

Из таблицы 1 видно, что для достижения максимального предела прочности и сохранения высокого уровня пластических свойств никелевой проволоки достаточно РКУ деформации за 4-6 проходов.

Вывод. В ходе экспериментальных исследований по влиянию РКУ протягивания на изменение механических свойств никелевой проволоки показана возможность и эффективность использования предлагаемого непрерывного способа повышения прочностных свойств никелевой проволоки при сохранении высоких пластических свойств.

Процесс деформационной обработки РКУ протягивания легко совмещается в единый технологический цикл с традиционным волочением проволоки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
3. Утяшев Ф.З. Современные методы интенсивной пластической деформации. – Уфа: УГАТУ, 2008. – 313 с.
4. Формирование субмикроструктурной структуры поверхностного слоя стальной проволоки методом РКУПротяжки / Г.С. Гун, М.В. Чукин, Д.Г. Емалеева и [др.]. Труды седьмого конгресса прокатчиков. Т.1. М.: Черметинформация, 2007. С. 364 – 368.
5. Емалеева Д.Г., Чукин М.В. Влияние термической обработки на эволюцию структуры и свойств стальной проволоки в процессе РКУПротяжки. Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2008. №2. С. 70 – 71.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ В ЖИДКОФАЗНЫХ СРЕДАХ

А.В. Абрамова¹, Н.А. Булычев¹, О.М. Градов¹, Э.В. Кистерев¹,
Г.Б. Векслер², Л.С. Герман², Н.А. Кустова², Н.В. Мальцовская², А.Г. Щербинко²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т, 31.

²Московский государственный университет инженерной экологии,
105066, Москва, ул. Старая Басманная, 21/4.

Введение

В настоящее время, в связи с дефицитом питьевой воды во всем мире, обострилась необходимость разработки новых научных и технологических решений, направленных на стерилизацию и очистку сточных бытовых, технологических и промышленных вод. Потребности пищевой промышленности и медицины определяют создание методов тонкой очистки и обеззараживания воды. Ряд промышленных технологий стерилизации, существующих на сегодняшний день и основанных главным образом на термическом воздействии на обрабатываемые среды, объединяет один

существенный недостаток – высокая энергоёмкость, быстрый износ оборудования и образование побочных продуктов – выпадающих осадков солей металлов.

Поэтому актуальна задача создания новых методов направленного воздействия на гидрофильные химические и биологические объекты в водной фазе.

Использование мощного ультразвука в технологических процессах позволяет снизить себестоимость процесса или продукта, получать новые продукты или повышать качество существующих, интенсифицировать традиционные технологические процессы или стимулировать реализацию новых, способствовать улучшению экологической ситуации.

Исследования физики плазмы показали, что в жидкости в ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать новая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением и возрастающей вольт – амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе. При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать объемный плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде, заполняющий всю область между электродами. Учитывая тот факт, что новый вид плазменного разряда может существовать лишь под действием ультразвуковой кавитации, можно говорить о существовании в кавитирующей среде соноплазменного разряда.

Такой разряд с развитой поверхностью микроканалов представляет значительный интерес в соноплазмохимических и соноплазмобиологических исследованиях, т.к. развитая поверхность раздела плазма-жидкость приводит к увеличению в среднем диффузионных потоков химически активных частиц из плазмы в жидкость.

Основной целью работы является исследование особенностей воздействия плазмы на биологически активные объекты в жидкофазных средах, создание научных основ селективных плазменно-биологических реакций и процессов и разработка методов направленной контролируемой ликвидации биологических микрообъектов в водных средах с целью их дезинфекции, а также анализ технологических параметров процесса обеззараживания воды, расчет и создание необходимого пилотного оборудования.

