

О МЕХАНИЗМАХ УВЕЛИЧЕНИЯ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ HCl В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А.М. Ефремов, Д.Б. Мурин, С.В. Беляев

Александр Михайлович Ефремов*, Дмитрий Борисович Мурин

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: efremov@isuct.ru, dim86@mail.ru*

Сергей Валерьевич Беляев

Кафедра естественнонаучных дисциплин, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, просп. Строителей, 33, Иваново, Российская Федерация, 153040
E-mail: sergej_belyaev@mail.ru

Проведено исследование влияния начального состава бинарных смесей HCl+Ar и HCl+O₂ на кинетику диссоциации хлористого водорода в низкотемпературной газоразрядной плазме. Эксперименты проводились в условиях тлеющего разряда постоянного тока при неизменном общем давлении плазмообразующей смеси (100 Па) и токе разряда (25 мА). Для получения данных по электрофизическим параметрам и составу плазмы использовалось математическое моделирование на основе совместного решения кинетического уравнения Больцмана и уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Было установлено, что увеличение содержания второго компонента в обеих смесях приводит к существенному увеличению степени диссоциации HCl ($\alpha_{HCl} = 23-43\%$ при 0-80% Ar и 23-90% при 0-80% O₂), которое обусловлено различными механизмами. В частности, в смеси HCl+Ar эффект увеличения α_{HCl} достигается за счет увеличения частоты диссоциации электронным ударом из-за изменения электрофизических параметров плазмы - средней энергии и концентрации электронов. В смеси HCl+O₂ данный механизм практически не проявляется по причине слабых возмущений энергетического распределения электронов и баланса процессов образования и гибели заряженных частиц при комбинировании двух молекулярных электроотрицательных газов. Тем не менее, в данной системе кинетика диссоциации HCl в значительной степени определяется процессами объемного атомно-молекулярного взаимодействия с атомами кислорода в основном O(³P) и метастабильном O(¹D) состояниях, а также с радикалами OH. Было найдено, что скорости соответствующих процессов превышают скорость диссоциации HCl при электронном ударе уже при 20% O₂ в смеси HCl+O₂.

Ключевые слова: плазма, хлористый водород, кинетика, степень диссоциации

ON MECHANISMS OF INCREASING HCL DISSOCIATION DEGREE IN GLOW DISCHARGE PLASMA

A.M. Efremov, D.B. Murin, S.V. Belyaev

Alexander M. Efremov*, Dmitry B. Murin

Department of Electronic Devices and Materials Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: efremov@isuct.ru*, dim86@mail.ru

Sergey V. Belyaev

Department of Natural Sciences, Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the RF for Civil Defense, Stroiteley ave., 33, Ivanovo, 153040, Russia
E-mail: sergej_belyaev@mail.ru

The influence of initial compositions of the binary HCl+Ar and HCl+O₂ gas mixtures on the hydrogen chloride dissociation kinetics in low temperature gas discharge plasma was investigated. The experiments were carried out under the conditions of direct current glow discharge at constant total gas pressure (100 Pa) and discharge current (25 mA). The data on electro-physical plasma parameters and plasma composition were obtained by modeling procedure based on the simultaneous solution of Boltzmann kinetic equation and the equations of chemical kinetics for neutral and charged species in a steady-state approximation. It was found that an increase in the second component fraction in both gas mixtures results in the sufficient increase in the HCl dissociation degree ($\alpha_{\text{HCl}} = 23\text{--}43\%$ for 0–80% Ar and 23–90% for 0–80% O₂), which is associated with different mechanisms. Particularly, in the HCl+Ar gas mixture, an effect of increasing α_{HCl} is provided by an increase in the electron impact dissociation frequency due to the change in electro-physical plasma parameters, such as electron mean energy and electron density. For the HCl+O₂ gas mixture, such mechanism is almost negligible because of the weak disturbances in both electron energy distribution and formation/decay balance for charged species in the combination of two molecular electronegative gases. At the same time, the HCl dissociation kinetics in this gas system appears to be strongly dependent on the gas-phase interactions with ground state of oxygen atoms O(³P), metastable atoms O(¹D) and OH radicals. It was found that the rates of corresponding processes begin to exceed the HCl electron impact dissociation rate at 20% O₂ in HCl+O₂.

