

УДК 661.43+66.088

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

## **ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ СПОСОБОМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ**

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

Теоретически и экспериментально исследовано влияние концентрации растворов NaCl на составы растворов, подвергнутых воздействию контактной неравновесной низкотемпературной плазмы. Впервые установлен экстремальный характер концентрационных зависимостей для хлоритов и хлоратов. Рассчитаны селективности процессов образования пероксида водорода и хлоритов в широком интервале изменения степени превращения сырья – хлорида натрия и воды.

В последнее время большое внимание уделяется плазмохимическому способу воздействия на водные растворы, в котором используется контактная неравновесная низкотемпературная плазма (КНП) [1,2]. Достоверно установлено, что в процессе обработки воды разрядом КНП проходит сложный комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород и пероксид водорода. Последний придает растворам определенные окислительные и бактерицидные свойства, что используются в различных технологиях водоподготовки и очистки водных сред [2,3].

По нашему мнению, улучшить окислительные свойства плазмохимически «активированных» растворов возможно путем добавления к ним NaCl [4]. Как известно, при окислении хлорид-ионов возможно образование хлора, гипохлоритов, хлоритов или хлоратов, 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. Проведенные нами исследования процессов плазмохимического «активирования» растворов хлорида натрия показали, что составы синтезируемых смесей окислителей зависят от широкого ряда факторов [4,5,6]. Был установлен необычный феномен немонотонного изменения окислительно-восстановительного потенциала плазмохимически «активированных» растворов по мере увеличения содержания в растворе хлорида натрия. В условиях модельного плазмохимического реактора было найдено, что наибольшее содержание окислителей при прочих равных условиях достигается при плазменной обработке растворов NaCl с концентрацией 3 г/л. Было высказано предположение, что данная закономерность обусловлена различиями в величинах выхода продуктов окислительно-восстановительного превращения  $H_2O$  и NaCl. Для подтверждения этой гипотезы необходимы детальные исследования влияния концентрации растворов NaCl на их состав после обработки тлеющим разрядом. Очевидно, что решение этой задачи потребует проведения довольно большого числа экспериментов по определению составов растворов при таких переменных факторах плазмохимического эксперимента, как начальная концентрация растворов NaCl, время воздействия плазмы, кислотность растворов, плотность тока, давление и температура. Поэтому представляет интерес провести предварительные исследования методом математического моделирования.

Ранее нами в [8] была предложена матема-

тическая модель процесса синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия. Модель учитывает скорости всех стадий химических превращений молекул воды и ионов хлора и их относительно стабильных продуктов окисления и восстановления. Константы скорости таких стадий плазмохимического процесса были определены на основании экспериментальных данных, полученных при обработке КНП растворов хлорида натрия с концентрацией 3 г/л. Представляет интерес изучить возможность применения этой модели в широких интервалах различных физических и химических параметров плазмохимического процесса.

В настоящей работе проведены исследования на модели для такого важного параметра, как концентрация растворов хлорида натрия. Целью таких исследований являлось определение закономерностей влияния содержания NaCl на состав окислителей, образуемых в водных растворах хлорида натрия в процессе их обработки контактной неравновесной низкотемпературной плазмой. В результате проведенных расчетов рассчитаны кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды в зависимости от концентрации растворов NaCl и продолжительности воздействия на них плазмы. Также рассчитаны селективности образования продуктов синтеза в зависимости от степени превращения сырья – хлорида натрия и воды. Результаты теоретических расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями химического состава растворов. Показано, что полученные данные можно использовать для определения оптимальных технологических параметров промышленного синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия.

### Методика экспериментов

Исследования проводили в модельном плазмохимическом газожидкостном реакторе периодического действия. 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) размещали над поверхностью раствора на расстоянии 10 мм. Объем раствора в реакторе составлял 50 мл. Габаритные размеры реактора: диаметр 0,045 м и высота 0,085 м. Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 550–600 В, сила тока в цепи составляла 140 мА. Давление в реакторе понижали с помощью вакуум-насоса. Время обработки варьировали в диапазоне от 2 до 20 мин.

