

УДК 661.43+66.088

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

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ: ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТОКА НА СОСТАВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Исследованы закономерности влияния силы тока на состав растворов хлорида натрия после их обработки тлеющим разрядом контактной неравновесной низкотемпературной плазмы. Рассчитаны выходы по току для генерируемых в растворе окислительных агентов: пероксида водорода, хлоритов и хлоратов. Сделан вывод об экономической нецелесообразности проведения длительной плазмохимической обработки растворов хлорида натрия.

Введение

В последнее время большое внимание уде-

ляется плазмохимическому способу воздействия на водные растворы, в котором используется кон-

© А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, Н.В. Николенко, 2013

тактная неравновесная низкотемпературная плазма (КНП) [1,2]. Достоверно установлено, что после воздействия на воду КНП образуется кислород, водород и пероксид водорода. Такие растворы обладают известными окислительными и бактерицидными свойствами и поэтому используются в различных технологиях водоподготовки и очистки водных сред.

Одним из перспективных направлений практического применения КНП является плазмохимическая обработка растворов хлорида натрия. Как известно, при окислении хлорид-ионов возможно образование кислородсодержащих соединений хлора, которые могут увеличить окислительную активность плазмохимически «активированных» растворов. Такие растворы востребованы, например, при отбеливании тканей и целлюлозы, обеззараживании и дезинфицировании поверхностей аппаратов пищевых производств и т.п. В предыдущих работах [3,4] нами теоретически и экспериментально показано, что в растворах NaCl под действием КНП изменяется кислотность, генерируются пероксид водорода и гипохлорит-ионы. Последние быстро реагируют с H_2O_2 с образованием хлорит-ионов. Также экспериментально доказана возможность накопления в растворах ионов хлоратов и перхлоратов. Представляет научный и практический интерес оптимизировать условия обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом.

Согласно литературным данным [1,2], оптимизирующими факторами плазмохимического воздействия на водные растворы являются: сила тока разряда, давление в реакторе, продолжительность воздействия плазмы, концентрация растворов NaCl, температура и кислотность растворов. В данной статье исследовано влияние силы тока на состав растворов хлорида натрия после их обработки тлеющим разрядом КНП. Рассчитаны величины выходов по току для всех компонентов реакционной смеси, образуемых в процессе плазмохимической обработки раствора хлорида натрия: пероксида водорода, хлоритов, хлоратов и перхлоратов. Полученные данные использованы для определения оптимальных технологических параметров плазменной обработки растворов NaCl.

Методика экспериментов

Исследования проводили в плазмохимическом газожидкостном реакторе периодического действия (рис. 1). Объем раствора в реакторе составлял 50 мл. Габаритные размеры реактора: диаметр 0,045 м, высота 0,085 м.

Реактор выполнен из стекла и оснащен наружной рубашкой для водяного охлаждения. Электроды выполнены из нержавеющей стали, один из которых ($d=4$ мм) расположен в нижней части реактора, а другой ($d=2,4$ мм) помещали над поверхностью раствора на расстоянии 3–10 мм.

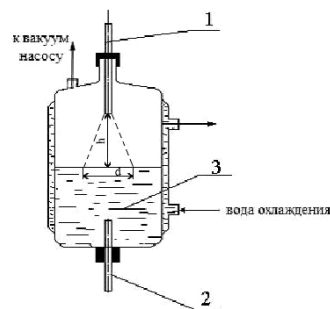


Рис. 1. Схематическое изображение плазмохимического реактора: 1 — анод; 2 — катод; 3 — раствор; h — расстояние между поверхностью раствора и анодом. (Пунктиром показаны границы факела плазменного разряда, основанием которого является катодное пятно с диаметром d на поверхности раствора)

Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 550–1000 В, сила тока в цепи составляла 90–180 мА. Давление в реакторе понижали с помощью вакуум-насоса до значений 10–50 кПа. Время обработки варьировали в диапазоне от 2 до 20 мин. Средняя температура в реакторе составляла $50 \pm 5^\circ C$.

Растворы хлорида натрия с концентрацией 3 г/л готовили растворением навесок 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 pH 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 H_2O_2 и ClO_2^- -ионов, а в 4 М растворах HCl оттитровывали сумму H_2O_2 , ClO_2^- и ClO_3^- . Содержание перхлорат-ионов определяли фотометрически с применением красителя метиленового синего, образующего с ClO_4^- ионные ассоциаты фиолетовой окраски [6]. Определение проводили по предварительно построенной градуировочной зависимости при $\lambda=520$ нм. Пробы исследуемых растворов для удаления окислителей предварительно упаривали в присутствии соляной кислоты практически до суха.