Key words: plasma, hydrogen chloride, kinetics, dissociation degree

Для цитирования:

Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Беляев С.В. О механизмах увеличения степени диссоциации HCl в плазме тлеющего разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 62–67

For citation:

Efremov A.M., Murin D.B., Belyaev S.V. On mechanisms of increasing hcl dissociation degree in glow discharge plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 62–67

ВВЕДЕНИЕ

Хлористый водород (HCl) представляет собой бесцветный химически активный газ, относящийся ко 2 классу токсической опасности [1]. Основным техногенным источником HCl являются промышленные процессы, в основе которых лежат реакции хлорирования и дегидрохлорирования органических соединений [2, 3]. В то же время, востребованность HCl в качестве исходного реагента много меньше объемов его производства. Очевидно, что такая ситуация требует наличия эффективных методов утилизации (перевода в нетоксичные соединения) или конверсии (перевода в высоко востребованные соединения) хлористого водорода. В настоящее время реализуются два направления конверсии хлористого водорода: 1) производство высокочистой соляной кислоты при абсорбции HCl водой; и 2) производство хлора электролизом соляной кислоты или прямым каталитическим окислением HCl [4]. Возможности первого направления лимитируются малой востребованностью и низкой транспортабельностью соляной кислоты. Развитие второго сдерживается высокой энергоемкостью и сложностью технологического цикла [4, 5]. Поэтому задача разработки новых методов конверсии HCl является весьма актуальной.

Современная химическая промышленность проявляет большой интерес к плазменным процессам переработки веществ [6, 7]. В наших предшествующих работах [8, 9] было показано, что разложение HCl в условиях низкотемпературной газоразрядной плазмы приводит к образованию стабильных и востребованных в химической промышленности продуктов – хлора и водорода. По результатам этих работ также было найдено, что: 1) необходимым условием прямой (без привлечения дополнительных реагентов) плазмохимической конверсии HCl является достижение как можно больших степеней его диссоциации в зоне плазмы; и 2) возможности оптимизации степени диссоциации HCl при варьировании внешних параметров плазмы (давление газа, вкладываемая мощность) ограничиваются атомно-молекулярными процессами с участием исходных частиц и продуктов плазмохимических реакций. В то же время, из данных работ [10–12] можно заключить, что разбавление HCl инертным (Ar, He) или молекулярным (N₂, O₂) газом при постоянных внешних параметрах плазмы может способствовать увеличению степени диссоциации HCl как через изменение кинетики процессов при электронном ударе, так и за счет появления дополнительных механизмов диссоциации.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы и кинетики диссоциации HCl в смесях с аргоном и кислородом в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования параметров плазмы HCl+Ar и HCl+O₂ проводились в стеклянном проточном цилиндрическом плазмохимическом реакторе (радиус $r = 0,9$ см, длина зоны разряда $l = 40$ см) при возбуждении тлеющего разряда постоянного тока. В качестве постоянных внешних параметров выступали ток разряда ($i_p = 25$ мА) и давление газа ($p = 100$ Па). Начальный состав смесей HCl+Ar и HCl+O₂ варьировался парциальными давлениями компонентов p_i в условиях $p = \text{const}$. Соответственно, мольные доли компонентов в исходной смеси определялись как $y_i = p_i/p$. Хлористый водород синтезировали по методике, рекомендованной в работе [13]. Чистоту газа контролировали качественно, по отсутствию следов воды и компонентов атмосферного воздуха в спектрах излучения плазмы. Аргон и кислород брали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99,985 %. Осевая напряженность электрического поля (E) в зоне положительного столба разряда измерялась методом зондов Лангмюра. Температура газа (T) оценивалась при решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения по методике, рекомендованной в работе [14]. В расчетах использовались экспериментальные данные по температуре наружной стенки разрядной трубки. Эффективный коэффициент теплопроводности газа определялся по индивидуальным значениям для компонентов смеси без учета их диссоциации в разряде.