Особенности плазменного разряда в жидкой фазе

Возникающая в жидкости под воздействием интенсивного ультразвука выше порога кавитации новая форма электрического разряда [1,2] характеризуемая объемным свечением во всём пространстве между электродами и возрастающей вольтамперной характеристикой, сродни аномальному тлеющему разряду в газе. Физическую природу этого явления можно пояснить следующим образом. С развитием кавитации в жидкой среде возникает множество осциллирующих пузырьков, заполненных паром и газом. В электрическом поле такие пузырьки могут выстраиваться в цепочки, образуя множество газовых микроканалов в промежутке между электродами. Поскольку газ и пар внутри пузырьков при фазе сжатия находится при высоком давлении и температуре, то из-за ионизации в них создаётся достаточное количество электронов, облегчающее электрический пробой и поддержание разряда, по своим свойствам во многом напоминающего аномальный тлеющий разряд. Используя подход, развитый в работе [1], где из простых физических соображений была сделана оценка напряжения пробоя, обратимся теперь к теоретическому описанию основных особенностей вольтамперной характеристики этого разряда.

Плотности электронов n_e и положительных ионов n_i подчиняются уравнениям баланса числа частиц, которые в общем случае представляют собой уравнения непрерывности [1]

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{F}_e &= \nu_i n_e - \beta n_e n_i \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{F}_i &= \nu_i n_i - \beta n_e n_i \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь \mathbf{F}_e , \mathbf{F}_i — плотности потоков электронов и ионов. Считаем, что давление достаточно велико для того, чтобы длины пробега частиц были малы по сравнению с характерными размерами разрядной области. В отсутствие или при малости продольных градиентов плотностей, что всегда справедливо в случае достаточно длинного разрядного промежутка, продольные потоки имеют чисто дрейфовый характер

$$\mathbf{F}_e = -n_e \mu_e \mathbf{E}, \quad \mathbf{F}_i = n_i \mu_i \mathbf{E} \quad (2)$$

где μ_e и μ_i — подвижности электронов и ионов соответственно. Поле \mathbf{E} подчиняется уравнению Пуассона

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi e (n_i - n_e) \quad (3)$$

Поле \mathbf{E} является суммарным результатом воздействия внешнего напряжения, приложенного к электродам, и пространственных зарядов, образующихся в разряде. В правой части (1) представлены скорости рождения и объёмной рекомбинации зарядов, при этом частота ионизации ν_i зависит от поля.

Будем считать разряд $q = \nu_i n_e = \alpha \nu_{ед} n_e$, большим по сравнению с поперечными размерами электродов. Ось x направим от катода к аноду. Исходим из уравнений непрерывности (1) для плотностей зарядов. Пренебрегая рекомбинацией, обратим внимание, что объёмные источники зарядов связаны лишь с ионизацией газа: а потоки — чисто дрейфовые. Здесь α — ионизационный коэффициент, $\nu_{ед}$ — дрейфовая скорость электронов. Будем оперировать плотностями тока $j_e = -e n_e \nu_{ед}$, $j_i = e n_i \nu_{ед}$. В стационарном случае

$$dj_e / dx = \alpha j_e, \quad dj_i / dx = -\alpha j_e, \quad j_e + j_i = j = \text{const} \quad (4)$$

Третье равенство в (4), говорящее о постоянстве плотности полного тока, является следствием первых двух. Граничное условие на катоде ($x = 0$) описывает вторичную эмиссию, на аноде ($x = L$) — отсутствие ионной эмиссии.

$$j_{eK} = \gamma j_{JK} = [\gamma / (1 + \gamma)] j; \quad j_{iA} = 0; \quad j_{eA} = j. \quad (5)$$

Если начать интегрировать уравнение (4) для j_e от катода с учетом первого условия (5), при $\alpha[E(x)] = \text{const}$, получим

$$j_e = \frac{\gamma}{1 + \gamma_i} j e^{\alpha x}, \quad j_+ = j \left(1 - \frac{\gamma}{1 + \gamma} e^{\alpha x} \right). \quad (6)$$

Условие самоподдержания разряда непосредственно вытекает из (4), (5):

$$E \int_0^L \alpha [E(x)] dx = \ln(1 + 1/\gamma). \quad (7)$$

При теоретических и численных исследованиях разрядов для функции $\alpha[E]$ широко пользуются удобной эмпирической формулой, предложенной Таунсендом

$$\alpha = Ap \exp(-Bp/E). \quad (8)$$

Здесь постоянные коэффициенты A и B определяются из эксперимента, p – давление в газе. Полагая электрическое поле однородным в разрядном промежутке ($E(x) = \text{const} \approx E_K$, $E = 0$ при $x \geq L$), из тривиального соотношения $V_K = E_K L$, определяющего рабочее падение потенциала, и формул (7), (8) получаем

$$e^{\alpha L} - 1 = 1/\gamma, \quad \alpha L = \ln(1 + 1/\gamma). \\ V_K = \frac{Bpd}{C + \ln(pd)} \cdot \frac{E_K}{pL} = \frac{B}{C + \ln(pd)}, \quad C = \ln \frac{A}{\ln(1 + 1/\gamma)}. \quad (9)$$

