

Б. БРОДСКАЯ, Ууве КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ ВЫСОКОГО НАПЯЖЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. РАСТВОР ПИРОКАТЕХИНА

В предыдущем сообщении, посвященном изучению развития разрядов высокого напряжения в водной среде с добавками фенола как органического вещества, склонного к окислению, при разной концентрации его [1], установлена тесная взаимосвязь между электрофизическим процессом и физико-химической характеристикой среды. Однако при организации в водном растворе фенола большой серии разрядов вследствие изменения химического состава среды происходит одновременное изменение ее электропроводности, что отражается на условиях развития разряда и характере распределения энергии на разных стадиях его организации. Постановка столь больших серий разрядов с подводом к жидкости значительной дозы энергии оказалась необходимой в связи с относительно невысокой реакционной способностью фенола в процессах окисления. Очевидно, применение более чувствительного к воздействию окислителей индикатора — пирокатехина — должно привести к заметным его химическим превращениям в результате организации всего лишь одного или нескольких разрядов. Особенности развития в электролитах охарактеризованы в [2, 3].

Установление зависимостей между физическими характеристиками разрядов (электрические и гидродинамические) и определяющими процесс параметрами (напряжение — U_0 , емкость батареи конденсаторов — C , индуктивность контура — L и межэлектродный промежуток — l) было предпринято рядом исследователей [4–6].

В настоящем сообщении приведены результаты влияния параметров разрядного контура (U_0 , C , L , l) на электрофизический процесс развития разряда и физико-химические изменения среды.

Методика эксперимента

Для исследования использована импульсная высоковольтная установка, позволяющая в микросекундном диапазоне изменять электрические параметры в широких пределах [2]. Процесс развития разрядов изучался для симметричного промежутка с точечными электродами типа острие-острие при варьировании электрических параметров в следующих пределах: напряжения от 10 до 80 кВ, емкости в ударе от 0,22 до 9,1 мкФ, межэлектродного расстояния от 20 до 100 мм, индуктивности от 3,2 до 5,9 мкГн. Эксперименты проведены в малогабаритных реакторах, изготовленных из изоляционных фторопластовых или стеклянных трубок длиной 200 мм, внешним диаметром 19 мм, толщиной стенок 3–5 мм.

Использовался раствор пирокатехина в концентрации 0,007 моль/л, что соответствует одному из концентрационных уровней, использованных нами в предыдущей работе [1]. Пирокатехин растворялся в 0,13%-ном водном растворе хлористого аммония, воздействие которого как минеральной добавки на развитие электрофизического процесса изучено нами ранее. Благодаря такой композиции удельную низковольтную электропроводность суммарного раствора удалось довести до $5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Все использованные реактивы были марки «ч», в качестве растворителя употреблялась дистиллированная вода. Объем исследуемого раствора в реакторе во всех случаях равнялся 20 мл.

Регулирование характера разряда от периодического до аperiodического осуществлялось в эксперименте двумя путями: варьированием межэлектродного расстояния при заданных значениях напряжения и емкости и изменением абсолютных значений напряжения и емкости при заданной энергии и длине межэлектродного промежутка.

Кроме того, представляет интерес оценка действия одиночного разряда в зависимости от количества предшествующих импульсов и параметров разрядного контура.

Отметим, что результаты проведенных исследований следует оценивать как приближенные, поскольку абсолютные значения полученных показателей могут колебаться из-за недостаточной стабильности разрядов и возможной погрешности химического анализа. Это обстоятельство усугубляется высокой чувствительностью пирокатехина, вследствие чего его концентрация в реакционной смеси должна быть определена в течение не более трех минут после прекращения подачи разряда.