Моделирование плазмы смесей HCl+Ar и HCl+O₂ проводилось при совместном решении кинетического уравнения Больцмана, уравнения электропроводности плазмы и стационарных уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц [10-12]. Кинетические схемы (наборы реакций и их кинетических характеристик – сечений, констант скоростей, вероятностей) для компонентов смесей и продуктов плазмохимических реакций брали из работы [10]. Эффективные значения подвижности и коэффициента диффузии ионов в условиях многокомпонентной смеси определялись по закону Бланка на основе соответствующих индивидуальных значений. Последние рассчитывались с использованием сечений рассеяния

ионов, оцененных по поляризуемости нейтральных частиц [15] (в предположении, что основным механизмом рассеяния является зарядовый обмен). Фракционный состав ионной компоненты плазмы оценивался по отношению парциальных скоростей ионизации соответствующих нейтральных частиц к суммарной скорости ионизации. Допустимость такого подхода обусловлена близкими массами и эффективными размерами доминирующих ионов в газах-компонентах смесей. Доминирующими типами ионов в системе HCl+Ar являлись HCl⁺ и Ar⁺, в смеси HCl+O₂ – HCl⁺ и O₂⁺. Такая ситуация обеспечивается низкими степенями диссоциации HCl и O₂, а также более высокими константами скорости ионизации молекул O₂ по сравнению с атомами кислорода [16, 17].

Выходными параметрами модели служили стационарные значения приведенной напряженности электрического поля (E/N , где $N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц), функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия $\langle \epsilon \rangle$, скорость дрейфа v_E , приведенные коэффициент диффузии $D_e N$ и подвижность $\mu_e N$), константы скоростей элементарных процессов, а также средние по объему плазмы концентрации частиц. Степень диссоциации хлористого водорода определялась как $\alpha_{\text{HCl}} = ([\text{HCl}]^0 - [\text{HCl}])/[\text{HCl}]^0$, где индекс «0» отвечает начальной (в отсутствии плазмы) концентрации газа в реакторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличение доли Ar в смеси HCl+Ar до 80% вызывает снижение стационарных значений E/N в диапазоне $2,8 \cdot 10^{-15} - 1,3 \cdot 10^{-15}$ Всм² (рис. 1а). Это связано с одновременным снижением частот объемной ($v_{\text{da}} \approx k_1[\text{HCl}]$, где R1: $\text{HCl} + e \rightarrow \text{H} + \text{Cl}^-$) и гетерогенной (диффузионной) ($v_{\text{dif}} \approx D_e/\Lambda^2$, где $\Lambda \approx r/2,405$) гибели электронов. Последний эффект обусловлен уменьшением эффективного коэффициента диффузии электронов ($D_e = 7,9 \cdot 10^5 - 5,8 \cdot 10^5$ см²/с при 0-80% Ar) из-за изменения режима диффузии от свободного к амбиполярному при снижении относительной концентрации отрицательных ионов ($n/n_e = 91-28$ при 0-80% Ar) [16]. Разбавление HCl кислородом также сопровождается снижением стационарных значений E/N из-за аналогичного поведения частот объемной ($v_{\text{da}} \approx k_1[\text{HCl}] + k_2[\text{O}_2]$, где R2: $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}(\text{^3P}) + \text{O}^-$) и диффузионной гибели электронов. Это связано с существенной разницей констант скоростей диссоциативного прилипания для HCl ($k_1 \sim 6,5 \cdot 10^{-11}$ см³/с) и O₂ ($k_2 \sim 4,3 \cdot 10^{-11}$ см³/с),

что приводит к заметному снижению электроотрицательности плазмы с ростом $y(\text{O}_2)$ ($n_e/n_e = 91-45$ при 0-80% O_2). Отметим, что удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин E/N для обеих систем свидетельствует об адекватности математических моделей.

