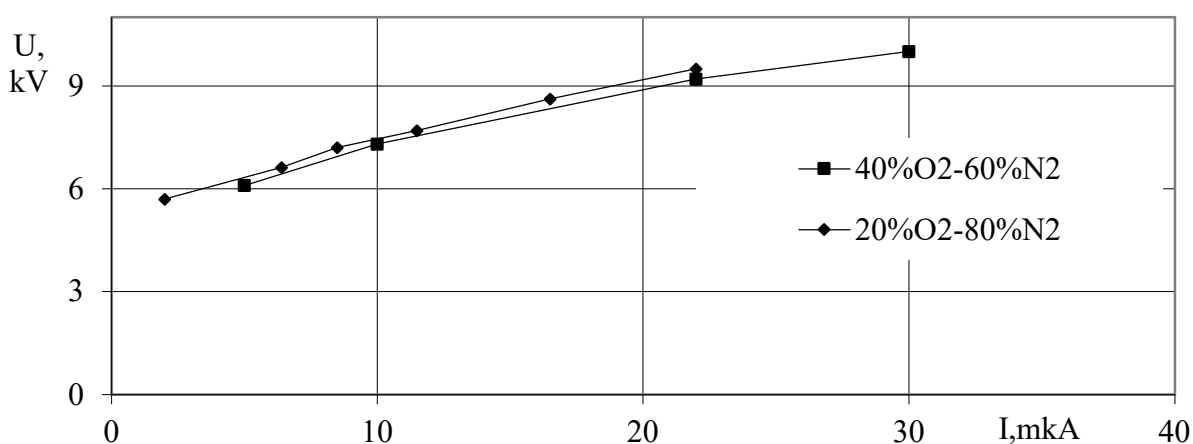


Рис. 3.3 ВАХ характеристика розряду для сумішей із різним вмістом азоту та кисню в азотно-кисневій суміші ($d=6$ мм, витрати газової суміші 0,6л/хв)

Залежність постійної та імпульсної складової розрядного струму від прикладеної напруги представлена на Рис. 3.4.

З виміру складових розрядного струму видно (Рис. 3.4), що імпульсна складова розрядного струму відсутня, тобто розряд має стаціонарний режим протікання струму.

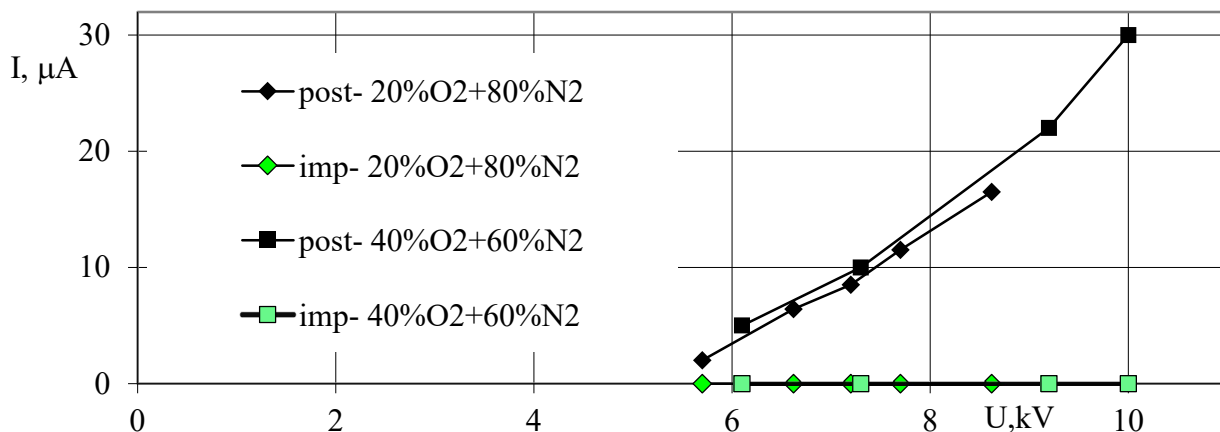


Рис. 3.4 Залежність постійної та імпульсної складової розрядного струму від прикладеної напруги

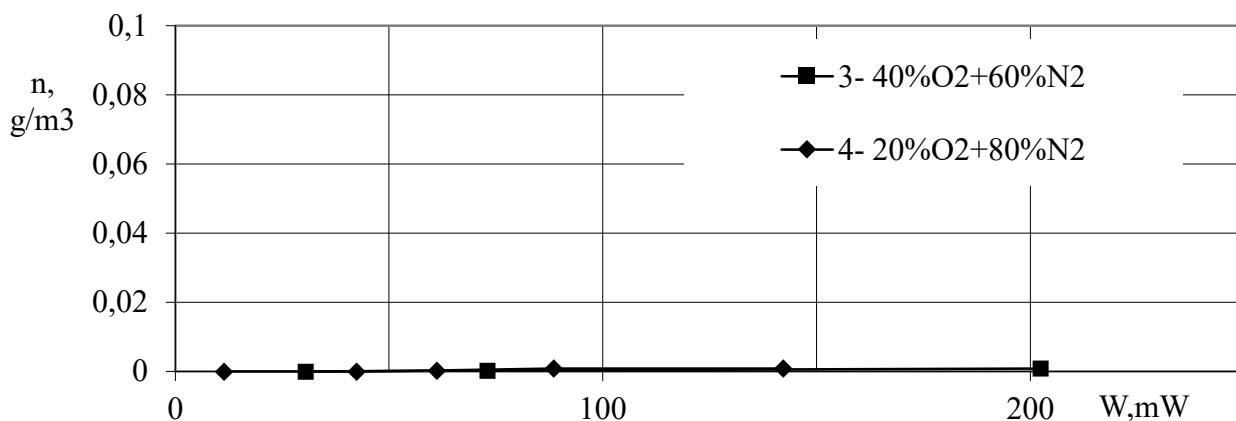


Рис. 3.5 Залежність концентрації озону від вкладеної в розряд потужності при стаціонарному режимі розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі у азотно-кисневій суміші ($d=6\text{ мм}$, витрати газової суміші $0,6\text{ л/хв}$).

Із залежності на Рис. 3.5 видно, що за вкладу до 200 mW та за вмісту кисню у $\text{N}_2 - \text{O}_2$ суміші (20% та 40% O_2) практично не спостерігається синтезу озону (рівень генерації до $1\text{ мгO}_3/\text{м}^3$). Порівняльний аналіз генерації озону в розряді за режиму негативної полярності (Рис. 3.2) та режиму стаціонарного струму позитивної полярності (Рис. 3.5) за однакових умов (рівень потужності вкладеної в розряд 200 mW , склад та витрати газової суміші) показує, що режим негативної полярності має на порядок вищі значення концентрації озону, тобто

30 ÷ 50 мгО₃/м³ проти концентрації озону 1 мгО₃/м³ за режиму стаціонарного струму позитивної полярності.

3.3 Синтез озону у нестаціонарному режимі горіння розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді

В ході досліджень синтезу озону було отримано ВАХ нестаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі, осцилограми струму задля контролю за режимом протікання нестаціонарного розрядного струму (Рис. 3.6) та відповідний рівень концентрації озону при вимірюванні кожної точки ВАХ.

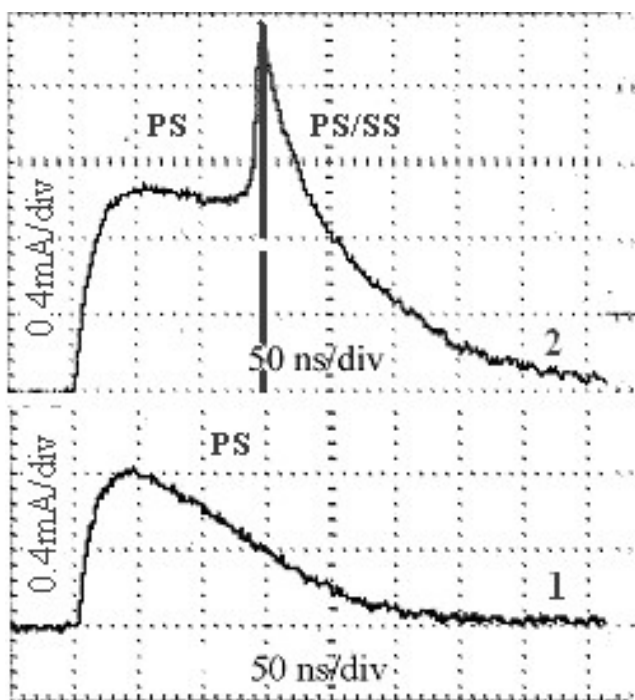


Рис. 3.6 Характерні імпульси розрядного струму 1) режим PS, 2) режим PS/SS

Додатковий опис умов дослідження нестаціонарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді до наданих у п.1.2:

Міжелектродна відстань 10 мм, газові суміші: O₂5%+N₂95%; O₂20%+N₂80%; O₂60%+N₂40%; O₂80%+N₂20%; O₂95%+N₂5%.

ВАХ характеристика нестационарного режиму розряду при позитивній полярності потенціалу на гострому електроді для сумішей із різним вмістом азоту та кисню в N_2 - O_2 суміші представлена на Рис. 3.7.

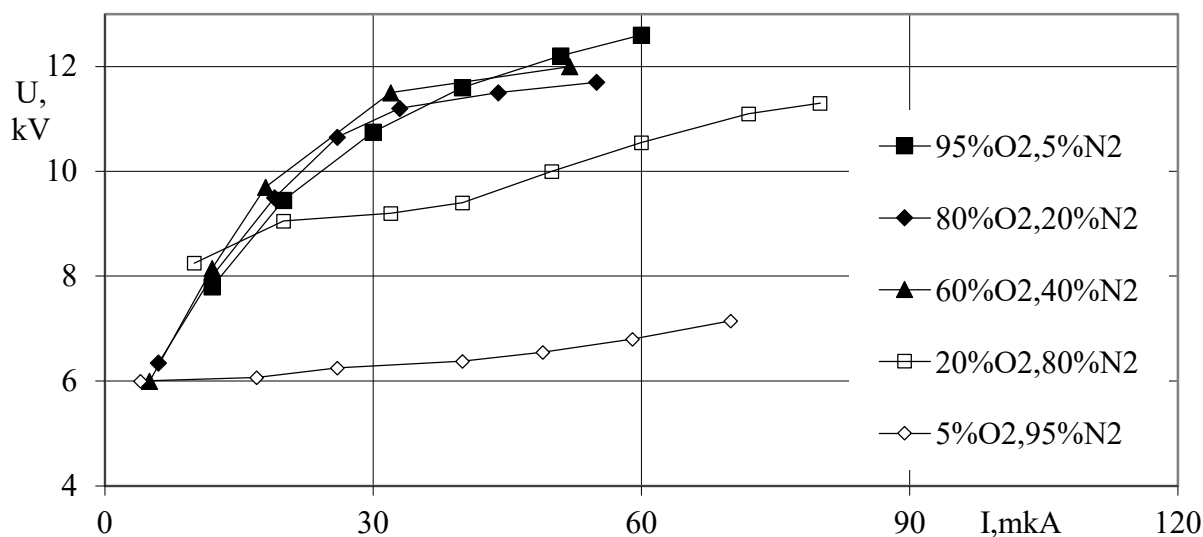


Рис. 3.7 ВАХ нестационарного режиму розряду позитивної полярності за різних N_2 - O_2 сумішей ($d=10$ мм, витрата газової суміші 0,6л/хв.)

На ВАХ спостерігається збільшення напруги для досягнення того самого рівня розрядного струму при збільшенні частки кисню у N_2 - O_2 суміші. Реєстрація осцилограм струму надавала можливість вимірювання постійної та імпульсної складової розрядного струму та ідентифікувати режими нестационарного протікання струму (PS або PS/SS).

На Рис. 3.8 представлена залежність концентрації озону синтезованої у розряді від потужності ($W=I \times U$, Рис. 3.8a) та від імпульсної складової потужності ($W_i=I_{imp} \times U$, Рис. 3.8b), що вкладена у розряд за різних N_2 - O_2 сумішей.

В таблиці 3.1 надані показники режимів розряду, вкладеної у розряд потужності та енерговитрат на синтез озону для різних сумішей із вмістом азоту та кисню.

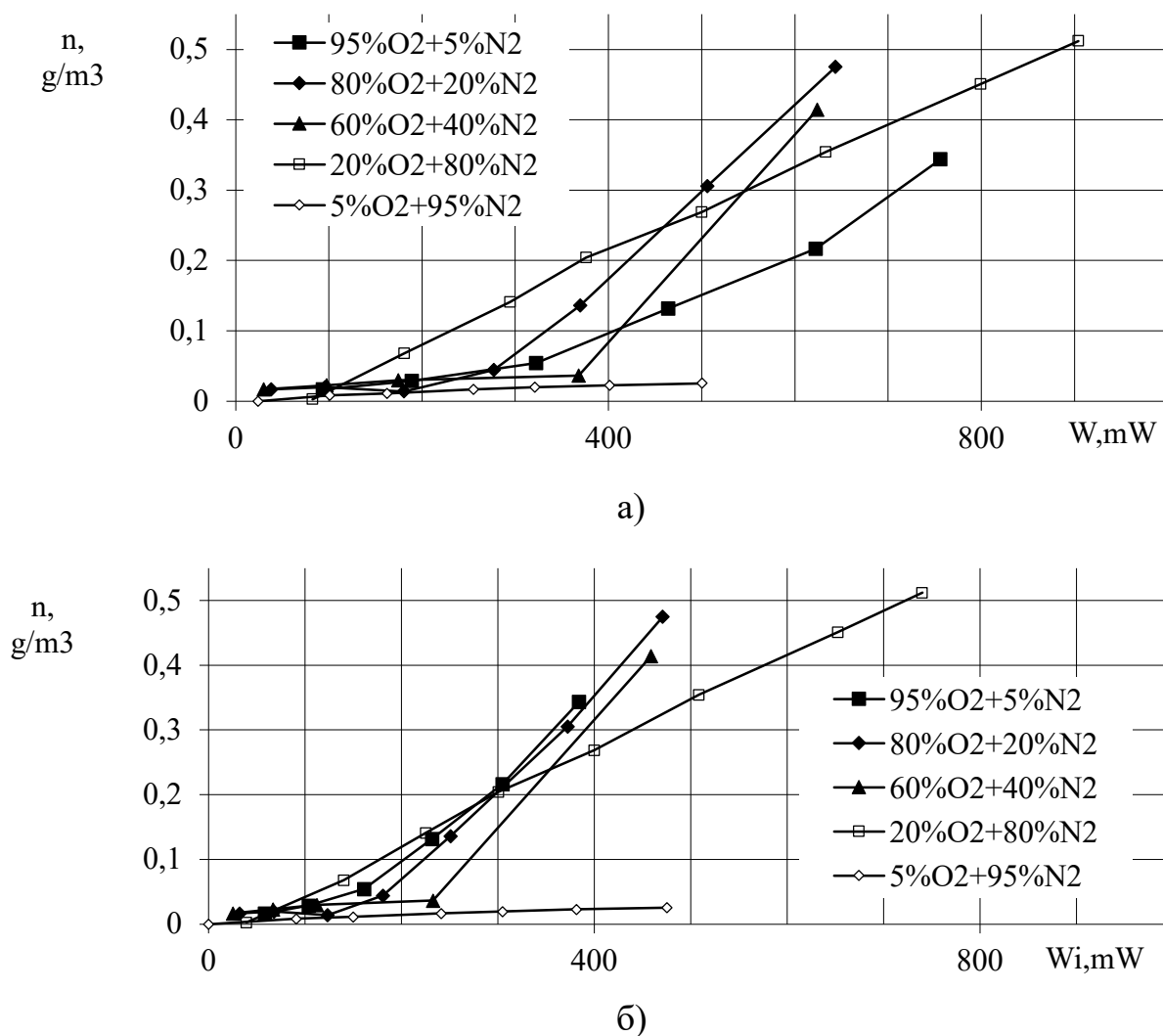


Рис. 3.8 Залежність концентрації озону, синтезованого у розряді від потужності (а), що вкладена у розряд та (б) від імпульсної складової потужності за різних N_2 - O_2 сумішей ($d=10$ мм, витрата газової суміші 0,6л/хв.) для нестационарного режиму розряду при позитивній полярності.

Із залежності $n[O_3]=f(W)$, Рис. 3.8а та таблиця 3.1 видно, що витрати енергії на синтез озону у випадку частки O_2 95% у суміші N_2 - O_2 є більшими ніж у випадку частки O_2 20%, 60%, 80% у суміші N_2 - O_2 у режимі (PS/SS).

Витрати енергії на синтез озону у випадку частки O_2 60 %, 80% у суміші N_2 - O_2 за режиму розповсюдження первинного стримеру (PS) є більшими ніж у випадку частки O_2 20% у суміші N_2 - O_2 у режимі з розповсюдженням вторинного стримера (PS/SS). Тобто синтез озону у режимі первинного стримера, що досягає

катоду з подальшим розповсюдженням вторинного стримеру (PS/SS) є більш ефективний за режим розповсюдження первинного стримера, що не досягає катоду (PS).

Таблиця 3.1

Енергетичні витрати на синтез озону в режимах поширення первинного (PS) та первинного й вторинного стримерів (PS/SS) у різних N₂-O₂ сумішах.

Склад газової суміші	Режими розряду	Діапазон потужності горіння розряду в N ₂ -O ₂ суміші, mW	Енерговитрати на синтез озону у розряді, Вт*год/г
5%O ₂ +95%N ₂	PS	Не спостерігався	————
	SS	[20...500]	340-540
20%O ₂ +80%N ₂	PS	Не спостерігався	————
	SS	[80...900]	60
60%O ₂ +40%N ₂	PS	[30...370]	150-200
	SS	[368...625]	50
80%O ₂ +20%N ₂	PS	[40...370]	135-175
	SS	[370...645]	45
95%O ₂ +5%N ₂	PS	[15...760]	75-150
	SS	Не спостерігався	————

Залежність концентрації озону від потужності, що відповідає імпульсній складовій розрядного струму $n[O_3]=f(W_i)$ на Рис. 3.8b, виключає вплив постійної складової розрядного струму. Тобто виключає витрати енергії на процеси, що відповідають постійній складовій розрядного струму, а саме дрейф заряджених частинок між проходженням стримерів. Із залежності видно, що графіки стали ближчими один до одного, але все ж таки відрізняються за двома показниками:

- Ефективність синтезу озону за режиму з розповсюдженням вторинного стримеру (PS/SS) більша ніж за режиму первинного стримеру, що не досягає

катоду (PS) навіть за умови значного перевищення концентрації кисню у суміші (за виключенням дуже збідненої на кисень суміші – O_2 5% та N_2 95%)

- Ефективність синтезу озону на максимумі потужності, фактично у режимі максимальної імпульсної складової розрядного струму збільшується при збільшенні частки кисню (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2

**Енерговитрати на синтез озону у розряді за максимальної величини
імпульсної складової розрядного струму**

Склад газової суміші	Режими розряду	Енерговитрати на синтез озону у розряді, Вт*год/г (врахована імпульсна складова потужності на максимумі потужності нестационарного режиму)
5% O_2 +95% N_2	PS/SS	619
20% O_2 +80% N_2	PS/SS	48
60% O_2 +40% N_2	PS/SS	36
80% O_2 +20% N_2	PS/SS	33
95% O_2 +5% N_2	PS	37

- Режим розряду (PS) у випадку з 95% кисню все одно залишається менш ефективним або близьким по ефективності у порівнянні з режимом PS/SS у сумішах з меншим вмістом кисню 80%, 60% кисню у N_2 - O_2 суміші, навіть за умови врахування лише імпульсної складової розрядного струму. Тобто умови для процесів утворення озону (появи атомарного кисню) відрізняються у випадку первинного та вторинного стримерів та є більш сприятливими у випадку вторинного стримера.

У роботі [92] показано, що поширення вторинного стримеру в повітрі відбувається в результаті прилипальної нестійкості, яка розвивається в каналі первинного стримеру і заснована на зростаючій залежності частоти дисоціативного прилипання електрона до молекули кисню від наведеного електричного поля. Крім того, спектрометричні дослідження Рис. 3.9 [148]

показали, що при поширенні первинного стримера випромінювання розряду пов'язане з іонізаційною областю головки стримеру, тоді як в області перед і позаду головки первинного стримеру, що поширюється, випромінювання не реєструється.

