



НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОНТАКТНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПЛАЗМИ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ



УДХТУ

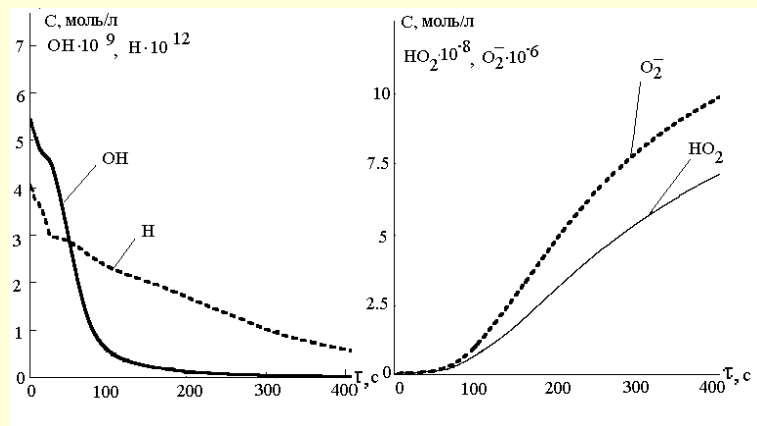
Реакції, враховані при розрахунку концентраційних залежностей у процесі плазмохімічної обробки хімічно чистої води

№ пп.	Реакція	Константа швидкості при 25°C	№ пп.	Реакція	Константа швидкості при 25°C
1.	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$k_1=3,6 \cdot 10^7$	22.	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2$	$k_{22}=3,6 \cdot 10^{-2*}$
2.	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$k_2=5 \cdot 10^{7*}$	23.	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$k_{23}=1,2 \cdot 10^{10}$
3.	$OH + O_2 \cdot \rightarrow O_2 + OH$	$k_3=1,0 \cdot 10^{10*}$	24.	$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	$k_{24}=1,7 \cdot 10^6$
4.	$H + O_2 \rightarrow H_2O$	$k_4=1,2 \cdot 10^{10*}$	25.	$H^+ + OH \rightarrow H_2O$	$k_{25}=1,4 \cdot 10^{11}$
5.	$H + O_2 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot$	$k_5=2,0 \cdot 10^{10}$	26.	$H_2O \rightarrow H^+ + OH$	$k_{26}=2,6 \cdot 10^{-5}$
6.	$e_{aq} + O_2 \rightarrow O_2 \cdot$	$k_6=1,9 \cdot 10^{10}$	27.	$H + OH \rightarrow H_2O$	$k_{27}=2,0 \cdot 10^{10}$
7.	$e_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$k_7=1,2 \cdot 10^{10}$	28.	$H + H \rightarrow H_2$	$k_{28}=1,0 \cdot 10^{10}$
8.	$e_{aq} + O_2 \cdot (H_2O) \rightarrow OH + OH$	$k_8=1,3 \cdot 10^{10}$	29.	$e_{aq} + H (H_2O) \rightarrow H_2 + OH$	$k_{29}=2,5 \cdot 10^{10}$
9.	$e_{aq} + H^+ \rightarrow H$	$k_9=2,2 \cdot 10^{10}$	30.	$e_{aq} + e_{aq} (H_2O) \rightarrow H_2 + 2OH$	$k_{30}=5,0 \cdot 10^9$
10.	$e_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH$	$k_{10}=2,2 \cdot 10^{10}$	31.	$e_{aq} + OH \rightarrow OH$	$k_{31}=3,0 \cdot 10^{10}$
11.	$e_{aq} + H_2O \rightarrow O \cdot + OH$	$k_{11}=3,5 \cdot 10^9$	32.	$O \cdot + O_2 \rightarrow O_2 \cdot$	$k_{32}=3,0 \cdot 10^9$
12.	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$k_{12}=8,0 \cdot 10^9$	33.	$O \cdot + H_2 \rightarrow H + OH$	$k_{33}=8,0 \cdot 10^9$
13.	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$k_{13}=1,2 \cdot 10^{10}$	34.	$O \cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 \cdot$	$k_{34}=2,0 \cdot 10^8$
14.	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$k_{14}=2,0 \cdot 10^{10}$	35.	$OH + HO_2 \cdot \rightarrow HO_2 + OH$	$k_{35}=5,0 \cdot 10^9$
15.	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$k_{15}=9,0 \cdot 10^7$	36.	$HO_2 \cdot + O \cdot \rightarrow OH + O_2 \cdot$	$k_{36}=8,0 \cdot 10^8$
16.	$H + OH \cdot \rightarrow e_{aq} + H_2O$	$k_{16}=2,1 \cdot 10^7$	37.	$O_2 \cdot + H_2O_2 \rightarrow O_3 \cdot + O_2 + H_2O$	$k_{37}=1,6 \cdot 10^6$
17.	$HO_2 + O_2 \cdot \rightarrow O_2 + HO_2 \cdot$	$k_{17}=8,9 \cdot 10^7$	38.	$O_3 \cdot + HO_2 \cdot \rightarrow O_2 \cdot + O_2 + OH$	$k_{38}=8,9 \cdot 10^5$
18.	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{18}=2,0 \cdot 10^6$	39.	$O_3 \cdot + H_2 \rightarrow O_2 + H + OH$	$k_{39}=2,5 \cdot 10^5$
19.	$H^+ + O_2 \cdot \rightarrow HO_2$	$k_{19}=5,1 \cdot 10^{10}$	40.	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O_2$	$k_{40}=1,4 \cdot 10^{10*}$
20.	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2 \cdot$	$k_{20}=7,0 \cdot 10^5$	41.	$H_2O_3 \rightarrow H_2O + O_2$	$k_{41}=1,0 \cdot 10^{1*}$
21.	$H^+ + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O_2$	$k_{21}=1,58 \cdot 10^{10}$			

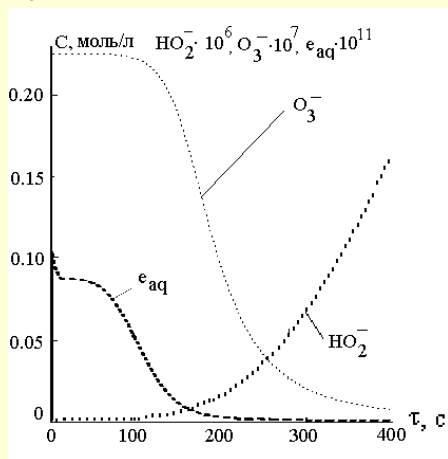


УДХТУ

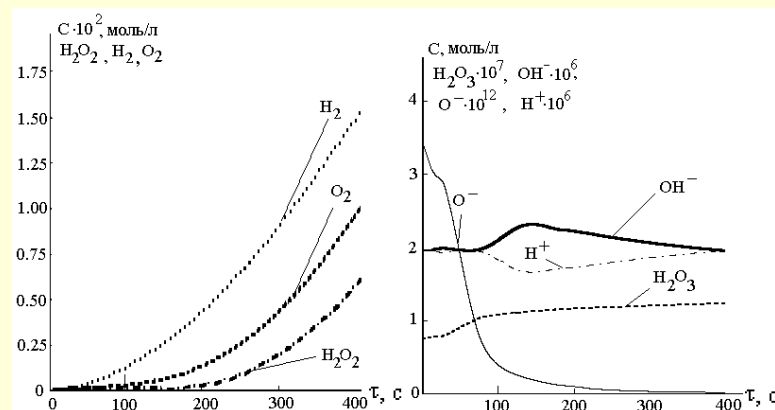
Зміни концентрацій радикалів H , OH , O_2^- , HO_2 у процесі плазмової обробки хімічно чистої води



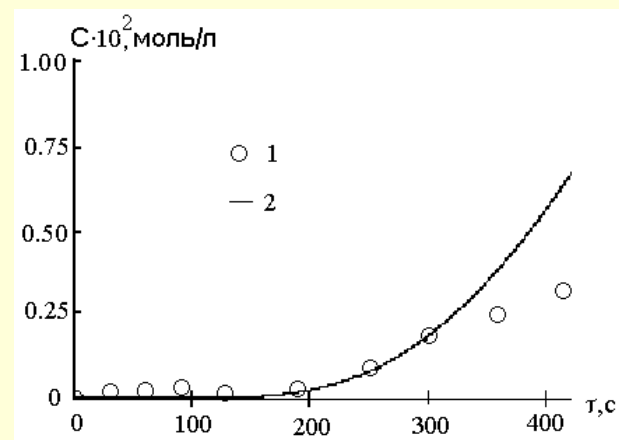
Зміна концентрацій гідратованих електронів e_{aq}^- і радикалів O_3^- , HO_2^- під час обробки хімічно чистої води



