

УДК: 539.141;537.868.531

ОБРАБОТКА РАСТВОРОВ NaCl НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНТАКТНОЙ ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Н.В.Николенко, Р.И.Захаров, А.Н.Калашникова, А.А.Пивоваров

Украинский государственный химико-технологический университет,
Украина, 49005, г. Днепетровск, пр. Гагарина 8, e-mail: n_nikolenko@ukr.net

Аннотация

Было исследовано влияние концентрации растворов NaCl на состав растворов после их плазменной обработки. Был установлен волнообразный характер зависимости редокс-потенциалов от концентрации растворов NaCl. Предложена модель преобразования, которая включает в себя этапы окисления и восстановления компонентов реакционной смеси.

Ключевые слова: плазма, термодинамика, кинетика, тлеющий разряд, растворы

Введение

Как известно, в процессе обработки воды разрядом контактной низкотемпературной плазмы (КНП) протекает сложный комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород и пероксид водорода [1].

Последний придает растворам определенные окислительные и бактерицидные свойства, что используются в различных технологиях водоподготовки [2]. По нашему мнению, увеличить окислительную активность плазмохимически «активированных» растворов возможно путем добавления к ним NaCl [3], поскольку при окислении хлорид-ионов возможно образование ряда дополнительных окислителей - кислородсодержащих соединений хлора.

Проведенные нами исследования процессов плазменной обработки растворов хлорида натрия показали, что составы синтезируемых смесей окислителей зависят от широкого ряда факторов [3-6]. Был установлен необычный феномен немонотонного изменения окислительно-восстановительного потенциала плазмохимически «активированных» растворов по мере увеличения содержания в них хлорида натрия.

Очевидно, что данная закономерность может быть обусловлена различиями в величинах выхода продуктов окислительно-восстановительного превращения H₂O и NaCl.

Для подтверждения этих выводов необходимы детальные исследования термодинамических и кинетических закономерностей процессов плазменной обработки растворов хлорида натрия.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в реакторе цилиндрической формы с внутренним диаметром 45 мм и высотой 85 мм. Охлаждение реакционной смеси обеспечивали непрерывной циркуляцией холодной воды в наружной рубашке. Electrodes были выполнены из нержавеющей стали, один из которых (диаметром 4 мм) располагали в нижней части реактора, а другой (диаметром 2,4 мм) помещали над поверхностью раствора на расстоянии 10 мм. Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 500 ÷ 1000 В. Для снижения давления в реакторе использовали вакуумнасос. Время плазменной обработки растворов хлорида натрия варьировали в диапазоне от 2 до 20 мин. Объем раствора в реакторе составлял 50 мл.

В процессе плазменной обработки растворов NaCl с концентрациями 1-3 г/л было установлено, что в жидкой фазе накапливается пероксид водорода, хлориты, хлораты и перхлораты. Для объяснения этих данных представляет интерес оценить термодинамическую вероятность возможных окислительно-восстановительных реакций в плазменно-реакторной системе H₂O-NaCl.

Как известно, в состоянии равновесия химические превращения удобно анализировать на основании сравнения окислительно-

восстановительных потенциалов (ОВП) вероятных участников процесса плазмохимического окисления. Сравнение данных диаграммам Пурбэ для хлора и кислорода показывает, что в растворах при $pH > 7$ наиболее вероятными продуктами окисления воды и хлорид-ионов являются пероксид водорода и гипохлорит-ионы.

Очевидно, что под воздействием низкотемпературной плазмы в растворах хлорида натрия генерируются оба окислителя, а факт

отсутствия в растворах гипохлорит-ионов хорошо объясняется их быстрым взаимодействием с пероксидом водорода.

Закономерности изменения ОВП в процессе плазменной обработки растворов хлорида натрия исследовали экспериментально потенциометрическим методом. На рис. 1 и 2 представлены результаты измерения ОВП растворов хлорида натрия в зависимости от их концентрации и продолжительности обработки плазмой.