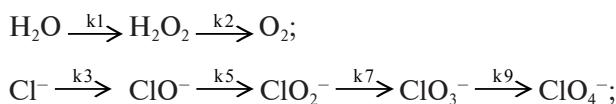
Растворы хлорида натрия готовили растворением в мерных колбах навесок NaCl квали-

фикации ч.д.а. в дистиллированной воде. Содержание хлорид-ионов в растворах после их обработки КНП определяли потенциометрическим титрованием стандартными растворами нитрата серебра с серебряным индикаторным электродом. Содержание окислителей определяли методом потенциометрического титрования стандартными растворами тиосульфата натрия с платиновым индикаторным электродом [7]. Метод основан на реакциях замещения окислителей элементарным йодом. В среде ацетатного буферного раствора определяли содержание пероксида водорода и гипохлоритов, в средах 1 М 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  $ClO_3^-$ . Наличие пероксида водорода определяли качественной реакцией с Ti(IV). Содержание перхлорат-ионов определяли фотометрически с применением красителя метиленового синего, образующего с  $ClO_4^-$  ионные ассоциаты фиолетовой окраски [7]. Определение проводили по предварительно построенной градуировочной зависимости при  $\lambda=520$  нм.

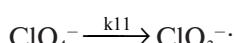
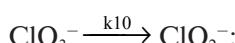
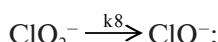
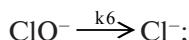
#### **Математическая модель плазмохимического процесса**

Согласно проведенным ранее исследованиям [8], математическую модель процесса синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия можно представить в виде системы дифференциальных уравнений (табл. 1), описывающих скорости следующих химических превращений:

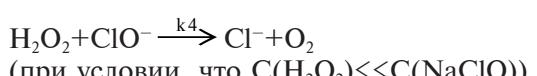
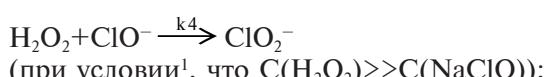
– процессы окисления:



– процессы восстановления:



– химические реакции между  $H_2O_2$  и  $ClO^-$ :



С целью выяснения закономерностей влияния концентрации растворов NaCl на содержание генерируемых плазменным разрядом окислителей нами были проведены расчеты по представленным в табл. 1 моделям. Использовали следующие значения констант скоростей рассматриваемых стадий химических превращений:  $k_1=2 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>,  $k_2=0,08$  мин<sup>-1</sup>,  $k_3=0,014$  мин<sup>-1</sup>,  $k_4=1 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $k_5=0,10$  мин<sup>-1</sup>,  $k_7=0,18$  мин<sup>-1</sup>,  $k_9=0,33$  мин<sup>-1</sup>,  $k_6=k_8=k_{10}=k_{11}=0,01$  мин<sup>-1</sup>. Эти константы были определены на основании экспериментальных данных для плазменной обработки слабощелочных 0,05 М растворов хлорида натрия ( $pH=9 \div 11$ ) при плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup> и давлении в реакторе 45 кПа [8]. Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутта с фиксированным шагом интегрирования.

На рис. 1 и 2 представлены полученные данные по содержанию пероксида водорода, гипохлоритов, хлоритов, хлоратов, перхлоратов и хлорид-ионов в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и начальной концентрации хлорида натрия.

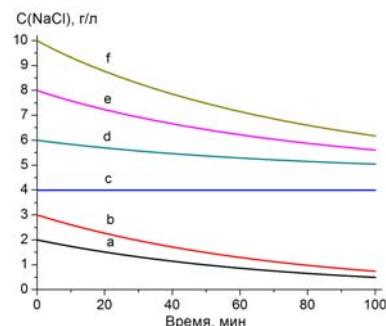


Рис. 2. Изменение концентрации NaCl в растворах, подвергнутых действию КНП. (Исходные концентрации NaCl: 2 (a), 3 (b), 4 (c), 6 (d), 8 (e) и 10 (f) г/л)

Установлено, что при увеличении концентрации NaCl до 4 г/л содержание пероксида водорода в растворе монотонно снижается практически до нуля. Концентрационные зависимости для хлоритов и хлоратов с ростом содержания NaCl проходят через максимум. При  $C(NaCl) > 4$  г/л в растворе накапливаются преимущественно гипохлорит-ионы (рис. 1). Как показано на рис. 1,а и 1,б, такие закономерности выполняются для любых значений времени действия плазменного разряда на растворы хлорида натрия.