Зміна концентрацій продуктів реакції H_2 , O_2 , H_2O_2 , H_2O_3 і іонів O^- , H^+ , OH^- у процесі обробки хімічно чистої води



Співставлення експериментальних і розрахункових кінетичних кривих накопичення пероксиду Водню в хімічно чистій воді: 1 – експериментальні дані; 2 – розрахункові дані;



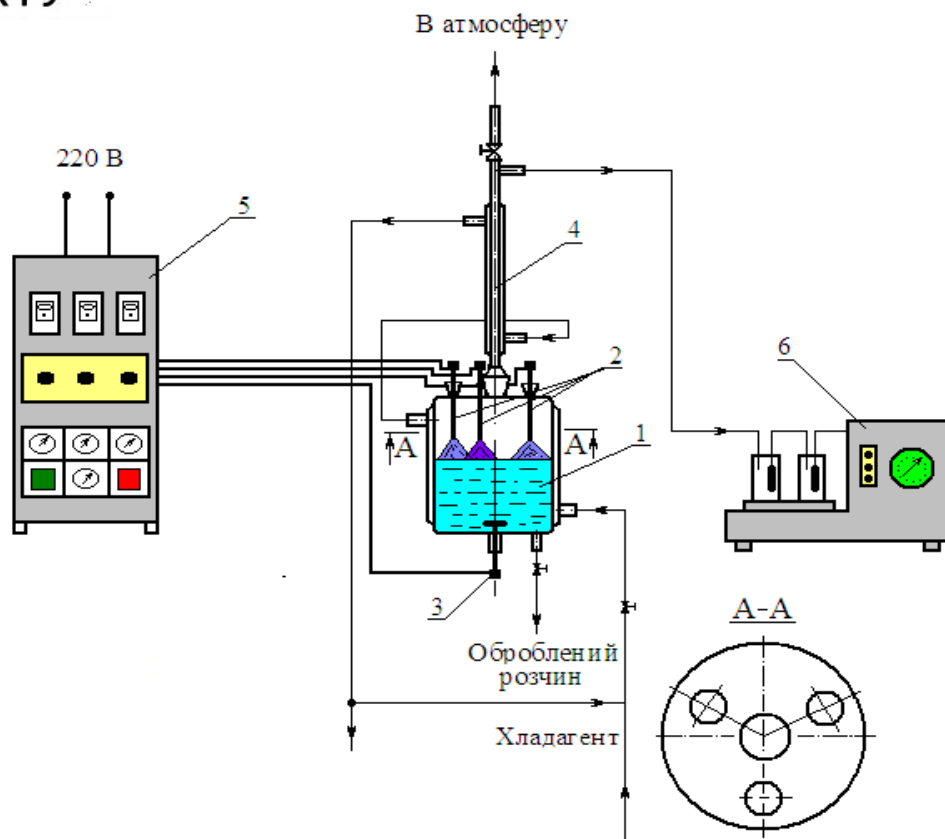
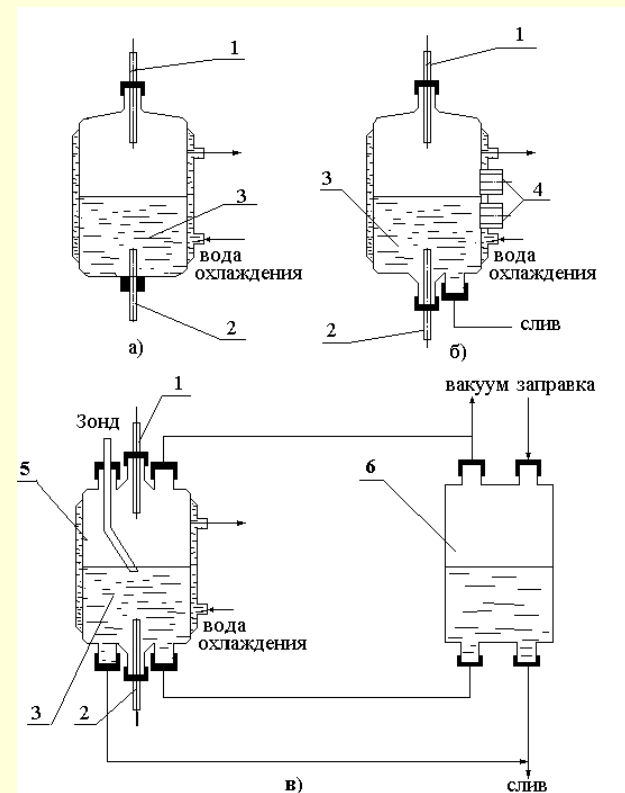
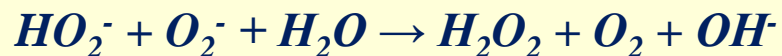
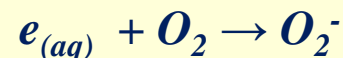
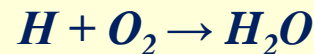
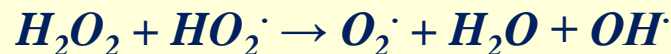
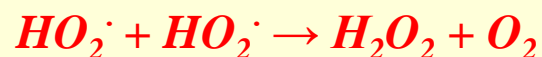
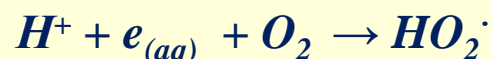
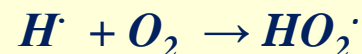
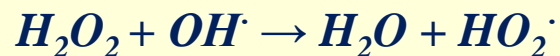
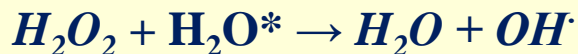
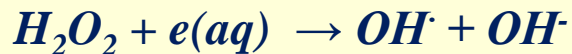
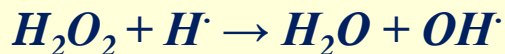
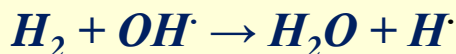
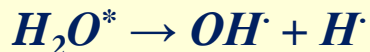
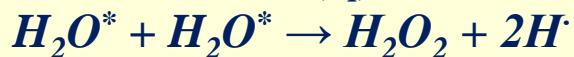
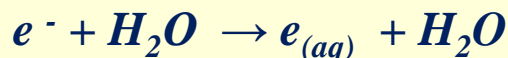
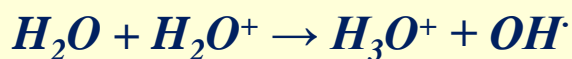
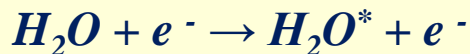
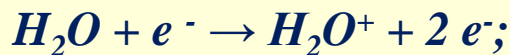


Схема лабораторної трьохдугової плазмохімічної установки 1 – реактор; 2 – аноди; 3 – катод; 4 – зворотний холодильник; 5 – джерело живлення; 6 – вакуумний насос.