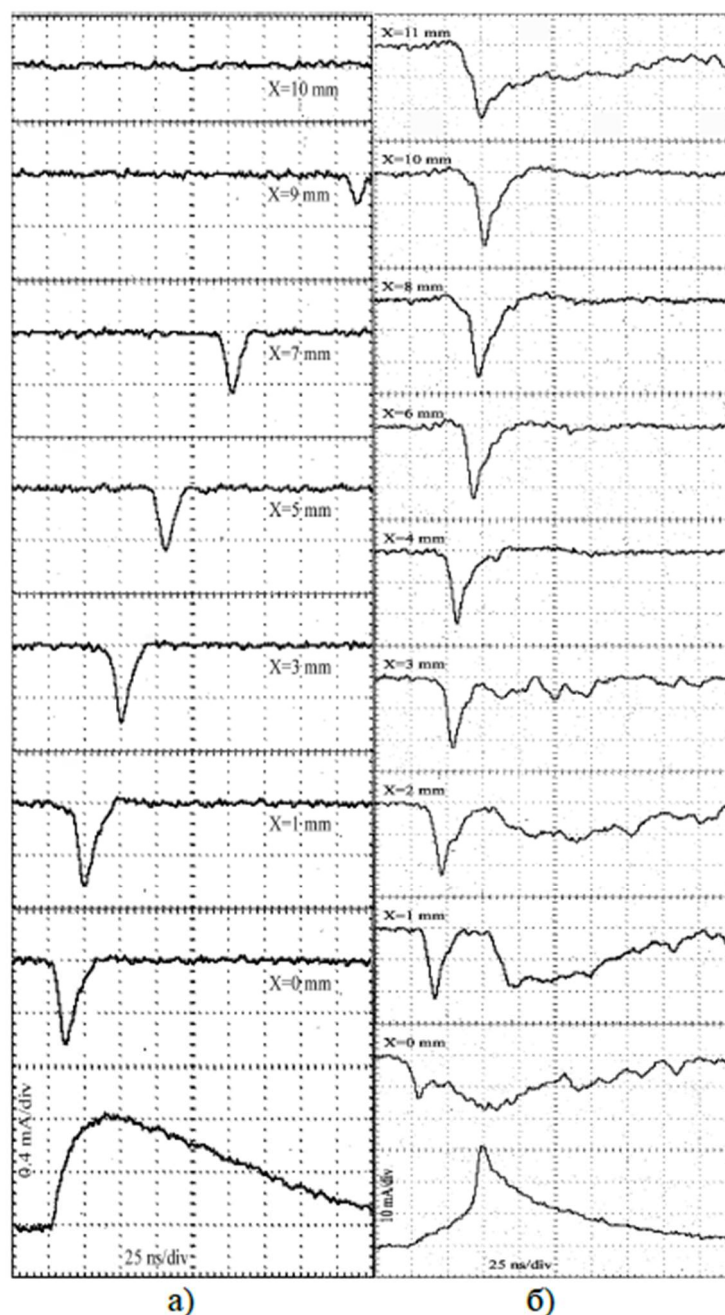


Рис. 3.9 Осцилограми імпульсів струму розряду у повітрі та сигнали випромінювання розряду, що вирізалися щілиною на різних відстанях від анода в проміжку $d=11$ мм.

(а) - $U=6$ кВ, $I=3.5$ μ А – режим PS; б) - $U=11$ кВ, $I=50$ μ А – режим PS/SS

При поширенні вторинного стримеру випромінювання реєструється по всій довжині вторинного стримеру, що говорить про збільшення електричного поля в каналі за його фронтом. Тобто, електрони в каналі первинного і вторинного стримерів рухаються в різних електричних полях, але як в першому, так і в другому випадку електричне поле в каналі знаходиться в характерній для процесів дисоціативного прилипання електронів до електронегативних компонентів газу. В каналі первинного стримеру напруженість електричного поля мала (20-50 Td) й знаходиться в діапазоні прилипання електронів до молекули O₂ [64, 65, 95, 117], це й призводить до істотного зростання густини негативних іонів у каналі за головкою стримеру. Розповсюдження вторинного стримера призводить до підвищення електричного поля в каналі первинного стримера до 100 Td [92, 99, 116], в результаті процесів, що саме контролюються реакціями прилипання електронів.

Існує кілька процесів прилипання електронів:

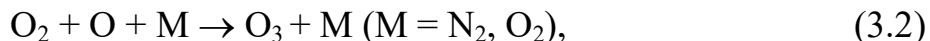
- (i) з утворенням негативного молекулярного іона,
- (ii) дисоціативне прилипання,
- (iii) полярна дисоціація.

В області електричних полів (нижче за поріг іонізації) можливі лише процеси прилипання електронів (i, ii). В Розділі 2, п.2.2 наданий більший перелік реакцій утворення негативних іонів (реакції 2.1-2.12), в якому реакції дисоціативного прилипання (2.1-2.5) є основним джерелом утворення первинних негативних іонів у нерівноважному розряді атмосферного тиску [107-110].

Наявна кореляція в результатах дослідження для різних режимів розряду у системі електродів голка- площа між впливом електронегативних домішок на ВАХ (провідність розрядного проміжку) та ефективністю синтезу озону показує, що дисоціативне прилипання (3.1) є помітним каналом генерації атомарного кисню:



яке є проміжною реакцією для основної реакції синтезу озону (3.2) в розряді з вмістом кисню та азоту [60].



Підвищення ефективності синтезу озону в розряді за режиму розповсюдження вторинного стримера у порівнянні з режимом первинного стримера може бути пов'язане із збільшенням частоти дисоціативного прилипання електронів до молекули кисню в електричному полі вторинного стримера.

3.4 Порівняльний аналіз особливостей синтезу озону за різних режимів розряду в системі голка - площа

Проведені дослідження різних режимів розряду в сумішах $\text{N}_2\text{-O}_2$ газів надали змогу порівняти ефективність синтезу озону в залежності від режимів розряду.

Були розглянуті наступні режими розряду в системі голка - площа:

- режим розряду за негативній полярності потенціалу на вістрійному електроді (НП),
- режим розряду з стаціонарним протіканням струму за позитивної полярності потенціалу на вістрійному електроді (СПП),
- режим розряду з нестаціонарним протіканням струму з розповсюдженням первинного стримеру, що не досягає катоду за позитивної полярності потенціалу на вістрійному електроді (PS),
- режим розряду з нестаціонарним протіканням струму з розповсюдженням первинного стримера, що замикає розрядний проміжок з подальшим розповсюдженням вторинного стримеру за позитивної полярності потенціалу на вістрійному електроді (PS/SS).

Режим СПП виявився фактично не придатним до синтезу озону, що співвідноситься з відсутністю умов в розряді для утворення негативних іонів в

реакціях дисоціативного прилипання електронів, тобто утворення атомарного кисню в реакціях (3.1).

В інших трьох режимах розряду (НП, PS, PS/SS), що досліджувалися в однакових умовах, але за різної полярності на гострому електроді, спостерігався порівняний рівень синтезу озону [147, 154].

На Рис. 3.10 а, б представлені залежності концентрації озону синтезованої у розряді в режимах (НП, PS, PS/SS) для різних газових сумішей (95%O₂+5%N₂, 80%O₂+20%N₂, 60%O₂+40%N₂, 20%O₂+80%N₂, 5%O₂+95%N₂).

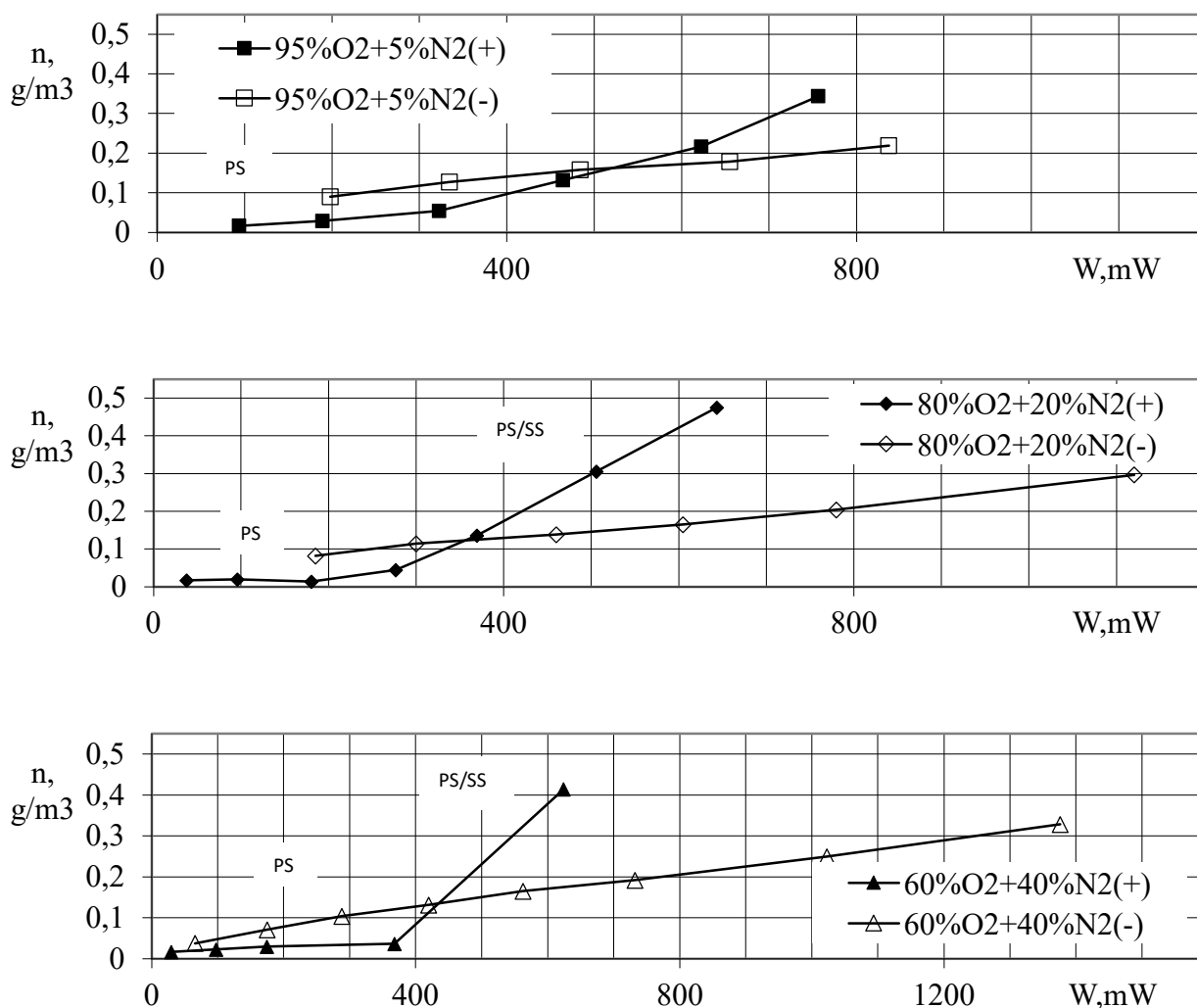


Рис. 3.10 (а) - залежність концентрації озону від вкладеної в розряд потужності за негативної та позитивної полярності потенціалу на вістрі за різних N₂-O₂ сумішей (d=10мм).

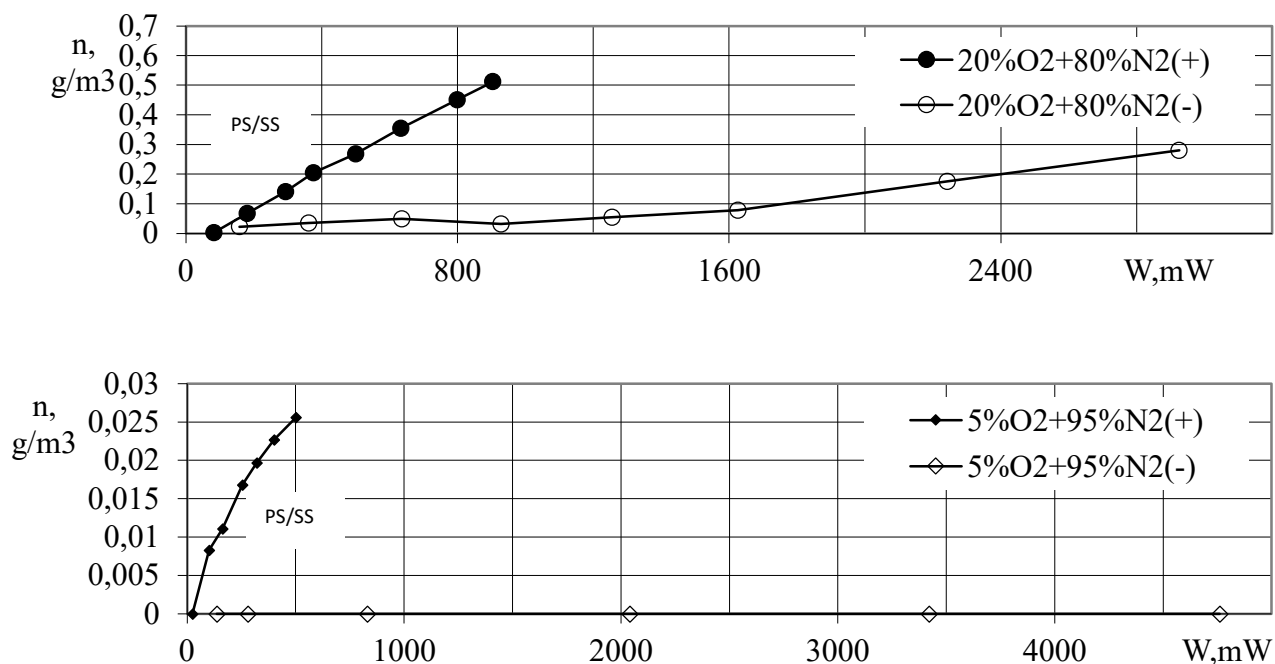


Рис. 3.10 (б)-залежність концентрації озону від вкладеної в розряд потужності за негативної та позитивної полярності потенціалу на вістрі за різних N₂-O₂ сумішей (d=10мм).

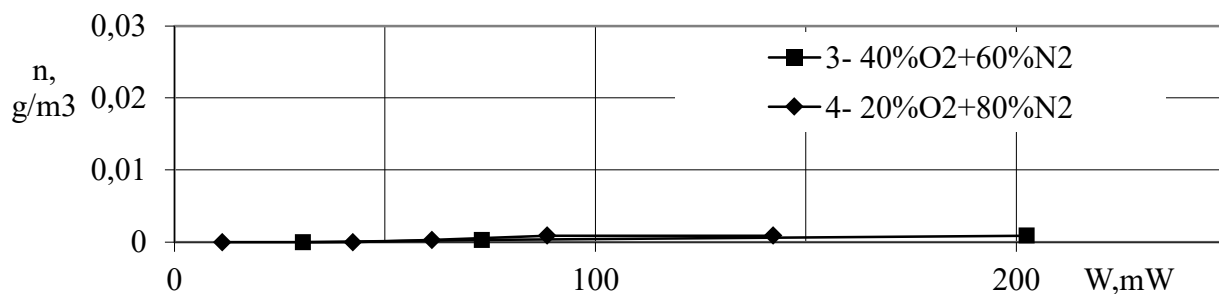


Рис. 3.11 Залежність концентрації озону від вкладеної в розряд потужності при стаціонарному режимі розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрі у азотно-кисневій суміші. (Рис. 3.5, Розділ 3)

Демонстрацію низької ефективності синтезу озону у режимі СПП у порівнянні з режимами НСПП можна навести навіть на прикладі газовій суміші з малим вмістом кисню. Режим PS/SS позитивної полярності у суміші 5%O₂+95%N₂, за потужності 150 mW, має концентрацію озону на рівні 10 мгO₃/м³ у порівнянні з режимом стаціонарного розрядного струму за

позитивної полярності в газових сумішах із значно більшим вмістом кисню $20\%O_2+80\%N_2$, $40\%O_2+60\%N_2$, який має концентрацію озону на рівні $1 \text{ мг}O_3/\text{м}^3$ за аналогічної потужності розряду. Якщо порівняти однакові умови за вмістом кисню, наприклад суміш $20\%O_2+80\%N_2$, то за однакової потужності 180-200 mW, концентрація озону в режимі PS/SS є на рівні 70-100 $\text{мг}O_3/\text{м}^3$, а в режимі СПП концентрація озону є на рівні $1 \text{ мг}O_3/\text{м}^3$. Порівняння із режимом негативної полярності буде також не на користь режиму СПП, де рівень концентрації озону за аналогічної потужності (200 mW) та подібних умов N_2-O_2 газової суміші складає $30 \div 50 \text{ мг}O_3/\text{м}^3$.

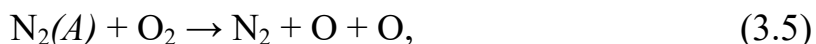
Тобто режим СПП, дійсно, фактично не придатний для синтезу озону у порівнянні з іншими режимами газового розряду в системі електродів голка – площа.

З порівняння залежностей $n[O_3]=f(W)$ на Рис. 3.10, 3.11 видно:

- (PS/SS) нестаціонарний режим позитивної полярності потенціалу на вістрі з розповсюдженням первинного стримера, який замикає розрядний проміжок та розповсюдженням вторинного стримера є найпродуктивнішим та найефективнішим для синтезу озону за всі режими розряду, що були розглянуті у дослідженні,
- режим розряду за негативної полярності на гострому електроді є більш ефективним за нестаціонарний режим позитивної полярності потенціалу на вістрі з розповсюдженням первинного стримера, який не досягає катоду (PS),
- стаціонарний режим позитивної полярності потенціалу на вістрі є не ефективним для синтезу озону (синтезу озону в режимі СПП у $10 \div 100$ разів менш ефективний ніж за режими НП, PS та PS/SS)

Основними реакціями, що напруцьовують атомарний кисень в N_2-O_2 розрядах є наступні (3.3-3.5) [190, 191]:





Порогові енергії електронів E_p , необхідні для реакцій (3.3) і (3.4), становлять 5,1 еВ та 3,6 еВ відповідно [88]. Реакція (3.5) потребує збудженого метастабільного стану азоту, чия енергія збудження з основного стану вище за 6 еВ [101].

Тобто для реакції (3.3, реакції ударної дисоціації кисню) енергія електронів повинна бути більшою в 1.4 рази за порогову енергію електронів для реакції (3.4, реакції дисоціативного прилипання електрона до кисню). Для реакції (3.5, реакція фото дисоціації атомарного кисню) потрібні ще більші енергії, крім того ця реакція є як мінімум двоступінчастою, для реакції (3.5) потрібно мати метастабільний стан азоту й тому за фактом опис впливу цієї реакції в літературі не зустрічається. Розглядається два основних впливи, що призводять до дисоціації молекули кисню, а саме ті, в яких безпосередньо задіяні електрони: реакції (3.3) та (3.4).

Як було вже зазначено раніше, реакція дисоціативного прилипання електронів є основним каналом утворення негативних іонів в розряді N_2 - O_2 з іншими домішками електронегативних газів. Крім того, за суттєвий вплив саме цієї реакції говорять отримані зміни електричних та електродинамічних характеристик розряду у режимах НП, PS, PS/SS. Огляд літератури з розряду в системі голка – площа (подібних електродних систем з неоднорідним розподілом електричного поля) для режимів первинного та вторинного стримерів в повітрі, N_2 - O_2 сумішах з додаванням CO_2 , говорить про подібні до отриманих в роботі результати, з точки зору впливу електронегативних домішок на поведінку ВАХ стримерного режиму розряду. Приведене електричне поле в каналі первинного стримера є характерним для процесів прилипання електронів (20-50Td) [95, 100], прийнятою теорією розповсюдження вторинного стримера є розвиток «прилипальної нестабільності» [89, 90, 92, 116].

Приведене електричне поле в каналі вторинного стримера є близько 100 Td, що є близьким до максимуму коефіцієнта дисоціативного прилипання для молекули кисню [92, 116]. На Рис. 3.12 надані частоти реакцій іонізації, двох часткового прилипання (дисоціативного прилипання), трьох часткового прилипання та частоти ефективного прилипання електронів [101], які отримані завдяки моделюванню розряду за допомогою двовимірної осесиметричної моделі для дослідження характеристик первинного та вторинного стримерів у в повітрі при атмосферному тиску та температурі навколишнього середовища. Видно, що в діапазоні приведенного електричного поля E/N , що є характерним для первинного та вторинного стримерів, процеси прилипання електронів до O_2 домінують над іонізаційними процесами за участі N_2 та O_2 , частота двох часткового прилипання (дисоціативного прилипання до O_2) є домінуючою у порівнянні з трьох частковим прилипанням, яке не призводить до появи атомарного кисню.