По нашему мнению, наблюдаемые закономерности хорошо объясняются различным со-

<sup>1</sup> Экспериментально найдено, что условие  $C(H_2O_2) >> C(NaClO)$  выполняется при  $C(NaCl) \leq 0,05$  моль/л, а условие  $C(H_2O_2) < < C(NaClO)$  реализуется, соответственно, при  $C(NaCl) > 0,05$  моль/л.

Таблица 1

**Математическая модель плазмохимического процесса(граничные условия модели:  $\rho = 55,6$  моль/л,  $C_D^0 = C_{NaCl}^0; C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$ , где A –  $H_2O$ , B –  $H_2O_2$ , C –  $O_2$ , D –  $Cl^-$ , E –  $ClO^-$ , F –  $ClO_2^-$ , G –  $ClO_3^-$ , H –  $ClO_4^-$ )**

При условии:  $C(H_2O_2) >> C(NaClO)$

$$\frac{d}{dt}C_A = -k_1 C_A$$

$$\frac{d}{dt}C_B = k_1 C_A - k_2 C_B - k_4 C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_C = k_2 C_B$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_6 C_E - k_3 C_D$$

$$\frac{d}{dt}C_E = k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E$$

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

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

$$\frac{d}{dt}C_H = k_9 C_G - k_{11} C_H$$

При условии:  $C(H_2O_2) << C(NaClO)$

$$\frac{d}{dt}C_A = -k_1 C_A$$

$$\frac{d}{dt}C_B = k_2 C_B$$

$$\frac{d}{dt}C_C = k_2 C_B + k_4 C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_6 C_E - k_3 C_D + k_4 C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_E = k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_F = k_5 C_E + k_{10} C_G - k_8 C_F - k_7 C_F$$

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

$$\frac{d}{dt}C_H = k_9 C_G - k_{11} C_H$$

отношением количеств генерируемых плазмой гипохлорит-ионов и пероксида водорода. Например, при  $C(NaCl) < 4$  г/л количество генерируемых плазмой пероксида водорода преобладает над количеством гипохлорит-ионов, что приводит к накоплению в растворе избытка  $H_2O_2$ . И наоборот, при  $C(NaCl) > 4$  г/л в избыточном ко-

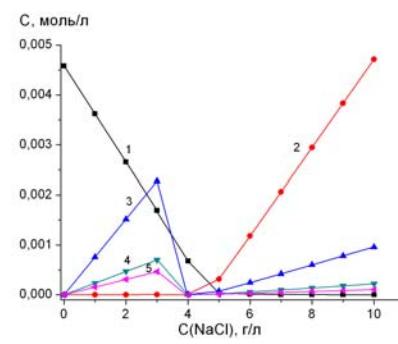
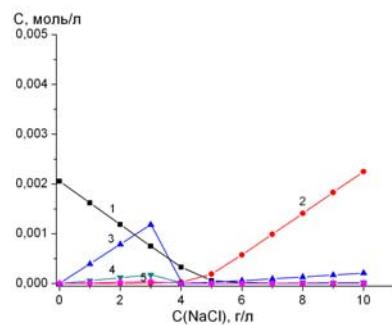


Рис. 1. Зависимости концентраций  $H_2O_2$  (1),  $ClO^-$  (2),  $ClO_2^-$  (3),  $ClO_3^-$  (4) и  $ClO_4^-$  (5) в обработанных плазмой растворах от исходной концентрации хлорида натрия.

Время обработки КНП: 2 мин (а) и 5 мин (б)

личестве в растворе остаются гипохлорит-ионы.