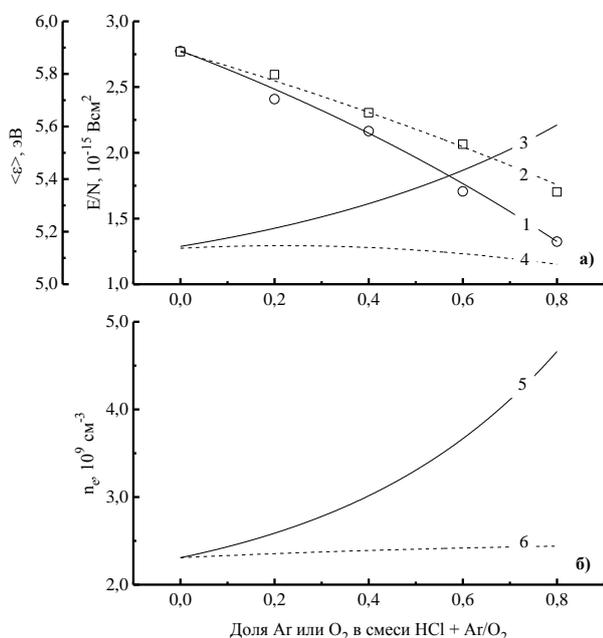


Рис. 1. Электрофизические параметры плазмы в смесях $\text{HCl}+\text{Ar}$ (1, 3, 5) и $\text{HCl}+\text{O}_2$ (2, 4, 6). На рис. а): 1, 2 – приведенная напряженность электрического поля; 3, 4 – средняя энергия электронов. На рис. б): 5, 6 – концентрация электронов.

Точки – эксперимент, линии – расчет

Fig. 1. Electro-physical plasma parameters in $\text{HCl}+\text{Ar}$ (1, 3, 5) and $\text{HCl}+\text{O}_2$ (2, 4, 6) gas mixtures. In Fig. a): 1, 2 – reduced electric field strength; 3, 4 – mean electron energy. In Fig. б): 5, 6 – electron density. Points are from the experiments while the lines represent calculated data

Расчеты показали, что снижение потерь энергии электронов на возбуждение и ионизацию молекул HCl при увеличении $y(\text{Ar})$ не компенсируется аналогичными процессами для атомов Ar из-за высоких пороговых энергий и низких абсолютных величин сечений. Поэтому характер изменения ФРЭЭ в смеси $\text{HCl}+\text{Ar}$ формально не согласуется с поведением E/N и сопровождается ростом средней энергии электронов: $\langle \epsilon \rangle = 5,1-5,8$ эВ при 0-80% Ar (рис. 1а). Аналогичные изменения средней энергии электронов при варьировании параметра $y(\text{Ar})$ наблюдались ранее в системах Cl_2+Ar и $\text{HBr}+\text{Ar}$ [18, 19]. Последний эффект нивелирует разницу констант скоростей ионизации HCl ($k_3 = 2,1 \cdot 10^{-10}-3,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0-80% Ar , где $\text{R3: HCl} + e \rightarrow \text{HCl}^+ + 2e$) и Ar ($k_4 = 2,5 \cdot 10^{-11}-5,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0-80% Ar , где $\text{R4: Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$), обеспечивая тем самым увеличение суммарной скорости ионизации ($7,1 \cdot 10^{15}-8,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 0-80% Ar) и