Они связывают падение потенциала в разрядном промежутке V_K с «толщиной» последнего pL . Эти формулы определяют параметрическую зависимость падения потенциала V_K и поля на катоде E_K от плотности тока j . Параметром служит толщина слоя L . Для достаточно больших значений тока установим приближённо аналитическую связь этих величин. В области разряда отток электронов в приложенном электрическом поле осуществляется очень быстро по сравнению с тяжёлыми ионами, так что всегда имеют место приближённые соотношения $n_+ \gg n_e$ и $j_+ \gg j_e$. Поэтому из уравнения Пуассона можно написать следующую оценку

$$n_+ \approx (4\pi e)^{-1} dE/dx \approx E_K/4\pi ed, \quad (10)$$

причем здесь уже принято во внимание, что поле в слое на самом деле не постоянно, а уменьшается от E_K до нуля. Отсюда

$$j = (1 + \gamma) en_+ \mu_+ E_K \approx (1 + \gamma) \mu_+ E_K^2 / 4\pi d \approx (1 + \gamma) \mu_+ V_K^2 / 4\pi d^3. \quad (11)$$

Из (11) видно, что с ростом напряжения ток растёт квадратично, определяя вид той части вольтамперной характеристики, которая реализуется при больших значениях тока. Полностью же форма вольтамперной характеристики, описываемая формулами (9) при произвольных величинах тока разряда, сопоставлена с теоретической для тех значений параметров, которые соответствуют условиям выполненных экспериментов. Отмечена их хорошая качественная совместимость.

Экспериментальные исследования воздействия плазмы на биологические объекты

Для решения задачи селективного воздействия плазмы на биологические объекты в водной фазе была предложена методика возбуждения плазменного разряда в потоке жидкой среды. Поток жидкости, который необходимо подвергнуть плазмохимической обработке, через трубопровод под избыточным давлением направляется в гидродинамический излучатель, расположенный на входе реактора, в котором в жидкости за счет перепада давления и понижения энтальпии потока формируется сверхзвуковое двухфазное парожидкостное течение при пониженном давлении. В реакторе расположены электроды, между которыми с помощью внешнего источника питания создается электрическое поле, напряженность которого превышает порог пробоя этой двухфазной среды, приводящее к возбуждению низкотемпературного

тлеющего квазистационарного плазменного разряда. После плазмохимического воздействия жидкость входит в сужающийся участок трубопровода и собирается в накопителе, либо поступает в блок мембранной очистки для дальнейшей сепарации и обработки (Рис. 1.).