Видимую площадь катодного пятна определяли с помощью фотокамеры Sony W-150. На заднюю стенку реактора наклеивали масштабную координатную бумагу. Фотокамеру устанавливали на штативе так, чтоб ее объектив был перпендикулярен задней стенке реактора. Поскольку катодное пятно, как основание факела плазмы, имеет

флуктуационную природу, то использовали усредненные по 10 повторным измерениям значения его площади. Измерения диаметра катодного пятна проводили по количеству засвеченных клеток масштабной-координатной бумаги на фотографии факела плазмы.

Выход по току, определяемый как отношение фактически полученного при электролизе количества вещества к его теоретически ожидаемому количеству за то же время, рассчитывали по формуле

$$ВТ = \frac{m_f}{m_t} \cdot 100\% = \frac{m_f \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где n – количество электронов; F – число Фарадея, $F=96500$ Кл; M – молярная масса полученного продукта, г/моль; m_f и m_t – фактическая и теоретическая масса полученного продукта, г; I – сила тока, А; t – время, с.

Результаты и их обсуждение

С целью выяснения закономерностей влияния силы тока разряда на состав растворов хлорида натрия были получены образцы растворов, обработанные плазменным разрядом при различной силе тока в цепи, но постоянном времени действия плазменного разряда и давлении в реакторе. Установлено, что с увеличением силы тока разряда концентрация H_2O_2 в растворах практически не меняется, а содержание ClO_2^- сначала увеличивается, но при $I > 150$ мА снижается (рис. 2). При этом в растворах практически полностью отсутствовали гипохлорит-ионы, что хорошо объясняется их быстрым взаимодействием с пероксидом водорода [3].

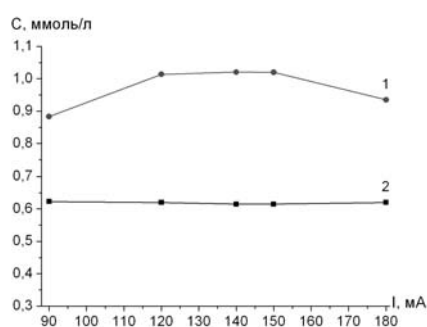


Рис. 2. Концентрации ClO_2^- (1) и H_2O_2 (2) в обработанных плазмой растворах NaCl при различной силе тока в цепи. (Давление в реакторе 19,6 кПа; расстояние между поверхностью раствора и анодом – 10 мм; время действия плазмы – 2 мин; pH=7–8)

Чтобы объяснить установленные закономерности по зависимости концентраций H_2O_2 и ClO_2^- от силы тока в цепи плазмохимического реактора нами были рассчитаны выходы по току для этих окислительных агентов. Результаты расчетов пред-

ставлены на рис.3. Установлено, что выходы по току как для H_2O_2 , так и для ClO_2^- практически линейно уменьшаются с увеличением силы тока в цепи. Такая закономерность противоречит закону Фарадея, согласно которому количество электрохимически превращенного вещества прямо пропорционально силе тока. По нашему мнению, наблюдаемую закономерность можно объяснить изменением размеров «катодного пятна», образуемого основанием факела плазменного разряда на поверхности раствора в плазмохимическом реакторе. Как известно [7], поверхность раздела фаз «жидкость-газ» в плазмохимическом реакторе выступает в качестве биполярного электрода, наружная часть которого становится катодом, а внутренняя часть приповерхностного слоя жидкой фазы – анодом. Очевидно, что интенсивность плазмохимических процессов должна определяться площадью биполярного электрода, так как именно в этой зоне раствора реализуется большинство химических превращений, вызываемых потоками заряженных частиц плазмы.

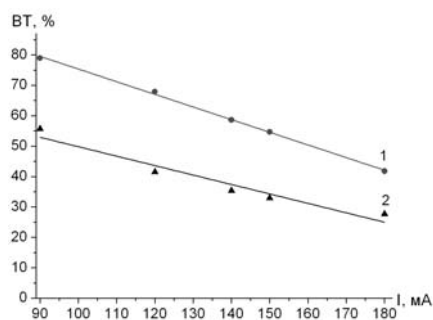


Рис. 3. Зависимость выхода по току продуктов плазменного электролиза 1 – ClO_2^- ; 2 – H_2O_2 , от силы тока в цепи. (Давление в реакторе 19,6 кПа; расстояние между поверхностью раствора хлорида натрия и анодом 10 мм; время действия плазмы 2 мин; pH=8–7)

В ходе проведения экспериментов по измерению площади катодного пятна было установлено, что варьирование силы тока плазменного разряда относительно сильно влияет на его размеры (рис. 4). Также было установлено, что помимо силы тока плазменного разряда на площадь катодного пятна оказывает существенное влияние расстояние от анода до поверхности раствора. Поэтому исследования по влиянию силы тока на состав жидкой фазы проводили в два этапа. Сначала были изучены размеры катодного пятна в зависимости от силы тока и расстояния от анода до поверхности жидкости, а затем были проведены исследования химического состава обработанных КНП растворов хлорида натрия в зависимости от площади катодного пятна.