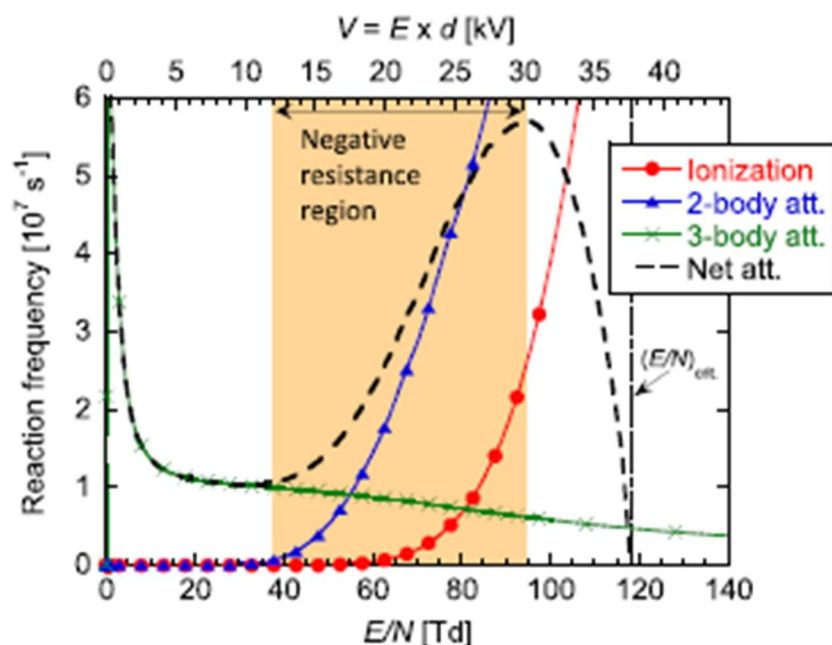


Рис. 3.12 Залежності частоти реакцій іонізації (сума частоти реакцій іонізації N_2 та O_2), двох часткового прилипання електронів до O_2 (дисоціативного прилипання електронів), трьох часткового прилипання електронів до O_2 та частоти ефективного прилипання електронів від E/N [101]

Таким чином, такі дослідження знаходяться у відповідності до результатів, що отримано у роботі й отриманим впливом від додавання електронегативних домішок на проводимість проміжку (зміну ВАХ та параметрів імпульсів розряду, імпульсну складову розрядного струму) та каналу появи атомарного кисню під час розповсюдження стримерів.

Інша розрахункова модель, яка крім реакцій прилипання електронів розглядає вплив ударної дисоціації на отримання атомарного кисню надана у роботі [95]. З отриманих у роботі коефіцієнтів реакцій (Рис. 3.13) видно, що коефіцієнт реакції ударної дисоціації є більший ніж коефіцієнт реакції дисоціативного прилипання у діапазоні, що є характерним для первинного та вторинного стримерів. Крім того, різниця є ще більшою у разі приведенного електричного поля E/N , яке є характерним для електричного поля головки первинного стримера або електричного поля гострого електроду в режимі стаціонарного струму позитивної полярності.

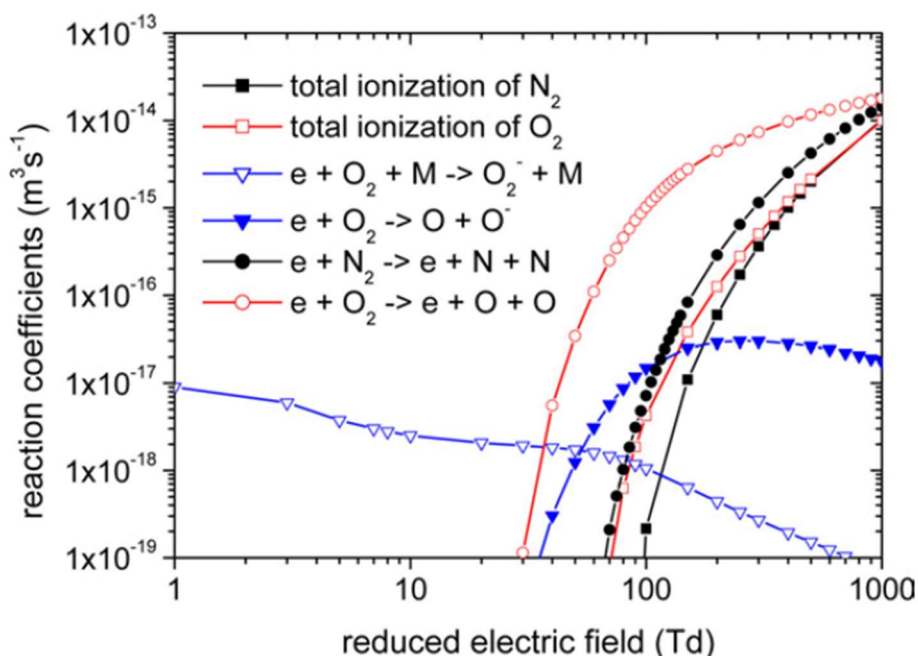


Рис. 3.13 Залежності частоти реакцій іонізації N_2 та O_2 , двох часткового прилипання електронів до O_2 (дисоціативного прилипання електронів), трьох часткового прилипання електронів до O_2 , ударної дисоціації N_2 та O_2 [95]

Той факт, що режим СПП фактично є не ефективним для генерації озону не співвідноситься з розрахованими результатами щодо реакції ударної дисоціації кисню, як головної реакції генерації атомарного кисню й головного впливу на генерацію озону. Умови для синтезу озону в режимі СПП були б кращими ніж умови у режимі негативної полярності, бо тоді б максимальна густина електронів була б в зоні 500 – 1000 Td (біля самого анода), що відповідно Рис. 3.13 є максимально сприятливою зоною для дисоціації кисню електронним ударом у порівнянні з дисоціативним прилипанням.

В той же час, в режимі негативної полярності, в області максимальної густини електронів, що є на межі з областю дрейфу ($E/N = 120$ Td), різниця між коефіцієнтами ударної дисоціації та дисоціативного прилипання електронів є меншою, тобто вплив ударної дисоціації, як основного каналу становився б меншим. В експериментальних результатах досліджень спостерігається зворотна поведінка. Режим негативної полярності є набагато ефективнішим щодо синтезу озону у порівнянні з режимом СПП позитивної полярності. Підсумуємо результати порівняння у таблиці 3.3.

Результати експериментів щодо впливу електронегативних газів на режими розряду та синтез озону в різних режимах розряду більше відповідають моделі, наданій у роботі [101].

Показано, що умови стаціонарного режиму розряду за позитивної полярності є не ефективними для синтезу озону й формування негативних іонів в процесах дисоціативного прилипання електронів до електронегативних газів (формування атомарного кисню в процесах дисоціативного прилипання). З іншого боку, умови стаціонарного розряду позитивної полярності є більш придатними для інших двох основних каналів дисоціації молекулярного кисню - це ударна дисоціація та фотодисоціація.

Також ударна дисоціація та фотодисоціація кисню більш придатна до умов фронту первинного стримера або прикатодної області під час розповсюдження вторинного стримера, в яких приведені електричні поля є порівняними з полями

біля вістря в режимі СПП. Низький рівень ефективності синтезу озону в режимі СПП може свідчити про домінування дисоціативного прилипання над ударною дисоціацією та фотодисоціацією у появі атомарного кисню в плазмохімічних реакціях в безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску.

Таблиця 3.3.

Порівняння експериментальних результатів дослідження режимів СПП та НП з наведеними коефіцієнтами реакцій на Рис. 3.13.

Параметр порівняння	Режим СПП (стаціонарний режим за позитивної полярності на гострому електроді)	Режим НП (розряд за негативної полярності на гострому електроді)
Максимальна густина електронів	Біля вістря в зоні E/N 500-1000 Td (Рис. 1.10)	На межі між зонами іонізації та дрейфу E/N 120 Td (Рис. 2.7)
Коефіцієнт ударної дисоціації (K1) у порівнянні з дисоціативним прилипанням (K2)	$K1 \approx 1000 K2$	$K1 \approx 100 K2$
Концентрація озону за аналогічної потужності розряду	1 мг[O ₃]/м ³	30 ÷ 50 мгO ₃ /м ³
	В умовах, при яких реакції ударної дисоціації мають більший вплив (режим СПП), концентрація озону, отримана в експерименті, є меншою.	

Висновки до розділу 3

Результати роботи (Розділ 3) корелюють із дослідженнями проведеними в різних електродних системах, в яких реалізується режими розряду первинного та вторинного стримерів за позитивної полярності та розряду за негативної полярності.

В роботі [128] досліджувався реактор з електродною системою трубчатих голок - площина за позитивного та негативного потенціалу на голчатому електроді. Було зазначено, що на початковій стадії енергетичного вкладу в такий реактор, режим розряду за негативної полярності більш ефективний за режим розряду позитивної полярності, але не розглядалися питання чому так відбувається, які саме режими розряду реалізовувались, та які процеси є характерними для цих режимів.

В роботах [127, 130] було досліджено бар'єрний поверхневий розряд та розряд в системі електродів багато голок – площина, в яких реалізуються режими розповсюдження первинного та вторинного стримерів. Було показано, що радикали кисню головним чином генеруються у вторинному стримері, а не в первинному стримері.

В розділі 3 проведено порівняльний аналіз та досліджена ефективність синтезу озону у чотирьох різних режимах розряду в системі електродів голка-площина, що мають власні фізичні особливості протікання струму в розрядному проміжку.

- Синтез озону в розряді корелює з наявністю умов для процесів прилипання електронів до електронегативних газів

- в режимі розряду СПП відсутні умови для дисоціативного прилипання електронів та фактично не спостерігається синтезу озону,
- в режимах розряду НП, НСПП (PS) та НСПП (PS/SS) є умови для дисоціативного прилипання електронів та спостерігається значний рівень синтезу озону.

- Дисоціативне прилипання є важливим каналом синтезу атомарного кисню, що впливає на ефективність синтезу озону в розряді голка-площина.
- Синтез озону у режимі НСПП (PS/SS) є ефективнішим за режим PS за рахунок електричного поля в каналі вторинного стримеру, яке є більш ефективним для процесів дисоціативного прилипання електронів до молекул кисню.
- Витрати енергії на процеси, що формують постійну складову нестационарного режиму позитивної полярності (дрейф іонів в період часу між проходженням стримерів) є не ефективними з точки зору генерації озону. Відсутність впливу електронегативних домішок на постійну складову демонструє відсутність умов для процесів прилипання електронів у розрядному проміжку й тим самим умов для генерації атомарного кисню завдяки дисоціативному прилипанню електронів.
- Виключення витрат енергії між проходженням стримерів може привести до значного зменшення постійної складової розрядного струму та відповідно до підвищення ефективності синтезу озону.
- Порівняння ефективності синтезу озону в різних режимах дозволяють ранкувати їх за ефективністю від найбільш ефективного режиму до найменш ефективного режиму розряду: (i) - НСПП (PS/SS), (ii) – НП, (iii) – НСПП (PS), (iv) – СПП.
- Стаціонарний режим позитивної полярності потенціалу (СПП) на вістрі є неефективним для синтезу озону (ефективність синтезу озону у $10 \div 100$ разів менш ефективний за режимами НП, PS та PS/SS).

Основні результати Розділу 3 опубліковані в роботах [2а, 2б, 3а, 7] та доповідалися на конференціях [8, 10, 11, 12, 14].

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ОЗОНУ У ГАЗОВОМУ РОЗРЯДІ В СИСТЕМІ ЕЛЕКТРОДІВ ГОЛКА-ПЛОЩИНА ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ ЖИВЛЕННІ

Дослідження синтезу озону при імпульсному живленні є послідовним кроком щодо перевірки висновку відносно постійної складової розрядного струму нестационарного режиму за позитивної полярності потенціалу на вістрі. Тобто витрати енергії на процеси, що складають постійну складову розрядного струму (дрейфу іонів в часових проміжках між проходженням стримерів) є зайвими витратами, за яких не відбувається корисних для генерації озону процесів дисоціативного прилипання до молекули кисню.

Дослідження розряду проводилося на експериментальному стенді, опис якого представлений у п.1.2. Застосовані у дослідженні методики вимірювання характеристик розряду надані у п. 1.2.3. В роботі проводилися дослідження електродинамічних характеристик розряду, а також ефективності синтезу озону в безбар'єрному озонаторі залежно від тривалості імпульсу та частоти повторення імпульсів за різних витрат робочого газу. В якості джерела робочого газу використовувався генератор кисню AS-12 фірми AirSep, USA. Вимірювання проводилися при двох витратах робочого газу через реактор: 0,7 та 5 л/хв. В роботі досліджувалися характеристики реактора при трьох режимах високовольтного живлення:

- довгі високовольтні імпульси з крутим переднім фронтом та часом спаду напруги на реакторі близько 20 мс (режим "long");
- короткі високовольтні імпульси з тривалістю 300 нс (режим «<short>»);
- постійна напруга (режим «DC»).

4.1 Дослідження синтезу озону у розряді голка – площа при позитивній полярності потенціалу на вістрі при імпульсному живленні

Характерні осцилограми імпульсів напруги і струму в режимі «short» і «long» представлені на Рис. 4.1.

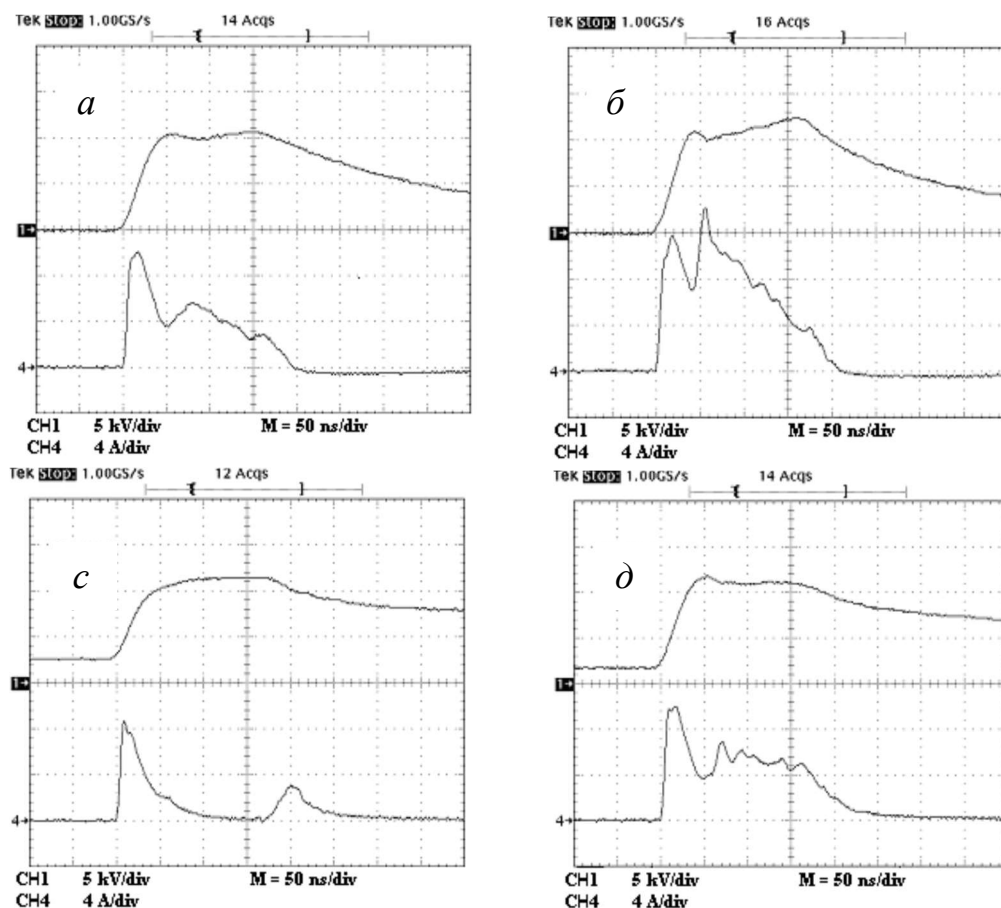


Рис. 4.1 Осцилограма напруги на реакторі (CH1 - перший канал осцилографа) і струму через реактор (CH4 - четвертий канал осцилографа) при витраті робочого газу 5 л/хв і частоті повторення високовольтних імпульсів 333 Гц: а) режим «short», середній струм через реактор 0,2 мА; б) режим "short", середній струм через реактор 0,4 мА; в) режим "long", середній струм через реактор 0,2 мА; г) режим "long", середній струм через реактор 0,4 мА

Зазначимо, що перший імпульс на осцилограмі струму через реактор (канал CH4) обумовлений зарядом ємності реактора та не дає внеску у середній струм розряду. Другий імпульс на осцилограмі струму відповідає власне струму розряду в реакторі, причому в залежності від режиму роботи реактору та середнього струму, що протікає через реактор, його форма суттєво змінюється. В режимі «long» струмові осцилограми відображають лише ту частину струму розряду, яка відповідає імпульсній стадії розряду. Частина струму, яка протікає на стадії напруги, що повільно спадає, вимірювалася окремо.

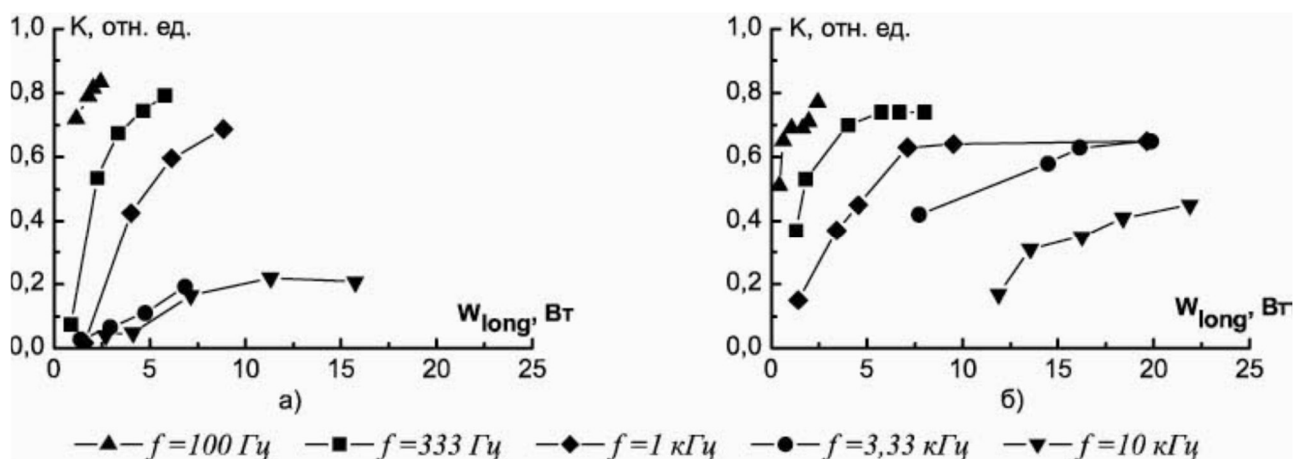


Рис. 4.2 Залежність відносної величини імпульсної складової потужності від повної потужності (Режим «long»), вкладеної в розряд для різної частоти прямування високовольтних імпульсів: а) витрата робочого газу 5 л/хв; б) витрата робочого газу 0,7 л/хв

Слід зазначити, що якщо для режиму «short» вся потужність вкладається в розряд за час проходження імпульсу струму, то в режимі «long» потужність, вкладену в розряд, можна представити у вигляді суми двох вкладів доданків:

$$W_{\text{LONG}} = W_{\text{PULSE}} + W_{\text{DC}}, \quad (4.1)$$

де W_{PULSE} - потужність, що відповідає імпульсній частині розрядного струму, W_{DC} - потужність, відповідна постійної складової струму, частини розрядного струму, W_{LONG} - потужність в режимі «long».

На Рис. 4.2 представлена залежність відносної величини імпульсної потужності $K = W_{\text{PULSE}} / W_{\text{DC}}$ від повної потужності вкладеної в розряд в режимі long при різних частотах прямування високовольтних імпульсів і витратах робочого газу. Як видно з Рис. 4.2, для режиму long імпульсна частина потужності зростає зі зростанням повної потужності вкладеної в розряд. Причому, якщо при низькій частоті проходження імпульсів живлення реактора W_{PULSE} більше W_{DC} , то зі зростанням частоти це співвідношення змінюється зворотне.

За експериментально виміряними значеннями вкладеної в розряд потужності та концентрації озону на виході реактора були визначені енерговитрати (Рис. 4.3) на синтез озону для даного реактора η :

$$\eta = W/(n[O_3] \times Q), \quad (4.2)$$

де $n[O_3]$ - концентрація озону на виході реактора, г/м³, Q - витрата робочого газу через реактор, м³/год, W – потужність вкладена в розряд.