двукратный рост концентрации электронов (рис. 1б) на фоне снижения $v_{\text{da}} + v_{\text{dif}}$. Напротив, разбавление HCl кислородом не приводит к существенной деформации ФРЭЭ из-за потерь энергии на возбуждение колебательных и низкороговых электронных состояний $\text{O}_2(a^1\Delta)$ ($\epsilon_{\text{th}} = 0,98$ эВ) и $\text{O}_2(b^1\Sigma)$ ($\epsilon_{\text{th}} = 1,64$ эВ). Соответственно, рост $y(\text{O}_2)$ сопровождается постоянством средней энергии электронов (рис. 1а) и практически не оказывает влияния на константы скоростей ионизации компонентов смеси. Выполнение условия $k_3 > k_5$ (где $\text{R5: O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$) обеспечивает снижение суммарной скорости ионизации ($7,1 \cdot 10^{15}-3,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 0-80% O_2), при этом слабый рост n_e является результатом увеличения скорости образования электронов по механизмам $\text{R6: O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_3 + e$, $\text{R7: O} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + e$ и $\text{R8: O} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + e$.

При анализе кинетики диссоциации HCl в смеси $\text{HCl}+\text{Ar}$ было найдено, что реакция $\text{R9: HCl} + \text{Ar}^*(^3\text{P}_{0,1,2}) \rightarrow \text{H} + \text{Cl} + \text{Ar}$ не вносит заметного вклада в общую скорость гибели молекул HCl , определяемую $\text{R10: HCl} + e \rightarrow \text{H} + \text{Cl} + e$ ($k_{10} = 1,6 \cdot 10^{-9}-1,9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0-80% Ar). Это связано с низкими скоростями возбуждения метастабильных атомов по $\text{R11: Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^*(^3\text{P}_{0,1,2}) + e$ ($k_{11} = 5,4 \cdot 10^{-11}-9,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0-80% Ar) из-за высокой пороговой энергии и низкого сечения данного процесса. В то же время, увеличение доли Ar в плазмообразующей смеси приводит к существенному росту параметра $k_{10}n_e$ ($3,7-8,7 \text{ с}^{-1}$ при 0-80% Ar), представляющего собой частоту диссоциирующих столкновений электронов с молекулами HCl , v_{dis} (рис. 2). Следовательно, изменение электрофизических параметров плазмы при варьировании начального состава смеси $\text{HCl}+\text{Ar}$ в сторону увеличения $y(\text{Ar})$ сопровождается ростом эффективности диссоциации HCl электронным ударом и обуславливает увеличение степени диссоциации HCl ($\alpha_{\text{HCl}} = 0,23-0,43$ при 0-80% Ar , см. рис. 3). Напротив, варьирование начального состава смеси $\text{HCl}+\text{O}_2$ не сопровождается принципиальными изменениями кинетики R10 по причине малых изменений $k_{10}n_e$ ($3,7-3,8 \text{ с}^{-1}$ при 0-80% O_2). Тем не менее, эффективность диссоциации HCl в данной системе также существенно изменяется за счет совместного действия $\text{R12: HCl} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ ($k_{12} \sim 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$), $\text{R13: HCl} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ ($k_{13} \sim 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$) и $\text{R14: HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ($k_{14} \sim 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$) [20]. Высокие скорости R12 и R13 обеспечиваются эффективной генерацией атомов кислорода в основном и метастабильном состояниях в $\text{R15: O}_2 + e \rightarrow 2\text{O}(^3\text{P}) + e$ ($k_{15} \sim 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0-80% O_2) и $\text{R16:$

$O_2 + e \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$ ($k_{16} \sim 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0-80% O_2), при этом скорость R14 лимитируется только скоростью образования OH по R12 и R13. Данные рис. 2 показывают, что увеличение доли кислорода в смеси $HCl+O_2$ сопровождается резким ростом парциальных частот диссоциации молекул HCl в процессах R12–R14, совокупный эффект которых превышает R10 уже при $y(O_2) > 0,2$. Соответственно, увеличение суммарной частоты диссоциации ($v_{dis} = k_{10}n_e + k_{12}[O(^3P)] + k_{13}[O(^1D)] + k_{14}[OH]$) в диапазоне 3,7-51,8 с^{-1} при 0-80% O_2 приводит к более резкому, по сравнению с системой $HCl+Ar$, снижению концентрации молекул HCl в плазме (в ~ 30 раз при 0-80% O_2 , см. рис. 3), а также к более чем трехкратному увеличению степени их диссоциации ($\alpha_{HCl} = 0,23-0,90$ при 0-80% O_2).

