

УДК 661.43+66.088

А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.П. Тищенко, А.В. Кравченко

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В «АКТИВИРОВАННЫХ» ПЛАЗМОЙ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследованы закономерности изменения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) водных растворов хлорида натрия при их «активации» низкотемпературной неравновесной плазмой. Установлено, что с ростом содержания хлорида натрия ОВП закономерно увеличивается до некоторого предельного значения. На основании термодинамических данных диаграмм Пурбэ для хлора и кислорода предложена вероятная схема химических превращений H_2O и $NaCl$. Показано, что эффект «концентрационного предела» ОВП возможно объяснить достижением равенства потенциалов пар H_2O_2/H_2O и ClO_2^-/ClO^- .

Введение

На современном этапе развития технологий водоподготовки и водоочистки большое внимание уделяется изучению плазмохимического способа воздействия на водные растворы [1]. Одним из перспективных направлений практического применения газожидкостных плазмохимических процессов является использование контактной неравновесной низкотемпературной плазмы (КНП), которая формируется между электродом, находящимся в газовой фазе, и поверхностью жидкости, в объеме которой расположен второй электрод. Такая плазма служит источником химически активных атомов и молекул, вызывающих большое количество различных реакций окислительно-вос-

становительного характера, как в газовой, так и жидкой фазах [2–5].

Очевидно, что варьированием составов жидких фаз возможно в определенной мере управлять маршрутами протекания таких химических превращений. Например, при введении в растворы избыточных количеств хлорид-ионов возможно их плазмохимическое окисление до гипохлорит-ионов, которые могут усилить эффект обеззараживающего и дезинфицирующего действия плазмохимически «активированных» растворов. Представляет научный и практический интерес исследовать свойства таких растворов и определить оптимальные технологические условия их получения.

Целью настоящей работы является термоди-

© А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.П. Тищенко, А.В. Кравченко, 2012

намический анализ системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, подвергнутой обработке КНП. Как известно, термодинамические расчеты позволяют сократить объем экспериментальных исследований по определению технологических параметров проведения процесса химического превращения. В частности, на основании термодинамических расчетов, представляется возможным исследовать закономерности изменения равновесного состава реакционной среды в зависимости от концентрации растворов хлорида натрия.

В работе изучены закономерности изменения ОВП водных растворов хлорида натрия при их «активации» низкотемпературной неравновесной плазмой. На основании термодинамических данных диаграмм Пурбэ для хлора и кислорода предложена вероятная схема химических превращений H_2O и NaCl . Результаты проведенных термодинамических расчетов подтверждены в ходе экспериментальных исследований аналитическим контролем химического состава растворов. Полученные данные использованы для определения оптимальных технологических параметров плазменной обработки водных растворов хлорида натрия с целью получения конечного продукта, отвечающего санитарно-гигиеническим требованиям.

Методика экспериментов

Исследования проводили в модельном плазмохимическом реакторе, устройство которого подробно описано в [1]. Для получения плазменного разряда давление в реакторе понижали $9 \cdot 10^3$ Па и на электроды подавали напряжение 550–600 В. Сила тока в цепи составляла 100–150 мА. Расстояние от анода до поверхности раствора выдерживали равным 1 см. Время обработки варьировали в диапазоне 5–20 мин.

Растворы хлорида натрия готовили растворением в мерных колбах навесок NaCl квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной и в отдельных экспериментах в водопроводной воде. Жесткость воды определяли комплексонометрическим методом по стандартной методике. Содержание пероксида водорода в плазмохимически «активированных» растворах определяли с помощью тест-систем «Merckoquant Peroxide Tests», которые позволяют селективно определять H_2O_2 в присутствии до 100 мг/л хлора или гипохлорит-ионов. Концентрацию гипохлорит-ионов определяли методом потенциометрического титрования тиосульфатом натрия свободного йода, выделившегося при окислении йодида калия гипохлоритом в среде ацетатного буферного раствора. В ацетатном буферном растворе хлорит-ионы в реакцию с йодидом калия не вступают. При аналогичном титровании в среде 1 М раствора серной кис-

лоты определяли суммарное содержание ClO^- и ClO_2^- -ионов [6].

Окислительно-восстановительный потенциал измеряли через 30 с после прекращения обработки растворов КНП. Измерения проводили с платиновым электродом и хлорсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения. Электроды выдерживали в исследуемых растворах не менее 1 мин. Значения ОВП рассчитывали с учетом потенциала электрода сравнения: $\text{ОВП} = \text{ЭДС} + E_{\text{ХСЭ}}$. Проверку потенциометра осуществляли по стандартному раствору с точно известным значением ОВП: 3,8018 г соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 13,5001 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ растворяли в мерной колбе в дистиллированной воде и доводили объем раствора до 1 л. В этом растворе потенциал платинового электрода, измеренный относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при температуре 25°C , равен 272 ± 3 мВ.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время достоверно установлено, что при обработке водных растворов низкотемпературной плазмой в системе генерируется большое число реакционно-способных частиц — свободных и сольватированных электронов, протонов, радикалов, заряженных и возбужденных атомов и молекул. Процессы их взаимодействия протекают в неравновесных условиях, обусловленных неравновесностью плазменного разряда и необратимостью процессов взаимодействия радикальных частиц, как в газовой, так и в жидкой фазах. По причине довольно малых значений энергий активации процессов взаимодействия таких радикалов, как H^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet , $\text{H}_2\text{O}^\bullet$, скорости их реагирования очень велики и после прекращения контактного воздействия на раствор плазменного разряда их содержание быстро уменьшается.

Следует отметить, что при стехиометрическом анализе химических превращений в системе «газ-жидкость» в условиях электрического разряда необходимо определить все возможные стадии химических взаимодействий. Последовательность реализации этих стадий определяет возможные маршруты химических превращений. Суммирование таких стадий проводят таким образом, чтобы итоговые стехиометрические уравнения не содержали промежуточных соединений, которыми являются, например, радикальные частицы.

Поэтому в «активированных» КНП растворах хлорида натрия в качестве основных реакционных компонентов следует рассматривать относительно устойчивые нерадикальные частицы — продукты окисления и восстановления молекул воды и окисления ионов хлора¹. Схемы их возможных

Примечание: ¹ — ионы натрия не рассматриваются нами в качестве участника химических превращений. Дело в том, что катионы натрия характеризуются ионизационным потенциалом 47,3 эВ и поэтому в условиях изотемпературной неравновесной плазмы не могут быть дополнительно ионизированы и участвовать в химических реакциях. Возможный захват свободного электрона катионом натрия в водном растворе должен сопровождаться быстрой передачей этого электрона на молекулу воды. В результате восстановления молекулы воды выделится водород и образуется OH^- -ион. Степень участия катионов натрия в процессе восстановления воды в условиях низкотемпературной плазмы требует проведения дополнительных исследований.

превращений представлены на рис. 1.

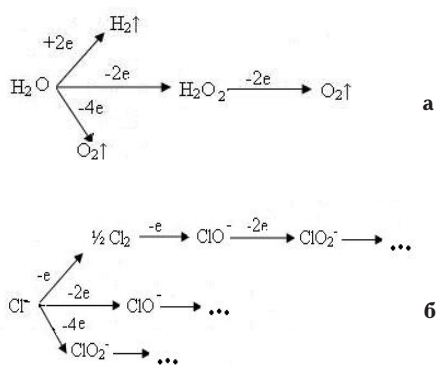


Рис. 1. Схемы возможных превращений молекул воды и хлорид-ионов в растворах, подвергнутых плазменной обработке

Также следует учитывать, что в таких в редокс-процесах принимают участие ионы H^+ и (или) OH^- , изменение содержания которых определяет кислотность растворов и в значительной мере влияет на величины редокс-потенциалов, а значит и на окислительные способности рассматриваемых продуктов превращений. На рис. 2 показаны результаты исследований по определению кислотности растворов хлорида натрия в зависимости от их концентрации и времени воздействия плазменного электролиза.

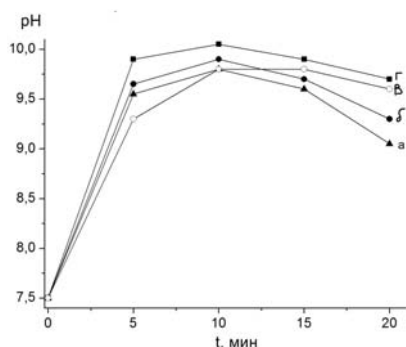
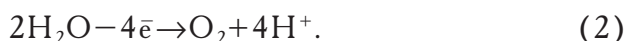


Рис. 2. Изменение pH растворов хлорида натрия с концентрациями 2,0 (а), 3,0 (б) и 10,0 (в) г/л и водопроводной воды (г) от продолжительности их плазменной обработки при $I=150$ мА

Как известно из работы [1], изменение кислотности водных растворов в процессе их обработки КНП объясняется совокупным действием катодного процесса выделения водорода на поверхности погруженного в раствор электрода и анодного процесса окисления воды на поверхности раствора в зоне действия плазменного факела:



Очевидно, что выход по току обеих полуэ-

акций различен и на начальных этапах электролиза в растворе накапливается избыток гидроксид-ионов (согласно данным рис. 2, pH растворов первые 10 мин обработки плазмой увеличивается).

Из работы [1] также известно, при плазмохимической обработке дистиллированной воды ее pH после непродолжительного увеличения быстро снижается до 2–3 ед. Такое подкисление дистиллированной воды в процессе действия КНП объясняется накоплением в растворе полиоксидов водорода, которые характеризуются сильными кислотными свойствами [6]. Присутствие в водопроводной воде солей жесткости значительно подавляет процесс полимеризации пероксида водорода (рис. 2, кривая г). По-видимому, аналогичное воздействие оказывают ионы натрия и хлора, поскольку pH растворов хлорида натрия в процессе плазменного электролиза увеличивается до 10 ед. При дальнейшей их плазмохимической обработке pH постепенно снижаются. По-видимому, по мере увеличения содержания пероксида водорода инициируются процессы их полимеризации. Также наблюдаемое изменение кислотности растворов через 10 мин обработки плазмой может быть обусловлено участием ионов H^+ и OH^- в процессах окисления ионов хлора и в возможных окислительно-восстановительных взаимодействиях продуктов их окисления с пероксидом водорода.

Брутто-характеристикой таких реакций является окислительно-восстановительный потенциал, который характеризует содержание окисленных и восстановленных форм всех редокс-пар, присутствующих в растворе. На рис. 3 и 4 представлены результаты измерения ОВП растворов хлорида натрия в зависимости от их концентрации и продолжительности обработки плазмой.

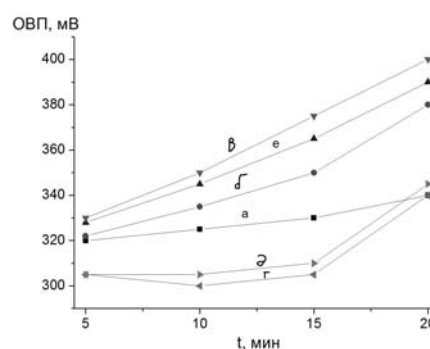


Рис. 3. Изменение окислительно-восстановительного потенциала водопроводной воды (а) и растворов хлорида натрия с концентрациями 1,0 (б), 3,0 (в), 4,0 (г), 5,0 (д) и 10,0 (е) г/л от продолжительности их обработки плазмой при $I=150$ мА. (ОВП указан относительно НВЭ)

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 водорода в этих растворах

быстро уменьшается: если в водопроводной воде после ее обработки в модельном плазмохимическом реакторе в течение 5, 15 и 20 мин содержание H_2O_2 составило, соответственно, 200, 600 и 800 мг/л, то после аналогичной обработки низкотемпературной плазмой раствора NaCl с концентрацией 3,0 г/л содержание H_2O_2 снизилось до 100, 400 и 600 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 водопроводной воды (жесткость—3,8 ммоль/л) и растворов NaCl с концентрациями 1–3 г/л (рис. 3, кривые а, б и в).

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 г и д). При этом аналогичные зависимости для более концентрированных растворов хлорида имеют практически линейный вид (например, рис. 3, кривая е).

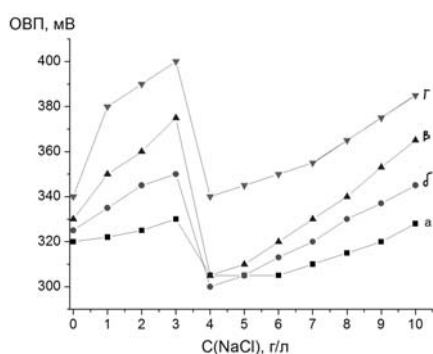


Рис. 4. Зависимости окислительно-восстановительных потенциалов растворов хлорида натрия от их исходных концентраций при продолжительности плазменной обработки 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 мин (г) при $I=150$ мА

Сложный характер рассматриваемых зависимостей величин ОВП от времени обработки растворов низкотемпературной плазмой удобно анализировать в виде графического сопоставления величин ОВП с исходными концентрациями растворов хлорида натрия, представленного на рис. 4. Для всех изученных временных интервалов воздействия плазмы на водные растворы соли NaCl наблюдается закономерное изменение ОВП: сначала ОВП увеличивается до некоторого «концентрационного предела», затем резко уменьшается, но при дальнейшем увеличении содержания NaCl постепенно увеличивается.

Очевидно, что выход того или иного продук-

та окислительно-восстановительного превращения H_2O и Cl^- определяется совокупностью большого числа факторов (например: плазмохимическими выходами их радикальных частиц, величинами редокс-потенциалов, концентрациями, кислотностью растворов, температурой) и поэтому трудно предсказуем. Представляет интерес изучить вероятность возможных химических превращений в таких растворах методами термодинамического анализа.

Как известно, химические превращения с изменением степени окисления атомов удобно анализировать с помощью редокс-потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных полуреакций. Дело в том, что стандартная свободная энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции связана со стандартными редокс-потенциалом равенством:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K = -nFE^0, \quad (3)$$

где n — число электронов, принимающих участие в редокс-процессе; F — константа Фарадея, E^0 — ЭДС гальванического элемента, измеренный в стандартных условиях, т.е. при температуре $25^{\circ}C$, давлении 1 атм. и единичной активности всех участников редокс-процесса. Когда термодинамические активности реагентов не равны единице (т.е. в нестандартных условиях) редокс-потенциал описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}. \quad (4)$$

Анализ зависимости потенциалов редокс-процессов от кислотности растворов удобен с помощью диаграмм Пурбэ. На рис. 5 представлены диаграммы Пурбэ для хлора и кислорода в водных растворах в стандартных условиях. Диаграммы построены на основании справочных данных по уравнениям Нернста при условии достижения термодинамических равновесий. Линии на диаграмме отвечают потенциалам редокс-пар, перечисленных в табл. 1 и 2. Вертикальными линиями отмечены значения pK для процессов диспропорционирования Cl_2 и диссоциации $HClO$ и H_2O_2 .

Из диаграмм Пурбэ следует, что потенциалы всех рассмотренных редокс-пар (за исключением пары $Cl_2/2Cl^-$) быстро уменьшаются с ростом pH . Поэтому окислительная способность растворов гипохлорит-ионов или пероксида водорода достигает наибольших значений только в кислых растворах.

В нейтральных и щелочных растворах потенциалы редокс-пар $HClO/Cl^-$ и ClO^-/Cl^- снижаются, однако все равно значительно превышают потенциал для кислородной полуреакции:



$E^0=1,23$ В, но при $pH=7$, $E^0=0,82$ В.

Таблица 1

Редокс-процессы и стандартные потенциалы для соединений хлора со степенями окисления -1, 0, +1 и +3

№	Редокс-процессы	E^0 , В
1	$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow HClO + H_2O$	1,64
2	$2HClO + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	1,63
3	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1,36
4	$HClO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
5	$ClO_2^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow HClO + H_2O$	1,73
6	$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow Cl^- + 4OH^-$	0,77
7	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,88
8	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow ClO^- + 2OH^-$	0,66

Таблица 2

Редокс-процессы и стандартные потенциалы для соединений кислорода

№	Редокс-процессы	E^0 , В
1	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,77
2	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 3OH^-$	0,88
3	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,23
4	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$	0,40
5	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$	0,68
6	$O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,08

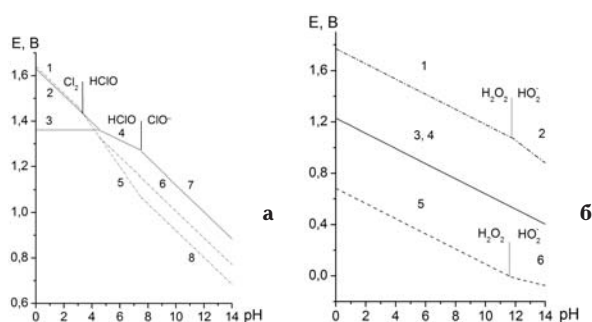


Рис. 5. Диаграммы Пурбэ для соединений хлора (а) и кислорода (б). Нумерация линий соответствует табл. 1 и 2

Поэтому водные растворы хлорноватистой кислоты и ее солей являются метастабильными и только кинетические затруднения процессов окислительного разложения молекул воды позволяют получать растворы гипохлоритов.

Согласно данным диаграмм Пурбэ, при pH 9–10 наиболее вероятными продуктами окисления воды и хлорид-ионов являются пероксид водорода и гипохлорит-ионы (стандартные свободные энергии Гиббса для окислительно-восстановительных полуреакций равны, соответственно, $-233,5$ и $-221,9$ кДж/моль). Очевидно, что под воздействием низкотемпературной плазмы в растворах хлорида натрия генерируются оба окислителя.

Поскольку содержание молекул воды значительно выше концентрации хлорид-ионов, то можно ожидать, что содержание пероксида водорода в растворе будет больше, чем содержание ионов гипохлорита. Вместе с тем следует учесть, что молекула H_2O и ион Cl^- значительно отличаются потенциалами ионизации (12,6 и 9 эВ) и поэтому эффективности процессов отрыва электрона (как первой стадии их окисления) существенно различаются. С этой точки зрения при плазмохимической обработке концентрированных растворов хлорида натрия возможно более быстрое накопление гипохлорит-ионов, чем пероксида водорода. На основании выше изложенного нами предложена схема химических превращений (рис. 6), отражающая накопление и взаимодействие обоих окислителей.

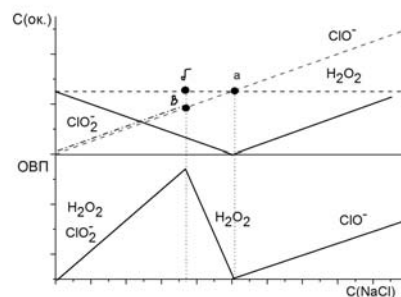
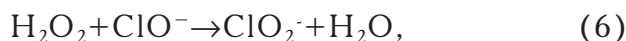


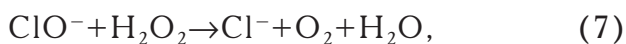
Рис. 6. Схема изменений концентраций окислителей и ОВП растворов хлорида натрия после их обработки низкотемпературной плазмой

На этой схеме пунктиром показаны концентрации генерируемых в растворах хлорида натрия окислителей H_2O_2 и ClO^- до их взаимодействия друг с другом. Возможность быстрого реагирования гипохлоритов с пероксидом водорода неоднократно подтверждалась экспериментально. Поэтому сплошными линиями в верхней части рисунка показаны концентрации окислителей H_2O_2 и ClO^- после их взаимодействия. Точкой а показан момент равенства их концентраций, а точкой б отмечен момент равенства окислительно-восстановительных потенциалов: $E(H_2O_2/H_2O) = E(ClO_2^-/ClO^-)$. Дело в том, что при условии $E(H_2O_2/H_2O) > E(ClO^-/Cl^-)$ возможно окисление гипохлорит-ионов по реакции:



где $\Delta G^0 = -50,2$ кДж/моль при $pH=9,5$.

Накопление в растворе хлорит-ионов показано на схеме штрих-пунктирной линией. После точки в хлорит-ионы не образуются, так как при выравнивании потенциалов наступает состояние динамического равновесия. При условии $E(H_2O_2/H_2O) < E(ClO^-/Cl^-)$ окислению подвергается пероксид водорода:



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

В нижней части рис. 6 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 кривой ОВП должен увеличиваться по мере накопления в растворе избытка гипохлорит-ионов.

Рассмотренная схема изменений концентраций окислителей и ОВП растворов хлорида натрия позволяет объяснить экспериментальные данные, представленные на рис. 4. Чтобы подтвердить возможность реализации двух маршрутов в процессе взаимодействия пероксида водорода с гипохлорит-ионами нами было изучено взаимодействие пероксида водорода с разбавленными растворами дезинфицирующего средства «Белизна», представляющего собой смесь NaClO и NaCl . На рис. 7 представлены две кривые потенциометрического титрования: кривая (1) получена при титровании 1 М раствора гипохлорита натрия раствором пероксида водорода и кривая (2) получена «обратным» титрованием, т.е. при титровании пероксида водорода раствором гипохлорита натрия. На первой кривой титрования фиксируется скачок потенциалов, обусловленный уменьшением концентрации ClO^- и заменой потенциалоопределяющих пар ClO^-/Cl^- и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ на редокс-пару $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Этот вывод позволяет объяснить наблюдаемое «аномальное» явление увеличения потенциала после того, как гипохлорит-ионы полностью прореагировали с пероксидом водорода. Следует предположить, что если бы потенциал платинового электрода после точки эквивалентности определялся бы парой $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, то увеличение содержания H_2O_2 обуславливало бы закономерное уменьшение редокс-потенциала. Явление замены потенциалоопределяющей пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ на пару $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ возможно объяснить, по нашему мнению, быстрой десорбцией кислорода с поверхности платинового электрода.

На второй кривой титрования также фиксируется скачок потенциалов, обусловленный заменой потенциалоопределяющих пар. По аналогии с вышесказанным, следует предположить, что на поверхности платинового электрода также практически полностью отсутствует кислород и поэтому потенциалоопределяющей парой до точки эквивалентности является пара $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Поэтому пероксид водорода на этом участке кривой титрования проявляет свойства окислителя, превращая гипохлорит-ионы в хлорит-ионы. По мере снижения концентрации пероксида водорода потенциал пары $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ уменьшается. Очевидно, что потенциал электрода в этом случае следует считать смешанным, так как в растворе накапливаются

ионы ClO_2^- , которые создают дополнительную редокс-пару. После полного превращения пероксида водорода дальнейшее добавление титранта (смеси NaClO и NaCl) приводит к замене потенциалоопределяющей пары на ClO^-/Cl^- .

Дополнительным доказательством вышеизложенного является наблюдаемая на рис. 7 несимметричность кривых титрования на участках, отвечающих избыткам пероксида водорода. По нашему мнению, такая несимметричность кривых титрования свидетельствует о разном составе продуктов взаимодействия (в первом случае — это ионы ClO_2^- , а во втором — это Cl^- и O_2). Исследования химических составов растворов хорошо подтверждают этот вывод: в растворах, полученных при титровании пероксида водорода раствором гипохлорита натрия, установлено присутствие хлорит-ионов.

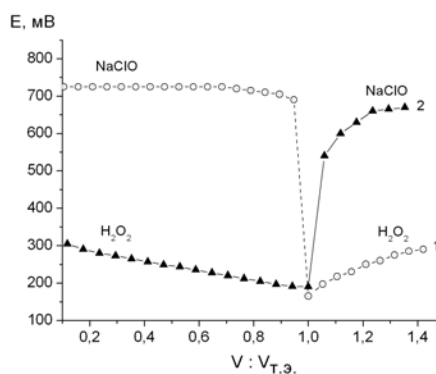


Рис. 7. Кривые титрования гипохлорита натрия раствором пероксида водорода (1) и пероксида водорода раствором гипохлорита натрия (2). ($V_{т.э.}$ — объем раствора титранта в точке эквивалентности)

Таким образом, результаты экспериментального определения окислительно-восстановительных потенциалов «активированных» низкотемпературной неравновесной плазмой растворов хлорида натрия хорошо подтверждаются данными термодинамического анализа возможных редокс-процессов, обобщенных диаграммами Пурбэ для хлора и кислорода.

Проведенные исследования показывают, что наибольшей окислительной способностью обладают обработанные КНП растворы хлорида натрия с концентрациями не выше 3 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации растворов приводит к резкому снижению величины ОВП. Представляет интерес изучить зависимость наблюдаемого «концентрационного предела» ОВП от таких условий плазмохимической обработки растворов хлорида натрия, как плотность тока, продолжительность воздействия плазмы, температура и кислотность растворов.

Выводы

В результате исследований окислительно-восстановительных потенциалов водных растворов

хлорида натрия в зависимости от их концентрации и продолжительности обработки контактной неравновесной низкотемпературной плазмой установлено, что с ростом содержания хлорида натрия ОВП закономерно увеличивается до некоторого предельного значения.

Для объяснения эффекта «концентрационно-го предела» ОВП выполнен термодинамический анализ возможных химических превращений в смесях пероксида водорода и гипохлорита натрия. Рассчитаны свободные энергии Гиббса реакций окисления пероксида водорода и гипохлоритов в зависимости от кислотности растворов. Установлено, что обе реакции термодинамически разрешены, хотя наибольший выигрыш в энергии достигается при протекании реакции: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ($\Delta G^0 = -92,6$ кДж/моль при $\text{pH}=9,5$).

Возможность реализации двух маршрутов в процессе взаимодействия пероксида водорода с гипохлорит-ионами была подтверждена данными потенциометрического титрования их растворов. Установлено, что на поверхности платинового индикаторного электрода возможно замещение потенциалопределяющих пар: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ на пару $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-$ на ClO^-/Cl^- . Данное явление может вносить ошибку в определение ОВП, так как потенциал индикаторного электрода определяется не всеми возможными в данной системе редокс-парами.

Полученные данные позволили определить оптимальные технологические параметры процесса плазменной обработки водных растворов хлорида натрия: содержание NaCl не должно быть превышать 3 г/л, длительность плазмохимической активации при $I=150$ мА должна составлять не менее 20 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. — Днепропетровск.: Грек, 2006. — 225 с.
2. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Кинетическая модель химических превращений в дистиллированной воде под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда // Вопр. химии и хим. технологии. — 2001. — № 5. — С.74-78.
3. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Физико-химические превращения воды, обработанной плазмой тлеющего разряда // Вопр. химии и хим. технологии. — 1999. — № 3. — С.61-64.
4. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Физико-химические превращения в водных средах под действием неравновесной плазмы тлеющего разряда // Вопр. химии и хим. технологии. — 1999. — № 2. — С.48-50.
5. Кравченко О.В. Суміщені процеси отримання поліоксидів водню і рекуперації домішок з рідинних середовищ в нері вноважній низькотемпературній плазмі: Дис...докт. техн. наук: 05.17.01. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. — 301 с.
6. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. — М.: Наука, 1983. — 200 с.

Поступила в редакцию 17.04.2012