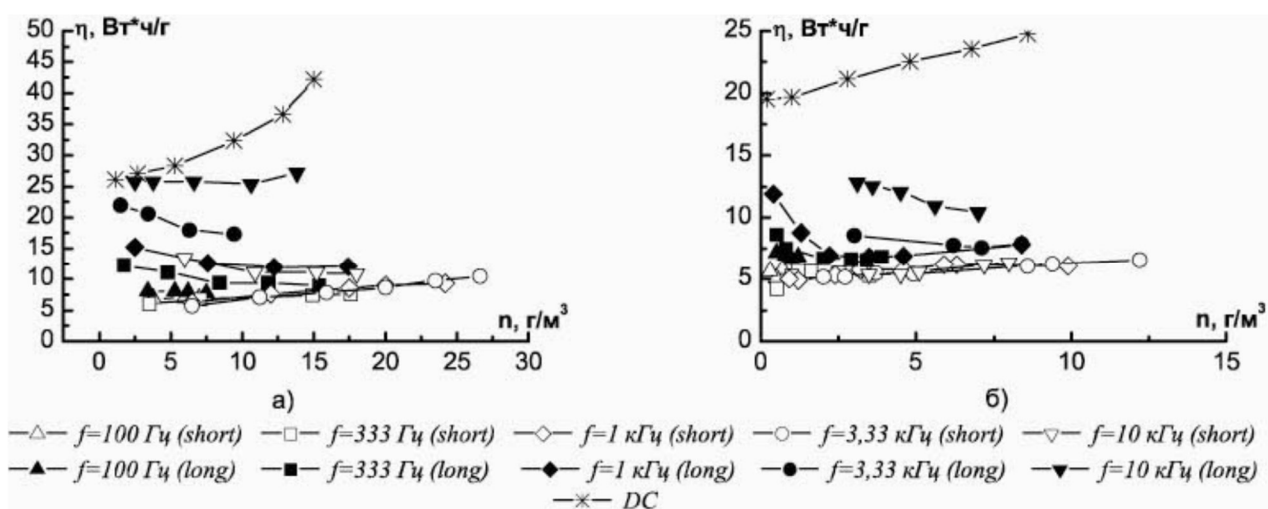


Рис. 4.3 Енерговитрати на синтез озону в залежності від концентрації озону на виході реактора:

а) витрата робочого газу 0,7 л/хв; б) витрата робочого газу 5 л/хв

З Рис. 4.3 видно, що при використанні імпульсного живлення з частотою проходження імпульсів від 100 Гц до 10 кГц енерговитрати на синтез озону збільшуються для імпульсу більшої тривалості.

Енерговитрати за живлення реактора постійною напругою є найбільшими. Імпульсне живлення у режимі «long» із значною постійною складовою струму дає середні показники ефективності. Найкращий за ефективністю режим живлення є режим з коротким імпульсом напруги.

Це пов'язано з тим, що для імпульсу напруги з тривалістю більше 300 нс струм через реактор має крім імпульсної ще й досить велику постійну складову,

внесок якої збільшується зі зростанням частоти слідування імпульсів і зменшується зі збільшенням середньої потужності, вкладеної в реактор.

Синтез озону при імпульсному живленні плазмохімічного реактора можна представити як два незалежні процеси: імпульсна стадія з низькими енерговитратами на синтез озону і стадія повільно спадаючої напруги на реакторі, якій відповідає постійна складова розрядного струму через реактор та яка призводить до збільшення енерговитрат на синтез озону. Таким чином, підтверджено висновки, що фізичні процеси відповідальні за постійну складову розрядного струму в системі електродів голка площа є неефективними для синтезу озону та виключення витрат енергії на ці процеси сприяє покращенню ефективності синтезу озону в розряді. Тобто, що більша величина постійної складової розрядного струму реактора, то вище енерговитрати на синтез озону.

Висновки до розділу 4

1. При накладанні імпульсної напруги, електричний струм, що виникає у розрядному проміжку поділяється на дві частини:

- коротку частину пов'язану з проходженням стримерів крізь проміжок (характерний час 100 нс), що відповідає режимам PS, PS/SS.

- довгу частину пов'язану із розпадом об'ємного розряду, що залишився після проходження стримерів (характерний час 100 мкс).

2. При прикладанні імпульсу напруги різної довжини (300 нс та 20 мс), видно що чим довший імпульс напруги, тим більша постійна складова імпульсного струму та відповідна постійна складова потужності розряду.

3. За довгого імпульсу напруги, при збільшенні частоти слідування імпульсів від 100 Гц до 10 кГц зростає внесок постійної складової імпульсного струму та відповідно постійна складова потужності розряду.

4. Енерговитрати на синтез озону є меншими у разі використання коротких імпульсів напруги (~300 нс) у порівнянні із довгими імпульсами напруги (20 мс). За довгого імпульсу напруги, енерговитрати на синтез озону

збільшуються із збільшенням частоти слідування імпульсів від 100 Гц до 10 кГц та відповідно із збільшенням постійної складової розрядного струму. За короткого імпульсу напруги, енерговитрати на синтез озону практично не змінні при збільшенні частоти слідування імпульсів від 100 Гц до 10 кГц.

5. Експериментально підтверджено, що синтез озону при імпульсному живленні плазмохімічного реактора можна представити, як два незалежні процеси: імпульсна стадія з низькими енерговитратами на синтез озону і стадія повільно спадаючої напруги на реакторі, якій відповідає постійна складова розрядного струму через реактор та високі енерговитрати на синтез озону.

6. Витрати енергії на процеси, що відбуваються у проміжку після проходження стримерної частини розряду (характерний час ~ 100 нс) є не ефективними з точки зору генерації озону й призводять до збільшення енерговитрат (режим роботи з довгим імпульсом напруги ~ 20 мс).

7. Для синтезу озону, живлення розряду імпульсною напругою є значно ефективнішим за живлення розряду постійною напругою. Більш ефективним є режим з коротким імпульсом напруги (300 нс), характерним для часу проходження первинного та вторинного стримерів крізь розрядний проміжок.

Основні результати Розділу 4 опубліковані в роботі [36] та доповідалися на конференції [9, 13].

РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ БЕЗБАР'ЄРНИХ ГЕНЕРАТОРІВ ОЗОНУ, СТВОРЕНИХ ЗА ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ СИНТЕЗУ ОЗОНУ У РОЗРЯДІ ГОЛКА ПЛОЩИНА

5.1 Застосування озону від пліснявих грибів для зберігання сільськогосподарської продукції (зернові культури)

Виробництво зерна в Україні є традиційним напрямом сільськогосподарської галузі. Програмою «Зерно України» передбачено вийти на щорічний обсяг виробництва на рівні 80 млн. тонн [165]. За високого розвитку хвороб і шкідників потенційні втрати урожаю можуть сягати 15-32 %, а в роки епіфітотійного розвитку недобір урожаю зерна може складати 50 % [166]. Окрім прямих втрат урожаю фітопатогени здатні виробляти токсини, в результаті чого зерно не придатне до вживання в їжу та на корм тваринам. Тому оптимізація фітосанітарного стану посівів є значним резервом збільшення обсягів виробництва зерна та збереження його якості.

Зерно, яке закладається на зберігання в елеватори, має відповідати вимогам безпеки та якості згідно ДСТУ 3768-2010 [167]. Воно повинно бути вільним від токсинів, які сформувались у результаті життєдіяльності хвороботворних мікроорганізмів, так як це харчова сировина для виготовлення круп, борошна, зернових виробів, тощо. Проблема мікотоксинів залишається актуальною до теперішнього часу у всіх країнах світу. Оскільки токсини є низькомолекулярними речовинами, то вони здатні швидко поширюватись по клітинах уражених органів рослини і можуть убивати навіть ті клітини, які знаходяться на значній відстані від місця ураження мікроорганізмом [168].

Найбільш поширеними забруднювачами харчових продуктів і кормів є метаболіти мікробіального походження. Особливо небезпечними є мікотоксини, що продукуються мікроміцетами (плісневими грибами). Щорічний збиток від розвитку плісневих грибів на сільськогосподарських продуктах і промисловій сировині у світі перевищує 30 млрд. доларів США [169]. Значну небезпеку з відомих на теперішній час плісневих мікроорганізмів, які зустрічаються в

зерновій сировині, становлять гриби родів *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria*. Тому обмеження розвитку грибної інфекції на зерні під час його зберігання на елеваторах є одним із дієвих заходів мінімізації вмісту отруйних речовин у продовольчих партіях зернової маси.

У практиці сільськогосподарської діяльності існує численна кількість способів обмеження розвитку інфекції на зерні, зокрема механічні, фізичні, хімічні, біологічні, фізико-хімічні та інші. Експериментальними роботами окремих авторів доведено недостатню ефективність цих способів, значні затрати часу на їх виконання, а окремі з них являють небезпеку для навколишнього середовища, людей і тварин [170]. Так, механічні і фізичні методи детоксикації, які використовуються на теперішній час, зводяться до механічного виділення візуально помітних уражених плісєневими грибами зернівок та зернопродуктів від основної партії з наступним фізичним впливом на сировину шляхом вентилявання атмосферного повітря, термічної обробки – охолодження або нагрів зернової маси. Хімічні методи зводяться до обробки зерна розчинами окисників та потужних кислот або лугів, що призводить до руйнування мікотоксинів, але при цьому більшою мірою знищуються корисні речовини продукту. Аналіз використання способів обмеження розвитку грибної інфекції на зерні при зберіганні його на елеваторах дає підстави визнати актуальними питання дослідження і розробки сучасних, ефективних, низьковитратних, безпечних способів детоксикації зернових мас на прикладі озоно-повітряних сумішей.

5.1.1 Дослідження впливу озоногенеруючих безбар'єрних розрядів на патогенну грибну інфекцію

В межах виконання проекту MYCOKEY за Європейською рамковою програмою з досліджень та інновацій Horizon 2020 [171] реалізовано цикл досліджень для розробки озонового методу обробки зернових культур та просування цього методу на більш високі рівні готовності технології (Technology Readiness Level – TRL) TRL 2 до TRL 8 (Рис. 5.1)



Рис. 5.1 Опис ознак кожного рівня готовності технології (TRL) [172]

Було проведено експериментальне дослідження впливу озонотеплової суміші на патогенну грибну інфекцію родів *Aspergillus* та *Penicillium* у чистій культурі та на зерні пшениці і ячменю при штучному їх зараженні.

- визначено патогенність штамів грибів *Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum*, які було використано в експериментах (штами отримано від Університету Валенсії (Іспанія), проаналізували зернову сировину на наявність природної інфекції;

- встановлено оптимальну концентрацію озону в озонотепловій суміші та експозицію дії з метою обмеження росту міцелію грибів у чистій культурі;

- досліджено вплив озонотеплової суміші на штучно зараженому зерні пшениці і ячменю спорами *Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum*.

Методика і умови проведення досліджень

Використовували методи чистих культур для виділення та пересіву грибів [173], аналізу насіння для виявлення зовнішньої інфекції [174], мікроскопії для визначення родової належності грибів [175].

Варіанти обробки чистої культури грибів озono-повітряною сумішшю вміщували такі концентрації озону: $0,04 \text{ г О}_3/\text{м}^3$, $0,1 \text{ г О}_3/\text{м}^3$, $0,5 \text{ г О}_3/\text{м}^3$ з експозицією дії 4, 24, 48, 72, 168 годин, на заражене зерно озono-повітряною сумішшю з концентрацією $1 \text{ г О}_3/\text{м}^3$ та експозицією 2, 4, 8, 72 год. Повторність триразова. Зернові маси, які використовували в досліді – урожаю 2016 року.

Обробляли зерно та чисту культуру грибів на стенді «Ozone-agro-1L». До складу стенда “Ozone-agro 1L” входять такі функціональні блоки: повітряний компресор фірми Secoh Sangyo (Японія) продуктивністю до 50 л/хв. та максимальним тиском до 12,7 kPa, вимірювач витрат газу (типу РМ-4 ГУЗ), лабораторний генератор озону «Ozone-agro 1L», вимірювач концентрації озону фірми Teledyne instruments (США) модель 454Н з діапазоном вимірювання концентрації озону $0,1\text{-}100 \text{ г/м}^3$, лабораторна камера для розміщення зразків та деструктор озону (Рис. 5.2).



Рис. 5.2 Структурна схема функціональних блоків лабораторного стенду “Ozone-agro 1L”

Результати досліджень

При визначенні патогенних властивостей плісневих грибів, встановлено різну їх здатність щодо обумовлення розвитку хвороби на зерні пшениці та ячменю. Зокрема, зараження збудниками *Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum* попередньо простерилізованого в 96% етиловому спирті зерна ячменю, виявило високу здатність *Aspergillus flavus* до зараження (88 % зараженого зерна

ячменю та 90 % зараженого зерна пшениці) і низьку (відповідно 7,75 % і 8,5 %) *Penicillium nordicum* (Рис. 5.3).

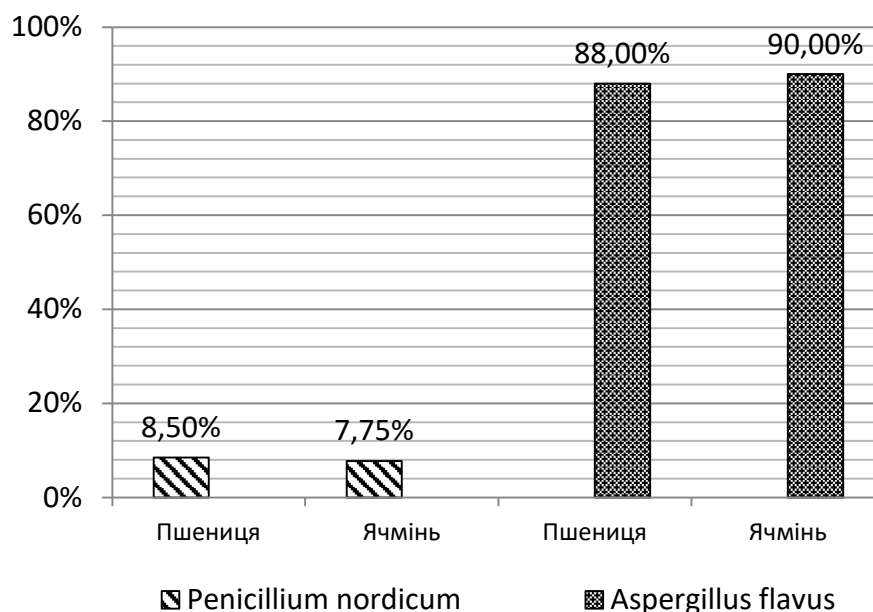


Рис. 5.3 Здатність хвороботворного організму обумовлювати розвиток хвороби на зерні ячменю та пшениці

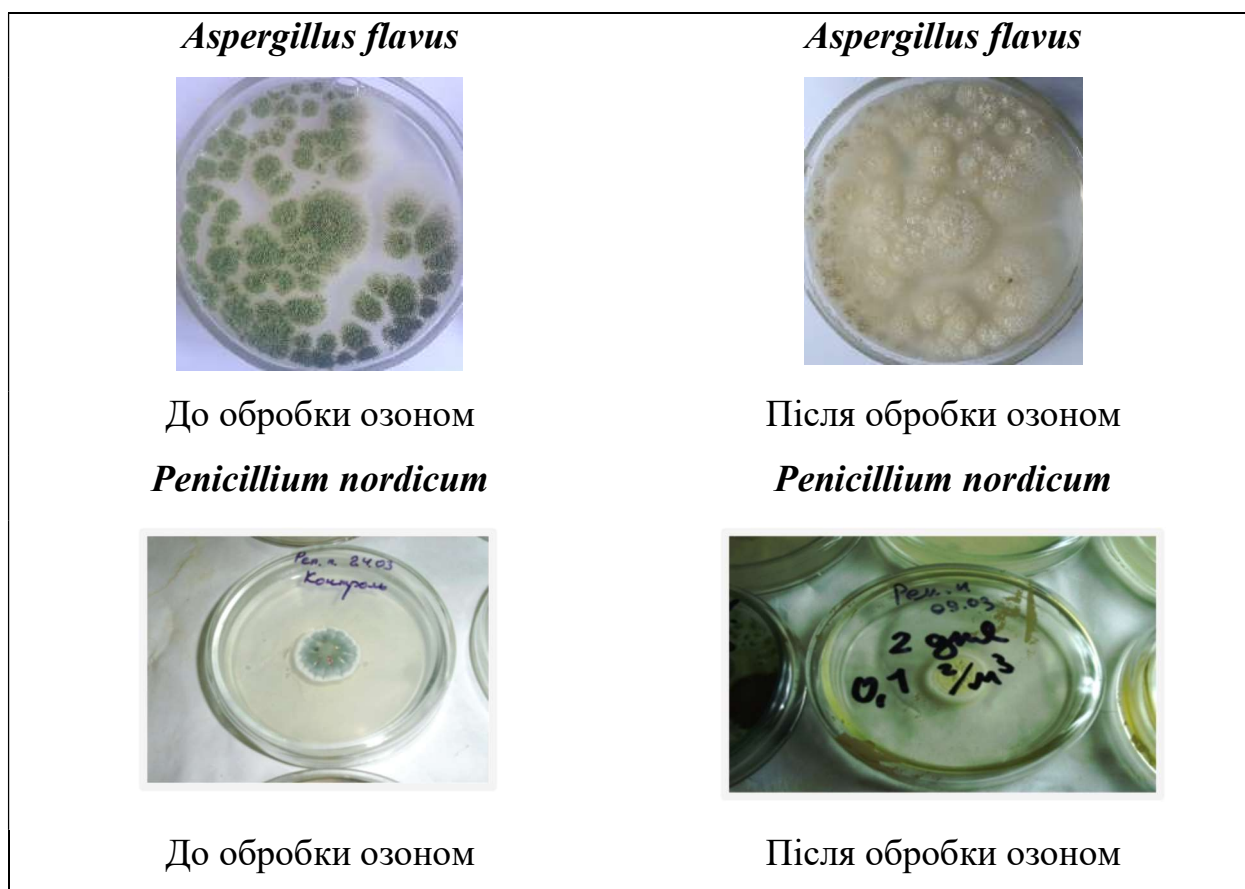
У результаті проведених досліджень з визначення впливу озоно-повітряної суміші на життєздатність мікроорганізмів у чистій культурі триденного та семиденного віку встановлено ефективність озону з відповідною експозицією, що призводило до летальних наслідків міцелію грибів. Тобто за повторного пересіву грибів на живильне середовище (через 7 діб після обробки озоном) відмічена повна втрата здатності їх до проростання (таблиця 5.4). Зовнішній вигляд чашок Петрі з культурами пліснявих грибів наданий у таблиці 5.1.

Летальну дію озону на триденну культуру *Aspergillus flavus* виявлено у варіанті з концентрацією озону в суміші 0,1 г/м³ упродовж 48 годин та 72 годин. Менша експозиція дії озону (4 год. та 24 год.), а також нижча доза (0,5 г О₃/м³ упродовж 4 годин) були не ефективними, оскільки не пригнічували здатність

гриба до проростання після пересіву його на живильне середовище через 7 діб після обробки. Підібрані варіанти обробки семиденної культури *Aspergillus flavus* озono-повітряною сумішкою мали летальні наслідки на гриб, так як проростання його за повторного пересіву не відмічено.

Таблиця 5.1

Чашки Петрі з культурами пліснявих грибів



Щодо життєздатності *Penicillium nordicum* після впливу на триденну чисту культуру озono-повітряною сумішкою виявлено летальну концентрацію в 0,1 г О₃/м³ при експозиції 48 годин та 72 годин. Семиденну культуру цього гриба пригнічували концентрації озону в 0,04 г/м³ упродовж 24 годин та 0,1 г/м³ за дії в 72 години. Дані обробки чистої культури грибів наведені у таблиці 5.2

Таблиця 5.2

**Вплив озono-повітряної суміші на життєздатність хвороботворних
мікроорганізмів у чистій культурі**

Мікро- організм	Вік гриба, діб	Режим обробки		Морфологічні ознаки гриба		
		концентрація, г О ³ /м ³	експозиція, год.	після оброб- ки	через 7 діб після обробки	через 7 діб від пересіву
<i>Aspergillus flavus</i>	3	0,1	24	міцелій побілів висох	позеленів	проріс
		0,1	48		білий, сухий	не проріс
		0,1	72		білий, сухий	не проріс
<i>Aspergillus flavus</i>	7	0,04	72	міцелій побілів висох	білий, сухий	не проріс
		0,1	24		білий, сухий	не проріс
		0,1	168		білий, сухий	не проріс
<i>Penicilliu m nordicum</i>	3	0,1	24	міцелій побілів та висох	позеленів	проріс
		0,1	48		білий, сухий	не проріс
		0,1	72		білий, сухий	не проріс
<i>Penicilliu m nordicum</i>	7	0,04	24	міцелій побілів та висох	білий, сухий	не проріс
		0,1	5		позеленів	проріс
		0,1	72		білий, сухий	не проріс

У результаті досліджень з обмеження розвитку плісневих грибів на зерновій сировині пшениці та ячменю встановлено ефективні режими обробки озоноповітряною сумішшю, які повністю пригнічували розвиток хвороботворних мікроорганізмів, культивованих на штучному живильному середовищі та штучно нанесених на зерно. Зовнішній вигляд штучно зараженого зерна наданий у таблиці 5.3.

Обробка зразків пшениці та ячменю проводилась озоноповітряною сумішшю з концентрацією озону $0,1 \text{ г/м}^3$ у макеті елеваторного силосу, з подачею озоноповітряної суміші з центру на периферію. Витрата суміші складала $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$. Відбір зразків здійснювався на 2, 4 та 6 добу обробки. Зразки розміщувалися у термостаті та витримувалися при температурі 25°C та вологості 90%. Облік ураженості зерна здійснювався на 3 та 7 добу. Дані по ураженості зерна пшениці та ячменю (облік на 3 добу) та (облік на 7 добу) наведені на Рис. 5.4 (ячмінь) та Рис. 5.5, 5.6 (пшениця).