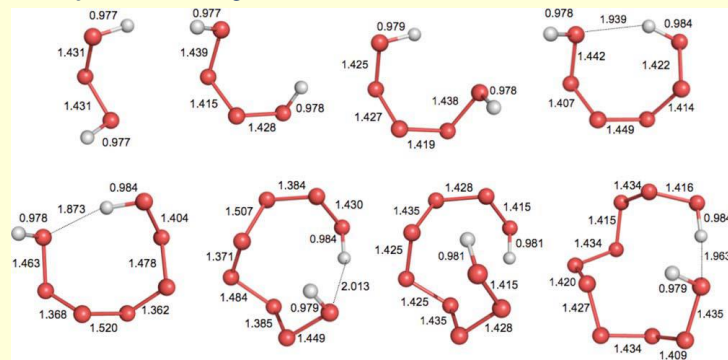


Експериментальні реактори:
 а) реактор I; б) реактор II;
 в) експериментальний вузол.
 1 – анод; 2 – катод; 3 – оброблюваний розчин; 4 – патрубки; 5 – реактор III; 6 – допоміжний об'єм

Механізм утворення пероксиду водню та надперекисних сполук під дією контактної плазми

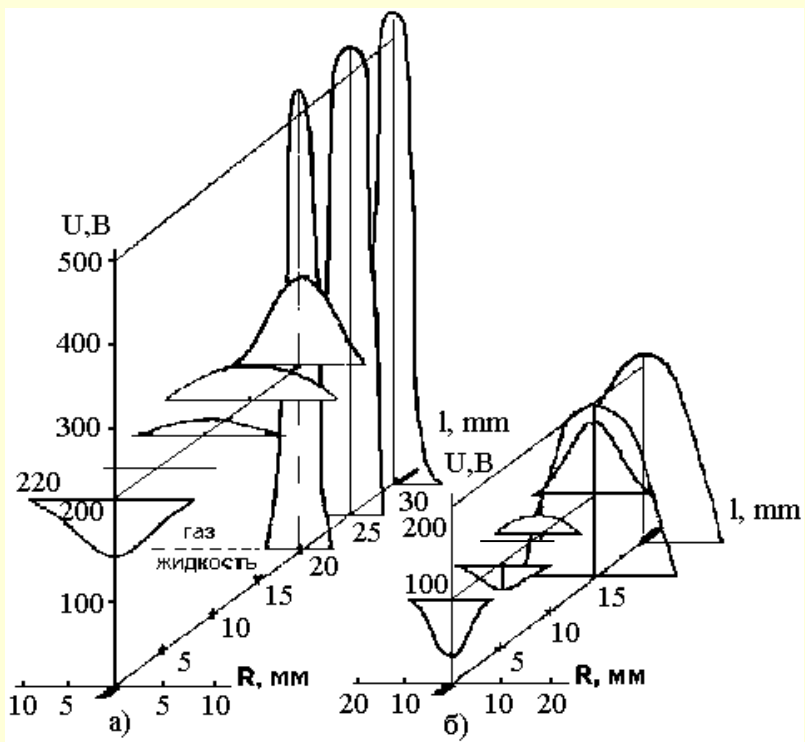


$n = 2 - 10$

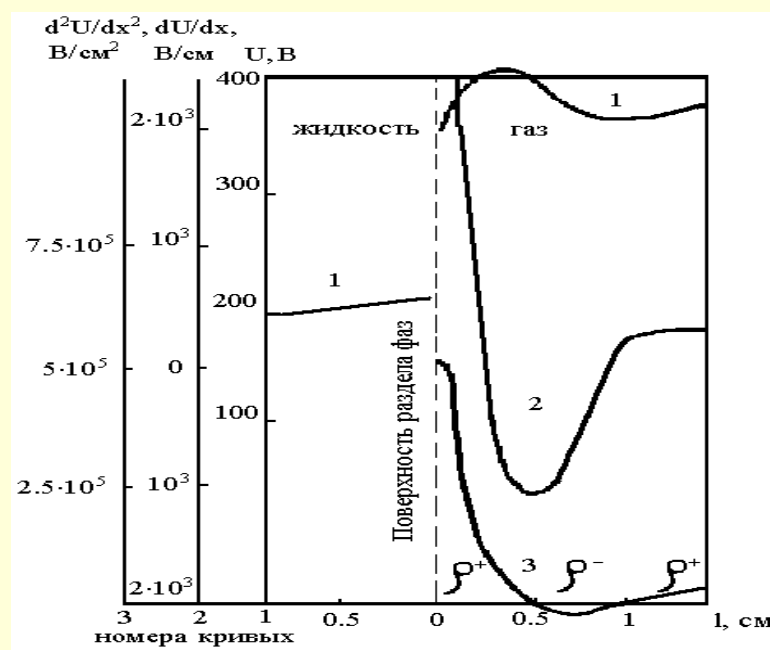


Структура поліоксидів водню

**Розподіл потенціалу в поперечних
перерізах розряду у його рідинному і
плазмовому (газовому) просторі уздовж
геометричної вісі $I = 75$ мА: а) –
дистильована вода; б) – водопровідна
вода**

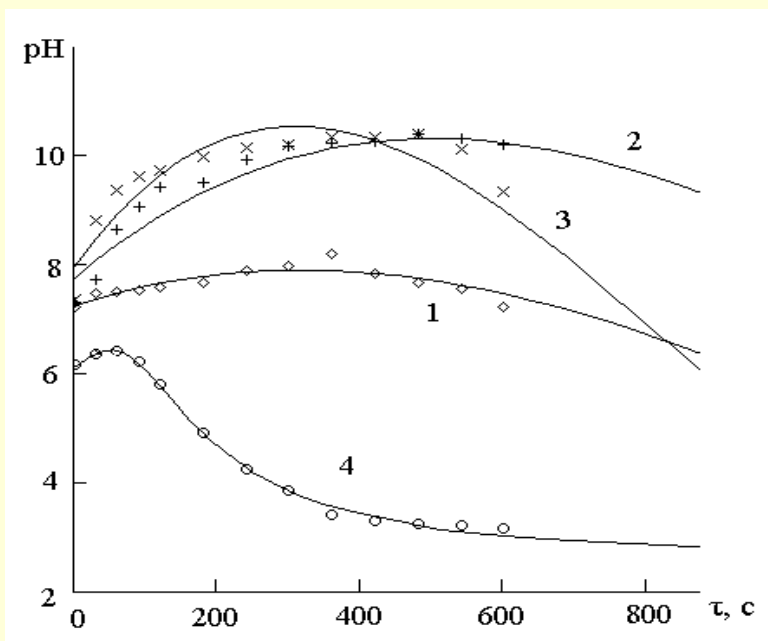


**Оцінка щільності просторового
заряду над поверхнею
водопровідної води**

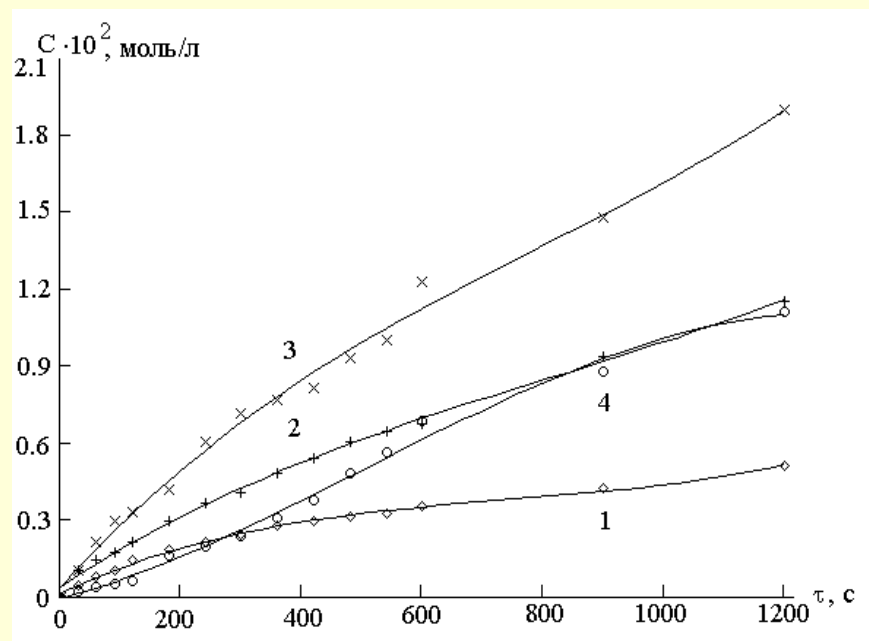


$$d^2U/dx^2 = -p/EE_0$$

Кінетичні криві зміни водневого показника а) і накопичення H_2O_2 б) у воді і водних розчинах при обробці контактною плазмою.
Водопровідна вода 1 – сила струму $I = 20$ мА; 2 – $I = 60$ мА; 3 – $I = 120$ мА;
4 – дистильована вода



а



б

Модель «мерехтливих» кластерів (а) та зміна структури води (б) під впливом фізико-хімічних чинників

