

УДК 661.43+66.088

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНЫХ СИСТЕМАХ

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

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ВОДНО-СОЛЬОВИХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНИХ СИСТЕМАХ

Захаров Р.І., Ніколенко М.В., Пивоваров О.О.

COMPUTER SIMULATION OF CHEMICAL REACTIONS IN AQUEOUS-SALT PLASMA-REACTOR SYSTEMS

Zakharov R.I., Nikolenko M.V., Pivovarov A.A.

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина,
r_zakharov88@mail.ru**

Методом компьютерного моделирования исследованы закономерности изменения состава водных растворов NaCl в процессе их обработки плазмой тлеющего разряда в газожидкостном плазмохимическом реакторе. В качестве оптимизирующего воздействия рассматривали продолжительность воздействия плазмы, концентрацию растворов и давление в реакторе. Рассчитаны кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, хлорид натрия.

Методом комп'ютерного моделювання досліджено закономірності зміни складу водних розчинів NaCl в процесі їх обробки плазмою тліючого розряду в газорідному плазмохімічному реакторі. В якості оптимізуючого впливу розглядали тривалість впливу плазми, концентрацію розчинів і тиск в реакторі. Розраховані криві розподілу змісту основних компонентів реакційного середовища.

Ключові слова: низькотемпературна плазма, хлорид натрію.

It was investigated by computer simulation the behavior of composition change of NaCl aqueous solutions in the course of processing a glow discharge plasma in a gas-liquid plasmochemical reactor. As optimizing exposure it was treated the length of the plasma exposure, the concentration of the solutions and the reactor pressure. It was estimated the curves distributions of the content of basic components of the reaction medium.

Keywords: low-temperature plasma, sodium chloride.

В последнее время большое внимание уделяется плазмохимическому способу воздействия на водные растворы, в котором используется контактная неравновесная низкотемпературная плазма (КНП) [1-3]. Достоверно установлено, что в процессе обработки воды разрядом КНП протекает сложный комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами

таких взаємодій в кінцевому підсумку є кисень, водень і перекис водню. Останній надає розчинам окислювальні і бактеріцидні властивості, що використовуються в різних технологіях водопідготовки і очищення водних середовищ.

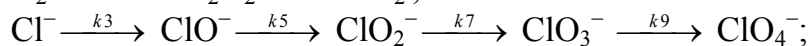
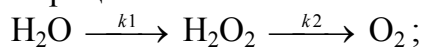
За нашою думкою, покращити окислювальні властивості плазмохімічних «активованих» розчинів можливо шляхом додавання до них NaCl [4]. Науковий і практичний інтерес дослідження процесу плазмохімічної обробки розчинів NaCl визначається хімічними властивостями хлору. Як відомо, його сполуки з киснем відрізняються відносно високою окислювальною здатністю. Такі розчини вимагаються, наприклад, при відбілюванні тканин і целюлози, дезінфекції і дезінфікуванні поверхонь обладнання харчових підприємств і т.п. Проведені нами лабораторні дослідження процесу плазмохімічного «активування» розчинів хлориду натрію показали, що складові синтезованих сумішей окислювачів залежать від широкого ряду таких факторів як початкова концентрація розчинів NaCl, час впливу плазми, кислотність розчинів, густина струму і тиск.

Раніше нами була запропонована математична модель процесу синтезу окислювачів способом плазменної обробки водних розчинів хлориду натрію [5]. Модель враховує швидкості всіх стадій хімічних перетворень молекул води і іонів хлору і їх відносно стабільних продуктів окислення і відновлення. Константи швидкості таких стадій плазмохімічного процесу були визначені на основі експериментальних даних, отриманих при обробці КНП розчинів хлориду натрію з концентрацією 3 г/л. Представляє інтерес вивчити можливість застосування цієї моделі в широких інтервалах різних фізичних і хімічних параметрів плазмохімічного процесу.