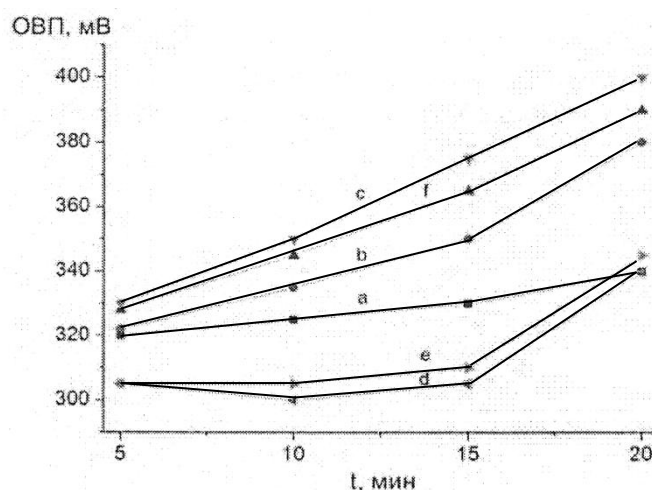


Рис.1 – Изменение ОВП в воде (a) и растворах NaCl с концентрациями 1 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) и 10 (f) г/л в процессе их плазменной обработки

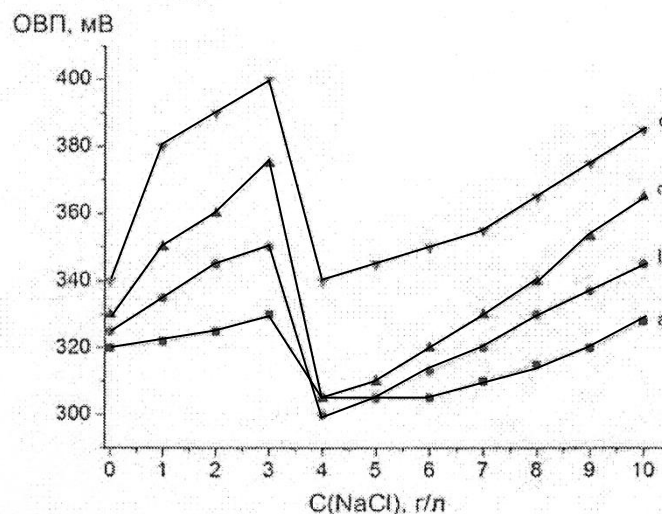


Рис.2 – Изменение ОВП в растворах NaCl при продолжительности плазменной обработки 5 (a), 10 (b), 15 (c) и 20 мин (d)

Установлено, что ОВП с увеличением времени плазменной обработки водопроводной воды и растворов хлорида натрия с концентрацией менее 4 г/л закономерно увеличивается. При этом содержание пероксида водо-

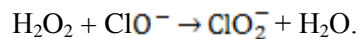
рода в этих растворах быстро уменьшается. Например, если в воде после ее обработки в модельном плазмохимическом реакторе в течение 15 мин содержание H_2O_2 составило 90 мг/л, то после аналогичной обработки КНП

раствора NaCl с концентрацией 3,0 г/л содержание H_2O_2 снизилось до 50 мг/л. По нашему мнению, уменьшение содержания пероксида водорода и одновременный рост величины ОВП может быть обусловлен участием пероксида водорода в химической реакции с генерируемыми плазмой разряда гипохлорит-ионами и накоплением в растворах продуктов их взаимодействия. Дополнительным доказательством этой точки зрения может быть неодинаковая скорость прироста величины ОВП по мере увеличения времени плазменной обработки воды и растворов NaCl с концентрациями 1, 2 и 3 г/л (рис.3, кривые a, b и c).

Для растворов с концентрациями NaCl 4 и 5 г/л резкое увеличение ОВП наблюдается только при увеличении времени их обработки плазмой до 20 мин (рис.3, кривые d и e). При этом аналогичные зависимости для более концентрированных растворов хлорида имеют практически линейный вид (рис.3, кривая f).

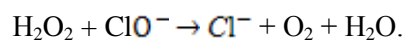
При сопоставлении величин ОВП с концентрациями растворов хлорида натрия установлено, что для всех изученных временных интервалов воздействия плазмы на растворы соли NaCl наблюдается закономерное «волнообразное» изменение ОВП (рис.2). По нашему мнению, наблюдаемые закономерности обусловлены изменением количеств генерируемой плазмой гипохлорит-ионов по мере увеличения концентрации растворов NaCl. Для иллюстрации этого вывода на рис.3 схематически показано вероятное изменение концентрации гипохлорит-ионов по мере роста содержания соли в растворе.

На этой схеме пунктиром показаны концентрации генерируемых в растворах хлорида натрия окислителей H_2O_2 и ClO^- до их взаимодействия друг с другом. Сплошными линиями в верхней части рисунка показаны концентрации окислителей H_2O_2 и ClO^- после их взаимодействия по реакции:



Точкой *a* показан момент равенства их концентраций, а точкой *b* отмечен момент равенства окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар H_2O_2/H_2O и ClO_2^-/ClO^- . Накопление в растворе хлорит-ионов показано на схеме штрих-пунктирной линией до точки *c*.