Интересные закономерности установлены также при исследовании динамики изменения степени превращения хлорида натрия. Согласно проведенным расчетам, концентрации хлорид-ионов в процессе действия КНП монотонно уменьшаются как при  $C(NaCl) < 4$  г/л, так и при  $C(NaCl) > 4$  г/л (рис. 2). При этом для растворов с содержанием хлорида натрия  $\sim 4$  г/л содержание хлорид-ионов в процессе плазменной обработки практически не изменяется. Согласно выше приведенной схеме химических превращений, такое «аномальное» поведение  $C(t)$ -кривых при  $C(NaCl)=4$  г/л можно объяснить совпадением значений скоростей, как минимум, двух стадий: стадии окисления хлорид-ионов ( $Cl^- \xrightarrow{k_3} ClO^-$ ) и стадии их регенерации вследствие взаимодействия  $H_2O_2$  и  $ClO^-$  ( $H_2O_2 + ClO^- \xrightarrow{k_4} Cl^- + O_2$ ).

Адекватность проведенных расчетов динамики изменения концентраций хлорид-ионов и продуктов их окисления в процессе воздействия КНП хорошо подтверждается экспериментальными данными. В табл. 2 и 3 для  $H_2O_2$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$  и  $Cl^-$  представлен ряд расчетных и экспериментальных данных, полученных при исследовании составов растворов хлорида натрия, подвергнутых действию КНП при плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup> и давлении в реакторе 45 кПа. Каждую пробу раствора анализировали трижды с применением метода потенциометрического титрования. Доверительные интервалы и отно-

сительные стандартные отклонения экспериментальных измерений рассчитывали при  $n=3$  и  $P=90\%$ . Установлено, что теоретические и экспериментальные данные полностью совпадают в пределах погрешности проведенных измерений. В ряде случаев установить присутствие тех или иных форм окислителей не удалось, что хорошо объясняется данными теоретических расчетов об относительно низком их содержании в растворах для выбранных условий реализации плазмохимического процесса (табл. 2).

Таким образом, проведенные исследования на модели плазмохимического процесса показали, что в растворах с концентрацией  $\text{NaCl}$  3 г/л суммарная концентрация таких окислителей<sup>2</sup>, как  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$  относительно выше, чем при использовании растворов с большими или меньшими концентрациями хлорида натрия. В относительно больших количествах возможно получать также гипохлориты, если подвергать действию КНП концентрированные растворы хлорида натрия. Однако, учитывая, что большая часть гипохлоритов при таком способе синтеза расходуется в реакции с пероксидом водорода, следует сделать вывод, что рассматриваемый способ синтеза окислителей наиболее перспективно использовать для получения смесей  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ .

Представляет интерес определить оптимальные условия проведения процесса синтеза в плазмохимическом газожидкостном реакторе в отношении получения таких целевых продуктов, как пероксид водорода и хлорит натрия. Решение этого вопроса возможно при сравнении селективностей образования окислителей в исследуемом плазмохимическом процессе. Результаты расчетов величин селективностей на примере плазменной обработки растворов хлорида натрия с концентрацией 3 г/л представлены на рис. 3.

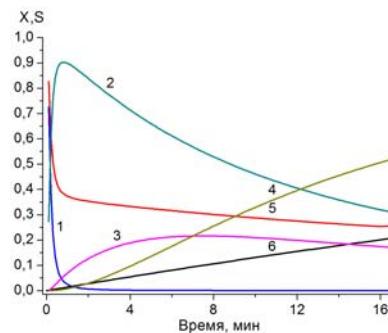


Рис. 3. Изменение селективностей образования  $\text{ClO}^-$  (1),  $\text{ClO}_2^-$  (2),  $\text{ClO}_3^-$  (3),  $\text{ClO}_4^-$  (4),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5) и степень превращения  $\text{NaCl}$  (6) в процессе обработки КНП раствором хлорида натрия с начальной концентрацией 3 г/л при  $i=250 \text{ mA/cm}^2$  и  $P=45,1 \text{ kPa}$