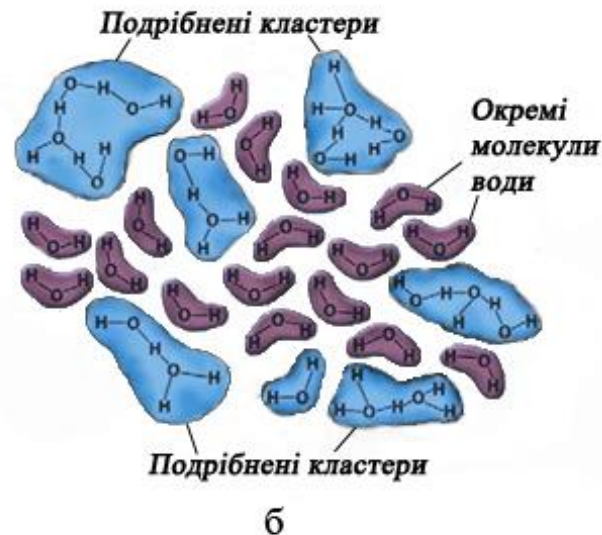
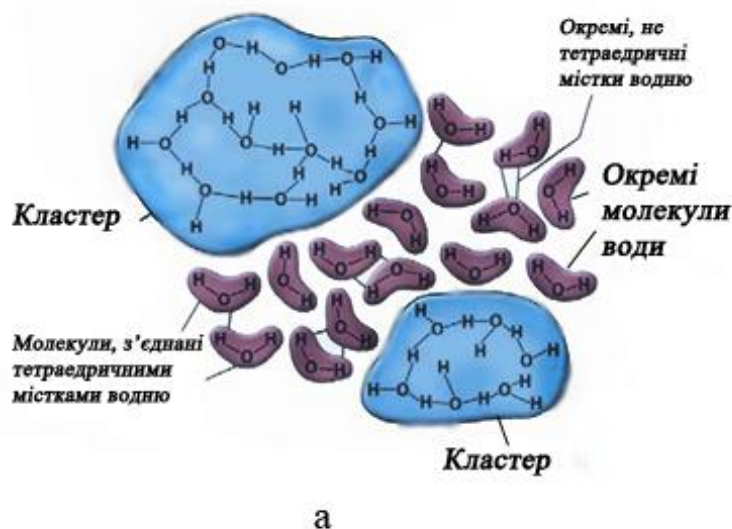
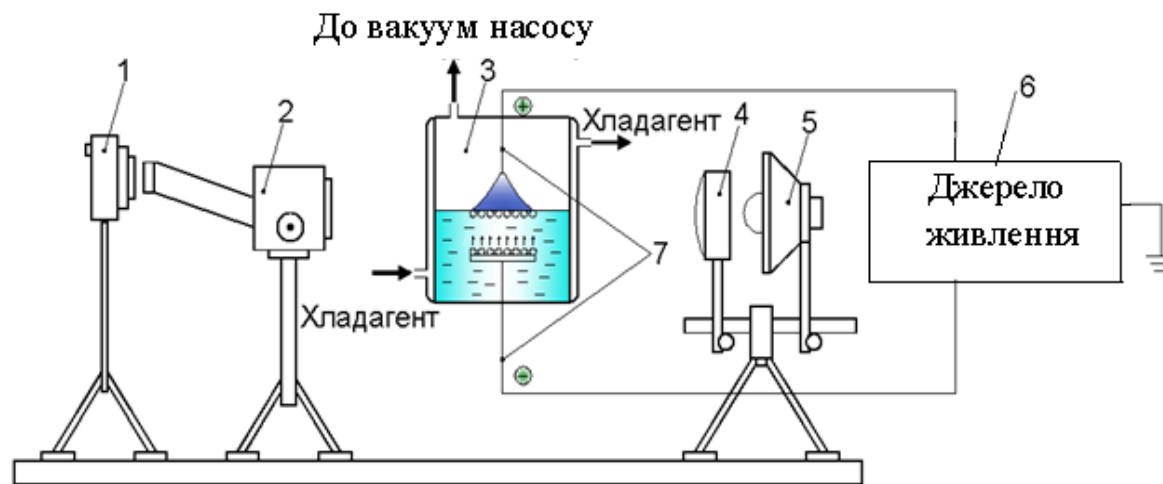


Схема виникнення і розпадання кластерів води



Схема експериментальної плазмохімічної установки: 1 – фотоапарат, 2 – мікроскоп, 3 – реактор з водою, 4 – конденсор, 5 – освітлювач, 6 – джерело живлення, 7 – електроди



Процес формування бульбашок водню на поверхні електроду на момент формування плазмового розряду

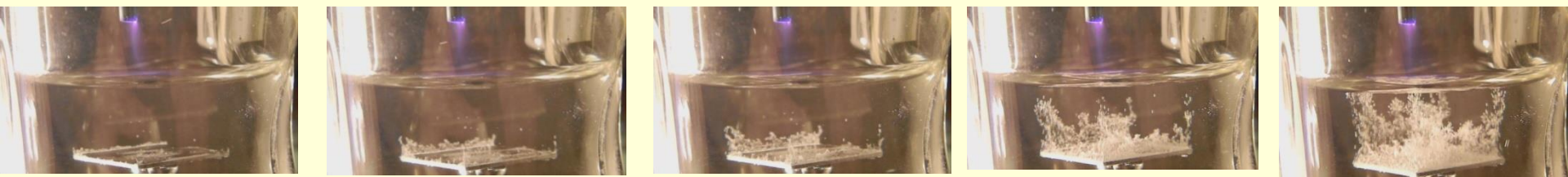
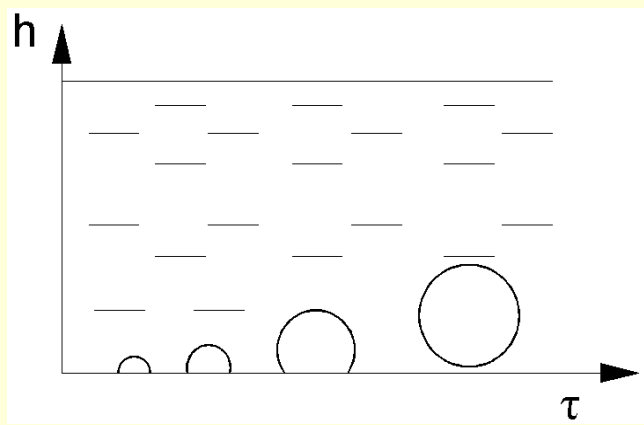
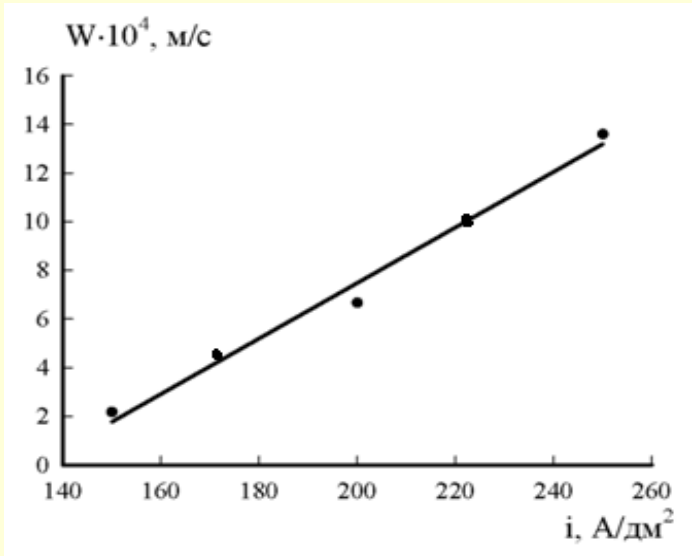