Таблиця 5.3

Зовнішній вигляд штучно зараженого зерна

<i>Aspergillus flavus</i> КОНТРОЛЬ		Без озону
<i>Aspergillus flavus</i> 3 доби		Обробка озоном
<i>Aspergillus flavus</i> 7 діб		Обробка озоном

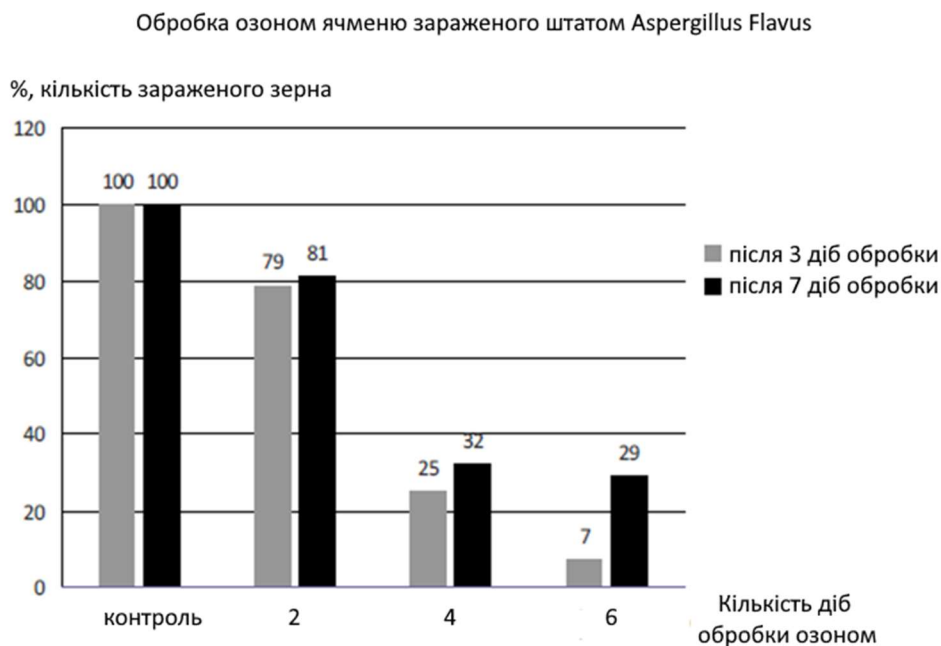


Рис. 5.4 Вплив обробки ячменю озono-повітряною сумішю (2, 4, 6 днів), на контамінацію зерна *Aspergillus flavus* на 3 та 7 день після розміщення обробленого ячменю у термостат

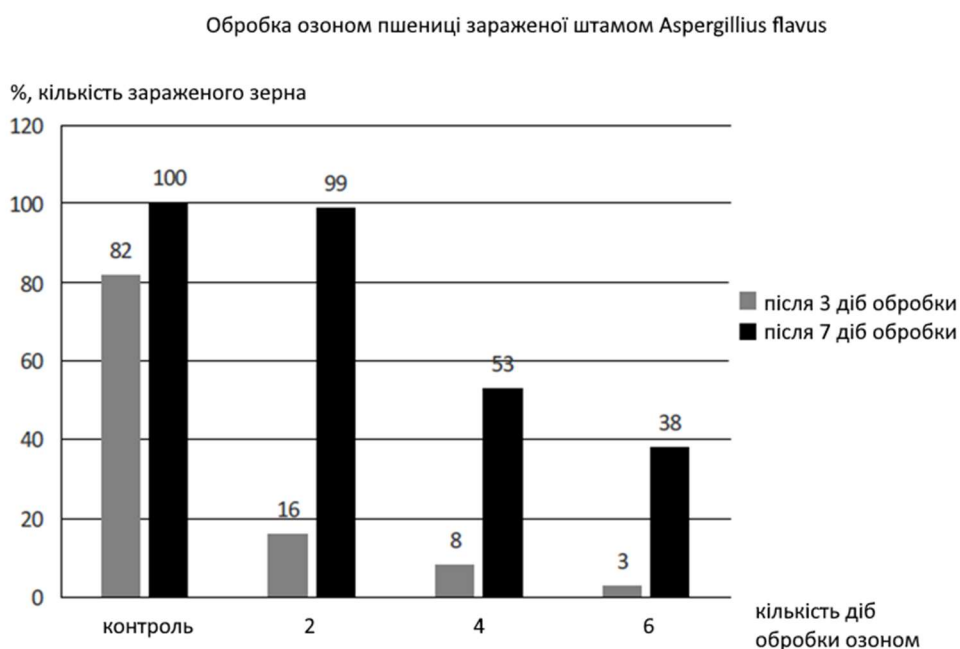


Рис. 5.5 Вплив обробки пшениці озono-повітряною сумішю (2, 4, 6, днів) на контамінацію зерна *Aspergillus flavus* на 3 та 7 день після розміщення обробленої пшениці у термостат

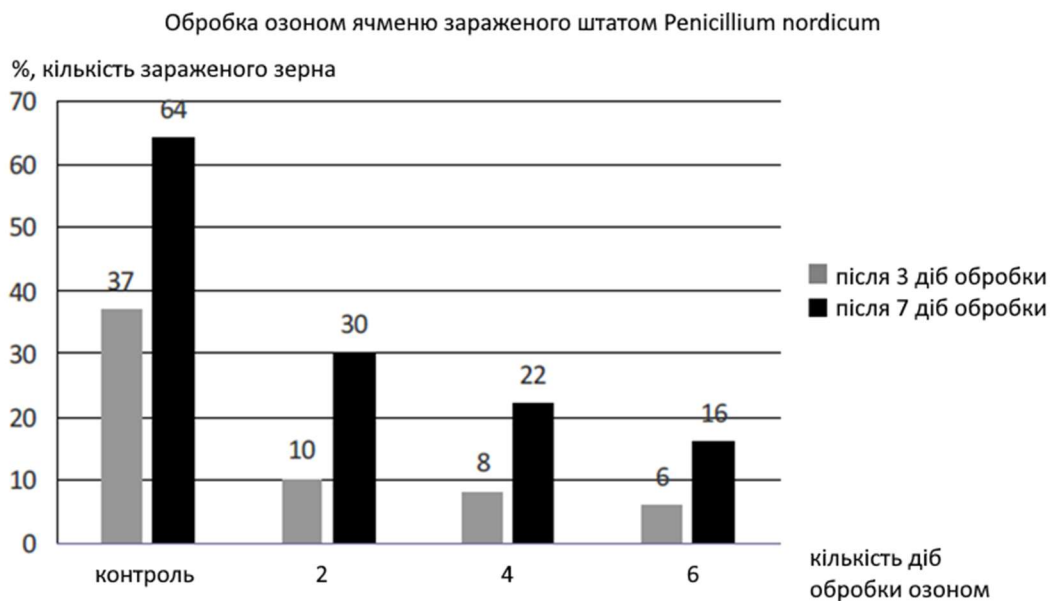


Рис. 5.6 Вплив обробки ячменю озоно-повітряною сумішшю (2,4,6, днів), на контамінацію зерна *Penicillium nordicum* на 3 та 7 день після розміщення обробленої пшениці у термостат

Для визначення активності грибкової інфекції *Aspergillus flavus* після обробки зразків зерна пшениці та ячменю озоноповітряною сумішшю проведений експеримент по пересіву змивів на живильне середовище. Результати обліку колоній грибкової інфекції через 7 днів після пересіву наведені у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Розвиток колоній грибкової інфекції *Aspergillus flavus* після змиву з оброблених озоноповітряною сумішшю зразків зерна пшениці та ячменю.

Варіант обробки	Діаметр колоній гриба, мм	
	ячмінь	пшениця
контроль	30	24
2 дні	11,5	10,6
4 дні	12,3	10,8
6 днів	12	13

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про здатність озонופовітряних сумішей пригнічувати розвиток грибної інфекції на зернових масах під час їх зберігання на елеваторах [151].

5.1.2 Дослідження впливу озонופовітряної суміші на патогенну грибну інфекцію у експериментальному прототипі силосу

Наступний крок в дослідженні впливу озону на грибкову інфекцію проводили на прототипі промислової установки для зберігання пшеничного зерна в середовищі озону, що відповідало дослідженню та просуванню технології до рівня TRL 4-5.

До складу прототипу входили такі функціональні блоки: повітряний компресор фірми GOORUI (Китай) продуктивністю до 47 м³/год. та максимальним тиском до 100 kPa, ротаметр поплавкового типу (DFG-25), генератор озону «StreamOzone» максимальною продуктивністю озону – 10г/год, вимірювачі концентрації озону «StreamOzone» з діапазоном вимірювання концентрації озону 0-1000ppm, прототип виготовлений з вологостійкої дерев'яної плити OSB-3 для розміщення 1 тони зерна (Рис. 5.7). Для експериментів частина зерна (250 кг) була штучно заражена комплексною грибковою інфекцією (*Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum*). В об'єм зерна за допомогою спеціально розроблених інжекторів подавали озono-повітряну суміш із витратою 17 м³/годину. Концентрація озону в суміші становила 100 мг/м³ (50ppm). Обробка проводилася протягом 3 днів із перервою 1 тиждень. Відбір проб проводився раз на місяць. Досліджували як кількісну характеристику забруднення (кількість спор в 1 г зерна), так і якісну характеристику забруднення (відсоток зараженого зерна у його загальній масі). Під час експерименту контролювали температуру довкілля.

В результаті досліджень встановлено інгібуючий ефект озонופовітряної суміші на спори досліджуваних мікроскопічних грибів. Проведені протягом 6 місяців (листопад 2018 - травень 2019 року) дослідження показали, що озон

пригнічує зростання цвілевих грибів у період зберігання. А саме, відсоток контамінації *Aspergillus flavus* після обробки при зберіганні пшеничного зерна протягом 6 місяців без додаткового зараження *Penicillium nordicum* в середньому становила 25% (пригнічено 75%). З додатковим зараженням *Penicillium nordicum* частка залишкової контамінації *Aspergillus flavus* становила 40% (пригнічено 60%).



Рис. 5.7. Вигляд прототипу силосу для 1000 кг пшениці.

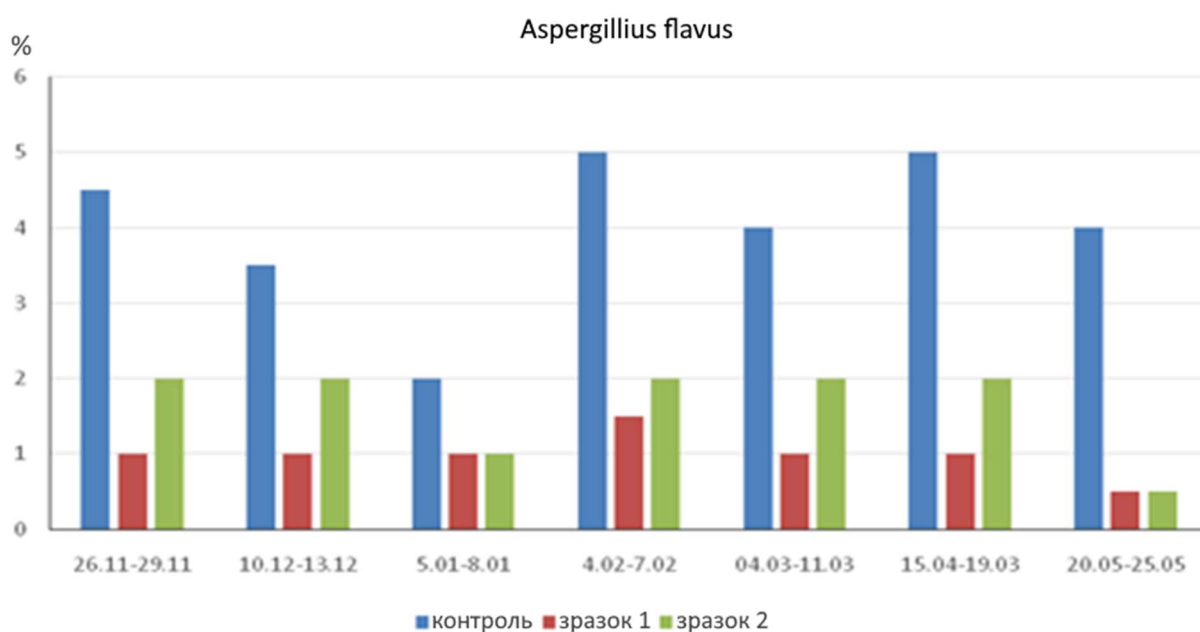


Рис. 5.8 Динамика впливу озоно-повітряної суміші на контамінацію *Aspergillus flavus* протягом 6-ти місяців (%)

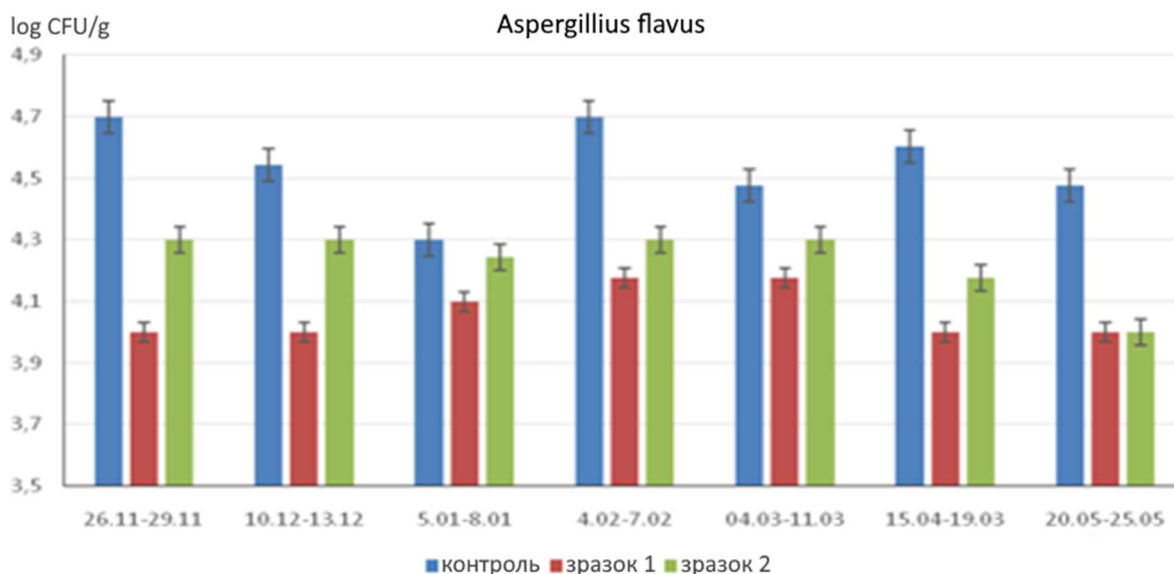


Рис. 5.9 Динаміка впливу озоно-повітряної суміші на контамінацію *Aspergillus flavus* протягом 6-ти місяців (CFU/g)

Розкид даних за кількісним вмістом мікроміцетів в різні періоди зберігання пов'язаний з температурними коливаннями і нерівномірним розподілом спорового матеріалу за обсягом зерна, що зберігається. Зміна ступеня контамінації грибної інфекції *Aspergillus flavus* наведена на Рис. 5.8, 5.9.

Проведені дослідження на моделі зернового силосу об'ємом 1000 кг протягом 6 місяців показали стійкий ефект пригнічення грибної контамінації *Aspergillus flavus* до 75 %, а грибну контамінацію *Penicillium nordicum* інгібовано до 60 %. Додаткове зараження частини об'єму зерна грибною інфекцією *Penicillium nordicum* знизило рівень пригнічення контамінації *Aspergillus flavus* до 60% [152].

5.1.3 Реалізація озонової обробки насіння соняшника задля пригнічення та контролю патогенної грибної контамінації

На основі зроблених висновків щодо пригнічення грибної контамінації була розроблена та реалізована установка для обробки насіння соняшника у розмірі 800 000 кг, що відповідає комерційним обсягам зберігання зерна соняшника та рівню готовності TRL 8.

Установка була змонтована для зберігання насіння соняшника. Розміри складу 72 м*18м, висотою 8 м. Промисловий склад та схема розташування інжекторів озону схематично показана на Рис. 5.10.

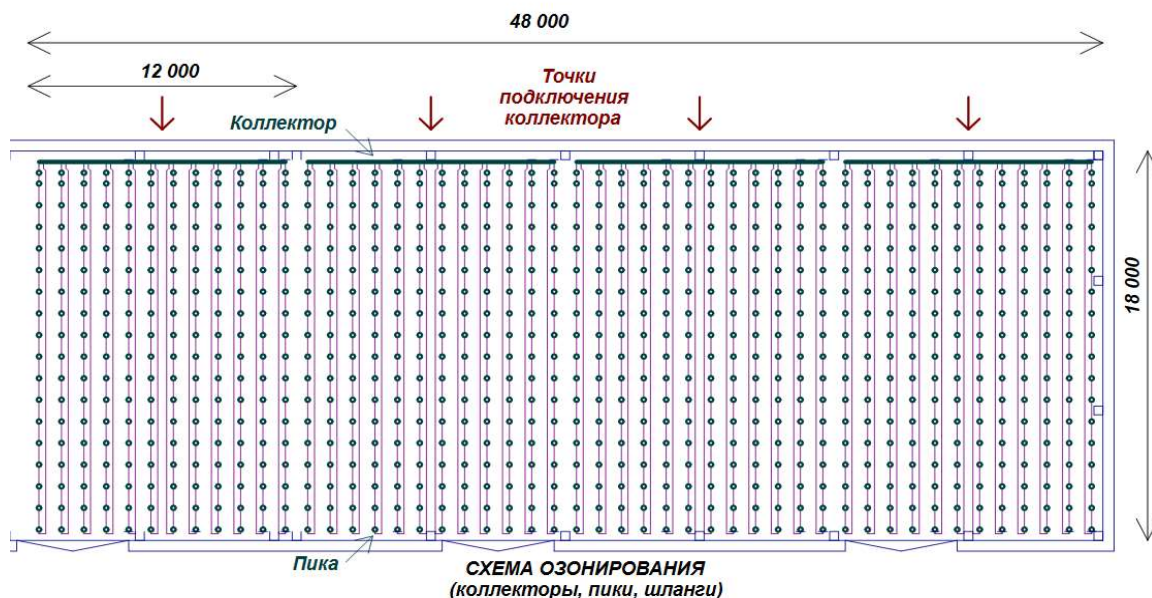


Рис. 5.10 Схема розташування інжекторів озону для вводу озону у 800 000 кг зерна

Створена система озонування розрахована на експлуатацію 24/7 в період зберігання насіння соняшнику з листопада по вересень.

Характеристики системи озонування:

- озонатор StreamOzone OzW50 – 80-100 г O_3 /час (генерація озону з атмосферного повітря), Рис. 5.11;
- витрати повітря 1000 м^3 /годину;
- концентрація озону 80-100 $\text{мг}/\text{м}^3$;
- оброблювана площа становить 864 м^2 ;
- довжина інжекційних пік становить 3 м;
- кількість інжекційних пік становить 864 шт.

Система озонування була змонтована у морському контейнері. Зовнішній вигляд системи озонування представлений на Рис. 5.12.



Рис. 5.11 Озонатор Stream Ozone
OzW50



Рис. 5.12 Система озонування на базі
озонатора StreamOzone OzW50

Технологічний режим обробки насіння соняшника був вибраний на основі досліджень етапу TRL 3 (лабораторні дослідження), TRL 4-5 (дослідження на прототипі на 1000 кг) та був розрахований на 4 секції розміром 200 000 кг кожна (дослідження TRL 6-7). Обладнання проводило обробку в автоматичному режимі з озонуванням кожної ділянки від 2 до 4 рази на місяць.



Рис. 5.13 Вигляд складу в процесі закладання насіння соняшника на зберігання

Результати досліджень грибової контамінації проводилися науково-дослідною установою Національної аграрної академії наук України «Інститут зернових культур» на замовлення приватної компанії. На відміну від лабораторних досліджень, що проводилися на етапах TRL 2-4, у випадку з промисловим застосуванням (Рис. 5.13) проводилися заміри природної грибової контамінації, що притаманна для зернових на території України. Дослідження показали наявність трьох типів грибків, а саме: *Fusarium Graminearum*, *Aspergillus Flavus*, *Rhizopus Nigricans*. В таблиці 5.5 показано зміна грибової контамінації з різних секторів складу насіння соняшника, які знаходились в умовах обробки озono-повітряною сумішшю у порівнянні з контрольним сектором, який не оброблявся озоном.

Результати обробки озоном насіння соняшнику для зменшення та контролю за грибовою контамінацією показали кореляцію із дослідженнями щодо обробки озоном зернових культур пшениці та ячменю на прототипі силосу [176], тобто зменшення рівня грибової контамінації близька 60%.