Согласно полученным данным, селективность процесса по хлорит-ионам относительно быстро достигает максимума, а затем постепенно снижается. Появление максимума на  $S(t)$ -зависимости объясняется быстрым накоплением хлорит-ионов вследствие присутствия в растворе относительно большого количества гипохлорит-ионов. По мере уменьшения содержания гипохлорит-ионов снижается и концентрация хлорит-ионов. По этой причине, как и по причине их участия в реакциях окисления-восстановления, селективность с ростом времени плазменной обработки раствора постепенно снижается. Аналогично изменяется селективность процесса и по хлорат-ионам. В отличие от хлоритов и хлоратов, селективности образования пероксида водорода и гипохлоритов непрерывно уменьшаются, что обусловлено их непрерывным расходованием в реакции как друг с другом, так и в процессах разложения ( $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{O}_2$ ) и окисления-восстановления ( $\text{ClO}^- \xrightarrow{k_5} \text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^- \xrightarrow{k_6} \text{Cl}^-$ ).

Таблица 2

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по содержанию окислителей, генерируемых в процессе плазмохимической обработки растворов  $\text{NaCl}$  в течение 5 мин

C( $\text{NaCl}$ ), г/л	Содержание окислителей, ммоль/л								
	$\text{H}_2\text{O}_2$			$\text{ClO}^-$			$\text{ClO}_2^-$		
	теоретиче- ское	эксперимен- тальное	$S_r$	теоретиче- ское	эксперимен- тальное	$S_r$	теоретиче- ское	эксперимен- тальное	$S_r$
2	2,660	$2,71 \pm 0,41$	0,09	0,002	не найдено	—	1,520	$1,52 \pm 0,25$	0,10
3	1,690	$1,68 \pm 0,17$	0,06	0,004	не найдено	—	2,270	$2,30 \pm 0,21$	0,05
4	0,680	$0,68 \pm 0,07$	0,07	0,014	не найдено	—	0,009	не найдено	—
6	0,009	не найдено	—	1,180	$1,18 \pm 0,10$	0,05	0,240	$0,25 \pm 0,04$	0,10
8	0,004	не найдено	—	2,950	$2,95 \pm 0,24$	0,05	0,600	$0,61 \pm 0,09$	0,09
10	0,002	не найдено	—	4,720	$4,73 \pm 0,27$	0,03	0,960	$0,97 \pm 0,17$	0,09

<sup>2</sup> Хлораты не представляют в данном случае практической ценности из-за относительно низкой окислительной активности. Перхлораты в водных растворах не проявляют никаких окислительных свойств и поэтому являются, по сути, «балластом», снижающим эффективность синтеза окислителей плазмохимическим способом.

Таблица 3

## Изменение концентрации хлорида натрия в растворах после воздействия на них КНП

Начальное содержание NaCl, г/л	Содержание NaCl в растворах после их обработки КНП, г/л					
	10 мин			20 мин		
	теоретическое	экспериментальное	S <sub>r</sub>	теоретическое	экспериментальное	S <sub>r</sub>
2	1,74	1,82±0,17	0,06	1,51	1,65±0,20	0,08
3	2,61	2,49±0,19	0,04	2,27	2,35±0,18	0,05
4	4,00	3,92±0,13	0,02	4,00	3,94±0,11	0,02
6	5,83	5,75±0,15	0,02	5,69	5,58±0,18	0,02
8	7,58	7,66±0,15	0,01	7,23	7,31±0,18	0,02
10	9,38	9,21±0,23	0,02	8,76	8,85±0,22	0,01

Влияние концентрации хлорида натрия на селективность образования пероксида водорода и хлорита натрия показано на рис. 4 и 5. Согласно этим данным, при увеличении концентрации хлорида натрия в жидкой фазе величины селективностей образования пероксида водорода и хлорит-ионов быстро снижаются. Максимум на кривых S(t) для хлоритов закономерно смещаются в сторону больших степеней превращения сырья – хлорида натрия. При этом для растворов с концентрацией C(NaCl)≤3 г/л такое смещение столь незначительно, что все кривые S(t) в масштабе рис. 5 полностью совпадают друг.