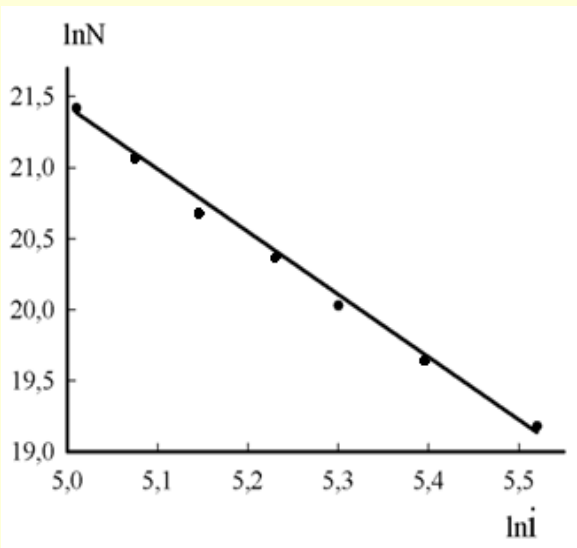
Схема зростання газового міхура на поверхні катода



Залежність швидкості спливання газових бульбашок H_2 від щільності струму



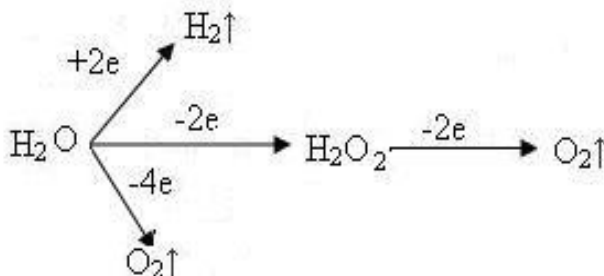
Залежність кількості газових бульбашок H_2 від щільності струму в логарифмічних координатах



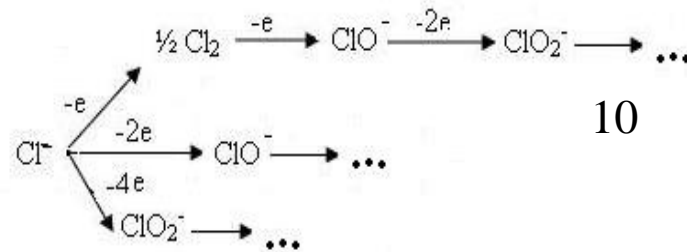
$$W = -18 \cdot 10^{-4} + 1,28 \cdot 10^{-5} i$$

$$N = \frac{6,87 \cdot 10^{18}}{i^{4,4}} \quad W = \frac{d^2 \cdot g \cdot \Delta \rho}{18 \mu}$$

Схеми можливих перетворень молекул води а) і хлорид-іонів б) у розчинах, підданих плазмохімічній обробці



а



б

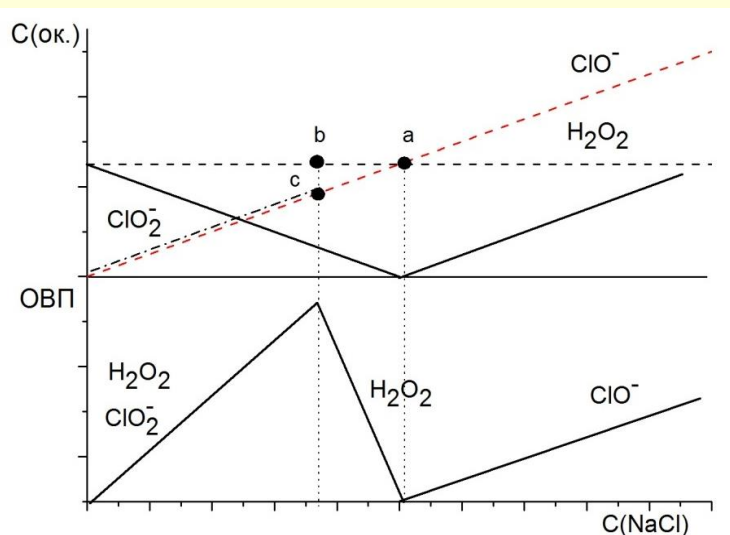
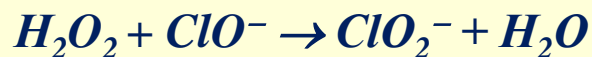


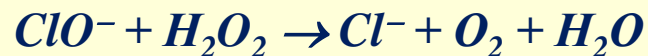
Схема змін концентрацій окисників і ОВП розчинів хлориду натрію після їх обробки низькотемпературною плазмою.

За умови $E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$ можливе окислення гіпохлорит-іонів по реакції:



$$\Delta G^0 = -50,2 \text{ кДж/моль при } pH = 9,5$$

За умови $E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$ окисленню піддається пероксид водню:



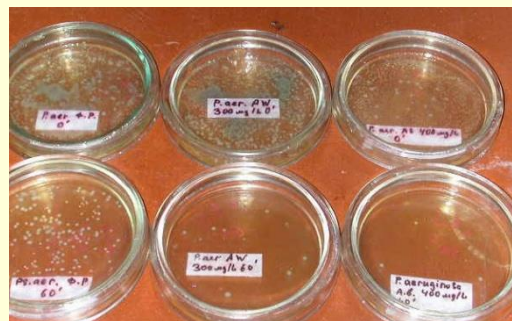
$$\Delta G^0 = -92,6 \text{ кДж/моль при } pH=9,5$$

Вплив розчинів синтетичного пероксиду водню різних концентрацій на зростання мікроорганізмів

Мікроорганізми	Концентрація пероксиду водню в розчині, %			
	0,001	0,01	0,05	0,1
	Величина зони затримки зростання мікроорганізмів, мм			
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	0	13	19
<i>Staphylococcus saprophiticus</i>	0	0	0	11
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	0	0	12	18
<i>E.colili</i>	0	0	10	12
<i>Pseudomonas aeruginosasa</i>	0	0	0	11
<i>Candida albicans s</i>	0	0	11	16
<i>Streptococcus pyogeneses</i>	0	0	0	0
<i>Proteus vulgarisis</i>	0	0	8	13
<i>Klebsiella ozaenaeae</i>	0	0	10	14,5

Виживання мікроорганізмів у водних розчинах лізоформіну, стериліуму та плазмохімічно обробленій воді

Мікроорганізми	Величина зони затримки зростання мікроорганізмів, мм				Плазмохімічно активована вода
	Лізофор-мін, 1,0%	Лізофор-мін, 1,5%	Лізофор-мін, 2,0%	Стериліум	
<i>Staphylococcus aureus</i>	20	23	24	13	20
<i>Staphylococcus saprophibicus</i>	13	14	16	8	10
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	20	24	25	11	13,5
<i>E.coli</i>	15	14	17	8	12,5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10	14	14	8	12
<i>Candida albicans</i>	20	19	20	13	11
<i>Streptococcus pyogenes</i>	15	16	16	20	8
<i>Proteus vulgaris</i>	20	25	26	34	14



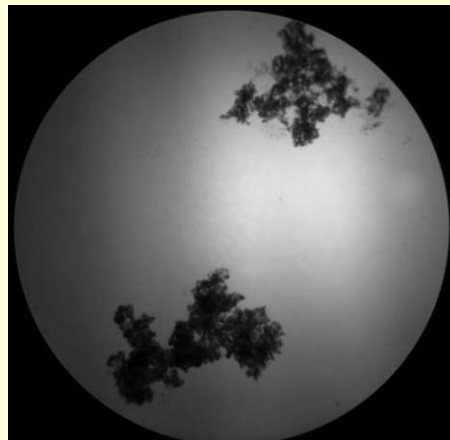
Приклад антимікробних властивостей активованої під дією контактної нерівноважної плазми води

Зразки проби води р. Дніпро після зберігання в природних умовах на протязі тривалого періоду (12 місяців):

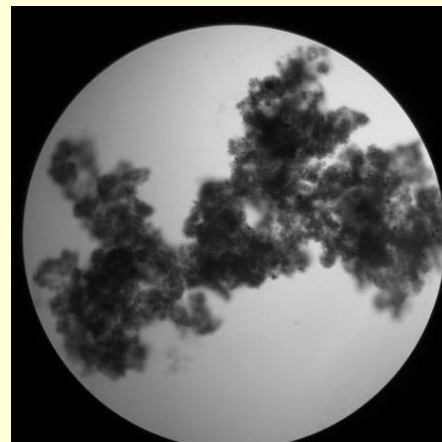


а) без додаткової обробки;

б) після обробки контактною нерівноважною плазмою.