Підсумовуючі дослідження обробки зернових культур, встановлено ефективний вплив озonoповітряних сумішей, що генеруються в безбар'єрних плазмових розрядах, на пригнічення розвитку патогенних організмів *Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum* у чистій культурі при вирощуванні на штучному живильному середовищі (КГА). Знайдено критичні параметри використання розряду, зокрема тривалість обробки та концентрація озону, що забезпечують пригнічення патогенних організмів грибового походження. Оптимальний режим з летальною дією на триденну та семиденну культуру *Aspergillus flavus* та *Penicillium nordicum*, що забезпечує обробка озonoповітряною сумішшю з концентрацією озону $0,1 \text{ г/м}^3$ упродовж 72 годин.

На пробах зараженого зерна, як *Aspergillus flavus*, так і *Penicillium nordicum* ефективний вплив на подавлення розвитку інфекції встановлено обробкою озonoповітряною сумішшю з концентрацією озону в $0,1 \text{ г/м}^3$ при експозиції 104 години.

Таблиця 5.5

Вплив обробки озono-повітряною сумішю на грибкову контамінацію в різних секторах промислового складу насіння соняшника

№ сектора	Дата	06-05-2019	17-05-2019	08-07-2019
	Обробка	Грибкова контамінація, %		
		Fusarium graminearum, Aspergillus Flavus, Rhizopus nigricans		
№11	Контроль	89	86	72
№16	озоноване	Пустий сектор	34	16
№17	озоноване	Пустий сектор	-	24
№18	озоноване	48	-	38
№19	озоноване	59	42	48
№21	озоноване	88	16	4
№23	озоноване	70	44	42
Середнє по озонованому		66	34	28

Проведені дослідження на моделі зернового силосу об'ємом 1000 кг протягом 6 місяців показали стійкий ефект пригнічення грибної контамінації *Aspergillus flavus* до 75 %, а грибну контамінацію *Penicillium nordicum* інгібовано до 60 %.

Створено та протестовано експериментальний дослідний прототип озонаторної системи для пригнічення та контролю грибної контамінації насіння соняшника, що відповідає обсягам промислового масштабу. Система озонування на основі генератору озону з продуктивністю 80-100 гО₃/годину розрахована на зберігання насіння соняшника в обсязі 800 000 кг (досягнуто TRL 8). Результати досліджень показали зниження рівня грибової контамінації (*Fusarium Graminearum*, *Aspergillus Flavus*, *Rhizopus Nigricans*) до 60%.

5.2 Дослідження режимів передпосівної озонОВОЇ обробки часника

Часник - один з найпоширеніших овочів у всьому світі. Після збору врожаю, овочі мають грибкову контамінацію, що призводить до скорочення термінів зберігання та зниження якості овочів. Серед основних родів грибноЇ контамінації часника є *Aspergillus niger*, *Penicillium* та *Fusarium*.

Традиційним методом є хімічний контроль. Однак через негативний вплив сільськогосподарських хімікатів на екологію та на здоров'я людей, отримали розвиток альтернативні методи контролю грибковоЇ контамінації. Наприклад, біологічний контроль зберігання овочів за допомогою антагоністичних мікробів показав значну ефективність контролю, але меншу надійність[177].

Ураженість садивного матеріалу часнику хворобами в значній мірі залежить від умов вирощування та сортових особливостей. Зубки часнику, як правило, уражені сапрофітною мікрофлорою, яка міститься у ґрунті та рослинних рештках. Ступінь прояву хвороб, в більшості випадків – грибних, залежить від умов післязбирального зберігання [178], яке для часнику озимого триває 3-4 місяці. Існуючі способи поширення хвороб базуються на просушуванні та прогріванні садивного матеріалу, а також – використанні протруювачів фунгіцидноЇ дії.

Застосування газорозрядних плазмових технологій, зокрема – озонування, є більш ефективним методом знезараження. Існує багато рекомендацій щодо режимів довготривалого зберігання рослинного матеріалу в озono-повітряному середовищі [179-181]. Проте недостатньо вивчені нюанси короткочасного зберігання за періодичного озонування методом продування озону через масу продукції. Застосування озону базується на його високій окислювальній здатності. Руйнування шкідливих об'єктів на поверхні оброблюваного матеріалу не викликає негативних змін його якості [179, 180, 183, 184].

Матеріали и методи

Передсадивну обробку здійснено за 3-5 діб до садіння за допомогою озонатора серії OzW Stream Ozone ТМ у чотирьохразовій повторності.

Лабораторні дослідження щодо розвитку грибних хвороб родів *Aspergillus* та *Penicillium* на обробленому матеріалі виконували з використанням вологих камер у чотирьохразовій повторності. Досліджено концентрації озону 10, 100 та 1000 мг/м³, експозиції – 10, 100 та 1000 хв.

Обробляли часник на лабораторному у стенді «Ozone-agro-1L» (Рис. 5.14) з використанням безбар'єрного озонатора на стримерному розряді атмосферного тиску [151].



Рис. 5.14 Структурна схема функціональних блоків лабораторного стенду «Ozone-agro 1L».

До складу стенда входять такі функціональні блоки: повітряний компресор фірми Secoh sangyo (Японія) продуктивністю до 50 л/хв. та максимальним тиском до 12,7 кПа, вимірювач витрат газу (типу РМ-4 ГУЗ), лабораторний генератор озону серії OzW Stream Ozone, вимірювачі концентрації озону фірми Teledyne instruments (США) модель 454Н з діапазоном вимірювання концентрації озону 0,1-100 г/м³ та Ozone Solutions (США) модель ES - 600 з діапазоном вимірювання концентрації озону 0,01-0,1 г/м³, лабораторна камера для розміщення зразків та деструктор озону.

Для обробки в експериментальній камері рослинного матеріалу (зубчики часнику), зараженого грибною інфекцією *Aspergillus* і *Penicillium*, його поміщали в камеру малого обсягу на сітчасту поверхню, під якою в камеру подавалася і рівномірно розподілялася по всьому об'єму озono-повітряна суміш крізь всю масу продукції. У таблиці 5.6 наведено параметри обробки.

Таблиця 5.6

Параметри обробки зразків часнику озонем

№№ вар	Концентрація, мг/м ³	Експозиція, хв
1	Контроль (без обробки)	
2	10	10
3		60
4		180
5	50	10
6		60
7		180
8	100	10
9		60
10		180

Оброблялись зразки часнику озимого сортів – Мереф'янський білий (середньостиглий), Дюшес (ранньостиглий). Схема садіння – 70х8 см. Кратність чотирьохразова. Добрива – N₄₅P₄₅K₄₅ (основне) і N₃₀ (підживлення). Зрошення краплинне. Садіння – 25.10.2019. Збирання – 21.07.2020. Укриття восени шаром соломи 10-15 см.

З Таблиці 5.7 видно, що обробка озono-повітряною сумішшю садивного матеріалу дозволяє суттєво знизити ураження матеріалу пліснявою.

У Таблиці 5.8. наведено середню висоту рослин на дослідних ділянках.

Висота рослин на первинному етапі є одним з факторів здоров'я рослини та параметром, за яким можна прогнозувати урожайність. Чим більша рослина на первинному етапі, тим менш вразливої вона є для хвороб. З таблиці 5.8 видно, що після обробки середня висота рослин зросла.

З таблиці 5.9 видно, що після обробки урожайність в середньому склала для сорту Мереф'янський білий 6,67 т/г та 6,65 т/г для сорту Дюшес і зросла на 33% та 75 % відносно контрольної ділянки.

Таблиця 5.7

Ураження хворобами садивного матеріалу, %

№ вар	Мереф'янський білий		Дюшес	
	фузаріум (зелена пліснява)	пеніциліум (біла пліснява)	фузаріум (зелена пліснява)	пеніциліум (біла пліснява)
1	80	20	90	20
2	60	20	80	20
3	60	20	60	20
4	40	10	60	20
5	40	10	60	20
6	40	10	40	20
7	40	10	40	10
8	40	10	40	20
9	40	0	20	10
10	40	0	20	10

Таблиця 5.8

Висота рослин, см.

№	Мереф'янський білий	Дюшес
1	78,4	68,2
2	84,6	72,0
3	85,6	71,3
4	88,0	72,2
5	84,8	74,3
6	87,4	71,6
7	82,4	70,6
8	84,6	68,5
9	83,2	68,6
10	82,2	74,6

Застосування озону для передсадивної обробки садивного матеріалу часнику озимого в концентрації від 10 до 100 мг/м³ та експозиції до 100 хв.

У Таблиці 5.9 наведено урожайність часнику на дослідних ділянках.

Таблиця 5.9

Урожайність часнику, т/га

№	Мереф'янський білий	Дюшес
1	5,0	3,8
2	5,6	5,7
3	6,4	6,4
4	7,5	5,8
5	6,5	7,0
6	7,5	7,2
7	6,1	6,9
8	7,7	6,3
9	6,4	6,3
10	6,4	8,3

сприяє зменшенню ураженості грибними хворобами в 1,1-2,0 рази залежно від виду патогену та режиму озонування.

Підсумовуючі дослідження з передсадивної обробки садивного матеріалу часнику озоно-повітряною сумішшю в концентрації від 10 до 100 мг/м³ та експозиції до 180 хв. треба зазначити, що така обробка сприяє [164]:

- зменшенню ураженості грибними хворобами від 20 до 70% залежно від виду патогену та режиму озонування,
- зростанню біометричних показників, в середньому на 5-8% в залежності від сорту часнику,
- збільшенню врожайності часнику на 30-75% в залежності від сорту часнику.

За результатами досліджень був отриманий патент на винахід 146992, СПОСІБ ПЕРЕДСАДИВНОЇ ПІДГОТОВКИ ЧАСНИКУ, 2021

Висновки до розділу 5

Отримані результати досліджень газового розряду в системі електродів голка–площина були використані для створення експериментальних прототипів новітнього ефективного озонаторного обладнання та розробки озонових плазмових технологій для обробки зернових культур під час зберігання та передпосівної обробки часнику.

Проведені дослідження на моделі зернового силосу об'ємом 1000 кг протягом 6 місяців показали стійкий ефект пригнічення грибної контамінації *Aspergillus flavus* до 75 %, а грибну контамінацію *Penicillium nordicum* інгібовано до 60 %. Додаткове зараження частини об'єму зерна грибною інфекцією *Penicillium nordicum* знизило рівень інгібування контамінації *Aspergillus flavus* до 60%.

Створено та протестовано прототип озонаторної системи для пригнічення та контролю грибної контамінації насіння соняшника, що відповідає TRL 8. Система озонування на основі генератору озону з продуктивністю 80-100 гО₃/годину розрахована на зберігання насіння соняшника в обсязі 800 000 кг. Результати досліджень показали зниження рівня грибкової контамінації (*Fusarium Graminearum*, *Aspergillus Flavus*, *Rhizopus Nigricans*) до 60%.

Таким чином, встановлено вплив озоноповітряних сумішей, що генеруються в безбар'єрному газовому розряді, на пригнічення грибної інфекції, знайдено оптимальні параметри, режими розряду та створено систему озонування для обробки промислових обсягів зернових культур на рівні TRL 8, Тривалість обробки 48 годин та концентрація озону на рівні 0,1гО₃/м³з періодичним застосуванням обробки 2-4 рази на місяць дозволяє забезпечувати ефективний вплив на зниження рівню грибкової контамінації до 60% та довгостроково зберігати зерно.

Встановлено, що передсадивна обробка садивного матеріалу часнику озono-повітряною сумішшю в концентрації від 10 до 100 мг/м³ та експозиції до 180 хв. сприяє:

- зменшенню ураженості грибними хворобами від 20 до 70% залежно від виду патогену та режиму озонування,
- зростанню біометричних показників, в середньому на 5-8% в залежності від сорту часнику,
- збільшенню врожайності часнику на 30-75% в залежності від сорту часнику.

Основні результати Розділу 5 опубліковані в роботах [4-6] та доповідалися на конференціях [15-20].

За результатами досліджень був отриманий патент на корисну модель 146992, СПОСІБ ПЕРЕДСАДИВНОЇ ПІДГОТОВКИ ЧАСНИКУ, 2021.

ВИСНОВКИ

Вперше проведено комплексні експериментальні дослідження впливу електронегативних газів на електродинамічні характеристики розряду та плазмохімічні процеси синтезу озона в чотирьох режимах безбар'єрного газового розряду атмосферного тиску в системі електродів голка-площина, що суттєво відрізняються динамікою заряджених частинок, спектральними характеристиками розряду та кінетикою плазмохімічних процесів, а саме:

- Стаціонарний режим розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді;
- Нестационарний режим розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді з розповсюдженням первинних стримерів;
- Нестационарний режим розряду при позитивній полярності потенціалу на вістрійному електроді з розповсюдженням первинних та вторинних стримерів;
- Розряд за негативної полярності потенціалу на вістрійному електроді.

Основні вперше отримані результати дисертаційної роботи:

1. Показана кореляція між наявністю умов для дисоціативного прилипання електронів до електронегативних газів в N_2-O_2 сумішах й зміною ВАХ та електродинамічних характеристик в чотирьох режимах розряду в електродній конфігурації голка-площина.
2. Доведено, що вплив електронегативних домішок в N_2-O_2 сумішах на ВАХ режиму нестационарного струму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина, обумовлений динамікою імпульсної складової розрядного струму, внесок якої зменшується із зростанням концентрації електронегативних домішок в N_2-O_2 суміші.
3. Показано, що поведінка постійної складової струму нестационарного режиму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина є аналогічною до режиму розряду із стаціонарним струмом за позитивної полярності. Збільшення частки електронегативних домішок в N_2-O_2 сумішах

фактично не змінює ВАХ, як постійної складової струму нестационарного режиму позитивної полярності, так і ВАХ режиму стаціонарного струму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина.

4. Встановлено, що енерговитрати на постійну складову розрядного струму, що визначається наявним дрейфом іонів, не впливають на динаміку синтезу озону за режиму нестационарного струму позитивної полярності в електродній конфігурації голка-площина. Зменшення внеску постійної складової струму за рахунок імпульсного живлення збільшує ефективність синтезу озону у 3÷4 рази у порівнянні з режимом розряду за постійного живлення.

5. Показано, що більш ефективний синтез озону спостерігається в режимах, в яких наявні умови для дисоціативного прилипання електронів до молекул кисню. Здійснено градацію від найбільш ефективного режиму, яким є режим нестационарного струму позитивної полярності з розповсюдженням первинних стримерів, що замикають розрядний проміжок та подальшим розповсюдженням вторинних стримерів, другим є режим негативної полярності, третім є режим нестационарного струму позитивної полярності з розповсюдженням первинних стримерів, що не досягають катоду. Найменш ефективним режимом розряду є стаціонарний режим позитивної полярності, в якому не спостерігаються умови для дисоціативного прилипання електронів.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в тому, що результати досліджень становлять фізичну основу для створення плазмохімічних реакторів на базі безбар'єрного газового розряду для промислових генераторів озону. Подальше впровадження вдосконалених систем геометрії розрядного проміжку, імпульсного живлення, що будуть збільшувати внесок процесів відповідальних за імпульсну складову розрядного струму за позитивної полярності будуть сприяти підвищенню ефективності плазмохімічних систем на основі низькотемпературної нерівноважної плазми безбар'єрного розряду. За результатами досліджень розроблено плазмохімічну систему для обробки сільськогосподарських культур. Досліджено вплив озоно-повітряної суміші на

штами грибів *Aspergillus flavus*, *Penicillium nordicum* та визначено летальну дозу озону для зазначених штамів. Продемонстровано вплив обробки озоно-повітряною сумішшю на зниження мікробіологічного зараження при зберіганні зернових культур. Запропоновано плазмохімічні системи та методику контролю мікробіологічного (грибкового) зараження при зберіганні зернових культур. Запропоновано спосіб передпосівної обробки часнику озоном та отримано патент на корисну модель.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dascalescu L., Samuila A., Rafiroiu D., Iuga A., Morar R. Multiple-needle corona electrodes for electrostatic processes application // Conference Record of the 1997 IEEE Industry Applications Conference Thirty-Second IAS Annual Meeting, New Orleans, LA, USA, 1997, p. 1811-1816. doi: 10.1109/IAS.1997.626300
2. Machala Z., Chládková L., Pelach M. Plasma agents in biodecontamination by dc discharges in atmospheric air // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. Vol. 43, 222001. doi:10.1088/0022-3727/43/22/222001
3. Graves D.B. Low temperature plasma biomedicine: a tutorial review // Phys. Plasmas. 2014. Vol. 21, 080901. doi:10.1063/1.4892534
4. Mizuno A. Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation // Plasma Phys. Control. Fusion. 2007. Vol. 49, A1. doi:10.1088/0741-3335/49/5A/S01
5. Golota V., Kudin D. et al Decomposition of ethelene in low temperature plasma of barrierless discharge // Problems of Atomic Science and Technology. 2018. Vol. 116(4). p. 160-163.
6. Winands G.J.J. et al. Generating pulsed corona plasma on an Industrial scale. In: Proceedings of the International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications. International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications (CAPPSA), 14-16 January, Ghent, Belgium, 2004. p. 108-111.
7. Winands G.J.J. et al. A Hybrid Pulsed Power System for Industrial Applications of Corona Plasma Techniques // 9th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE IX): Proceedings of the 9th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE IX), 23-28 August, Padova, Italy, 2004. p. 8P-01

8. Winands G.J.J., Yan J., Nair S.A. et al. Evaluation of corona plasma techniques for industrial applications: HPPS and DC/AC Systems // *Plasma Processes and Polymers*. 2005. Vol. 2(3). p. 232-237
9. Fedosov S.N., Sergeeva A.E., Revenyuk T.A., Butenko A.F. Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric and Nonlinear Optical Polymers // *Dig Materials Science (cond-mat.mtrl-sci)*. 2007. doi:10.48550/arXiv.0705.0177
10. Young Sun Mok, Ho Won Lee, Young Jin Hyun Flue gas treatment using pulsed corona discharge generated by magnetic pulse compression modulator // *Journal of Electrostatics*. 2001. Vol. 53(3). p. 195-208. doi:10.1016/S0304-3886(01)00140-1
11. Machala Z., Marode E., Laux C.O., Kruger C.H. DC glow discharges in atmospheric pressure air // *Advanced Oxid. Technol.* 2004. Vol. 7(2). p. 133-137. doi:10.1515/jaots-2004-0206
12. Machala Z., Marode E., Morvová M., Lukáč P. DC glow discharges in atmospheric air as a source for VOC abatement // *Plasma Process. Polym.* 2005. Vol. 2. p. 152-161. doi:10.1002/ppap.200400084
13. Machala Z., Laux C.O., Kruger C.H. Transverse DC Glow Discharges in Atmospheric Pressure Air // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005. Vol. 33(2). p. 320-321. doi:10.1109/TPS.2005.845387
14. Pokryvailo A. et al. A high-power pulsed corona source for pollution applications // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2004. Vol. 32(5). p. 2045-2054. doi:10.1109/TPS.2004.835952
15. Banaschik R., Lukes P., Jablonowski H., Hammer M., Weltmann K.D., Kolb J.F. Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues // *Water Research*. 2015. Vol. 84. p. 127-135. doi: 10.1016/j.watres.2015.07.018
16. Winands G.J.J., Belzen van F., Yan K. et al. Optimizing energy efficiency for industrial application of pulsed corona gas cleaning techniques: Proceedings of the 2nd International Workshop on Cold Atmospheric Plasmas: Sources and Applications (CAPPSA), August 30- September 2, Bruges, Belgium, 2005. p. 127-130.