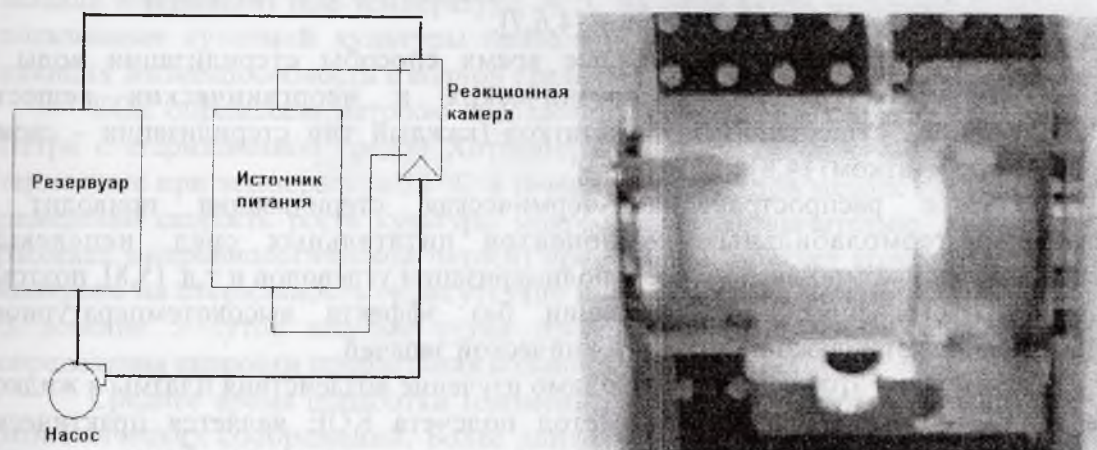


Рис. 1. Схема и фотография установки для проведения экспериментов.

При проведении предварительных соноплазмохимических и биологических исследований в воде была изучена возможность направленного влияния соноплазменного разряда на биологические объекты, в частности, различные штаммы микроорганизмов для обеззараживания и стерилизации воды.

Проводились тестовые эксперименты с водными растворами палочковидных клеток *Escherichia coli* и кокковидных клеток в группах *Micrococcus luteus*. Увеличение тока разряда до нескольких ампер приводило к прекращению роста бактерий после прохождения среды через зону разряда. Параллельно произведенные посева показали достоверное уменьшение КОЕ (колоний-образующих единиц) после 5 минут воздействия, что согласуется с прямыми микроскопическими наблюдениями. Через 10 минут воздействия в посевах не обнаруживалась *Escherichia coli*, а через 15 минут и *Micrococcus luteus*. Стерильность обработанного раствора в последнем случае сохранялась при последующем его хранении при комнатной температуре по меньшей мере в течение 10 суток.

Развитая поверхность раздела плазма – жидкость приводит к увеличению скорости диффузионных потоков химически активных частиц, что может стать основой принципиально нового подхода при решении широкого спектра проблем очистки загрязненных вод. Плазмохимические реакции удаляют неорганические и органические примеси различного происхождения и концентрации.

Предлагаемый подход позволяет решить многие научные и технические проблемы и, тем самым, существенно интенсифицировать процессы очистки жидких отходов от самых стойких бактерий.

В широком смысле стерилизация – это совокупность методов, применяемых для уничтожения всех форм жизни на поверхности и внутри стерилизуемых объектов. Существуют несколько методов стерилизации. Термические методы включают в себя нагревание (прокаливание, кипячение, стерилизация сухим жаром, паром под давлением, пастеризация и пр.), эти методы применяют, главным образом для стерилизации теплоустойчивого лабораторного оборудования и питательных сред [3].

К «холодным» методам относятся: стерилизация облучением (УФ, ИК, рентгеновское облучение), применяемая для стерилизации помещений, оборудования для посевов микроорганизмов; фильтрование (используется для стерилизации воздуха, растворов, не переносящих нагревание); химические методы (обработка химическими реагентами), применяемые для стерилизации некоторых питательных сред, чаще для дезинфекции помещений [4,6,7].

Все существующие в настоящее время способы стерилизации воды и жидких растворов различных органических и неорганических веществ обладают рядом существенных недостатков (каждый тип стерилизации - своим основным недостатком) [4,8].

Наиболее распространенная термическая стерилизация приводит к разрушению термолабильных компонентов питательных сред, нецеленым реакциям между компонентами сред, полимеризации углеводов и т.д. [5,8], поэтому создание нового способа стерилизации без эффекта высокотемпературного воздействия является важной научно-технической задачей.

Для решения этой задачи необходимо изучение воздействия плазмы в жидкой фазе на клетки микроорганизмов. Метод подсчета КОЕ является практически единственным, гарантирующим определение жизнеспособных клеток микроорганизмов в суспензии, содержащей как живые, так и мертвые клетки [8,9].

Целью экспериментальных исследований является определение эффекта от воздействия плазмы на суспензию чистой культуры микроорганизмов, выбранных на первом этапе исследований в качестве тест-культуры. Для первого этапа исследований в качестве тест-культуры нами выбрана непатогенная, неспорообразующая, почвенная культура *Corynebacterium glutamicum*, являющаяся продуцентом незаменимой аминокислоты лейцина. *Corynebacterium glutamicum* – грамположительная, неспорообразующая, аэробная палочковидная почвенная бактерия, размер клеток 1,5-2*3-4 мкм [5]. Эта культура выбрана для первого этапа исследований, т.к. обладает тонкой клеточной стенкой и не образует спор, что в случае отсутствия стерилизующего эффекта не приведет к инфицированию установки плазменного разряда.