Согласно представленным на рис.4 данным, с увеличением силы тока разряда, как и расстояния между поверхностью раствора и расположен-

ным в газовой фазе анодом, площадь катодного пятна относительно быстро увеличивается. При этом зависимость имеет S-образный характер: по мере роста силы тока площадь пятна перестает увеличиваться. По-видимому, такую закономерность можно объяснить изменением скорости процесса генерирования ионизированных частиц в газовой фазе. Очевидно, что чем выше число электронов и молекул в газовой фазе, тем больше будет число эффективных соударений, приводящих к ионизации частиц и возникающему при этом излучению в видимом диапазоне электромагнитного спектра. По мере роста числа электронов и постоянном давлении в плазмохимическом реакторе (т.е. при постоянной концентрации молекул) скорость генерации ионов достигнет некоторого предельного значения. При этом, чем меньше расстояние между электродами, тем меньшее число молекул газовой фазы будет задействовано в плазменном разряде и меньшее число ионизированных частиц будет рассеиваться по мере их перемещения от анода к катоду.

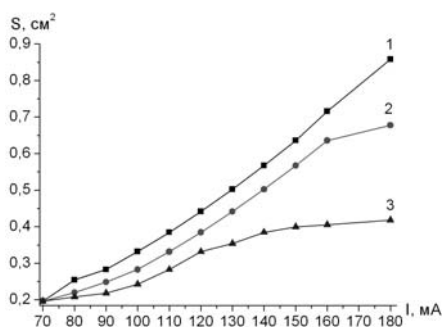


Рис. 4. Зависимость площади катодного пятна от силы тока в цепи при расстоянии между поверхностью раствора хлорида натрия и анодом 10 (1), 8 (2) и 3 (3) мм

Установлено, что величина площади пятна S может быть рассчитана из величин межэлектродного расстояния и силы тока по следующей эмпирической формуле

$$S = 0,12 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot I - 0,03 \cdot h + 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot I \cdot h \quad (2)$$

Данное уравнение удобно для практического применения, так как позволяет прогнозировать размеры площади катодного пятна при заданных условиях плазмохимической обработки растворов хлорида натрия.

На основании результатов определения площади катодного пятна нами были рассчитаны плотности тока в цепи плазмохимического реактора. Результаты таких расчетов для данных рис. 3 представлены на рис. 5. Установлено, что с увеличением плотности тока выходы по току для ClO_2^- и H_2O_2 линейно увеличиваются, что находится в хорошем согласии с известными закономерностями для электрохимических процессов.

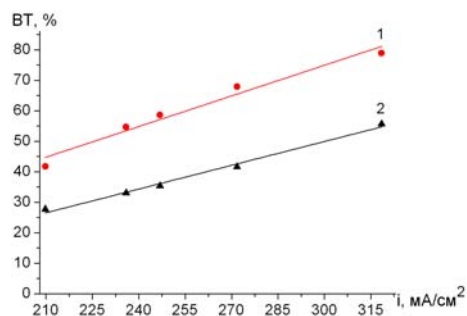


Рис. 5. Зависимость выхода по току продуктов плазменного электролиза ClO_2^- (1) и H_2O_2 (2) от плотности тока. (Давление в реакторе – 19,6 кПа; расстояние между поверхностью раствора хлорида натрия и анодом – 10 мм; время действия плазмы – 2 мин; pH=7–8)

Следует отметить, что согласно закону Кулона, рассмотренная линейная зависимость выхода по току от плотности тока выполняется только при условии постоянства времени протекания электрохимического процесса. Закономерности изменения выхода по току в зависимости от времени воздействия плазмы на растворы хлорида натрия представлены на рис. 6. Установлено, что величины выходов по току для всех компонентов реакционной смеси, образуемых в процессе плазмохимической обработки раствора хлорида натрия при постоянной плотности тока, но различных продолжительностях действия плазмы на растворы, изменяются различным образом. С увеличением времени действия КНП на растворы хлорида натрия выходы по току H_2O_2 и ClO_2^- уменьшаются (рис. 6, кривые 2 и 3), выход по току ClO_3^- сначала увеличивается, но через 6 мин действия плазмы уменьшается (рис. 6, кривая 4), а выход по току конечного продукта превращений – ионов ClO_4^- постоянно увеличивается. При этом суммарный выход по току, рассчитанный для всех генерируемых плазменным разрядом окислителей, в начальный период времени превышает 100% (рис. 6, кривая 1).