17. Winands G.J.J., Liu Z., Pemen A.J.M., Heesch van E.J.M. et al. Temporal development and chemical efficiency of positive streamers in large scale wire-plate reactor as function of voltage waveform parameters // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006. Vol. 39. p. 3010-3017. doi:10.1088/0022-3727/39/14/020
18. Sobczyk A.T., Anatol Jaworek A. Carbon Microstructures Synthesis in Low Temperature Plasma Generated by Microdischarges // *Appl. Sci*. 2021. Vol. 11(13). p. 5845. doi: 10.3390/app11135845
19. Ming-wei Li, Zheng Hu, Xi-zhang Wang, Qiang Wu, Yi Chen, Yi-Ling Tian Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospheric pressure // *Diamond and Related Materials*. 2004. Vol. 13(1). p. 111-115. doi: 10.1016/j.diamond.2003.09.008
20. Winands G.J.J., Yan K. et al. An industrial streamer corona plasma system for gas cleaning // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2006. Vol. 34. p. 2426-2433 doi:10.1109/TPS.2006.881278
21. Lozina A., Garkusha I. et al. Development of ozone monitoring system in ozone-treated water // *Rev Sci Instrum*. 2021. Vol. 92, 124105. doi:10.1063/5.0073328
22. Taran V., Garkusha I. et al. Portable ozone sterilization device with mechanical and ultrasonic cleaning units for dentistry // *Rev Sci Instrum*. 2020. Vol. 91, 084105
23. Bárdos L. and Baránková H. Cold atmospheric plasma: sources, processes, and applications // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518(23). p. 6705-6713. doi:10.1016/j.tsf.2010.07.044
24. Klampfl T.G., Isbary G., Shimizu T., Li Y-F., Zimmermann J.L., Stolz W., Schlegel J., Morfill G.E. and Schmidt H.U. Cold atmospheric air plasma sterilization against spores and other microorganisms of clinical interest // *Applied and Environmental Microbiology*. 2012. Vol. 78(15). p. 5077-5082. doi:10.1128/AEM.00583-12
25. Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, C.Hen Ozone generation in corona discharge at pin electrode of electrophotography charger // *Transactions of the Japan Society of*

- Mechanical Engineers Part C. 2000. Vol. 66(642). p. 681-686.
doi:10.1299/kikaic.66.681
26. Emmanuel I. Epelle et al Ozone application in different industries: A review of recent developments // Chemical Engineering Journal. 2003. Vol. 454(2). p. 140188.
doi:10.1016/j.cej.2022.140188
 27. Golota V.I., Manuilenko O.V., Taran G.V., Dotsenko Yu.V., Pismenetskii A.S., Zamuriev A.A., Benitskaja V.A. Ozone decay in chemical reactor for ozone-dynamical disintegration of used tyres // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma physics. 2011. Vol. 71(1). p. 119–121.
 28. Junho Hyun, Sang-Gu Lee, Jungho Hwang Application of corona discharge-generated air ions for filtration of aerosolized virus and inactivation of filtered virus // Journal of Aerosol Science. 2017. Vol. 107. p. 31-40. doi: 10.1016/j.jaerosci.2017.02.004
 29. Seinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution // Wiley, New York, 1986.
 30. Zhang JM, Zheng CY, Xiao GF, Zhou YQ, Gao R Examination of the efficacy of ozone solution disinfectant in in-activating SARS virus // Chin J Disinfect. 2004. Vol. 1. P. 66–70.
 31. Hudson J.B., Sharma M., Vimalanathan S. Development of a practical method for using ozone gas as a virus decontaminating agent // Ozone: Science and Engineering. 2009. Vol. 31(3). P. 216–223. doi:10.1080/01919510902747969
 32. Muzhi Z. Ozone: A powerful weapon to combat COVID-19 outbreak // China Org. cn. 2020. Vol. 26. p. 2002–2020.
 33. Cristiano L. Could ozone be an effective disinfection measure against the novel coronavirus (SARS-CoV-2) // J. Prev. Med. Hyg. 2020. Vol. 61(3). p. 301-303. doi:10.15167/2421-4248/jpmh2020.61.3.1596
 34. Yano H., Nakano R., Suzuki Y., Nakano A., Kasahara K., Hosoi H. Inactivation of severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) by gaseous ozone treatment // J. Hosp. Infect. 2020. Vol. 106(4). p. 837-838.

35. Farooq S., Tizaoui C. A critical review on the inactivation of surface and airborne SARS-CoV-2 virus by ozone gas // *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2022. Vol. 53(18851). p. 1-23. doi:10.1080/10643389.2022.2043094
36. Thill S.A., Spaltenstein M. Toward efficient low-temperature ozone gas sterilization of medical devices // *Ozone Sci. Eng.* 2020. Vol. 42(3). p. 1-13. doi:10.1080/01919512.2019.1704217
37. Franken L. The application of ozone technology for public health and industry // *Food Safety and Security at Kansas State University*. 2005.
38. Timoshkin I.V., Maclean M., Wilson M.P., Given M.J., MacGregor M.J., Wang T., Anderson J.G. Bactericidal Effect of Corona Discharges in Atmospheric Air // *IEEE*. 2012. Vol. 40(10). p. 2322-2333. doi:10.1109/TPS.2012.2193621
39. Guzel-Seydim Z.B., Greene A.K., Seydim A.C. Use of ozone in the food industry // *LWT - Food Sci. Technol.* 2004. Vol. 37(4). p. 453-460.
40. Kim J.G., Yousef A.E., Dave S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review // *J. Food Prot.* 1999. Vol. 62(9). p. 1071-1087. doi:10.4315/0362-028x-62.9.1071
41. Khadre M.A., Yousef A.E., Kim J. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review // *J. Food Sci.* 2001. Vol. 66(9). p. 1242–1252. doi:10.1111/j.1365-2621.2001.tb15196.x
42. Bhilwadikar T., Pounraj S., Manivannan S., Rastogi N.K., Negi P.S. Decontamination of microorganisms and pesticides from fresh fruits and vegetables: a comprehensive review from common household processes to modern techniques // *Compr Rev. Food Sci. Food Saf.* 2019. Vol. 18(4). doi:10.1111/1541-4337.12453
43. Varga L., Szigeti J. Use of ozone in the dairy industry: A review // *Int. J. Dairy Technol.* 2016. Vol. 69(2). P. 157-168. doi:10.1111/1471-0307.12302
44. Epelle E.I., Macfarlane A., Cusack M., Burns A., Thissera B., Mackay W., Rateb M.E., Yaseen M. Bacterial and fungal disinfection via ozonation in air // *J. Microbiol. Methods*. 2022. doi:10.1016/j.mimet.2022.106431

45. Mahfoudh A., Moisan M., S'eguín J., Barbeau J., Kabouzi Y., Kroack D. Inactivation of vegetative and sporulated bacteria by dry gaseous ozone // *Ozone Sci. Eng.* 2010. Vol. 32(3). p. 180-198. doi:10.1080/01919511003791971
46. Kang M.H., Pengkit A., Choi K., Jeon S.S., Choi H.W., Shin D.B., Choi E.H., Uhm H. S., Park G. Differential inactivation of fungal spores in water and on seeds by ozone and arc discharge plasma // *PLoS One*. 2015. Vol. 10(9). p. e0139263. doi:10.1371/journal.pone.0139263
47. Spiliotopoulou A., Rojas-Tirado P., Chhetri R.K., Kaarsholm K.M.S., Martin R., Pedersen P.B., Pedersen L.F., Andersen H.R. Ozonation control and effects of ozone on water quality in recirculating aquaculture systems // *Water Res.* 2018. Vol. 133(2). p. 289-298. doi:10.1016/j.watres.2018.01.032
48. Beltran F.J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. CRC Press, Florida, 2003.
49. Rosenblum J., Ge C., Bohrerova Z., Yousef A., Lee J. Ozonation as a clean technology for fresh produce industry and environment: Sanitizer efficiency and wastewater quality // *J. Appl. Microbiol.* 2012. Vol. 113(4). p. 837-845. doi:10.1111/j.1365-2672.2012.05393.x
50. Lee Y., Von Gunten U. Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: Reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects // *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2016. Vol. 2(3). doi:10.1039/C6EW00025H
51. Malik S.N., Ghosh P.C., Vaidya A.N., Mudliar S.N. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review // *J. Water Process Eng.* 2020. Vol. 35(2018). p. 101193. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101193
52. Wei C., Zhang F., Hu Y., Feng C., Wu H. Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application // *Rev. Chem. Eng.* 2017. Vol. 33(1). doi:10.1515/revce-2016-0008

53. Epelle E.I., Macfarlane A., Cusack M., Burns A., Amaeze N., Richardson K., Mackay W., Rateb M.E., Yaseen M. Stabilisation of Ozone in Water for Microbial Disinfection // *Environments*. 2022. Vol. 9(4). p. 1–19.
54. Batagoda J.H., Hewage S.D.A., Meegoda J.N. Nano-ozone bubbles for drinking water treatment // *J. Environ. Eng. Sci.* 2018. Vol. 14(2). p. 1-40. doi:10.1680/jenes.18.00015
55. Gunten Von U. Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track? // *Environ. Sci. Technol.* 2018. Vol. 52(9). doi:10.1021/acs.est.8b00586
56. Muthu S.S. Sustainable innovations in textile chemical processes // Springer, Singapore, 2018.
57. Cardis D., Tapp C., DeBrum M., Rice R.G. Ozone in the laundry industry - Practical experiences in the United Kingdom // *Ozone Sci. Eng.* 2007. Vol. 29(2). doi:10.1080/01919510601186048
58. Bazelyan E, Raizer Y Spark discharge. CRC Press, 1997. p.178
59. Dawson G.A. Temporal Growth of Suppressed Corona Streamers in Atmospheric Air // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36(11). P. 3391-3395. doi:10.1063/1.1703002
60. Eliasson B., Hirth H., Kogelschatz U. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges // *J. Phys, D: Appl. Phys.* 1987. Vol. 20(11). p. 1421. doi:10.1088/0022-3727/20/11/010
61. Петер Г. Електронні лавини та пробій у газах. Мир, М, 1998. с. 357-371
62. Wormeester G., Pancheshnyi S., Luque A., Nijdam S., Ebert U. Probing photo-ionization: simulations of positive streamers in varying N₂:O₂-mixtures // *Phys. D: Appl. Phys.* 2010. Vol. 43(50). p. 5201. doi:10.1088/0022-3727/43/50/505201
63. Ryo Ono, Tetsuji Oda Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge—effect of oxygen concentration and applied voltage // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36(16). p. 1952-1958. doi:10.1088/0022-3727/36/16/306

64. Loeb L.B. Electric Coronas. Berkeley, California: Univ. of California Press, 1965.
65. Benjamin C. Martell et al. DC-driven positive streamer coronas in airflow // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. Vol. 31(8). doi:10.1088/1361-6595/ac844a
66. Zolkafle Buntat Ozone generation by pulsed streamer discharge in air // Applied Physics Research. 2009. Vol. 2(1). doi:10.5539/apr.v1n2p2
67. Jannis Teunissen and Ute Ebert 3D PIC-MCC simulations of discharge inception around a sharp anode in nitrogen/oxygen mixtures // Plasma Sources Science and Technology. 2016. Vol. 25(4). doi 10.1088/0963-0252/25/4/044005
68. Yehia A., Abdel-Salam M., Mizuno A. On assessment of ozone generation in dc coronas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33(7). p. 831–835. doi:10.1088/0022-3727/33/7/312
69. Komuro A., Ono R. Two-dimensional simulation of fast gas heating in an atmospheric pressure streamer discharge and humidity effects // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. Vol. 47(15). doi:10.1088/0022-3727/47/15/155202
70. Nijdam S., Teunissen J., Ebert U. The physics of streamer discharge phenomena // Plasma Sources Sci Technol. 2020. Vol. 29(10). doi:10.1088/1361-6595/abaa05
71. Dujko S., Ebert U., White R., D and Petrović Z.L. Boltzmann equation analysis of electron transport in a N₂–O₂ streamer discharge // Japan. J. Appl. Phys. 2011. Vol. 50(8). doi:10.1143/JJAP.50.08JC01
72. Verhaart H.F.A. and van der Laan P.C.T. The influence of water vapor on avalanches in air // J Appl Phys. 1984. Vol. 55. P. 3286–3292. doi:10.1063/1.333364
73. Gallimberti I. The mechanism of the long spark formation // Le Journal de Physique Colloques. 1979. Vol. 40 (C7)193–250. doi:10.1051/jphyscol:19797440
74. Luque A. and Gordillo-Vázquez F.J. Mesospheric electric breakdown and delayed sprite ignition caused by electron detachment // Nat Geosci. 2011. Vol. 5(1). p. 22–25. doi:10.1038/ngeo1314
75. Komuro A., Takahashi K., Ando A. Numerical simulation for the production of chemically active species in primary and secondary streamers in atmospheric-pressure

dry air // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. Vol. 48(21). doi:10.1088/0022-3727/48/21/215203

76. Morrow R. The theory of positive glow corona // Journal of Physics D: Applied Physics. 1997. Vol. 30(22). doi:10.1088/0022-3727/30/22/008

77. Townsend J.S.E. Electrons in Gases. Hutchinson's Scientific and Technical Publications, London, 1957.

78. Zhen-Zhou Su, Ito K., Takasima K., Katsura S., Onda K., Mizuno A. OH radical generation by atmospheric pressure pulsed discharge plasma and its quantitative analysis by monitoring CO oxidation // Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. Vol. 35(24). p. 3192 doi:10.1088/0022-3727/35/24/307.

79. Tardiveau P., Marode E., Agneray A. Tracking an individual streamer branch among others in a pulsed induced discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. Vol. 35. P. 2823-2829. doi:10.1088/0022-3727/35/21/319

80. Vandenbroucke A.M., Abatement of volatile organic compounds by combined use of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis, PhD Thesis, Ghent University, 2015.

81. Голота В.И., Кадолин Б.Б., Болотов О.В., Остроушко В.Н., Маньковский С.Н. Исследования разряда в системе электродов игла-плоскость при повышенных давлениях воздуха (катодонаправленный стример). Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил ім. І. Кожедуба. 2007. №2(14). с.52-57.

82. Голота В.И., Карась В.И., Кадолин Б.Б., Болотов О.В., Кудин Д.В. Экспериментальные исследования пространственно-временных характеристик излучения отрицательной короны в режиме импульсов Тричела // Системи обробки інформації. 2008. №2(69). с.134-138.

83. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Пащенко И.А., Таран Г.В., Шило С.Н. Генерация озона в тлеющем разряде положительной полярности // Вопросы атомной науки и техникию 2000. №1. с.58-62.

84. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Пащенко И.А., Таран Г.В., Шило С.Н. Генерация озона в тлеющем разряде положительной полярности // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2000. №2(1). с.58-62
85. Janda M., Hoder T., Sarani A., Brandenburg R., Machala Z. Cross-correlation spectroscopy study of the Transient Spark discharge in atmospheric pressure air // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. Vol. 26(5). doi:10.1088/1361-6595/aa642a
86. Janda M., Hensel K., Machala Z. Kinetic plasma chemistry model of pulsed transient spark discharge in air coupled with nanosecond time-resolved imaging and spectroscopy // Journal of Physics D: Applied Physics. 2018. Vol. 51(33). doi:10.1088/1361-6463/aad2b3
87. Bruggeman P., Brandenburg R. Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46(46). p. 4001. doi:10.1088/0022-3727/46/46/464001
88. Henderson W.R., Fite W.L. and Brackmann R.T. Dissociative attachment of electrons to hot oxygen // Phys. Rev. 1969. Vol. 183(157).
89. Bastien F., Marode E. The determination of basic quantities during glow-to-arc transition in a positive point-to-plane discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 1979. Vol. 12(2). p. 49. doi:10.1088/0022-3727/12/2/010
90. Marode E., Bastien F., Bakker M. Model of the streamer-induced spark formation based on neutral dynamics // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50(1). p. 140-146. doi:10.1063/1.325697
91. Országh J. The ozone generation in positive and negative DC corona discharges fed by dry oxygen: effect of gas flow rate: Proceedings of the 28th ICPIG, 15-20 July, Prague, Czech Republic, 2007.
92. Sigmond R.S. The residual streamer channel: return strokes and secondary streamers // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56. p. 1355-1370. doi:10.1063/1.334126

93. Chen J., Davidson J.H. Model of the Negative DC Corona Plasma: Comparison to the Positive DC Corona Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003. Vol. 23(1). p. 83-102. doi:10.1023/A:1022468803203
94. Merbahi N., Eichwald O., Dubois D., Abahazem A., Yousfi M. Positive point-to-plane corona discharge in air: electrical and optical analysis: Proceedings of the 28th ICPIG, 15-20 July, Prague, Czech Republic, 2007.
95. Eichwald O., Ducasse O., Dubois D., Abahazem A., Merbahi N., Benhenni M., Yousf M. Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: towards an estimation of O and N radical production // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41(23). p. 4002-4013. doi:10.1088/0022-3727/41/23/234002
96. Briels T.M.P., Veldhuizen van E.M., Ebert U. Experiments on the diameter of positive streamers in air: Proceedings of the XXVIIth ICPIG, 18-22 July, Eindhoven, the Netherlands, 2005.
97. Hadj-Ziane S. et al Ozone generation in an oxygen-fed wire-to-cylinder ozonizer at atmospheric pressure// *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1992. Vol. 25. p. 677-685. doi:10.1088/0022-3727/25/4/014
98. Samaranayake W.J.M., Miyahara Y., Namihira T., Katsuki S., Hackaml R., Akiyama H. Ozone production using pulsed dielectric barrier discharge in oxygen // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2000. Vol. 7(6). p. 849-854. doi:10.1109/94.891999
99. Marode E. The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. I. Experimental: Nature of the streamer track // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46. p. 2005-2015. doi:10.1063/1.321882
100. Ryu T., Yamaguchi H., Wang D., Namihira T. Propagation process of streamers and time history of reduced electric field during nanosecond pulsed discharge in coaxial electrode in atmospheric air: Paper presented at the IEEE Pulsed Power & Plasma Science (PPPS), 23-29 June, Orlando, FL, USA, 2019. doi:10.1109/PPPS34859.2019.9009715

101. Komuro A., Suzuki K., Yoshida K. et al Characteristics of spatiotemporal variations of primary and secondary streamers under pulsed-voltage in air at atmospheric pressure // Japanese Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 59(SA). doi:10.7567/1347-4065/ab4606
102. Komuro A., Ono R., Oda T. Behaviour of OH radicals in an atmospheric-pressure streamer discharge studied by two-dimensional numerical simulation // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46(17). doi:10.1088/0022-3727/46/17/175206
103. Wang D., Okada S., Matsumoto T., Namihira T. and Akiyama H. Pulsed discharge induced by nanosecond pulsed power in atmospheric air // IEEE Trans. Plasma Sci. 2010. Vol. 38(10). p. 2746-2751. doi:10.1109/TPS.2010.2052369
104. Bonaventura Z., Bourdon A., Celestin S. and Pasko V.P. Electric field determination in streamer discharge in air at atmospheric pressure // Plasma Source Sci Technol. 2011. Vol. 20(3). p. 035012. doi:10.1088/0963-0252/20/3/035012
105. Івановський А.В. До питання про розповсюдження стримеру у повітрі при лінійному рості напруги на вістрі // Журнал технічної фізики. 1995. #65(12). с. 48-59
106. Komuro A., Takahashi K., Ando A. Numerical simulation for the production of chemically active species in primary and secondary streamers in atmospheric-pressure dry air // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. 48(12). doi:10.1088/0022-3727/48/21/215203
107. O'Malley T.F. Theory of dissociative attachment // Phys Rev. 1966. Vol. 150(14).
108. Spence D. and Schulz G.J. Three-body attachment in O₂ using electron beams // Phys. Rev. 1972. Vol. A5. p. 724.
109. Aleksandrov N.L. Three-body electron attachment to molecules // Sov. Phys. Usp. 1988. Vol. 31(2). p. 101. doi:10.1070/PU1988v031n02ABEH005664
110. Christophorou L.G. Interactions of O₂ with slow electrons // Radiat. Phys. Chem. 1978. Vol. 12(1-2). p. 19-34. doi:10.1016/0146-5724(78)90071-7

111. Loeb L.B. Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases // John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.
112. Loeb L.B., Electrical Coronas: Their Basic Physical Mechanisms // Berkeley, University of California Press, 1965.
113. Cobine J.D. Gaseous Conductors: Theory and Engineering Applications // Dover Publications, Inc., New York, 1958.
114. Morrow R. Theory of negative corona in oxygen // Phys. Rev. 1985. Vol. A 32. p. 1799–1809
115. Peyrous R., Lapeyre R-M. Gaseous products created by electrical discharges in the atmosphere and condensation nuclei resulting from gaseous phase reactions // Atmospheric Environment. 1982. Vol. 16(5). p. 959-968
116. Bastien F. and Marode E. Breakdown simulation of electronegative gases in non-uniform field // J. Phys. D: Appl. Phys. 1985. Vol. 18(3). p. 377–393. doi:10.1088/0022-3727/18/3/007
117. Komuro A. et al Effects of oxygen concentration on streamer propagation and ozone production in a single-filament streamer discharge at atmospheric pressure // J. Phys. D: Appl. Phys. 2023. Vol. 56(18). p. 5201. doi:10.1088/1361-6463/acc18f
118. Hogan L.G., Burch D.S. A measurement of the rate constant for the reaction $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 65. p. 894–900. doi:10.1063/1.433142
119. Peyrous R., Pignolet P. and Held B. Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen // Journal of Physics D: Applied Physics. 1989. Vol. 22(11). p. 1658-1667. doi:10.1088/0022-3727/22/11/015
120. Peyrous R. The Effect of relative humidity on ozone production by corona discharge: in oxygen or air. A numerical simulation — Part II: Air // Ozone Science & Engineering. 2008. Vol. 12(1). p. 41-64. doi:10.1080/01919519008552454