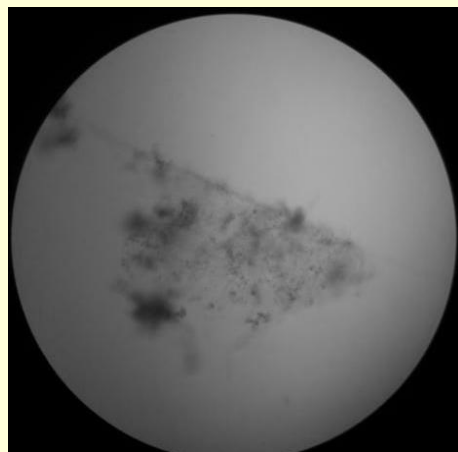


x4

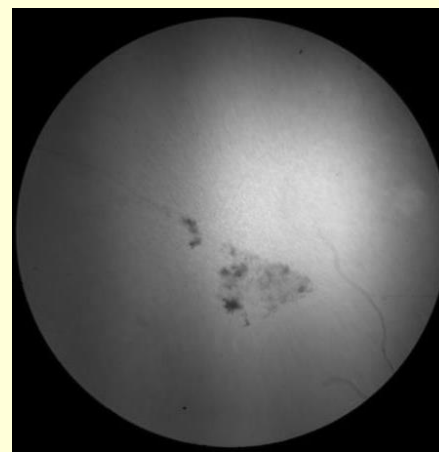


а)

x10



x4

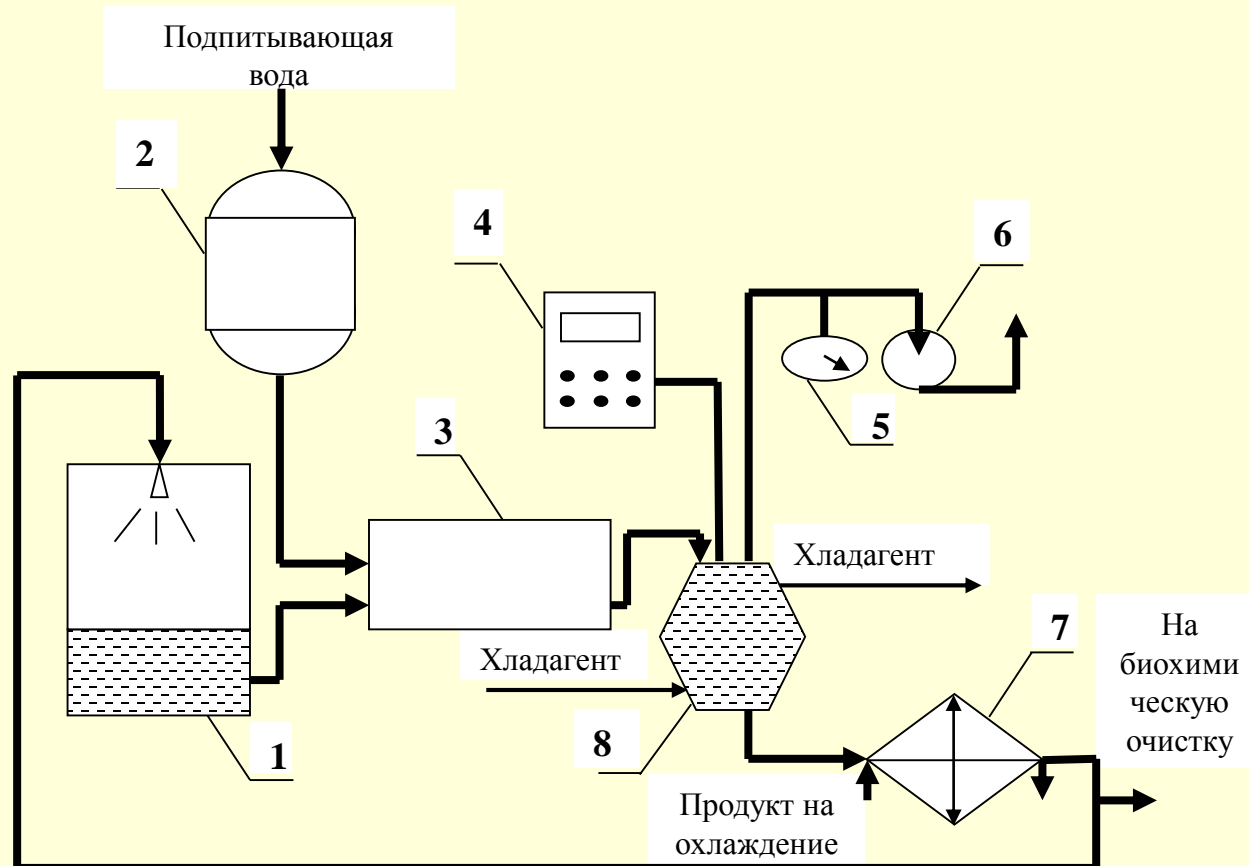


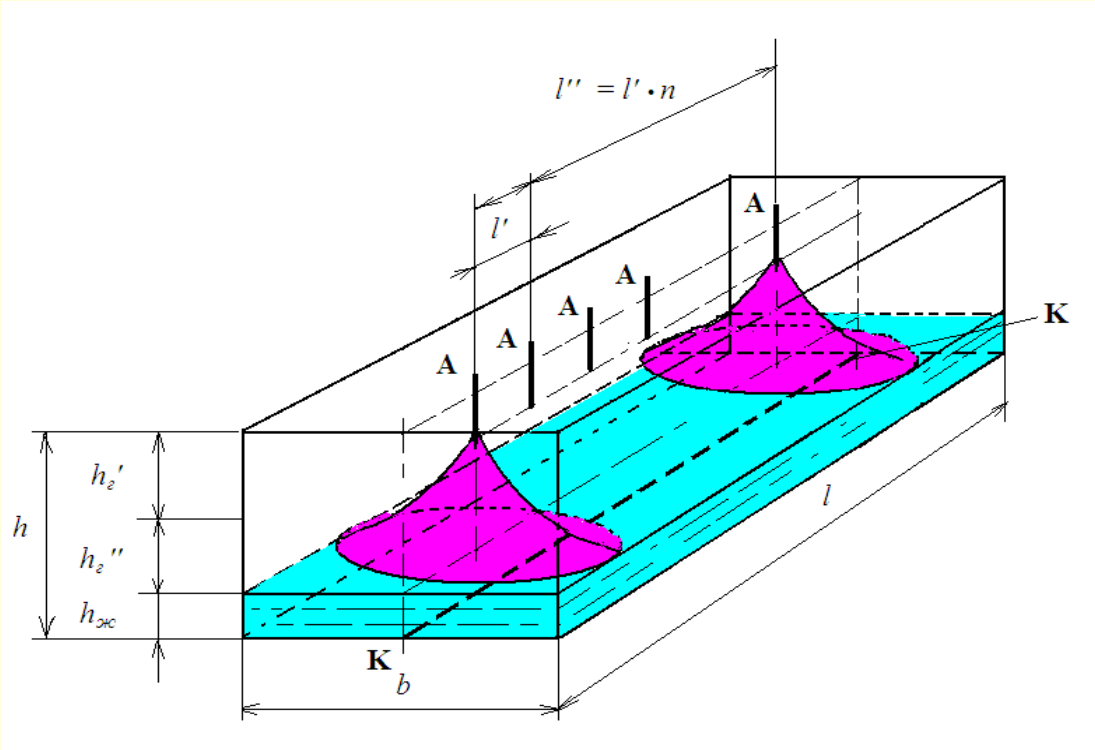
б)

x10

Апаратурно-технологічна схема зворотного циклу харчового підприємства з використанням обробки води контактною нерівноважною плазмою:

1 - градирня; 2 - фільтр; 3 - резервуар охолодженої води; 4 - блок енергоживлення; 5 - вакуумметр; 6 - вакуумний насос; 7 - теплообмінне обладнання; 8 - плазмохімічних реактор





$$V_{жс} = h_{жс} \cdot l \cdot b;$$

$$V_2' = h_2' \cdot l \cdot b;$$

$$V_2'' = h_2'' \cdot l \cdot b,$$

$$V_0 = V_{жс} + V_2' + V_2''$$

Основні гідродинамічні характеристики плівкової течії водних розчинів в реакторі

$\sigma, \text{ м}$	$\Gamma, \text{ кг.м.с}^{-1}$	$Re_{пл}$
$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,183	185,2
$6,5 \cdot 10^{-4}$	1,287	1373
$9,0 \cdot 10^{-4}$	3,412	3640
$1,1 \cdot 10^{-4}$	6,224	6639
$1,9 \cdot 10^{-4}$	32,1	34239

$$\delta = (3\nu/4g)^{0,33} Re^{0,33} \sin\alpha$$

$$\delta = (3\nu/4g)^{0,33} Re^{0,33}$$

$$\Gamma_{min} = \sigma^{0,63} \mu^{0,17} \rho^{0,21} / g^{0,21}$$

Макрокінетична модель газорідного плазмового реактора безперервної дії

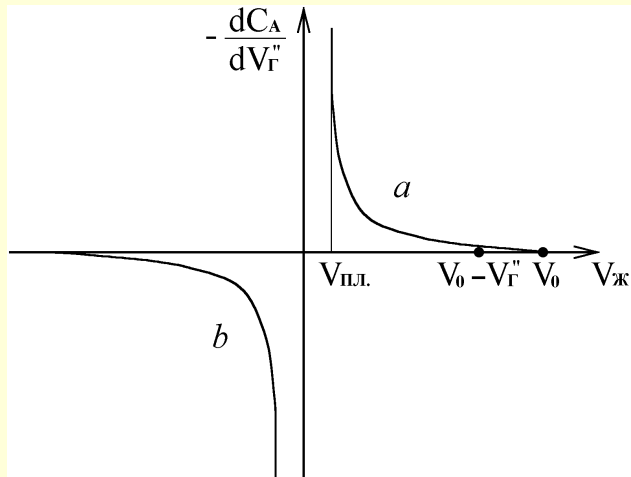
35



$$\frac{dC_A}{dV_{\text{ж}}} = \alpha \left(\frac{V_0}{V_{\text{ж}}} + \beta \right)$$

$$-\frac{dC_A}{\alpha \cdot dV_2'} = \frac{V_0}{V_0 - V_2' - V_2''} + \beta$$

Графічна інтерпретація рівняння (А)



$$V_2' = 0 \quad \frac{dC_A}{dV_2'} = 0 \quad \beta = -\frac{V_0}{V_0 - V_2''}$$

$$-\frac{dC_A}{\alpha \cdot dV_2'} = \frac{V_0}{V_0 - V_2' - V_2''} - \frac{V_0}{V_0 - V_2''} \quad (\text{А})$$

$$V_2' = 0; C_A = C_{A_0}; V_2' = V_{2_1}'; C_A = C_{A_1}$$

$$C_{A_1} = C_{A_0} - \alpha \cdot V_0 \left(\ln \frac{V_0 - V_2''}{V_0 - V_{2_1}' - V_2''} - \frac{V_{2_1}'}{V_0 - V_2''} \right)$$

$$X_{A_1} = \frac{\alpha \cdot h_0 \cdot l \cdot b}{C_{A_0}} \left(\ln \frac{h_0 - h_2''}{h_{\text{ж}}} - \frac{h_2'}{h_0 - h_2''} \right)$$

$$r_A = K \cdot C_A^n = K \cdot C_{A_0}^n (1 - X_A)^n$$

$$V_{\text{ж}} = W_{\text{ж}} \cdot C_{A_0} \int_0^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{r_A}$$

$$h_{\text{ж}} = \frac{W_{\text{ж}}}{l \cdot b} \cdot C_{A_0} \int_0^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{r_A}$$

$$X_{A_j} = \frac{\alpha \cdot h \cdot l \cdot b}{C_{A_0}} \left[\ln \frac{l \cdot b (h - h_2'')}{W_{\text{ж}} \cdot C_{A_0} \int_0^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{r_A}} - \frac{h_2'}{h - h_2''} \right] \quad (\text{Б})$$



Макрокінетична модель газорідного плазмового реактора безперервної дії

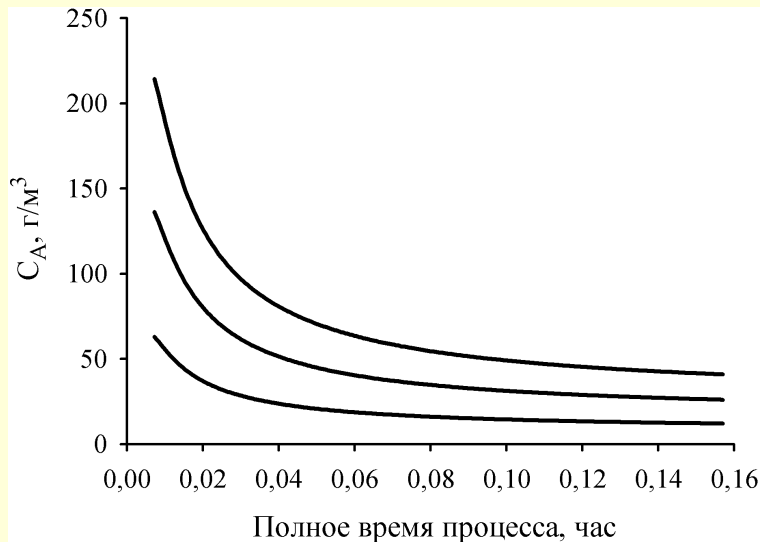
$$n = 1 \quad \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{\ln \frac{1}{1 - X_{A1}}}{C_{A0} \cdot K_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right)}$$

$$\int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{1}{K(n-1)C_{A0}^n} \left[\frac{1}{(1 - X_{A1})^{n-1}} - 1 \right]$$

$$C_A = 8,97 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{C_{A0}^{1,1167} \cdot pH_0^{0,1988} \cdot V_0^{0,5612}}{W_{жс}^{0,1713} \cdot I^{0,1551} \cdot \tau^{0,5612}}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -0,56 \cdot k \cdot C_{A0}^{1,117} \cdot \tau^{-1,561}$$

$$k = 8,97 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{pH_0^{0,199} \cdot V_0^{0,561}}{W_{жс}^{0,171} \cdot I^{0,155}}$$

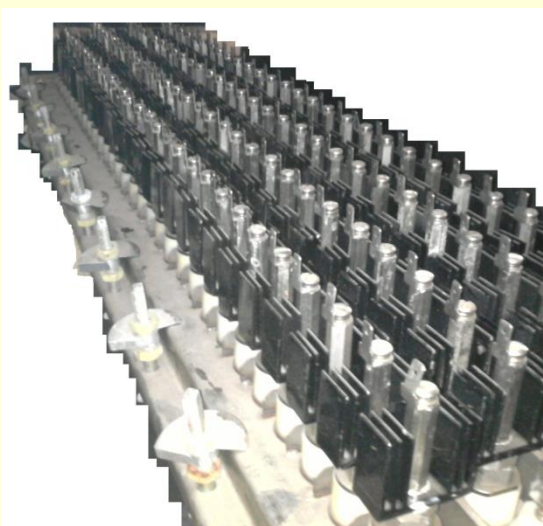


Кінетичні криві руйнування аніоноактивного ПАР

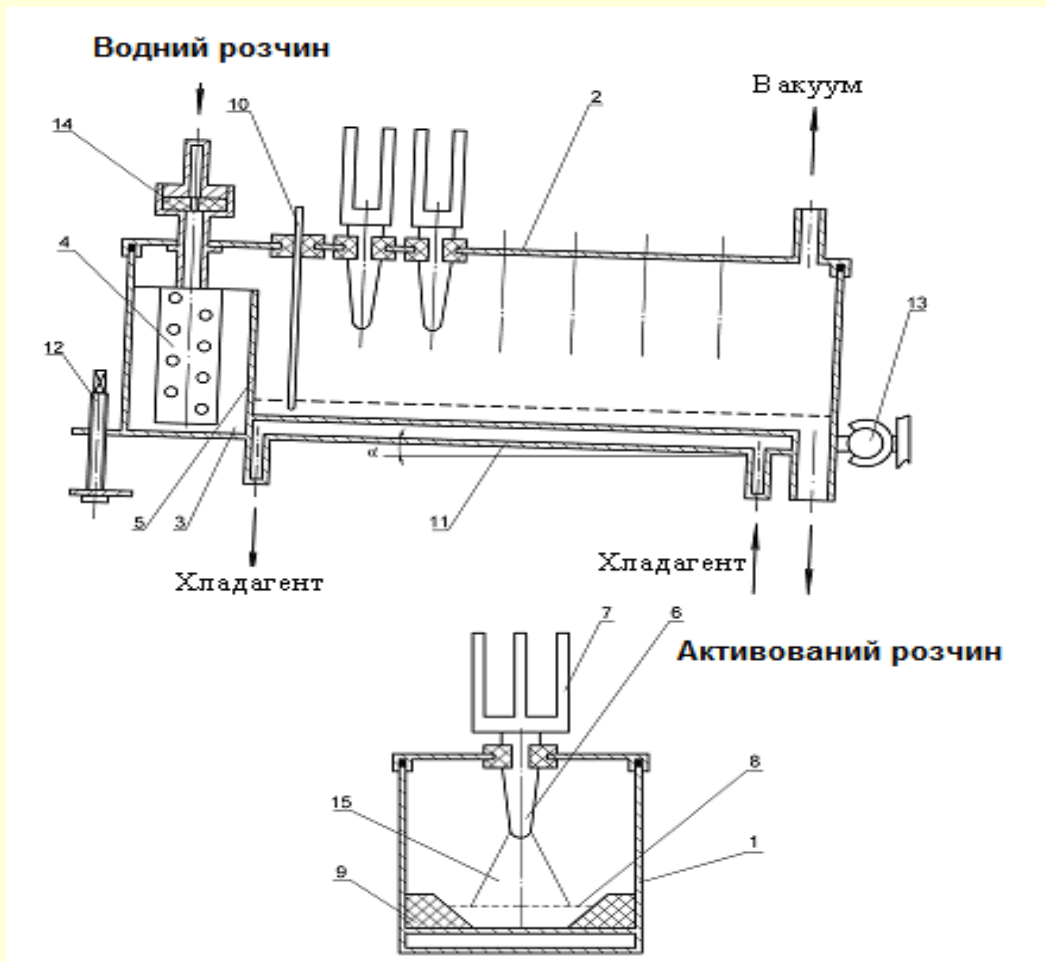


УДХТУ

Схема плазмохімічного реактора а); електродний блок б) 37



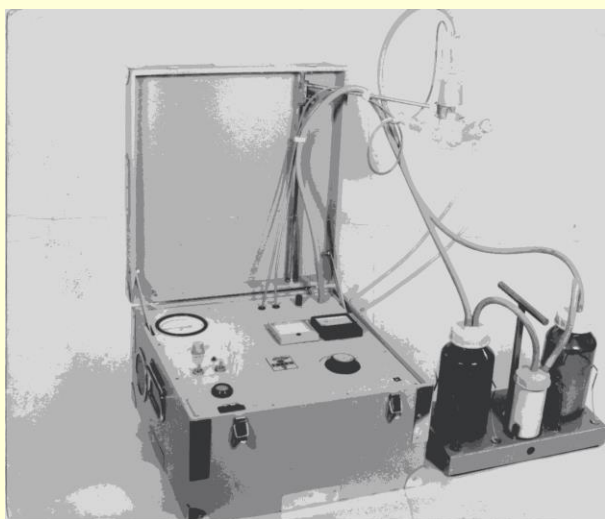
б



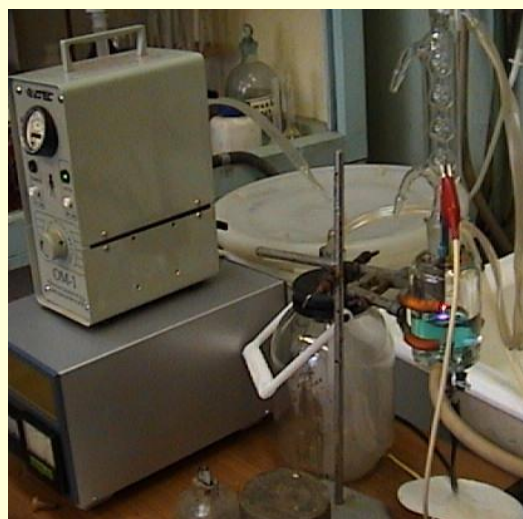
а

- 1 – корпус; 2 – кришка реактора; 3 – приймальний пристрій;
- 4 – піногасник; 5 – поріг переливний; 6 – електрод; 7 – радіатор;
- 8 – канал реакційний; 9 – накладки діелектричні; 10 – датчик рівня рідини; 11 – сорочка охолодження; 12 – підйомний механізм; 13 – шарнір;
- 14 – регулятор подачі рідини; 15. – плазмовий факел.

Лабораторні плазмохімічні установки:
а) однодугова; б) трьохдугова



а



б

Дослідна плазмохімічна установка продуктивністю 1,5 – 2,0 м³/год.

оброблених рідких середовищ

39

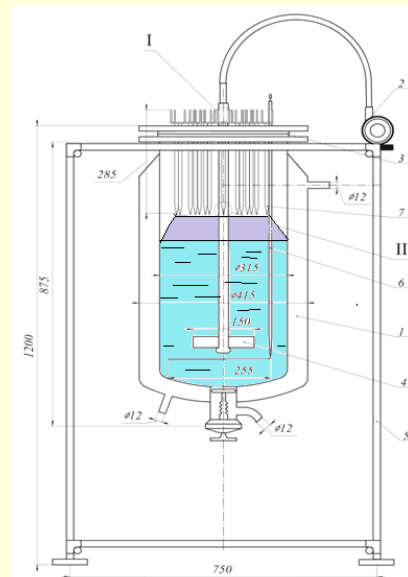
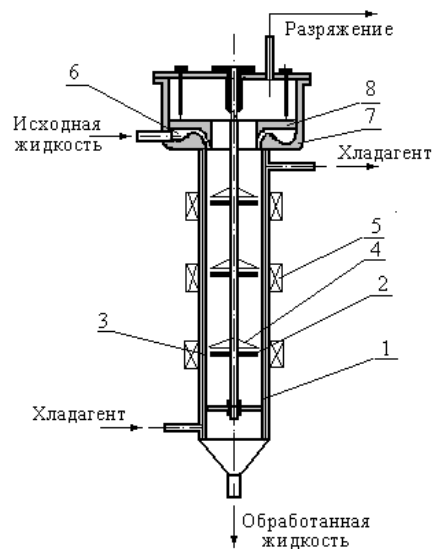
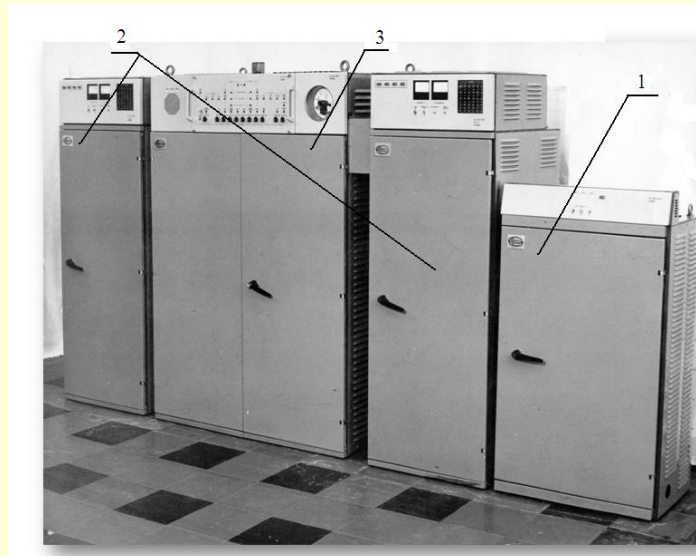
•Блок живлення. 2. Блоки управління плазмовими розрядами.

3. Реакторний блок.



УДХТУ

Схема проточного плазмохімічного реактора безперервної дії



Дослідна плазмохімічна
установка вертикального
типу продуктивністю 0,5 –
1,0 м³/год. оброблених
рідких середовищ

Плазмохімічна установка дискретної
дії з пропелерною мішалкою

Дякую за увагу!