Эксперименты по воздействию плазмы проводились на чистой культуре микроорганизмов для того, чтобы можно было вычленить воздействие сопровождающих возникновение плазменного разряда факторов (давления, ультразвукового воздействия) и иметь возможность определить попадание посторонней микрофлоры (контаминантов) в процессе проведения экспериментов через различные части установки плазменного разряда.

Установка плазменного разряда представляет собой герметичную камеру, емкостью 8 л. Камера снабжена входным патрубком в виде стеклянной воронки с соединительным шлангом и краном (используемым в опытах для залива исходной суспензии микроорганизмов в камеру), выходным патрубком с краном и отходящим шлангом (используемым в опытах для стерильного отбора проб из камеры) и замкнутой системой циркуляции жидкости (со специальным насосом) через герметичную ячейку, в которой создается плазменный разряд. Емкость камеры определяет минимальное количество суспензии микроорганизмов, необходимой для обеспечения циркуляции жидкости через плазмообразующую ячейку - 5 л суспензии на 1 эксперимент.

Перед проведением каждого эксперимента всю установку обрабатывали раствором 70% этилового спирта для удаления контаминантов (включая входной и выходной патрубки со шлангами и воронкой), а затем промывали дистиллированной водой для удаления остатков спирта.

Для получения 5 л суспензии микроорганизмов с постоянной КОЕ приготавливали 50 микробиологических пробирок со скошенным агаром (косяков) Хоттингера. После проверки косяков на стерильность (выдержкой в термостате при температуре 37°C в течение 3-х суток) их засеивали культурой *Corynebacterium glutamicum* и помещали в термостат при температуре 30 °С на одни сутки (суточная культура). Использование суточной культуры позволяет получить суспензию клеток, сохраняющих жизнеспособность в водной среде не менее 3 суток.

КОЕ определяли методом последовательных разведений и высевом на чашки Петри с агаризованной средой Хоттингера. После выдержки чашек с культурой в термостате при температуре 30 °С в течение 5 суток (при методе последовательных разведений скорость роста культуры микроорганизмов значительно дольше, чем при рассевах микробиологической петлей) производили подсчет колоний и визуальный контроль на стерильность (присутствие или отсутствие колоний контаминантов). В течение 5 суток каждые сутки проверяли чашки Петри с культурой для определения скорости прорастания колоний.

Среднее время обработки плазменным разрядом выбрано 10 мин, исходя из экономических соображений. Более длительное время обработки сделает процесс стерилизации плазменным разрядом дорогостоящим из-за значительных затрат электроэнергии на обеспечение условий для возникновения разряда. Этот метод стерилизации потеряет преимущества перед известными методами стерилизации, либо значительно сократится сфера возможного применения нового способа стерилизации (только для дорогостоящих внутривенных препаратов термолabile органических биологически активных соединений). Для определения динамики гибели клеток микроорганизмов в течение 10 мин через каждые 2 мин обработку прекращали и отбирали пробу суспензии для определения КОЕ.

Для обеспечения возникновения плазменного разряда в жидкой фазе необходимо создать большой перепад давления. Такой перепад обеспечивается благодаря пропусканию жидкости через специальное сопло, где давление жидкости на входе в сопло составляет около 100 атм, а после сопла давление жидкости равно атмосферному давлению (1 атм). Поскольку перепад давления в жидкости очень большой, велика вероятность того, что сам перепад давления может вызывать гибель клеток микроорганизмов.

На графике рисунка 2 показана зависимость концентрации КОЕ от времени прокачки жидкости через плазменную ячейку с перепадом давления (от 100 до 1 атм), воздействующих на жидкость с микроорганизмами.

Как видно из результатов эксперимента, циклы перепада давления в 100 атм при прокачке жидкости через реактор в течение 10 мин не приводят к полной гибели даже таких тонкостенных клеток, как клетки *Corynebacterium glutamicum*, поскольку воздействие осуществляется в жидкой фазе.