Далее реакция между H_2O_2 и ClO^- протекает с образованием кислорода и хлорид-ионов:



В нижней части рис.3 схематически показана кривая изменения ОВП. Первый участок этой кривой обусловлен накоплением в растворе хлорит-ионов и пероксида водорода, далее ОВП снижается в соответствии с уменьшением содержания в растворе пероксида водорода. На третьем участке ОВП увеличивается по мере накопления в растворе избытка гипохлорит-ионов. Очевидно, что такое изменение ОВП хорошо объясняет экспериментальные данные, представленные на рис.2.

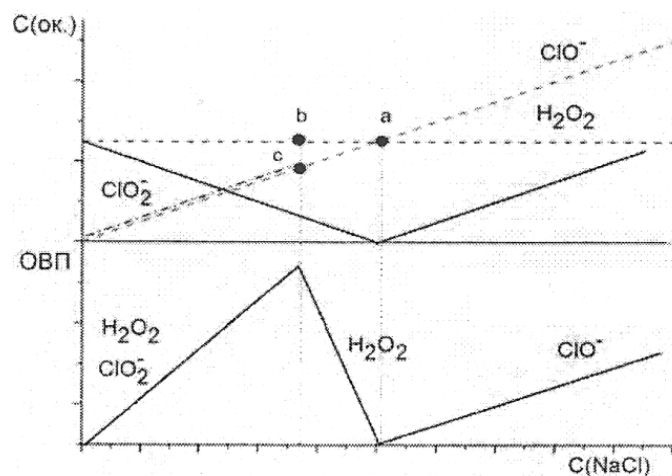


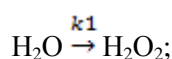
Рис.3 – Схема изменения концентрации окислителей и ОВП в растворах NaCl после их плазменной обработки

Для составления кинетической модели химических превращений в жидкой фазе плазмохимического реактора необходимо составить схему превращений и определить кинетические уравнения для каждой стадии химической реакции. Экспериментальное исследование таких химических превращений представляет собой трудную задачу. Ее решение существенно упрощается, если в кинетическую модель включить только относительно стабильные реагенты и суммирование стадий химических взаимодействий провести таким образом, чтобы итоговые стехиометрические уравнения не содержали промежуточных радикальных частиц.

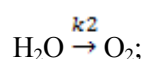
С целью упрощения кинетической модели схему превращений молекул воды и хлорид-ионов составили без уточнения конкретной формы реагента-окислителя – это могут быть частицы H_2O^+ , $\text{OH}\cdot$ или какие-либо другие формы частиц с неспаренным числом электронов. Принимали, что в стационарном состоянии их концентрация в растворе поддерживается постоянной и поэтому она может быть включена в константу скорости данной стадии процесса.

В этом приближении схема химических превращений имеет вид:

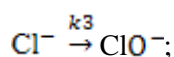
1) Окисление воды под действием КНП:



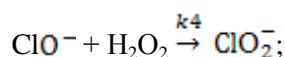
2) Разложение пероксида водорода:



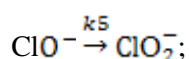
3) Окисление хлорид-ионов под действием КНП:



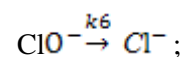
4) Химическая реакция между ClO^- и H_2O_2 :



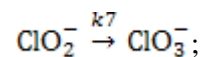
5) Окисление ионов ClO^- под действием КНП:



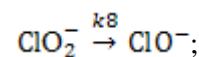
6) Восстановление гипохлорит-ионов:



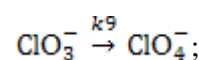
7) Окисление хлорит-ионов под действием КНП:



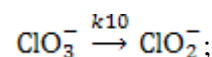
8) Восстановление хлорит-ионов:



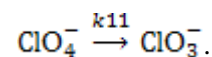
9) Окисление хлорат-ионов под действием КНП:



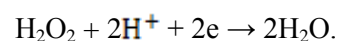
10) Восстановление хлорат-ионов:



11) Восстановление перхлорат-ионов:



Следует отметить, что кроме рассмотренных выше реакций в плазмохимическом реакторе возможны процессы восстановления молекул воды и ионов водорода ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$), а разложение пероксида водорода возможно не только до кислорода, но и по реакции:



Поскольку в данной работе содержание водорода и кислорода в плазмохимическом реакторе не определяли, то скорости этих стадий не исследовали.