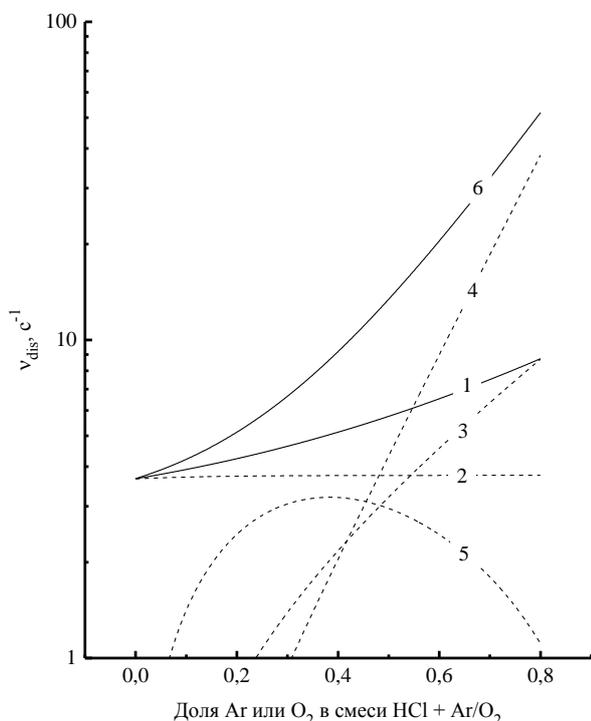


Рис. 2. Частоты диссоциации молекул HCl в смесях $HCl+Ar$ (1) и $HCl+O_2$ (2–6): 1, 2 – R10: $HCl + e \rightarrow H + Cl + e$; 3 – R12: $HCl + O \rightarrow OH + Cl$; 4 – R13: $HCl + O(^1D) \rightarrow OH + Cl$; 5 – R14: $HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl$; 6 – суммарная R10+R12+R13+R14

Fig. 2. Dissociation frequencies for HCl molecules in $HCl+Ar$ (1) and $HCl+O_2$ (2–6) plasmas: 1, 2 – R10: $HCl + e \rightarrow H + Cl + e$; 3 – R12: $HCl + O \rightarrow OH + Cl$; 4 – R13: $HCl + O(^1D) \rightarrow OH + Cl$; 5 – R14: $HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl$; 6 – total effect from R10+R12+R13+R14

ЛИТЕРАТУРА

1. Экология. Под ред. Л.И. Цветковой. СПб.: Новый журнал. 2012. 451 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Альянс. 2013. 592 с.

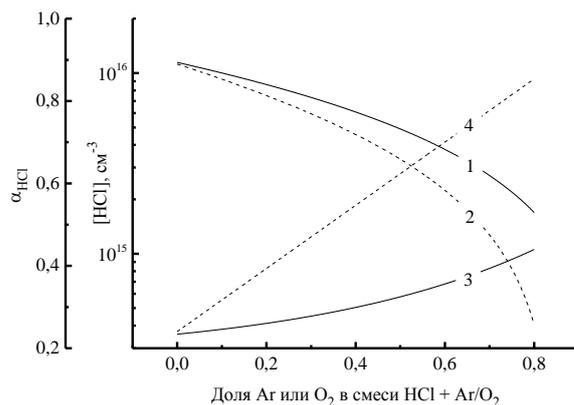


Рис. 3. Концентрация (1, 2) и степень диссоциации (3, 4) молекул HCl в плазме смесей $HCl+Ar$ (1, 3) и $HCl+O_2$ (2, 4)