Плазменный разряд приводит к изменению магнитного поля, возникновению пероксида водорода, но не вызывает существенного повышения температуры суспензии. В процессе 10 мин обработки плазменным разрядом температура суспензии клеток плавно возрастала с 20 °С до 55 С. Такое изменение температуры суспензии клеток наблюдалось и в начальных двух опытах, т.к. нагрев суспензии происходит в насосе, обеспечивающем давление жидкости в камере разряда 100 атм.



Рис. 2. Изменение КОЕ в жидкости при разной длительности прокачки через реактор с перепадом давления порядка 100 атм.

Рассматривая воздействие перепада давления и суммарного воздействия перепада давления и ультразвука на клетки микроорганизмов, мы фактически имели 3 первоначальных воздействия - повышенную до 55°C температуру суспензии, перепад давления и ультразвук. Однако, начальные опыты показали отсутствие бактерицидного эффекта данных воздействий.

На графике рисунка 3 показана зависимость концентрации КОЕ от времени воздействия плазменного разряда.



Рис. 3. Изменение концентрации КОЕ при плазменном разряде.

Существенных изменений оптической плотности суспензии нет, микроскопия фиксированного окрашенного препарата показала наличие неповрежденных клеток (б/п), посторонняя микрофлора - отсутствует.

Контроль прорастания культуры на чашках Петри после посева выявил интересный факт: в средней зоне времени воздействия плазмы - 4, 6, 8 мин, прорас-

тание клеток произошло на 2 сутки, размер колоний на пятые сутки (когда производится подсчет количества КОЕ) в 2-3 раза превышал размер колоний «нулевых» проб и пробы через 2 мин воздействия.

Обработка суспензии клеток микроорганизмов *Corynebacterium glutamicum* плазменным разрядом оказывает бактерицидное действие на клетки. После 10 мин обработки плазменным разрядом все клетки ($25 \cdot 10^7$ клеток/мл) культуры погибли.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены теоретические закономерности возникновения и поддержания плазменного разряда в двухфазной газо-жидкостной среде. Экспериментально установлена эффективность воздействия плазмы для стерилизации жидких сред. Показано, что исследуемые культуры микроорганизмов погибают в результате воздействия плазменного разряда, тогда как перепад давления в реакционной камере и ультразвуковое воздействие малой интенсивности не приводит к гибели микроорганизмов.

Литература

1. О.В. Абрамов, В.О. Абрамов, Ю.В. Андрианов, О.М. Градов, М.С. Муллакаев, Н.А. Булычев. *Соноплазменный разряд в жидкой фазе*. Материаловедение 2009, № 2, с.53 – 67.
2. В.Л. Грановский. *Электрический ток в газе*. М.:Наука, 1971, с.543.
3. Беркова М.Д. *Плазменные технологии очистки сточных вод* / М.Д. Беркова, А.А. Быков, В.Ю. Великодный // XXXV международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС. – 2008
4. Блинов Н.П. *Основы биотехнологии*. Издательская фирма "Наука" СПб, 1995.
5. *Краткий определитель бактерий Берги*. Пер с англ. / Под ред. Хоулта Дж. - М.: Мир, 1980.
6. Кустова Н.А., *Лабораторный практикум по микробиологии* /Н.А. Кустова; Федер. Агенство по образованию, Моск. гос. ун-т инж. экологии, ф-т "Экология и промышленная биотехнология." М.: МГУИЭ, 2006.
7. *Практикум по микробиологии: Учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений* /А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчук и др.; Под ред. А.И. Нетрусова. - М.:Издательский центр "Академия", 2005.
8. *Способ стерилизации материалов при помощи СВЧ-излучения с высокой напряженностью поля и устройство для реализации способа*. Пат. 2161505 Рос. Федерация. № 99114320/13; заявл. 06.07.1999; опубл. 10.01.2001.
9. *Cold Atmospheric Plasma Decontamination of the Pericarps of Fruit* / Perni, Stefano; Liu, David W.; Shama, Gilbert; Kong, Michael G. Journal of Food Protection®, Volume 71, Number 2, February 2008 , pp. 302-308(7).