В приведенной выше схеме превращений не учтены реакции диспропорционирования гипохлоритов, хлоритов и хлоратов. Также не учитывали реакции их разложения с выделением кислорода. Исходили из того, что для исследуемого периода времени плазменной обработки растворов хлорида натрия (от 2 до 20 мин) такие реакции не влияют существенным образом на состав растворов: реакции диспропорционирования довольно медленны, а реакции разложения с выделением кислорода протекают только при значительном повышении температуры.

Таким образом, с учетом выше изложенных допущений и согласно закону действующих масс математическую модель процесса в

плазмохимическом реакторе можно представить в виде системы уравнений [6]:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} C_A &= -k_1 C_A; \\ \frac{d}{dt} C_B &= k_1 C_A - k_2 C_B - k_4 C_B C_E; \\ \frac{d}{dt} C_C &= k_2 C_B; \\ \frac{d}{dt} C_D &= k_6 C_E - k_3 C_D; \\ \frac{d}{dt} C_E &= k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E; \\ \frac{d}{dt} C_F &= k_5 C_E + k_{10} C_G - k_8 C_F - k_7 C_F + k_4 C_B C_E; \\ \frac{d}{dt} C_G &= k_7 C_F - k_9 C_G - k_{10} C_G + k_{11} C_H; \\ \frac{d}{dt} C_H &= k_9 C_G - k_{11} C_H,\end{aligned}$$

где $A - \text{H}_2\text{O}$, $B - \text{H}_2\text{O}_2$, $C - \text{O}_2$, $D - \text{Cl}^-$, $E - \text{ClO}^-$, $F - \text{ClO}_2^-$, $G - \text{ClO}_3^-$, $H - \text{ClO}_4^-$.

Граничные условия модели: $C_A^0 = 55,6$ моль/л, $C_D^0 = 0,05$ моль/л, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$.

На рис.4 показаны примеры кинетических кривых, рассчитанные по этой модели. Константы скорости рассчитывали на основании экспериментальных определений составов растворов после их плазменной обработки [6]. Представленные данные демонстрируют влияние давления в реакторе на выход продуктов плазмохимических превращений воды и хлорида натрия: чем выше давление в реакторе, тем больше концентрации пероксида водорода и кислородных соединений хлора.

Данные рис.4 также показывают, что длительная плазменная обработка растворов хлорида натрия нецелесообразна по причине накопления в растворе «балластного» в отношении окислительных свойств перхлората натрия.

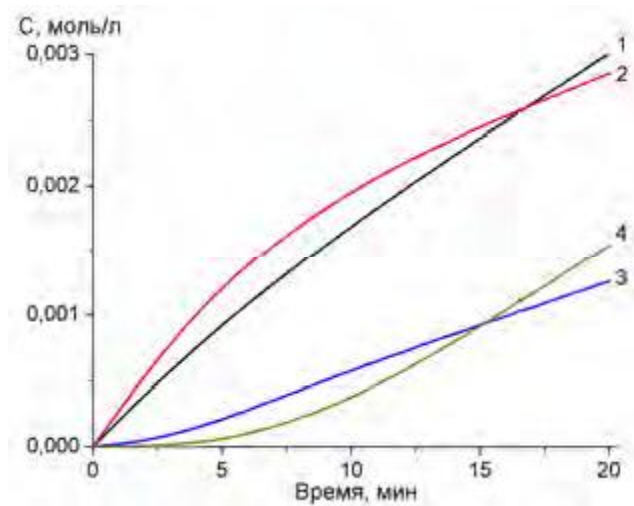
Таким образом, проведенные исследования химических превращений в водных растворах NaCl под действием тлеющего разряда КНП показали, что все закономерности изменения составов растворов возможно объяснить в приближении кинетической модели, включающей как стадии окисления молекул воды, хлорид-ионов и кислородных соединений хлора,

так и стадии разложения метастабильных продуктов химических превращений.

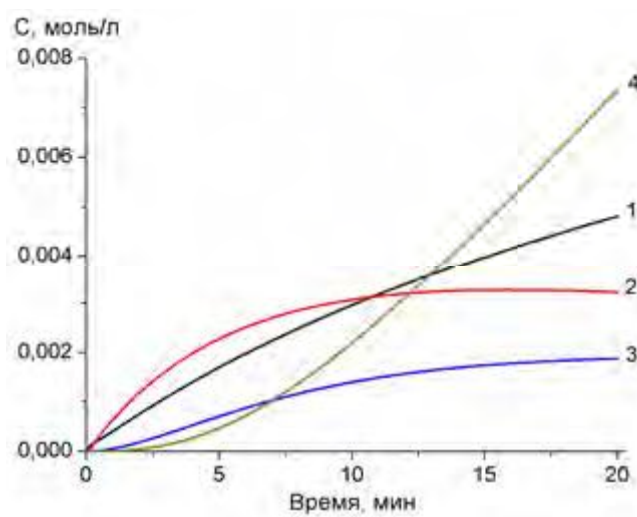
Полученные данные позволяют проводить целенаправленный выбор условий плазменной обработки водных растворов хлорида натрия для получения растворов с прогнозируемым содержанием таких окислителей, как пероксид водорода, хлориты и хлораты. Такие растворы могут быть востребованы при отбеливании и подготовки поверхности тканей для крашения, а также в процессах дезинфицирования на пищевых предприятиях.

Литература

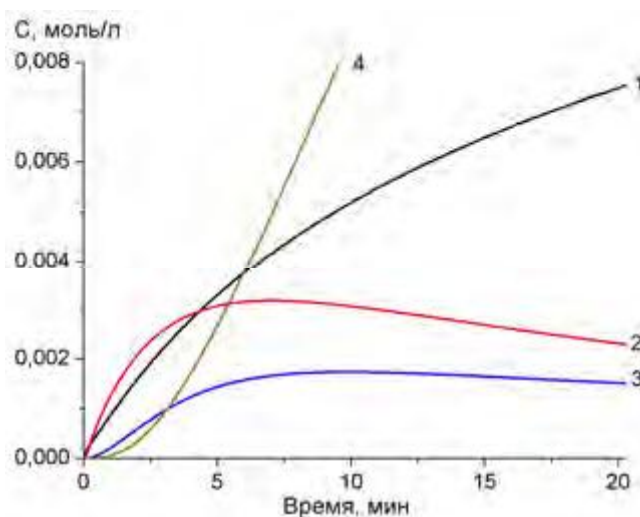
1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. // Химия высоких энергий. / Под ред. Полака Л.С. М.: Химия, 1988. С. 368.
2. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260.
3. Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И., Тищенко А.П., Кравченко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 3. С. 127.



а



б



в

Рис.4 – Изменение концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3) и ClO_4^- (4) в плазмохимическом реакторе при давлении 20 (а), 45 (б) и 101 кПа (в)

4. Захаров Р.И., Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Молева Г.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2012. № 6. С. 104.

5. Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Николенко Н.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. №3. С. 174.

6. Николенко Н.В., Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Калашникова А.Н. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47, № 5. С. 394

TREATMENT OF NaCl SOLUTIONS BY THE LOW-TEMPERATURE CONTACT GLOW-DISCHARGE PLASMA: THERMODYNAMIC AND KINETIC ANALYSIS

N.V.Nikolenko, R. I.Zakharov, A.N.Kalashnikova and A.A.Pivovarov

Ukrainian State University of chemical engineering,
Ukraine, 49005, Dnepropetrovsk c., 8 Gagarina av., e-mail: n_nikolenko@ukr.net

Abstract

The effect of concentration of the NaCl solutions on composition of solutions after their plasma treatment has been investigated. It has been established the wavelike character of the redox-potentials dependence on concentration of NaCl solutions. It has been considered the conversion model which includes stages of the oxidation and reduction of components of the reaction mixture.

СОЛҒЫН РАЗРЯДТТЫ ТӨМЕНГІ ТЕМПЕРАТУРАДАҒЫ ПЛАЗМАДА NaCl ЕРІТІНДІСІН ӨНДЕУ: ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КИНЕТИКАЛЫҚ САРАПТАМА

Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.Н. Калашникова, А.А. Пивоваров

Украиндық мемлекеттік химико-технологиялық университет,
Украина, 49005, Днепропетровск, Гагарин даң., 8,
e-mail: n_nikolenko@ukr.net

Аннотация

NaCl ерітіндісінің концентрациясының плазмалық өндеуден кейінгі алынған ерітінді құрамына әсерін зерттеу. NaCl ерітіндісінің концентрациясының редокс-потенциалына толқынды тәуелді екені эксперимент жүзінде анықталды. Реакциялық коспалардың тотығу-тотықсыздану сатысына байланысты қайтадан түрлендіру моделі ұсынылды.