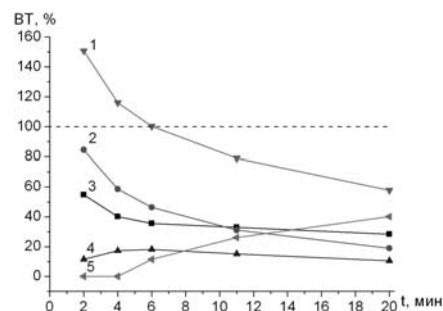
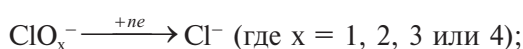
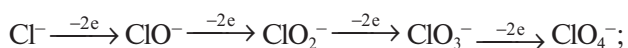
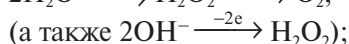


Рис. 6. Зависимости выхода по току продуктов плазменной обработки растворов NaCl с концентрацией 3 г/л от времени: 1 – для суммы окислителей; 2 – ClO_2^- ; 3 – H_2O_2 ; 4 – ClO_3^- ; 5 – ClO_4^- (плотность тока – 250 mA/cm^2 ; P=45,1 кПа, pH=9,7–11,7)

Установленные закономерности можно объяснить тем, что наряду с электрохимическими процессами в плазмохимическом реакторе имеют место сопутствующие химические реакции, влияющие на содержание целевых продуктов. Как известно [8], в водных растворах хлорида натрия при плазменном воздействии реализуются химические реакции окисления молекул воды, ионов OH^- , Cl^- и их промежуточных продуктов их окисления. Также возможно протекание реакций восстановления молекул воды, ионов H^+ и продуктов окисления ионов хлора:



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



Сложный характер перечисленных выше редокс-процессов, как и возможность взаимодействия ряда их продуктов друг с другом (например, между H_2O_2 и ClO^-) обуславливает вид зависимостей, представленных на рис. 6. Интересно отметить, что для исследуемого модельного плазмохимического реактора при времени воздействия плазмы на раствор хлорида натрия менее 6 мин выход по току для суммы окислителей выше 100%.

Таким образом, проведенные исследования однозначно показывают, что сила тока в цепи в процессе плазменного воздействия на растворы NaCl является значимым фактором, влияющим на выход окислительных агентов. Длительная обработка растворов хлорида натрия КНП экономически нецелесообразна в связи с быстрым уменьшением суммарного выхода по току окислительных агентов, а также расходом электроэнергии на побочные процессы образования перхлората натрия, кислорода и водорода. Увеличение эффективности процесса обработки КНП раствора NaCl возможно за счет увеличения плотности тока в цепи и при условии распространения факела плазмы (т.е. катодного пятна) на всю поверхность раствора в реакторе.

Выводы

В результате проведенных исследований впервые выполнена количественная оценка влияния силы тока разряда в плазмохимическом реакторе на состав продуктов окисления воды и хлорид-ионов. Рассчитаны кривые распределения выхода по току основных компонентов реакционной среды в зависимости от времени плазмохимической обработки растворов NaCl . Показано, что длительная обработка растворов хлорида натрия КНП нецелесообразна в связи с уменьшением суммарного выхода по току окислительных агентов, а также расходом электроэнергии на процессы образования перхлората натрия, кислорода и водорода.

Полученные данные позволяют проводить целенаправленный выбор таких технологических параметров плазменной обработки водных растворов хлорида натрия, как продолжительность разряда, сила тока в цепи, площадь катодного пятна и расстояние между анодом и поверхностью жидкости в реакторе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. // Успехи химии. – 2007. – Т.76. – № 3. – С.260-278.
2. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. – Днепропетровск: Грек, 2006. – 225 с.
3. 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.
4. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы / Р.И. Захаров, А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Г.В. Молева // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С.104-108.
5. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. – М.: Наука, 1983. – 200 с.
6. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
7. Кравченко О.В. Суміщені процеси отримання поліоксидів водню і рекуперації домішок з рідинних середовищ в нерівноважній низькотемпературній плазмі: Дис... д-ра. техн. наук: 05.17.01. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. – 301 с.
8. Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.Н. Калашникова, А.А. Пивоваров // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С.138-146.

Поступила в редакцию 26.03.2013