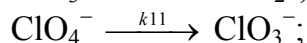
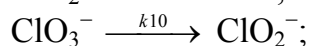
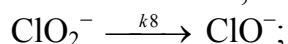
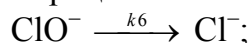
В даній роботі проведені дослідження на моделі для таких параметрів, як час впливу плазми, концентрація розчинів хлориду натрію і тиск в реакторі. Метою таких досліджень було визначення закономірностей впливу вище вказаних параметрів на склад окислювачів, утворюваних в водних розчинах хлориду натрію в процесі їх обробки контактної нерівноважної низкотемпературної плазми.

Математичну модель процесу синтезу окислювачів способом плазменної обробки водних розчинів хлориду натрію представили в вигляді системи диференціальних рівнянь (табл.), описують швидкості наступних хімічних перетворень:

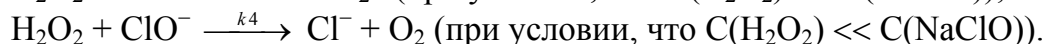
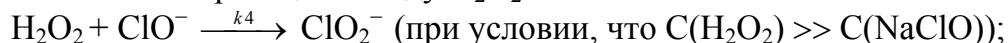
- процеси окислення:



- процеси відновлення:



- хімічні реакції між H_2O_2 і ClO^- :



КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

С целью выяснения закономерностей влияния концентрации растворов NaCl на содержание генерируемых плазменным разрядом окислителей нами были проведены расчеты по представленным в таблице моделям. Использовали следующие значения констант скоростей рассматриваемых стадий химических превращений: $k_1 = 2 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,08 \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0,014 \text{ мин}^{-1}$, $k_4 = 1 \times 10^5 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$, $k_5 = 0,10 \text{ мин}^{-1}$, $k_7 = 0,18 \text{ мин}^{-1}$, $k_9 = 0,33 \text{ мин}^{-1}$, $k_6 = k_8 = k_{10} = k_{11} = 0,01 \text{ мин}^{-1}$. Эти константы были определены на основании экспериментальных данных для плазменной обработки слабощелочных 0,05 М растворов хлорида натрия (рН = 9÷11) при плотности тока 250 мА/см² и давлении в реакторе 45 кПа [5]. Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутты с фиксированным шагом интегрирования.

На рис.1 и 2 представлены расчетные данные по содержанию окислительных агентов в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и начальной концентрации хлорида натрия.

Таблица

Математическая модель плазмохимического процесса*

(A – H₂O, B – H₂O₂, C – O₂, D – Cl⁻, E – ClO⁻, F – ClO₂⁻, G – ClO₃⁻, H – ClO₄⁻)

При условии: C(H ₂ O ₂) >> C(NaClO)**	При условии: C(H ₂ O ₂) << C(NaClO)
$\frac{d}{dt} C_A = -k_1 C_A$	$\frac{d}{dt} C_A = -k_1 C_A$
$\frac{d}{dt} C_B = k_1 C_A - k_2 C_B - k_4 C_B C_E$	$\frac{d}{dt} C_B = k_2 C_B$
$\frac{d}{dt} C_C = k_2 C_B$	$\frac{d}{dt} C_C = k_2 C_B + k_4 C_B C_E$
$\frac{d}{dt} C_D = k_6 C_E - k_3 C_D$	$\frac{d}{dt} C_D = k_6 C_E - k_3 C_D + k_4 C_B C_E$
$\frac{d}{dt} C_E = k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E$	$\frac{d}{dt} C_E = k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E$
$\frac{d}{dt} C_F = k_5 C_E + k_{10} C_G - k_8 C_F - k_7 C_F + k_4 C_B C_E$	$\frac{d}{dt} C_F = k_5 C_E + k_{10} C_G - k_8 C_F - k_7 C_F$
$\frac{d}{dt} C_G = k_7 C_F - k_9 C_G - k_{10} C_G + k_{11} C_H$	$\frac{d}{dt} C_G = k_7 C_F - k_9 C_G - k_{10} C_G + k_{11} C_H$
$\frac{d}{dt} C_H = k_9 C_G - k_{11} C_H$	$\frac{d}{dt} C_H = k_9 C_G - k_{11} C_H$

*) Граничные условия модели: $C_A^0 = 55,6 \text{ моль/л}$, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$, $C_D^0 = C(\text{NaCl})$.