121. Won J. Yi and Williams P.E. Experimental study of streamers in pure N₂ and N₂/O₂ mixtures and a 13 cm gap // J. of Phys. D: App. Phys. 2002. Vol. 35(3). p. 205-218. doi:10.1088/0022-3727/35/3/308
122. Yousfi M. Urquijo J., Juárez A., Basurto E., Hernández-Ávila J.L. Electron Swarm Coefficients in CO₂-N₂ and CO₂-O₂ Mixtures // IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE. 2009. Vol. 37(6). P. 764-772. doi:10.1109/TPS.2009.2017538
123. Skalny J.D., Orszagh J., Matej S., Mason N.J. Ozone generation in positive and negative corona discharge fed by humid oxygen and carbon dioxide // Physica Scripta. 2008. Vol. 131. p. 014012. doi:10.1088/0031-8949/2008/T131/014012
124. Dubois D., Merbahi N., Eichwald O., Yousfi M., Benhenni M. Electrical analysis of positive corona discharge in air and N₂, O₂, and CO₂ mixtures // J. of Phys. D: App. Phys. 2007. Vol. 101(5). doi:10.1063/1.2464191
125. Iannuzzi M.P., Jeffries J.B., Kaufman F. Product channels of the N₂ (A³Σ⁺u)+O₂ interaction // Chem Phys Lett. 1982. Vol. 87(6). p. 570-574. doi:10.1016/0009-2614(82)83180-1
126. Herron J.T. Evaluated chemical kinetics data for reactions of N(2D), N(2P) and N₂(A³Σ⁺u) in the gas phase // J. Phys. Chem. Ref. 1999. Vol. 28(5), p. 1453-1483. doi:10.1063/1.556043
127. Ono R. and Oda T. Ozone production process in pulsed positive dielectric barrier discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40(1). p. 176-182. doi:10.1088/0022-3727/40/1/011
128. Pontiga F. Ozone production by corona discharge using a hollow needle-plate electrode system: Proceedings of the 20th international conference on gas discharges and their applications, 6-11 July, Orléans, France, 2014.
129. Matsukawa Y. Dissociation Rate Coefficient of Oxygen for O₂ + O Reaction // Trans. Japan. Soc. Aero Space Sci. 2016. Vol. 59(6). p. 371-373
130. Ono R. and Oda T. Spatial distribution of ozone density in pulsed corona discharges observed by two-dimensional laser absorption method // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. Vol. 37(5). p. 730. doi:10.1088/0022-3727/37/5/013

131. Hadji P., Pontiga F. Ozone generation in a wire-to-cylinder corona discharge ozonizer fed with mixtures of O₂ and N₂: Proceedings of the 31st ICPIG, July 14-19, Granada, Spain, 2013.
132. Yehia A., Abdel-Salam M., Mizuno A. On assessment of ozone generation in dc coronas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33(7). p. 831–835. doi:10.1088/0022-3727/33/7/312
133. Samaranayake W.J.M., Miyahara Y., Namihira T., Katsuki S., Sakugawa T., Hackam R. and Akiyama H. Pulsed streamer discharge characteristics of ozone production in dry air // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2000. Vol. 7(2). p. 254-260. doi:10.1109/94.841818
134. Simek M., Clupek M. Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic air // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35(11). p. 1171- 1175. doi:10.1088/0022-3727/35/11/311
135. Yehia A. et al On assessment of ozone generation in DC coronas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33(7). p. 831-835. doi:10.1088/0022-3727/33/7/312
136. Chen J. and Davidson J. Ozone production in the positive DC corona discharge: model and comparison to experiments // Plasma chemistry and plasma processing. 2002. Vol. 22(4). p. 495-522. doi:10.1023/A:1021315412208
137. Chen J., Davidson J. Model of ozone production in the DC corona discharge: Proceedings of the American Physical Society, 55th Gaseous Electronic Conference, 15-18 October, Minneapolis, MN, 2002.
138. Chen J., Davidson J. Ozone production in the negative DC corona: The dependence of discharge polarity // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. Vol. 23(3). p. 501-518. doi:10.1023/A:1023235032455
139. Abdurrahman A.F. et al Comparison of ozone production by difference DBD configuration reactor and dissolved ozone in water with micro-nano bubble technology // International Journal of Innovative Science and Research Technology. 2022. Vol. 7(12). doi:10.5281/zenodo.7509295

140. Thanh P.N. et al The effect of pulse discharge control on ozone production // IEEE Transactions on Plasma science. 2022. Vol. 50(4). p. 936-941. doi:10.1109/TPS.2022.3161425
141. Yehia A., Mizuno A. Ozone generation by negative direct current corona discharges in dry air fed coaxial wire-cylinder reactors // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 113(18). doi:10.1063/1.4804065
142. Hösl A., Häfliger P., Franck C.M. Measurement of ionization, attachment, detachment and charge transfer rate coefficients in dry air around the critical electric field // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. Vol. 50(48). p. 5207. doi:10.1088/1361-6463/aa8faa
143. Abdallah G., Veerapandian S.K.P., Giraudon J-M., Lamonier J-F. Ozone and nitrogen oxide formation through 10 pins to plate negative DC corona discharge in air: Proceedings of the First international Conference on «Cold plasma sources and applications», September, 2021.
144. Kim C. Numerical investigation of corona plasma region in negative wire-to-duct corona discharge // Aerosol and Air Quality Research. 2010. Vol. 10(5). p. 446–455. doi: 10.4209/aaqr.2010.03.0019
145. Nijdam S. et al The physics of streamer discharge phenomena // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. Vol. 29(10). p. 3001. doi:10.1088/1361-6595/abaa05
146. Бруев А.А., Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., Пугач С.Г. Нестационарная стадия тлеющего разряда при положительной полярности атмосферного давления // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2000. №2(1) с. 50-53.
147. Голота В.И., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., Пугач С.Г., Яковлев А.В. Синтез озона в игла – плоскость газовом разряде в воздухе // Вопросы атомной науки и техники Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. №3(4). с. 254-257.
148. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., Пугач С.Г., Яковлев А.В. Исследование нестационарных мод в игла-плоскость газовом

разряде при атмосферном давлении в различных N_2-O_2 смесях // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. №3(4). с. 258-262.

149. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Маньковский С.Н., Пащенко И.А., Пугач С.Г. Влияние электроотрицательных примесей на разряд атмосферного давления в N_2-O_2 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. №5(5). с. 86-90.

150. Голота В.И., Завада Л.М., Котюков О.В., Поляков А.В., Пугач С.Г. Повышение эффективности синтеза озона в системе электродов игла-плоскость с импульсным питанием // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. №5(5). с. 91-94.

151. Golota V.I., Taran G.V., Zamuriev A.A., Opalev P.O., Pugach S.G., Mankovskyi S.N., Petrenkova V.P., Nyska I.N. The use of ozone technologies in grain storage // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma electronics and new methods of acceleration. 2018. №10(4). с. 185-188.

152. Taran G.V., Pugach S.G., Zamuriev A.A., Opalev P.O., Yaroshenko M.O. Plasma-chemical method of grain fungal contamination control // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics. 2020. №26(6). с. 127-130. doi:10.46813/2020-130-127.

153. Pugach S.G., Zavada L.M., Zamuriev O.O., Kudin D.V., Opalev P.O., Melnyk A.V., Scherbina S.A., Semenchenko O.L. Determination of the optimal ozonation mode for winter garlic planting material // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma electronics and new methods of acceleration. 2021. №12(4). с. 204-206. doi:10.46813/2021-134-204.

154. Pugach S.G., Taran H.V., Kudin D.V., Paschenko I.A. Study of the efficiency of ozone synthesis in a point-to-plane discharge in N_2-O_2 mixtures // Contributions to Plasma Physics. 2024. №64(1). doi:10.1002/ctpp.202300026.

155. Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., Pugach S.G., Yakovlev A.V. Point-to-plane gas discharge at atmospheric pressure and ozone synthesis in N_2-

O₂ mixtures: Proceedings of the 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, Alushta (Crimea), Ukraine, 2004. p. 7-48.

156. Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., Pugach S.G., Taran G.V., Yakovlev A.V. Pulsed discharge for ozone synthesis: Proceedings of the 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, Alushta (Crimea), Ukraine, 2004. p. 7-47.

157. Zha T., Zhang Y., Ji Q., Li B., Ouyang J. Characteristics and underlying physics of ionic wind in dc corona discharge under different polarities // Chinese Physics B. 2019. Vol. 28(7). p. 075202. doi:10.1088/1674-1056/28/7/075202

158. Golota V.I., Pugach S.G., Taran G.V., Zinchenco V.D., Buryak I.A. Application of the barrierless ozone generator for investigation of ozone influence on a biological objects: Proceedings of the II International conference “Electronics and applied physics”, 11-14 October, Kyiv, Ukraine, 2006, P. 102-103.

159. Golota V., Petrenkova V., Pugach S., Taran G (2015) Determination of toxic and biological effects of ozone-air mixture on the pathogens. In: Proceedings of the 13th European fusarium seminar, Martina Franca, Italy, 10-14 May 2015, p 37

160. Golota V., Petrenkova V., Pugach S., Taran G. Determination of toxic and biological effects of ozone-air mixture on the pathogens: Proceedings of the 13th European fusarium seminar, 10-14 May, Martina Franca, Italy, 2015. p. 37.

161. Petrenkova V., Taran G., Pugach S., Zamuriev A., Opalev P., Yaroshenko M. Inhibition of aspergillus and penicillium fungi and degradation of aflatoxins treatment during wheat and maize storage: Proceedings of the Mycokey final Conference, Bari, Italy, 2020.

162. Таран Г.В., Пугач С.Г., Замуриєв А.А., Опалєв П.О. Озоновий метод контролю контамінації микотоксинами зернових культур: Збірник наукових статей XVI міжнародної конференції Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення, 13-18 вересня, м. Харків, Україна, 2020. с. 235.

163. Мельник О.В., Іванін Д.В., Семенченко О.Л., Пугач С.Г. Застосування озону для після збиральної обробки часнику озимого: Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference, Madrid, Spain, 2021. p. 16
164. Мельник О.В., Семенченко О.Л., **Пугач С.Г.** Визначення оптимального режиму озонування садивного матеріалу часнику озимого: Proceedings of the VII International Scientific and Practical Conference, 1-3 April, Kyoto, Japan, 2021. p. 682.
165. Petrychenko V.F., Brzuglyi M.D. et al A new strategy for cereal and oil crop production in K. Agrar // Nauka, 2012, p.48
166. Tribel S.O., Retman S.V. et al Strategic cultures // Phoenix Koloobig, Kiev, 2012, p. 368
167. DSTU 3768-2010 “Wheat. Technical condotions”.
168. Plotnikova L.Y. Plant immunity and selection for resistance to diseases and pests // Koloss, 2007, p. 359.
169. Stankevich G.M., Babkov A.V. Ozone in the treatment and wheat grain storage technologies, Monograph, 2015, p. 268.
170. Afsah-Hejri L., Hajeb P., Ehsani R.J. Application of ozone for degradation of mycotoxins in food: A review // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2020. Vol. 19(4). P. 1777-1808. doi:10.1111/1541-4337.12594
171. Mykokey Horzion 2020, <https://cordis.europa.eu/project/id/678781>, (Accessed 2016)
172. Horizon 2020 Work Programme 2016–2017. Available online: https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/wp/2016-2017/annexes/h2020-wp1617-annex-ga_en.pdf (accessed on 15 September 2020)
173. Bilay V.I. Methods of experimental mycology: a reference // Scientific trough, Kiev, 1982, p. 522
174. Petrenkova V.P., Chernaieva I.M. et al Seed infection of field cultures // Kharkov, 2004, p. 56

175. Golota V.I., Suhomlin E.A., Taran G.V. Ozone generators, developed in NSC KIPT // New therapy technologies by natural and preformed factors (physio-therapy, ozonotherapy, balneology), Kharkiv, 2002, p. 36-38.
176. Petrenkova V.P., Sokol T.V., Taran G.V., Pugach S.G., Opalev P.O. Ozone-air mixture – inhibitor of pathogens *Aspergillus Flavus* and *Penicillium nirdicum* growth: Proceedings of the International scientific and practical conference “Fundamental and applied problems of modern ecology and plant protection”, 14-15 September, Kharkiv, Ukraine, 2017. P. 84-86.
177. Oh J.Y., Kim K.D. Control Strategies for Fungal Pathogens on Stored Onion (*Allium cepa*) and Garlic (*Allium sativum*): A Review // Life Science and Natural Resources Research. 2016. Vol. 24. p. 31-40.
178. Kolesnik A.A. Factors of long-term storage of fruits and vegetables // Gostor`gizdat, M, 1959, p. 356.
179. Miller F.A., Silva L.M., Branda T.R.S. Review on Ozone-Based Treatments for Fruit and Vegetables Preservation // Food Eng. Rev. 2013. Vol. 5(2). p. 77-106. doi:10.1007/s12393-013-9064-5
180. Taran G.V., Breslavets V.A., Zamuriev A.A. et al Plasma-chemical methods for control of biotic contaminants // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Electronics and New Methods of Acceleration. 2019. Vol. 4. p. 198-202.
181. Skog L.J., Chu C.L. Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage // Canadian Journal of Plant Science. 2001. Vol. 81(4). p. 773-778
182. Спосіб передсадивної підготовки часнику: пат. 146992 Україна. №u202007454, заяв. 23.11.2020; опубл. 31.03.2021, бюл. №13.
183. Спосіб оздоровлення насіння: пат. 13912 Україна. №u200510731, заяв. 14.11.2005, опубл. 17.04.2006, бюл. № 4.
184. Спосіб передпосівної обробки насіння: пат. 80445 Україна. № a200503943, заяв. 25.04.2005, опубл. 25.09.2007, бюл. №15.
185. Raizer Y.P. Gas discharge physics // Springer, Berlin, 1991.

- 186 El-Mohandes M.T., Ushiroda S., Kajita S., Kondo Y. Ozone production in corona discharges in air in a multi-needle to plane configuration: Proceedings of the Conference IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, 04-09 October, Houston, TX, USA, 1992. doi:10.1109/IAS.1992.244377
- 187 Popov N.A. Evolution of the negative ion composition in the afterglow of a streamer discharge in air // Plasma Physics Reports. 2010. Vol. 36(9). p. 812-818. doi:10.1134/S1063780X10090084
- 188 Evans R.W., Inculet II. The radius of the visible ionization layer for positive and negative coronas // IEEE Transactions on Industry Applications. 1978. Vol. IA-14(6). p. 523– 525. doi:10.1109/TIA.1978.4503585
- 189 Lowke J.J., Morrow R. Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators // IEEE Transactions on Plasma Science. 1995. Vol. 23(4). p. 661-671. doi:10.1109/27.467988
- 190 Eliasson B., Kogelschatz U. Modeling and applications of silent discharge plasmas // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. Vol. 19(2). p. 309-323. doi:10.1109/27.106829
- 191 Tochikubo F., Arai H. Numerical simulation of streamer propagation and radical reactions in positive corona discharge in N₂/NO and N₂/O₂/NO // Japanese Journal of Applied Physics. 2002. Vol. 41(2A). p. 844-852. doi:10.1143/JJAP.41.844

ДОДАТОК. Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Бруев А.А., Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.** Нестационарная стадия тлеющего разряда при положительной полярности атмосферного давления // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2000. №2(1) С. 50-53. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
- 2а. Голота В.И., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.**, Яковлев А.В. Синтез озона в игла – плоскость газовом разряде в воздухе // Вопросы атомной науки и техники Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. №3(4). С.254-257. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції)
- 2б. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.**, Яковлев А.В. Исследование нестационарных мод в игла-плоскость газовом разряде при атмосферном давлении в различных N₂-O₂ смесях // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. №3(4). С. 258-262. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції)

- 3а. Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Карась В.И., Маньковский С.Н., Пащенко И.А., **Пугач С.Г.** Влияние электроотрицательных примесей на разряд атмосферного давления в N_2-O_2 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. №5(5). С. 86-90. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
- 3б. Голота В.И., Завада Л.М., Котюков О.В., Поляков А.В., **Пугач С.Г.** Повышение эффективности синтеза озона в системе электродов игла-плоскость с импульсным питанием // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. №5(5). С. 91-94. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
- 4 Golota V.I., Taran G.V., Zamuriev A.A., Opalev P.O., **Pugach S.G.**, Mankovskyi S.N., Petrenkova V.P., Nyska I.N. The use of ozone technologies in grain storage // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma electronics and new methods of acceleration. 2018. №10(4). С. 185-188. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
- 5 Taran G.V., **Pugach S.G.**, Zamuriev A.A., Opalev P.O., Yaroshenko M.O. Plasma-chemical method of grain fungal contamination control // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics. 2020. №26(6). С 127-130. doi:10.46813/2020-130-127. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення

експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

- 6 **Pugach S.G.**, Zavada L.M., Zamuriev O.O., Kudin D.V., Opalev P.O., Melnyk A.V., Scherbina S.A., Semenchenko O.L. Determination of the optimal ozonation mode for winter garlic planting material // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma electronics and new methods of acceleration. 2021. №12(4). С. 204-206. doi:10.46813/2021-134-204. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

Наукові праці у зарубіжних наукових спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз:

- 7 **Pugach S.G.**, Taran H.V., Kudin D.V., Paschenko I.A. Study of the efficiency of ozone synthesis in a point-to-plane discharge in N₂-O₂ mixtures // Contributions to Plasma Physics. 2024. №64(1). doi:10.1002/ctpp.202300026. (Входить до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

- 8 Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., **Pugach S.G.**, Yakovlev A.V. Point-to-plane gas discharge at atmospheric pressure and ozone synthesis in N₂-O₂ mixtures: Proceedings of the 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, Alushta (Crimea), Ukraine, 2004. P. 7-48. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень,

обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)

- 9 Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., **Pugach S.G.**, Taran G.V., Yakovlev A.V. Pulsed discharge for ozone synthesis: Proceedings of the 10 International conference on plasma physics and controlled fusion, 13-18 September, Alushta (Crimea), Ukraine, 2004. P. 7-47. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)
- 10 Golota V., Kadolin B., Karas' V., Paschenko I., **Pugach S.** and Yakovlev A. Experimental study of ozone synthesis in atmospheric pressure needle-to-plane gas discharge: Proceedings of the 16 International Symposium on Plasmachemistry, 22-27 June, Taormina, Italy, 2003. P. 653. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
- 11 Karas' V.I., Golota V.I., Zavada L.M., Kadolin B.B., Paschenko I.A., **Pugach S.G.** and Yakovlev A.V. Investigation of nonstationary modes of atmospheric pressure needle-to-plane gas discharge and streamer propagation: Proceedings of the International Conference on Plasma of Low Temperature, 11-15 May, Kiev, Ukraine, 2003. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)
- 12 Golota V., Zavada L., Kadolin B., Karas V', Paschenko I., **Pugach S.**, Yakovlev A. Investigation of nonstationary modes of atmospheric pressure needle-to-plane gas discharge and streamer propagation, In: Proceedings of the 26 th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 15-20 July, Greifswald, Germany, Volume 4, 2003. P. 35-36 (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)

- 13 Golota V., Zavada L., Karas V', Kotiyukov O., **Pugach S.**, Polyakov A. Influence of a high-voltage power pulse duration on the ozone synthesis efficiency in the system of needle-to-plane electrodes: Proceedings of the 13th International Congress on Plasma Physics, 22-26 May, Kiev, Ukraine, 2006. P. 152 (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
- 14 Golota V., Zavada L., Kadolin B., Karas V', Paschenko I., Minaeva E., **Pugach S.**, Yakovlev A. Influence of electronegative admixtures on atmospheric pressure discharge in N₂/O₂ mixture: Proceedings of the 13th International Congress on Plasma Physics, 22-26 May, Kiev, Ukraine, 2006. P. 170 (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
- 15 Golota V.I., **Pugach S.G.**, Taran G.V., Zinchenko V.D., Buryak I.A. Application of the barrierless ozone generator for investigation of ozone influence on a biological objects: Proceedings of the II International conference “Electronics and applied physics”, 11-14 October, Kyiv, Ukraine, 2006. P. 102-103. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
- 16 Golota V., Petrenkova V., **Pugach S.**, Taran G. Determination of toxic and biological effects of ozone-air mixture on the pathogens: Proceedings of the 13th European fusarium seminar, 10-14 May, Martina Franca, Italy, 2015. P. 37. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)
- 17 Petrenkova V., Taran G., Sokol T., **Pugach S.**, Zamuriev A., Opalev P. Inhibitory effect of ozone against aspergillus flavus and penicillium nordicum growth: Proceedings of the 1st Mycokey Conference, 11-14 September, Ghent, Belgium, 2017. P. 196. (Особистий внесок – проведення експериментальних

досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та презентація матеріалів на конференції)

- 18 Petrenkova V.P., Sokol T.V., Taran G.V., **Pugach S.G.**, Opalev P.O. Ozone-air mixture – inhibitor of pathogens *Aspergillus Flavus* and *Penicillium nirdicum* growth: Proceedings of the International scientific and practical conference “Fundamental and applied problems of modern ecology and plant protection”, 14-15 September, Kharkiv, Ukraine, 2017. P. 84-86. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
- 19 Таран Г.В., **Пугач С.Г.**, Замуриев А.А., Опалев П.О. Озоновый метод контроля контаминации микотоксинами зерновых культур: Збірник наукових статей XVI міжнародної конференції Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення, 13-18 вересня, м. Харків, Україна, 2020. С. 235. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)
- 20 Мельник О.В., Семенченко О.Л., **Пугач С.Г.** Визначення оптимального режиму озонування садивного матеріалу часнику озимого: Proceedings of the VII International Scientific and Practical Conference, 1-3 April, Kyoto, Japan, 2021. P. 682. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи)