

УДК 661.43

Н.В. НИКОЛЕНКО, Р.И. ЗАХАРОВ, А.Н. КАЛАШНИКОВА, А.А. ПИВОВАРОВ

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

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

Изучена кинетика химических превращений в водных растворах хлорида натрия в условиях плазменной обработки в газожидкостном плазмохимическом реакторе смешения периодического действия. Предложена математическая модель, которая включает стадии окисления молекул воды и хлорид-ионов и стадии разложения метастабильных продуктов химических превращений. Приведены кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды в зависимости от времени плазмохимической обработки растворов и давления в реакторе.

Введение

Актуальность научных исследований в области технологии процессов водоподготовки и водочистки очевидна и неоспорима в связи с растущими потребностями в водных ресурсах. Большое внимание уделяется изучению плазмохимического способа воздействия на водные растворы, в котором используется контактная неравновесная низкотемпературная плазма [1,2]. Плазменный разряд генерируется между электродом, находящимся в газовой фазе, и поверхностью жидкости, в объеме которой расположен второй электрод. В процессе такого разряда генерируются большое число различных химически активных частиц — свободных и гидратированных электронов, протонов, радикалов, заряженных и возбужденных ионов, атомов и молекул. Очевидно, что исследование кинетики химических превращений в таких средах представляет собой сложную задачу. Авторами [3] предложена кинетическая модель химических превращений в дистиллированной воде, подвергнутой воздействию плазмы. Модель включает 41 реакцию с участием 15 реакционных компонентов: $e_{\text{сольв.}}$, H , OH , O^- , O_2^- , HO_2^- , O_3^- , OH^- , H^+ , H_2 , O_2 , H_2O_2 , HO_2 , H_2O_3 и H_2O . Показано, что проведенные расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по накоплению пероксидных соединений в растворах только в начальный период времени их плазменной обработки. Неравновесность плазменного разряда и многообразие процессов взаимодействия радикальных частиц значительно усложняют кинетическую модель процесса и не позволяют однозначно установить характер влияния таких параметров процесса, как сила и плотность тока,

давление в реакторе, кислотность растворов и их ионный состав.

Если химические превращения воды под действием плазмы уже довольно долго исследуются, то вопрос о влиянии плазменного разряда на водные растворы хлорида натрия до сих пор остается малоизученным. Научный и практический интерес исследования процесса плазмохимической обработки растворов $NaCl$ определяется химическими свойствами хлора. Как известно, его соединения с кислородом отличаются относительно высокой окислительной способностью и уже нашли широкое применение в различных промышленных технологиях. В предыдущей работе [4] нами на основании термодинамических диаграмм Пурбэ для хлора и кислорода была составлена вероятная схема химических превращений H_2O и $NaCl$. Показано, что в растворах $NaCl$ под действием КНП изменяется кислотность и генерируются пероксид водорода и гипохлорит-ионы, которые быстро реагируют с H_2O_2 с образованием хлорит-ионов.

В настоящее время предпринята попытка исследования кинетики химических превращений растворов хлорида натрия в плазмохимическом реакторе на основе моделирования вероятных редокс-процессов с участием относительно стабильных нерадикальных частиц. Полагали, что из-за высоких скоростей реагирования содержание радикалов в реакторе быстро уменьшается. Поэтому в качестве реакционных компонентов рассматривали только относительно устойчивые продукты окисления и восстановления компонентов раствора.

На основании данных о кинетических параметрах стадий плазмохимического разложения водных растворов хлорида натрия разработана

математическая модель процесса синтеза окислительных агентов. Впервые получены кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды в зависимости от времени плазмохимической обработки растворов и давления в реакторе. Результаты проведенных расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями 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

Плазмохимическую обработку водных растворов хлорида натрия проводили в модельном газожидкостном плазмохимическом реакторе периодического действия. Реактор выполнен из стекла и оснащен наружной рубашкой для водяного охлаждения. Электроды из нержавеющей стали размещали в нижней и верхней части реактора. Один электрод (катод) с диаметром 4 мм располагали в нижней части реактора, а второй электрод (анод) с диаметром 2,4 мм — в его верхней части. В реактор заливали 50 см³ раствора хлорида натрия и регулировали положение анода таким образом, чтобы расстояние между его нижним основанием и поверхностью жидкости составляло 1,0 см. Для получения плазменного разряда давление в реакторе вначале понижали до 20 кПа, а затем поддерживали его на требуемом уровне в процессе всего эксперимента. На электроды подавали постоянный ток с напряжением 500–600 В, величину которого варьировали таким образом, чтобы сила тока в цепи оставалась равной 140 мА.

Растворы хлорида натрия с концентрацией 3 г/л готовили из NaCl квалификации «ч.д.а.» Содержание окислителей определяли методом йодометрического титрования. Метод основан на реакциях замещения окислителей элементарным йодом и его последующем титровании стандартными растворами тиосульфата натрия. Поскольку скорости реакций с йодид-ионами для пероксида водорода и кислородных соединений хлора неодинаковы и в значительной мере зависят от рН среды, то варьируя кислотность возможно последовательно определять содержание каждого окислителя [5]. В среде ацетатного буферного раствора определяли содержание пероксида водорода, в 1 М растворах серной кислоты определяли суммарное содержание H₂O₂ и ClO₂⁻-ионов, а в 4 М растворах HCl оттитровывали сумму H₂O₂, ClO₂⁻ и ClO₃⁻. Содержание перхлорат-ионов определяли фотометрически с применением красителя метиленового синего, образующего с ClO₄⁻ ионные ассоциаты фиолетовой окраски. Определение проводили по предварительно построенной градуировочной зависимости при λ=520 нм. Пробы исследуемых растворов для удаления окислителей предварительно

упаривали в присутствии соляной кислоты практически досуха.

Математическая модель плазмохимического процесса

Математическое описание химических и электрохимических процессов в газожидкостном плазмохимическом реакторе затрудняется сложностью и недостаточной изученностью массопереноса в каждой из фаз и гидродинамических условий вблизи границы раздела фаз. В приближении наиболее простой пленочной модели массопереноса в системе «газ-жидкость» предполагается, что суммарное сопротивление массопереносу аддитивно, т.е. состоит из суммы сопротивлений каждой из фаз и сопротивления химической реакции [6]:

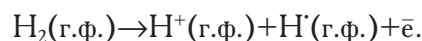
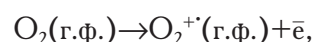
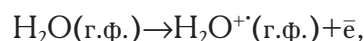
$$K_H = \left[\frac{1}{\beta_G} + \frac{1}{\beta_J} + \frac{1}{k} \right]^{-1},$$

где β_G и β_J — коэффициенты массообмена в приповерхностном слое газовой и жидкой фаз; k — константа скорости химической реакции.

Достоверно доказано, что плазмохимический процесс с практически мгновенной химической реакцией (k >> β_G и β_J) будет протекать в диффузионной области. Скорость такого процесса не зависит от концентрации участников реакции и описывается кинетическим уравнением нулевого порядка. Для быстрых (но не мгновенных) реакций зона реакции расширяется и может занимать часть объема ядра жидкостного потока. Процесс протекает в смешанной диффузионно-кинетической области. При избытке одного из реагентов химического превращения скорость процесса, как правило, хорошо описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка.

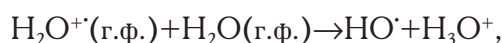
Применение пленочной модели массопереноса к описанию химических процессов в газожидкостном плазмохимическом реакторе требует учета стадий «активации» молекул в среде плазмы и их переноса на поверхность жидкости. Рассмотрим эти стадии более подробно.

Как известно, в среде тлеющего разряда КНП под действием потока электронов происходит непрерывная «активация» молекул газовой фазы. Кроме изменения их кинетической энергии и внутренних степеней свободы также протекают процессы их ионизации, например:



С целью упрощения модели мы не рассматриваем обратимость таких процессов и не учитываем возможность химических реакций в газовой

фазе, например:



поскольку целью данной работы является исследование процессов химических превращений только в жидкой фазе. Также допускаем, что концентрация ионизированных молекул воды в газовой фазе преобладает над содержанием любых других ионизированных частиц. Дело в том, что в условиях непрерывного вакуумирования реактора основным компонентом газовой фазы становятся пары воды, концентрация которой на несколько порядков выше, чем других компонентов реакционной смеси.

Согласно закону действующих масс, количество молекул воды, превращаемых в катион-радикальные частицы, должно зависеть от их общего содержания:

$$\frac{dN(\text{H}_2\text{O}^+)}{V_{\text{П}} dt} = -k_i P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где k_i — константа скорости ионизации, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды (или давление в реакторе), $V_{\text{П}}$ — объем плазмы. Учитывая, что диаметр анода значительно меньше основания факела плазмы, используем для описания объема плазменного разряда модель конуса, основанием которого является катодное пятно на поверхности раствора, а высота (h) равна расстоянию между анодом и поверхностью раствора: $V_{\text{П}} = \frac{1}{3} S_{\text{П}} h$.

Следует отметить, что поскольку активация молекул в тлеющем разряде вызывается электронным ударом, то следовало бы учитывать и такие показатели плазменного разряда, как плотность потока электронов, скорость их движения, вероятность процесса ионизации при прямом столкновении и т.п. В записи уравнения (1) все перечисленные параметры электронного потока «зашифрованы» в константе скорости k_i .

Второй стадией плазмохимического процесса рассмотрим перенос частиц H_2O^+ из газовой фазы на поверхность раствора. Учитывая их низкую концентрацию (давление в реакторе поддерживается на уровне 20–50 кПа) и их положительный заряд, принимаем, что основной причиной массопереноса таких частиц является миграция в электрическом поле между катодом и анодом. Как известно, поток ионов в электрическом поле, который проходит в единицу времени через единичную воображаемую площадку, описывается уравнением: $j_m = -Dc \frac{zF}{RT} \text{grad}\phi$. Объединив все постоянные, выражение для скорости миграции частиц H_2O^+ можно записать в виде:

$$\frac{dN(\text{H}_2\text{O}^+)}{S_{\text{П}} dt} = -k_m C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{гф}}, \quad (2)$$

где k_m — константа скорости миграции, $C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{гф}}$ — концентрация частиц H_2O^+ в газовой фазе, $S_{\text{П}}$ — площадь катодного пятна плазмы.

Третьей стадией плазмохимического процесса следует рассматривать химические превращения, вызываемые катион-радикальными частицами H_2O^+ на поверхности раствора и, по-видимому, в его приповерхностном слое. Как отмечалось выше, даже для быстрых (но не мгновенных) реакций зона реакции расширяется и может занимать часть объема жидкой фазы. Если инициатором реакций окисления молекул воды и ионов хлора рассматривать только частицы H_2O^+ , то их концентрация в жидкой фазе (т.е. на поверхности и в приповерхностном слое раствора) будет являться определяющим фактором для скорости всего процесса в целом. Уравнения (1) и (2) позволяют определить концентрацию частиц H_2O^+ в растворе в условиях достижения стационарного состояния, когда скорости всех стадий выравняются и определяются самой медленной стадией:

$$\frac{dN(\text{H}_2\text{O}^+)}{dt} = -k_i P_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{П}} = -k_m C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{гф}} S_{\text{П}}.$$

По определению концентрации частиц H_2O^+ в газовой и жидкой фазах можно представить в виде отношений:

$$C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{гф}} = \frac{N(\text{H}_2\text{O}^+)}{V_{\text{П}}} = \frac{N(\text{H}_2\text{O}^+)}{\frac{1}{3} S_{\text{П}} h} \quad \text{и} \quad C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{жф}} = \frac{N(\text{H}_2\text{O}^+)}{V_{\text{жф}}}.$$

Подставив эти выражения в последнее равенство, получим:

$$C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{жф}} = \frac{k_i P_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{П}}^2}{k_m V_{\text{жф}} S_{\text{П}}} = \frac{k_i}{k_m} k_P P_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{П}}, \quad (3)$$

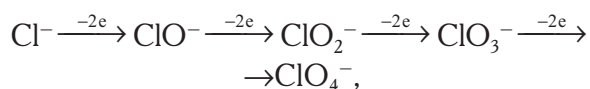
где $k_P = \frac{h^2}{9V_{\text{жф}}}$ — константа для данного плазмохимического реактора, определяемая расстоянием между анодом и поверхностью жидкости и ее объемом.

Уравнение (3) позволяет связать концентрацию ионизированных частиц в жидкой фазе с ключевыми параметрами обеих стадий процесса — ионизации и миграции, а также установить связь с такими параметрами, как давление в реакторе, площадь катодного пятна и размеры реактора.

Для составления кинетической модели химических превращений в жидкой фазе плазмохимического реактора необходимо составить схему пре-

вращений и определить кинетические уравнения для каждой стадии химической реакции. Как известно, последовательность реализации этих стадий определяет возможные маршруты химических превращений. Экспериментальное исследование таких химических превращений представляет собой трудную задачу. Дело в том, что из-за малых значений энергий активации скорости реагирования радикальных частиц очень велики и после прекращения контактного воздействия на раствор плазменного разряда их содержание быстро уменьшается. Задача 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.

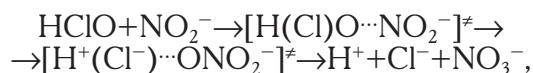
Как известно, в водных растворах хлорида натрия возможные химические взаимодействия определяются как реакциями окисления молекул воды (а также OH-ионов), ионов хлора и промежуточных продуктов их окисления, так и реакциями восстановления тех же молекул воды (и ионов H⁺) и продуктов окисления ионов хлора:



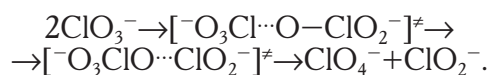
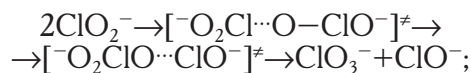
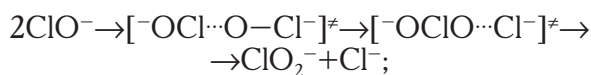
Также для кислородных соединений хлора возможны реакции самоокисления-самовосстановления, известные как реакции диспропорционирования и разложения:



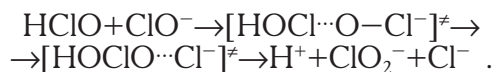
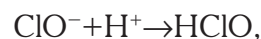
В таких реакциях изменяются степени окисления атомов хлора или кислорода, однако механизм таких превращений не обязательно связан с переносом электронов, как это имеет место при электролизе. Достоверно доказано, что процессы окисления гипохлоритом протекают не вследствие переноса электронов, а обусловлены переносом атома кислорода, например [7]:



где в скобках показаны вероятные составы переходных состояний (т.н., активированных комплексов), а тремя точками изображена новая связь, образуемая при разрыве Cl—O связи. Аналогично процессы диспропорционирования гипохлоритов, хлоритов и хлоратов можно описать следующими схемами перемещения атомов кислорода:



Такие составы активированных комплексов предопределены взаимодействием между высшими занятыми и низшими свободными орбитальными реагирующих частиц [8]. Очевидно, что атомы кислорода и хлора в активированном комплексе будут испытывать значительное кулоновское отталкивание и поэтому более вероятны реакции с участием молекулярных форм реагирующих частиц. Например, реакцию диспропорционирования гипохлоритов можно представить как последовательность двух стадий: протонизации аниона ClO⁻ и реакции между HClO и ClO⁻:

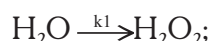


В таком представлении механизма реакции диспропорционирования ее скорость при постоянном значении рН раствора может описываться кинетическим уравнением первого порядка по ClO⁻-ионам (как для первой, так и для второй стадии реакции). Аналогичные выводы были сделаны нами и для других реакций окисления и восстановления кислородных соединений хлора. Поэтому при составлении кинетической модели использовали уравнения скоростей с первым порядком по каждому реагенту. Как известно, возможность реализации такого механизма даже для бимолекулярных реакций определяется условием избытка одного из участников реакции по сравнению с содержанием второго реагента.

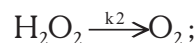
С целью максимального упрощения кинетической модели схему превращений молекул воды и хлорид-ионов составили без уточнения конкретной формы реагента-окислителя — это могут быть частицы H₂O⁺, OH[•] или какие-либо другие формы частиц с неспаренным числом электронов. Принимали, что в стационарном состоянии их концентрация в растворе поддерживается постоянной (уравнение (3)) и поэтому она может быть вклю-

чена в константу скорости данной стадии процесса. В этом приближении схема химических превращений имеет вид:

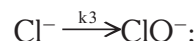
1) Окисление воды под действием КНП:



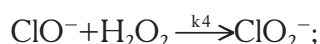
2) Разложение пероксида водорода:



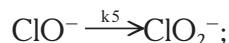
3) Окисление¹ хлорид-ионов под действием КНП:



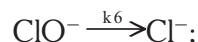
4) Химическая реакция:



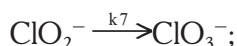
5) Окисление гипохлорит-ионов под действием КНП:



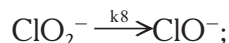
6) Восстановление² гипохлорит-ионов:



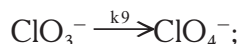
7) Окисление хлорит-ионов под действием КНП:



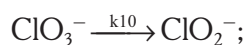
8) Восстановление хлорит-ионов:



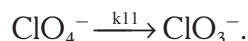
9) Окисление хлорат-ионов под действием КНП:



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 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$), а разложение пероксида водорода возможно не только до кислорода, но и по реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Поскольку в

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

В приведенной выше схеме превращений вместо реакций диспропорционирования гипохлоритов, хлоритов и хлоратов записаны только реакции их восстановления. Также не учитывали реакции их разложения с выделением кислорода. Исходили из того, что для исследуемого периода времени плазмохимической 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 дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} C_A = -k_1 C_A; \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} C_B = k_1 C_A - k_2 C_B - k_4 C_B C_E; \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} C_C = k_2 C_B; \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} C_D = k_6 C_E - k_3 C_D; \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt} C_E = k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E; \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} C_F = k_5 C_E + k_{10} C_G - k_8 C_F - k_7 C_F + k_4 C_B C_E; \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} C_G = k_7 C_F - k_9 C_G - k_{10} C_G + k_{11} C_H; \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt} C_H = k_9 C_G - k_{11} C_H; \quad (11)$$

¹ – При описании первой стадии окисления хлорид-ионов не учитывали возможность образования Cl_2 . Как известно, в водных растворах при $\text{pH} > 3$ хлор быстро диспропорционирует с образованием гипохлорит- и хлорид-ионов.

² – Процессы восстановления в рассматриваемой схеме превращений могут быть гомогенными и гетерогенными, т.е. протекать или в объеме раствора при участии сольватированных электронов, или непосредственно на поверхности катода.

где А – H_2O , В – H_2O_2 , С – O_2 , D – Cl^- , E – ClO^- , F – ClO_2^- , G – ClO_3^- , H – ClO_4^- .

В качестве граничных условий использовали следующие начальные концентрации реагентов: $C_A=55,6$ моль/л, $C_D=0,05$ моль/л, $C_B=C_C=C_E=C_F=C_G=C_H=0$.

Результаты и их обсуждение

В предварительных экспериментах было установлено, что в результате 20-ти минутного воздействия КНП на растворы хлорида натрия образуются пероксид водорода и хлорит-ионы [4]. При этом концентрация H_2O_2 непрерывно увеличивалась, а содержание ClO_2^- сначала увеличивалось, а затем переставало изменяться или (в зависимости от условий экспериментов: давления в реакторе или кислотности растворов) даже снижалось. Рассмотрение возможных вариантов кинетических моделей показало, что объяснение подобных закономерностей возможно только в случае учета процесса непрерывного разложения хлорит-ионов: или их окисления до хлорат- и перхлорат-ионов, или их восстановления на поверхности катода или сольватированными электронами в объеме жидкой фазы. Поэтому были выполнены дополнительные исследования с проведением более подробного анализа составов подвергнутых воздействию плазмы растворов хлорида натрия.

Примеры полученных данных представлены на рис. 1–3. Исследования проводили для растворов хлорида натрия с начальной концентрацией 3 г/л и рН 7,4 и 11,7. Найдено, что в процессе обработки водных растворов хлорида натрия КНП во всех экспериментах, кроме одного (для рН=7,4 и давления в реакторе 45 кПа) наряду с пероксидом водорода и хлоритами образуются хлораты и перхлораты. Скорость их синтеза существенно зависит от кислотности растворов и давления в реакторе. С ростом кислотности растворов выход хлоритов, хлоратов и перхлоратов резко уменьшается, в то время как концентрация пероксида водорода увеличивается на 85% (рис. 2 и 3). Увеличение давления в реакторе в 2,3 раза способствует увеличению содержания пероксида водорода в 1,6 раза, хлоритов – в 1,1 раза, хлоратов – в 1,5 раза и перхлоратов – в 4,7 раза (рис. 1 и 2).

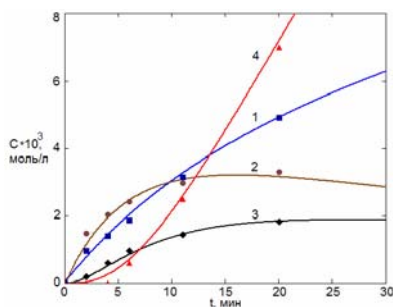


Рис. 1. Зависимости концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3) и ClO_4^- (4) в растворе хлорида натрия с

концентрацией 3,0 г/л и рН 11,7 от времени его обработки КНП при силе тока 140 мА и давлении в реакторе 45,1 кПа. (Точками здесь и на рис. 2 и 3 показаны экспериментальные данные, а кривые построены на основании математической модели)

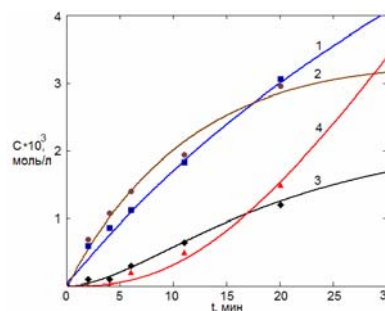


Рис. 2. Зависимости концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3) и ClO_4^- (4) в растворе хлорида натрия с концентрацией 3,0 г/л и рН 11,7 от времени его обработки КНП при силе тока 140 мА и давлении в реакторе 19,6 кПа

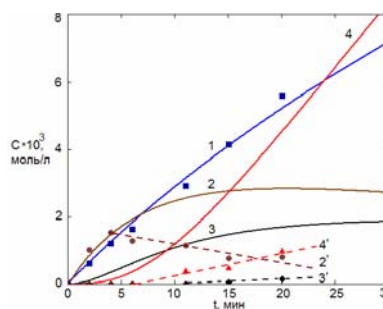


Рис. 3. Зависимости концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3, 3') и ClO_4^- (4, 4') в растворе хлорида натрия с концентрацией 3,0 г/л и рН 7,4 от времени его обработки КНП при силе тока 140 мА и давлении в реакторе 19,6 кПа. (Линии 2', 3' и 4' построены по экспериментальным данным)

Исследования составов растворов, полученных после обработки плазменным разрядом нейтральных растворов хлорида натрия (рН=7,4) при давлении 45 кПа, показали присутствие только следов хлоритов и полное отсутствие хлоратов и перхлоратов. «Аномальный» характер изменения содержания хлоритов, хлоратов и перхлоратов наблюдается также в случае проведения подобных исследований при давлении в реакторе 19,6 кПа (рис. 3): содержание хлоритов сначала увеличивается, но затем быстро падает, а содержание хлоратов и перхлоратов по сравнению с данными для щелочных растворов на порядок меньше.

Для расчетов констант скорости вероятных реакций окисления-восстановления в приближении рассмотренной выше математической модели плазмохимического процесса использовали модель реактора смешения периодического действия. Потери вещества в процессе вакуумирования пренебрегали, так как исследования проводили не бо-

лее 20 мин. Перемешивание раствора в используемом модельном плазмохимическом реакторе преимущественно обеспечивалось выделяющимися пузырьками газов как на поверхности катода, так и в объеме раствора. По причине относительно небольших размеров реактора и малого объема раствора (50 мл) процессы массопереноса между жидкостью в зоне действия факела плазмы и остальным ее объемом не учитывали. Поэтому все расчеты были выполнены в приближении модели периодического реактора полного смешения.

Решение системы дифференциальных уравнений (4)–(11) проводили методом Рунге-Кутты с фиксированным шагом интегрирования [9]. На основе экспериментальных данных и математической модели были рассчитаны значения констант скорости (таблица).

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных получено для исследований со щелочными растворами хлорида натрия (рис. 1 и 2). Для растворов с $\text{pH}=7,4$ и давлением в реакторе 19,6 кПа подобрать значения констант скорости при которых зависимости $C(t)$ полностью совпадали бы с экспериментальными данными нам не удалось. Расчеты для хлоритов (рис. 3, кривая 2) совпадают с экспериментальными данными только на начальном участке кинетических зависимостей для $t < 5$ мин, а для хлоратов и перхлоратов показывают, что их содержание в растворах должно быть на порядок выше, чем установлено экспериментально. Подробный анализ данных рис. 3 показал, что значимым фактором в таком «аномальном» несоответствии модели и эксперимента является характер изменения кислотности растворов в процессе их плазмохимической обработки.

На рис. 4 показаны результаты изменения

pH растворов в процессе их обработки КНП: кислотности растворов быстро уменьшаются и скорость их снижения увеличивается при повышении давления в реакторе. Как известно, в кислых растворах ионные формы кислородных соединений хлора(+1,+3) переходят в молекулярные (HClO и HClO_2), что делает их более лабильными для испарения. Также следует учесть, что в кислых растворах HClO и HClO_2 относительно быстро диспропорционируют с образованием хлора и его оксида, которые также более легко испаряются. Поэтому наблюдаемое несоответствие экспериментальных и расчетных данных для растворов с $\text{pH} < 3$ можно объяснить дополнительными потерями кислородных соединений хлора вследствие их диспропорционирования и испарения.

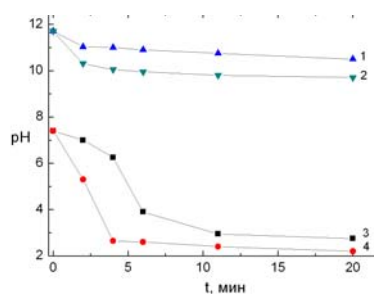


Рис. 4. Динамика изменения pH растворов хлорида натрия в процессе их обработки КНП при силе тока в цепи 140 мА и давлении в плазмохимическом реакторе 19,6 (кривые 1 и 3) и 45,1 кПа (кривые 2 и 4)

Обращает на себя внимание тот факт, что согласно полученным данным константы скорости окисления воды при участии катион-радикалов на три-четыре порядка меньше констант окисления

Наблюдаемые константы скорости химических превращений в зависимости от давления в реакторе и кислотности растворов. (Сила тока –140 мА, концентрация NaCl – 3 г/л)

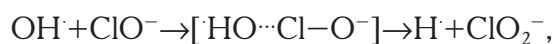
Стадии химических превращений	P=45,1 кПа, pH=11,7–9,7	P=19,6 кПа, pH=11,7–10,5		P=19,6 кПа, pH=7,4–2,8
		теор.*	эксп.	
$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,87 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{O}_2$	0,080	0,035	0,03	0,035
$\text{Cl}^- \xrightarrow{k_3} \text{ClO}^-$	0,014	0,006	0,006	0,01
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_4} \text{ClO}_2^-$	$1 \cdot 10^5$	–	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
$\text{ClO}^- \xrightarrow{k_5} \text{ClO}_2^-$	0,1	0,044	0,044	0,08
$\text{ClO}^- \xrightarrow{k_6} \text{Cl}^-$	0,01	–	0,01	0,01
$\text{ClO}_2^- \xrightarrow{k_7} \text{ClO}_3^-$	0,18	0,078	0,08	0,15
$\text{ClO}_2^- \xrightarrow{k_8} \text{ClO}^-$	0,01	–	0,01	0,01
$\text{ClO}_3^- \xrightarrow{k_9} \text{ClO}_4^-$	0,33	0,14	0,14	0,25
$\text{ClO}_3^- \xrightarrow{k_{10}} \text{ClO}_2^-$	0,01	–	0,01	0,01
$\text{ClO}_4^- \xrightarrow{k_{11}} \text{ClO}_3^-$	0,01	–	0,01	0,01

Примечание: *) – теоретические значения констант скорости стадий окисления при P=19,6 кПа рассчитаны делением констант скоростей при P=45,1 кПа на коэффициент снижения давления в реакторе: $45,1:19,6=2,3$.

хлорид-ионов и остальных соединений хлора. По нашему мнению, эта закономерность может быть обусловлена различием в энергии связи электронов в молекулах воды и анионах хлора и его производных. Например, первый потенциал ионизации молекул воды, характеризующий энергию связи электрона $O2p(n)$ -орбитали, равен 12,61 эВ, в то время как для иона Cl^- его величина снижается примерно до 9 эВ. Изменение констант скорости окисления воды в диапазоне $(0,9-2,0) \cdot 10^{-5}$ свидетельствует, что их величины определяются не только химической природой химической реакции, но и зависят от условий ее проведения.

Константа скорости химической реакции между гипохлорит-ионами и пероксидом водорода ориентировочно определена нами как величина, которая не может быть менее $1 \cdot 10^5$. Дело в том, что при меньших значениях k_4 расчеты по предложенной модели показывали возможность накопления в растворе гипохлоритов. Но поскольку факт их присутствия не установлен экспериментально, то величину k_4 выбрали заведомо большой. При $k_4 \geq 1 \cdot 10^5$ расчетное содержание гипохлоритов практически равно нулю. Определить более точно величину k_4 по имеющимся данным не представляется возможным.

Сравнительный анализ результатов определения наблюдаемых констант скорости химических превращений в растворах NaCl в процессе их обработки КНП показал, что величины констант скорости стадий окисления закономерно изменяются при варьировании условий проведения плазмохимической активации. Например, согласно данным таблицы константы скорости стадий окисления хлора и его соединений изменяются в ряду: $Cl^- < ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^-$. По нашему мнению, такая закономерность обусловлена закономерным изменением свойств их переходных комплексов. Как известно [8], частицы как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов могут реагировать с кислородными соединениями хлора (+1, +3, +5). Например, реакцию между OH-радикалом и гипохлоритом можно представить схемой:



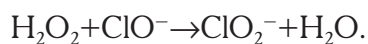
в которой атака нуклеофильного реагента проходит по низшей свободной орбитали ClO^- со стороны атома хлора и завершается перемещением мостикового атома кислорода. В результате атома хлора повышает степень окисления. Очевидно, что по мере роста числа атомов кислорода в кислородных соединениях хлора закономерно меняются эффективные заряды атомов, а значит и энергии их активированных комплексов.

При моделировании стадий восстановления кислородных соединений хлора было найдено, что варьирование величин их констант скорости не влияет заметным образом на вид $C(t)$ -кривых.

Следует сделать вывод, что процессы восстановления в рассматриваемом плазмохимическом процессе имеют второстепенное значение — их доля в общем процессе относительно мала и свободные электроны большей своей частью «работают» не жидкой фазе, а в газовой, формируя среду плазмы в результате ионизации молекул и атомов. Равенство констант скоростей стадий восстановления кислородных соединений хлора свидетельствует об одинаковом механизме этих процессов. Повидимому, стадии восстановления обусловлены прямым переносом элементарных частиц — электронов. Как отмечалось выше, восстановление возможно или на поверхности катода, или непосредственно в объеме раствора в результате присоединения сольватированных электронов. В обоих случаях механизм процесса одинаков и не требует особой ориентации восстанавливаемых частиц, так как суть такого взаимодействия не в образовании новых химических связей, а в их разрушении.

Особо следует отметить эффект влияния давления в реакторе на выход продуктов плазмохимического процесса. Как отмечалось выше, константы скоростей всех стадий окисления содержат концентрации ионизированных радикальных частиц: H_2O^+ , $OH \cdot$ или какие-либо другие частиц с неспаренным числом электронов и способные инициировать процессы окисления. Согласно уравнению (3), концентрация ионизированных частиц в жидкой фазе пропорциональна давлению в реакторе. Поэтому с изменением давления с 45,1 до 19,6 кПа, т.е. в 2,3 раза должны уменьшиться и константы скорости всех стадий окисления. В таблице в средней колонке представлены такие константы, уменьшенные в 2,3 раза. Их сравнение с экспериментальными данными хорошо подтверждают справедливость выше сказанного. С небольшими отклонениями константы скорости, найденные для плазмохимического окисления при давлении 45,1 кПа, в 2,24 раза превышают величины соответствующих констант, описывающих кинетику процесса окисления при поддержании в реакторе давления 19,6 кПа. Такие отклонения можно связать не только с погрешностью проведенных измерений, но и флуктуацией площади катодного пятна, которая также входит в формулу (3) и зависит от условий эксперимента — давления в реакторе и (или) напряженности электрического поля.

Сравнение значений констант скорости реакций окисления при воздействии КНП на щелочные и нейтральные растворы хлорида натрия (рис. 2 и 3) показывают, что кроме давления и площади катодного пятна существенным параметром, влияющим на выход целевых продуктов, является кислотность растворов. По нашему мнению, рост содержания пероксида водорода в кислых растворах можно объяснить уменьшением его расхода в реакции с гипохлорит-ионами по реакции:



Дело в том, что при смещении рН в кислую область концентрация гипохлорит-ионов по аналогии с хлорит-ионами также должна быстро уменьшаться по причине их протонизации с последующим испарением и диспропорционированием HClO . Увеличение констант скоростей окисления хлоридов, гипохлоритов, хлоритов и хлоратов в кислых растворах возможно объяснить увеличением скорости ион-молекулярных взаимодействий по сравнению с аналогичными ион-ионными взаимодействиями. Как отмечалось выше, атомы кислорода и хлора в активированных комплексах испытывают значительное кулоновское отталкивание и поэтому более вероятны реакции с участием молекулярных форм реагирующих частиц. Протонизация анионов резко увеличивает их реакционную способность на стадии формирования переходного состояния между реагентами и их продуктами [9].

Таким образом, данные расчетов по разработанной кинетической модели находятся в хорошем соответствии с известными представлениями химии хлора и пероксида водорода. В дальнейших исследованиях представляет интерес исследовать температурные зависимости констант скорости с целью определения полных данных о кинетических параметрах основных стадий плазмохимического процесса и экспериментального подтверждения возможности его проведения в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

Выводы

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования кинетики химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия показали, что все закономерности изменения состава и свойств таких растворов возможно объяснить в приближении кинетической модели, включающей как стадии окисления молекул воды, хлорид-ионов и кислородных соединений хлора, так и стадии разложения (восстановления) метастабильных продуктов химических превращений.

Впервые выполнена количественная оценка влияния давления в реакторе и кислотности растворов на выход целевого продукта — смеси пероксида водорода, хлоритов и хлоратов. Рассчитаны кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды в зависимости от времени плазмохимической обработки растворов.

Показано, что длительная обработка растворов хлорида натрия КНП нецелесообразна в связи с накоплением в растворе «балластного» в отношении окислительных свойств вещества — перхората натрия.

Полученные данные позволяют проводить целенаправленный выбор таких технологических параметров плазменной обработки водных растворов хлорида натрия, как давление в реакторе, кислотность растворов, объем реактора смешения периодического действия, размер факела плазмы (площадь катодного пятна и расстояние между анодом и поверхностью жидкости).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. — Днепропетровск: Грек, 2006. — 225 с.
2. Кравченко О.В. Суміщені процеси отримання поліоксидів водно і рекуперації домішок з рідинних середовищ в нерівноважній низькотемпературній плазмі: Дис. д-ра. техн. наук: 05.17.01. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. — 301 с.
3. 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.
4. Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И., Тищенко А.П., Кравченко А.В. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2012. — № 3. — С.127-133.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. Пер. с англ. — М.: Химия, 1982. — 624 с.
6. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. — 271 с.
7. Спицын В.И., Мартыненко Л.И., Методические аспекты курса неорганической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. — 184 с.
8. Хімічні особливості гіпохлоритів. Частина 1 монографії: Перспективи застосування гіпохлоритів у ветеринарній медицині / Веліченко О.Б., Николенко М.В., Дмитрікова Л.В. та ін. // Ред. І.Я. Коцюмбаса та О.Б. Веліченка. — Л.: ТзОВ «ВФ Афіша», 2009. — С.11-101.
9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1984. — 463 с.

Поступила в редакцию 23.07.2012