Fig. 3. Volume density (1, 2) and dissociation degree (3, 4) for HCl molecules in $HCl+Ar$ (1, 3) and $HCl+O_2$ (2, 4) plasmas

Хотя полученные расчетные данные по составу нейтральных частиц плазмы в смесях $HCl+Ar$ и $HCl+O_2$ не имеют прямого экспериментального подтверждения, их достоверность косвенно подтверждается данными рис. 1а. Дело в том, что стационарные значения E/N при данном наборе входных параметров определяются балансом скоростей процессов образования и гибели электронов и, таким образом, зависят состава плазмы. Эта зависимость носит комплексный характер и проявляется как напрямую (через скорости ионизации и диссоциативного прилипания), так и опосредованно (через вид ФРЭЭ, определяющий константы скоростей процессов при электронном ударе). Таким образом, вероятность того, что удовлетворительное согласие измеренных и расчетных значений E/N может быть получено при ином составе плазмы является, на наш взгляд, пренебрежимо малой. Все это позволяет с достаточной степенью уверенности полагать, что начальный состав смесей $HCl+Ar$ и $HCl+O_2$ является эффективным инструментом регулирования степени диссоциации HCl при постоянных внешних параметрах разряда. В первой системе возможность такого регулирования обеспечивается изменением кинетики диссоциации HCl при электронном ударе за счет изменения электрофизических параметров плазмы (средней энергии электронов и их концентрации), а во второй – появлением дополнительных каналов диссоциации при взаимодействии молекул HCl с атомами кислорода в основном состоянии, метастабильными атомами $O(^1D)$ и радикалами OH .

REFERENCES

1. Ecology. Edt. by L.I. Tsvetkova. Spb.: Novyi Zhurnal. 2012. 451 p. (in Russian).
2. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Al'yans. 2013. 592 p. (in Russian).