**) Экспериментально найдено, что условие $C(\text{H}_2\text{O}_2) \gg C(\text{NaClO})$ выполняется при $C(\text{NaCl}) \leq 0,05 \text{ моль/л}$, а условие $C(\text{H}_2\text{O}_2) \ll C(\text{NaClO})$ реализуется, соответственно, при $C(\text{NaCl}) > 0,05 \text{ моль/л}$.

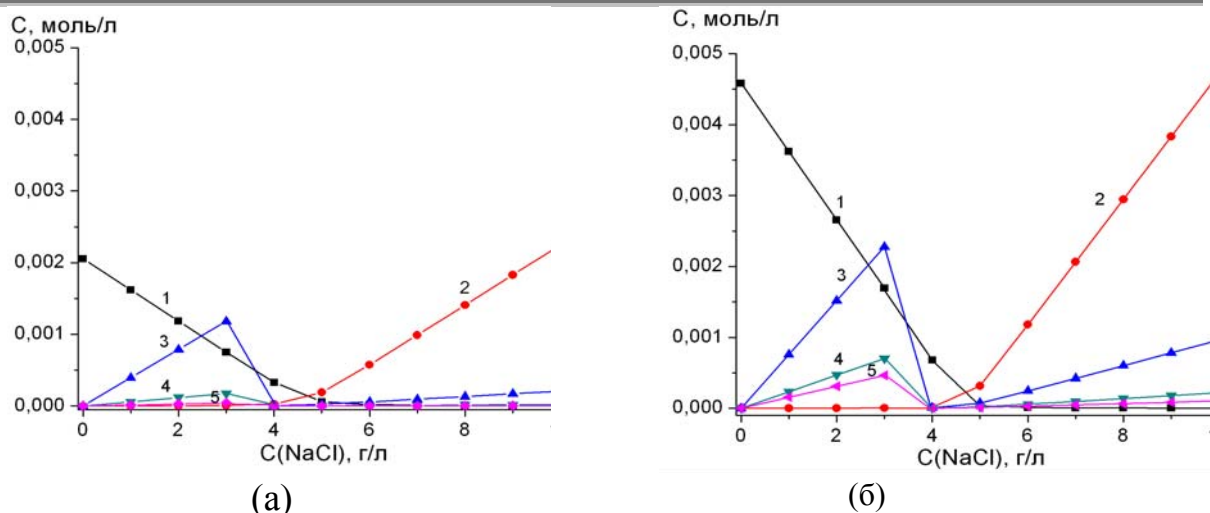


Рис.1. Зависимости концентраций H_2O_2 (1), ClO^- (2), ClO_2^- (3), ClO_3^- (4) и ClO_4^- (5) в обработанных плазмой растворах от исходной концентрации хлорида натрия
 Время обработки КНП: 2 мин (а) и 5 мин (б)
 (pH=9÷11, $i=250 \text{ мА/см}^2$, $P=45 \text{ кПа}$)

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 $C(\text{NaCl}) > 4$ г/л в растворе накапливаются преимущественно гипохлорит-ионы.

По нашему мнению, наблюдаемые закономерности хорошо объясняются различным соотношением количеств генерируемых плазмой гипохлорит-ионов и пероксида водорода. Например, при $C(\text{NaCl}) < 4$ 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 $C(\text{NaCl}) > 4$ г/л в избыточном количестве в растворе остаются гипохлорит-ионы. Данную гипотезу хорошо подтверждают данные рис.2. Адекватность проведенных расчетов динамики изменения концентрации окислителей в процессе воздействия КНП была подтверждена экспериментальными исследованиями составов растворов.