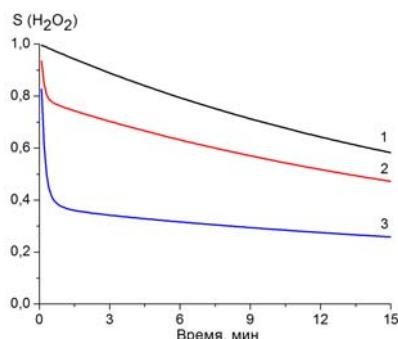


Рис. 4. Изменение селективности образования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе в зависимости от продолжительности действия КНП: 1 – C(NaCl)=0; 2 – C(NaCl)=1 г/л; 3 – C(NaCl)=3 г/л

КНП: 1 – C(NaCl)=0; 2 – C(NaCl)=1 г/л;  
3 – C(NaCl)=3 г/л

Совместный анализ данных рис. 4 и 5 показывает, что снижение концентрации растворов хлорида натрия хотя и способствует росту величины селективности образования пероксида водорода, но в то же время приводит к резкому снижению концентрации хлорит-ионов. Также следует отметить, что значительное уменьшение величин селективности процесса по хлорит-ионам и пероксиду водорода при C(NaCl)>>3 г/л безусловно снижает общую эффективность процесса синтеза окислителей. Поэтому следует сделать вывод, что 3 г/л является оптимальной концентрацией хлорида натрия при синтезе растворов смесей окислителей.

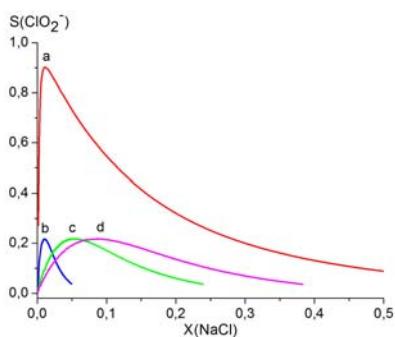


Рис. 5. Изменение селективности образования ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> в зависимости от степени превращения хлорида натрия при исходных концентрациях NaCl (г/л): 3 (a), 5 (b), 7 (c) и 10 (d)

### Выводы

Таким образом, проведенные исследования на модели плазмохимического процесса и экспериментальные данные позволили достоверно установить, что концентрация растворов хлорида натрия при получении окислителей способом плазменной обработки является значимым фактором процесса синтеза. Варьирование содержания хлорида натрия в сильной степени влияет на составы растворов, подвергнутых воздействию контактной неравновесной низкотемпературной плазмы.

Установлено, что длительная плазменная обработка растворов хлорида натрия нецелесообразна как из-за уменьшения величин селективности образования целевых продуктов синтеза – пероксида водорода и хлорита натрия, так и по причине накопления в растворе «балластного» в отношении окислительных свойств перхлората натрия. Следует отметить, что уменьшение времени плазмохимического процесса открывает возможность применения для плазмохимического синтеза проточных реакторов непрерывного действия. Планируемое при этом частичное использование сырья – хлорида натрия – по причине относительно малой его стоимости представляется в данном случае оправданным. Очевидно, что снижение удельных величин энергозатрат в процессе плазмохимичес-

кого синтеза позволит снизить себестоимость целевого продукта при гарантированном достижении максимально возможной его окислительной активности.

## 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. Кравченко О.В. Сумішенні 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.
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. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмо-химическом 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.
6. Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Николенко Н.В. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние силы тока на состав жидкой фазы // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.174-178.
7. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник: Пер. с анг. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
8. Химические превращения в водных растворах хлорида натрия под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда / Н.В. Николенко, А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, А.Н. Калашникова // Химия высоких энергий – 2013. – Т.47. – № 5. – С.394-399.