3. Промышленные хлорорганические продукты. Под ред. Л.А. Ошина. М.: Химия. 1978. 656 с.
4. **Левинский М.И., Мазанко А. Ф., Новиков И. Н.** Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия. 1985. 160 с.
5. **Якименко Л.М.** Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия. 1981. 323 с.
6. Низкотемпературная плазма. Т.4. Плазмохимическая технология. Под ред. В.Д. Пархоменко, Ю.Д. Третьякова. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1991. 392 с.
7. **Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.** Химия высоких энергий. М.: Химия. 1988. 368 с.
8. **Ефремов А.М., Беляев С.В., Титова Е.С.** Плазмохимическая конверсия опасных газов. Сб. матер. X Международ. науч.-практ. конф. «Пожарная и аварийная безопасность». 26-27 ноября 2015 г. Иваново: Ивановск. пожарно-спасат. академия ГПС МЧС России. С. 420-426.
9. **Ефремов А.М., Титова Е.С.** Перспективы плазмохимической утилизации хлористого водорода. Сб. матер. IX Междун. науч.-практ. конф. «Пожарная и аварийная безопасность». 20-21 ноября 2014 г. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. С. 217-221.
10. **Efremov A.M., Yudina A.V., Davlyatshina A.A., Murin D.B., Svetsov V.I.** The effects of additive gases (Ar, N₂, H₂, Cl₂, O₂) on HCl plasma parameters and composition. *Proc. of SPIE*. 2012. V. 8700, 870003 (1-10).
11. **Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И.** Электрофизические параметры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смеси HCl/Ar. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 15-18.
12. **Ефремов А.М., Давлятшина А.А., Светцов В.И.** Электрофизические параметры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях HCl-O₂. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 71-75.
13. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические вещества. М.: Книга по требованию. 2013. 408 с.
14. **Рохлин Г.Н.** Разрядные источники света. М.: Энергоатомиздат. 1991. 720 с.
15. **Lide D.R.** Handbook of chemistry and physics. N.-Y.: CNR Press. 2010. 2496 p.
16. **Lieberman M.A., Lichtenberg A. J.** Principles of plasma discharges and materials processing. N.-Y.: John Wiley & Sons Inc. 2005. 757 p.
17. **Hsu C.-C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B.** Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O₂ and Ar/O₂/Cl₂ inductively coupled plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 3272-3291.
18. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl₂/X (X=Ar, He, N₂) Inductively Coupled Plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. D777-D782.
19. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X=Ar, He, N₂) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. H574-H579.
20. **Efremov A.M., Titova E.S.** On the possibility of plasma chemical conversion of hydrogen chloride. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 2. P. 478-483.
3. Industrial Chlorine-organic products. Ed. by L.A. Oshin. M.: Khimiya. 1978. 656 p. (in Russian).
4. **Levinsky M.I., Mazanko A.F., Novikov I.N.** Hydrogen chloride and hydrogen chloric acid. M.: Khimiya. 1985. 160 p. (in Russian).
5. **Yakimenko L.M.** Electro-chemical processes in chemical industry: The production of hydrogen, oxygen, chlorine and alkalis. M.: Khimiya. 1981. 323 p. (in Russian).
6. Low temperature plasma. Vol. 4. Plasma chemical technology. Ed. by V.D. Parkhomenko, Yu.D. Tret'yakov. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd. 1991. 392 p. (in Russian).
7. **Bugaenko L.T., Kuz'min M.G., Polak L.S.** High energy chemistry. M.: Khimiya. 1988. 368 p. (in Russian).
8. **Efremov A.M., Belyaev S.V., Titova E.S.** Plasma chemical conversion of dangerous gases. Art. of X internat. sci.-pract. conf. "Fire and emergency safety". November 26-27, 2015. Ivanovo: Ivanovskaya pozharno-spatatel'naya akademiya GPS MChS Rossii. P. 420-426 (in Russian).
9. **Efremov A.M., Titova E.S.** Opportunities of plasma-chemical utilization of hydrogen chloride. Art. of IX internat. sci.-pract. conf. "Fire and emergency safety". November 20-21, 2014. Ivanovo: Ivanovskaya pozharno-spatatel'naya akademiya GPS MChS Rossii. P. 217-221 (in Russian).
10. **Efremov A.M., Yudina A.V., Davlyatshina A.A., Murin D.B., Svetsov V.I.** The effects of additive gases (Ar, N₂, H₂, Cl₂, O₂) on HCl plasma parameters and composition. *Proc. of SPIE*. 2012. V. 8700, 870003 (1-10).
11. **Efremov A.M., Yudina A.V., Svetsov V.I.** Electro-physical plasma parameters under the conditions of direct current glow discharge in HCl/Ar gas mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 15-18 (in Russian).
12. **Efremov A.M., Davlyatshina A.A., Svetsov V.I.** Electro-physical plasma parameters under the conditions of direct current glow discharge in HCl-O₂ gas mixtures. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 71-75 (in Russian).
13. **Karyakin Yu.V., Angelov I.I.** Pure chemical substances. M.: Kniga po trebovaniyu. 2013. 408 p. (in Russian).
14. **Rokhlin G.N.** Gas discharge light sources. M.: Energoatomizdat. 1991. 720 p. (in Russian).
15. **Lide D.R.** Handbook of chemistry and physics. N.-Y.: CNR Press. 2010. 2496 p.
16. **Lieberman M.A., Lichtenberg A. J.** Principles of plasma discharges and materials processing. N.-Y.: John Wiley & Sons Inc. 2005. 757 p.
17. **Hsu C.-C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B.** Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O₂ and Ar/O₂/Cl₂ inductively coupled plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 3272-3291.
18. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl₂/X (X=Ar, He, N₂) Inductively Coupled Plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. D777-D782.
19. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X=Ar, He, N₂) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. H574-H579.
20. **Efremov A.M., Titova E.S.** On the possibility of plasma chemical conversion of hydrogen chloride. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 2. P. 478-483.

Поступила в редакцию (Received) 24.11.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 08.06.2018