В приближении рассмотренной выше схемы химических превращений эти закономерности объясняются тем, что под действием разряда происходит непрерывное окисление хлорид-ионов до гипохлоритов, хлоритов, хлоратов и перхлоратов. При этом константы скоростей всех стадий окисления содержат концентрации ионизированных радикальных частиц: H_2O^+ , $\text{OH}\cdot$ или какие-либо другие частиц с неспаренным числом электронов, способные инициировать процессы окисления [6, 7]. Очевидно, что с увеличением концентрации радикальных частиц на границе раздела раствор – газ в приповерхностном слое раствора возрастает вероятность реакций окисления хлорид-ионов. Другими словами, чем выше давление в реакторе, тем выше должна быть концентрация ионизированных молекул в газовой фазе и в растворе, и, соответственно, должна быть выше скорость процесса. Этот вывод хорошо подтверждается полученными экспериментальными данными. Также следует отметить, что длительная плазменная обработка растворов хлорида натрия КНП нецелесообразна в связи с быстрым уменьшением селективности процесса по наиболее ценному в отношении окислительной способности продукту.

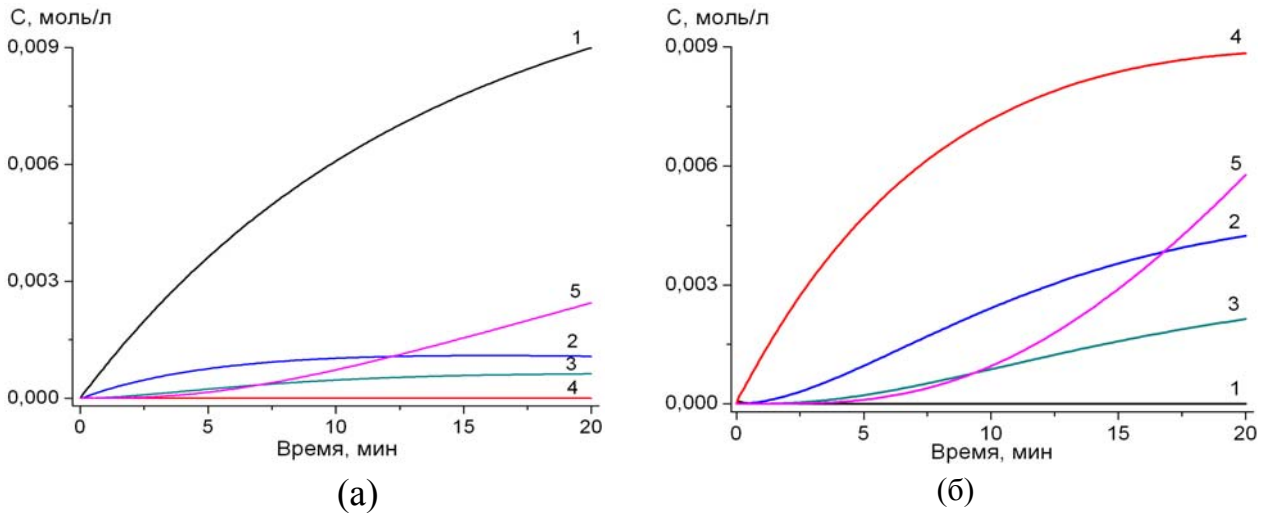


Рис.2. Динамика изменения концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3), ClO^- (4) и ClO_4^- (5) в растворе хлорида натрия с концентрацией 1,0 г/л (а) и 10 г/л (б) от времени его обработки КНП. ($\text{pH}=9\div 11$, $i=250 \text{ mA/cm}^2$, $P=45 \text{ кПа}$)

Влияние давления в реакторе на селективность образования хлорита натрия и степени превращения хлорида натрия показано на рис. 3. Согласно полученным данным, при увеличении давления в реакторе величина степени превращения NaCl увеличивается, а селективность образования хлорит-ионов быстро снижается.

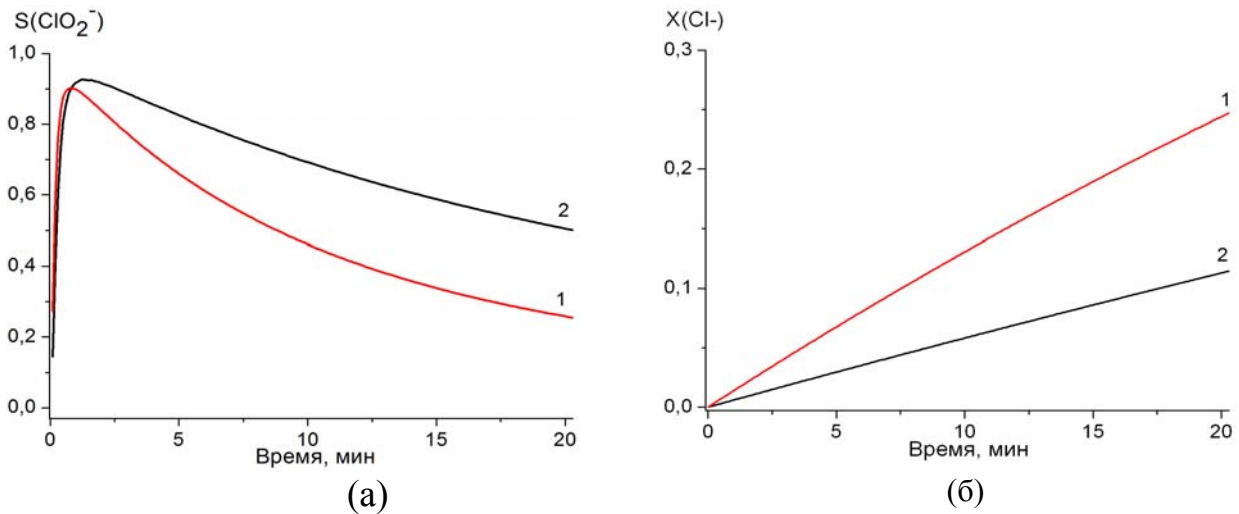


Рис.3. Селективность образования NaClO_2 (а) и степень превращения NaCl (б) при различном давлении в реакторе: 1- 45 кПа, 2- 19 кПа. ($\text{pH}=9\div 11$, $I=250 \text{ mA/cm}^2$, $C(\text{NaCl}) = 3 \text{ г/л}$)

Таким образом, компьютерное моделирование плазмохимического процесса показало, что давление в газожидкостном реакторе является значимым фактором, влияющим на скорость химических процессов. Также установлено, что в 0,05 М растворах NaCl суммарная концентрация таких окислителей, как H_2O_2 и ClO_2^- относительно выше, чем при использовании растворов с большими или меньшими концентрациями хлорида натрия. Хлораты и перхлораты являются «балластом», снижающим эффективность синтеза окислителей плазмохимическим способом. В

относительно больших количествах возможно получать также гипохлориты, если подвергать плазменной обработке 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 пероксида водорода и хлоритов.

Литература

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.* 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.
4. *Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И.* и др. Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.127-133.
5. *Николенко Н.В., Захаров Р.И., Калашиникова А.Н., Пивоваров А.А.* Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. № 5. – С 138-146.
6. *Захаров Р.И., Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Молева Г.В.* Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С 104-108.
7. *Николенко Н.В., Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Калашиникова А.Н.* Химические превращения в водных растворах хлорида натрия под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда // Химия высоких энергий – 2013. – Т. 47, № 5. – С.394–399.

УДК 661.321 (075.8)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ pH ОТ СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДА И ГИДРОСУЛЬФИДА БАРИЯ В РАСТВОРЕ

Цейтлин М.А., Райко В.Ф.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ pH ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ СУЛЬФІДУ ТА ГІДРОСУЛЬФІДУ БАРІУ У РОЗЧИНІ

Цейтлін М.А., Райко В.Ф.

MATHEMATICAL MODELING OF pH DEPENDENCE ON BARIUM SULFIDE TO HYDROSULFIDE RATIO IN A SOLUTION

Tseitlin M.A., Raiko V.F.