Поступила в редакцию 25.02.2014

## PRODUCTION OF OXIDANTS BY THE PLASMA TREATMENT OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM CHLORIDE

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

**Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine**

*The purpose of the research was to determine the influence of NaCl content on the composition of oxidants which was formed in aqueous solutions of sodium chloride in the process of treatment by the contact nonequilibrium low-temperature plasma. The experimental data on the effect of NaCl concentration on the compositions of solutions exposed to contact nonequilibrium low-temperature plasma*

*were compared with the theoretical calculations. It was established that this concentration dependence for chlorite and chlorate has an extreme character. The selectivity of the formation of hydrogen peroxide and chlorite was calculated in a wide range of conversion of raw materials—sodium chloride and water. The prolonged plasma treatment of sodium chloride solutions was shown to be impractical because of the decrease in the selectivity of synthesized products (hydrogen peroxide and sodium chlorite); in addition, «ballast» agents, which impede the oxidative properties of sodium perchlorate, are accumulated in the solution. It was stated that the obtained data may be used for determining the optimal process conditions of the industrial synthesis of oxidants by the plasma treatment of aqueous solutions of sodium chloride.*

**Keywords:** mathematical model; selectivity; conversion; chlorite; hydrogen peroxide.

## REFERENCES

1. Zakharov A.G., Maksimov A.I., Titova Y.V. Fiziko-khimicheskie svoistva plazmenno-rastvornikh sistem I vozmozhnosti ikh technologicheskikh primenii [Physicochemical properties of plasma-solution systems and their possible technological applications]. *Uspeki khimii*, 2007, vol. 76, no. 3, pp. 260-278. (in Russian).
2. Pivovarov A.A., Tishenko A.P., Neravnovesnaiia plazma: protsessy aktivatsii vody i vodnykh rastvorov [Nonequilibrium plasma: activation processes of water and aqueous solutions]. Grek, Dnepropetrovsk, 2006. 225 p. (in Russian).
3. Kravchenko A.V., Sumishcheni protsesy otrymannia polioksydiv vodniy i rekuperatsii domishok z ridynnykh seredovysch v nerivnovaznii nyzkotemperaturnii plazmi [Combined processes of hydrogen poly-oxides recovery and impurities from the liquid media in nonequilibrium low-temperature plasma]: Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences, Dnepropetrovsk, Ukrainian State University of Chemical Technology, 2011. (in Ukrainian).
4. Pivovarov A.A., Nikolenko N.V., Zakharov R.I., Tishenko A.P., Kravchenko A.V. Termodinamicheskii analiz khimicheskikh prevrashchenii v «aktivirovannykh» plazmoi vodnykh rastvorakh khlorida natriia [Thermodynamic analysis of chemical reactions in the plasma-activated aqueous solutions of sodium chloride]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 3, pp.127-133. (in Russian).
5. R.I. Zakharov, A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, G.V. Moleva. Optimizatsia uslovii obrabotki rastvorov khlorida natriia tleyushchim razradom: vlianije davlenija v plazmokhimitseskom reaktore na sostav i svoistva zhidkoi fazy [Optimization of the processing conditions of sodium chloride solutions glow discharge: the effect of pressure in the plasma-chemical reactor on the composition and properties of the liquid phase]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 6, pp. 104-108. (in Russian).
6. Pivovarov A.A., Zakharov R.I., Nikolenko N.V. Optimizatsia uslovii obrabotki rastvorov khlorida natriia tleyushchim razradom: vlianije sily toka na sostav zhidkoi fazy [Optimization of the processing conditions of sodium chloride solutions glow discharge: impact on the current composition of the liquid phase]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 174-178. (in Russian).
7. Yiliams Y.Dj., *Opredeniie anionov* [Determination of anions]. Khimiya, Moscow, 1982. 624 p. (in Russian).
8. Nikolenko N.V., Pivovarov A.A., Zakharov R.I., Kalashnykova A.N. Khimicheskie prevarashcheniya v vodnykh rastvorakh khlorida natriia pod deistviem kontaktnej nizkotemperaturnoi plazmy tleyushchego razryada [Chemical transformations in aqueous solutions of sodium chloride by the action of the contact temperature plasma glow discharge]. *Khimia vysokikh energii*, 2013, vol. 47, no. 5, pp. 394-399. (in Russian).