Исследование электрических разрядов осуществлено путем синхронной регистрации электрических и оптических явлений. По осциллограммам тока ($i(t)$) и напряжения ($U(t)$), рассчитывались: изменение высоковольтного сопротивления во времени — $R(t)$, скорость нарастания тока — di/dt , мощность — $N(t)$, распределение выделяющейся энергии

$-A(t) = \int_0^t N(t) dt$ в предпробивной ($A_{\text{пр. пр.}}$) и пробивной ($A_{\text{пр.}}$) стадиях,

декремент затухания — $d = -\ln I_2/I_1$ и другие электрические и энергетические характеристики. Для регистрации оптических явлений при развитии разрядов использована сверхскоростная фоторегистрирующая установка СФР-2М. Обработка сферограмм позволила определить скорость развития и расширения плазменных ветвей, длительность и относительную интенсивность свечения.

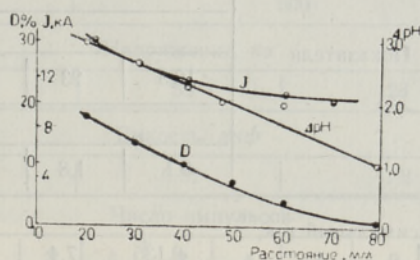
Результаты исследований и их обсуждение

Первая серия опытов проведена при неизменных показателях напряжения ($U=41 \text{ кВ}$) и емкости ($C=1,2 \text{ мкФ}$) и различных значениях межэлектродного промежутка.

По осциллограммам изменения тока ($i(t)$) и напряжения ($U(t)$) установлено, что изменение межэлектродного промежутка от 20 до 80 мм приводит к изменению характера разряда от периодического с несколькими периодами затухания к аperiodическому. С дальнейшим увеличением расстояния при данных параметрах разрядной цепи устанавливается режим стекания заряда конденсаторов, который не вызывает заметных физико-химических изменений среды. Влияние межэлектродного расстояния на электрофизические показатели развития разряда и деградацию пирокатехина приведены в табл. 1 и на рис. 1.

С увеличением расстояния снижаются интенсивность ударноволновых процессов, напряженность электрического поля и светового излучения (за счет увеличения общей длительности свечения). Указанные изменения физических явлений обуславливают почти линейное снижение степени окислительного разложения пирокатехина (о котором мы судим по сни-

Рис. 1. Изменение амплитудного значения тока — I , степени деградации пирокатехина (D) и Δ рН среды в зависимости от межэлектродного расстояния (I) при энергии импульса 1000 дж ($U=41$ кв, $C=1,2$ мкф).



жению исходной концентрации) от 17 до 1%. Ему сопутствует соответствующее уменьшение выхода продуктов окисления, т. е. содержания в реакционной смеси соединений с карбоксильными и карбонильными группами, а также уменьшение образования перекиси водорода.

Следует отметить, что изменение характера разряда, очевидно, связано с изменением механизма окисления пирокатехина, поскольку реакционные смеси отличаются между собой по окраске (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние межэлектродного расстояния на показатели развития разряда в растворе пирокатехина при энергии импульса 1000 дж

Показатели	Межэлектродное расстояние, мм					
	20	30	40	50	60	80
Максимальный ток, кА	14,8	13,6	11,6	11,1	10,7	7,6
Скорость изменения тока, кА/сек·10 ⁸	8,0	5,3	4,0	3,5	2,8	—
Длительность предпробивного периода, мксек	3,3	9,0	12,8	18	20	100
Число периодов	3,0	2,0	1,5	1,5	1,0	0,5
Общая длительность свечения, мксек	14	64	70	76	80	—
Снижение концентрации пирокатехина, %	17	13	10	7	4	1
Изменение рН среды	2,9	2,6	2,2	2,0	2,0	1,0
Окраска раствора	з.	з.-ж.	з.-ж.	ж.	ж.	с.

Примечание. з. — зеленый, з.-ж. — зеленовато-желтый, ж. — желтый, с. — серый.

В опытах с малым межэлектродным расстоянием раствор окрашен в зеленый цвет, при средней его величине — в зеленовато-желтый и при дальнейшем увеличении промежутка он приобретает желтую окраску. При наименьшей эффективности разряда образующийся светло-серый раствор продуктов окисления пирокатехина даже при длительном стоянии не изменяет своей окраски.

Вторая серия опытов проведена с последовательным изменением величин напряжения и емкости при переходе от одного режима к другому.

Таблица 2

Влияние напряжения и емкости на характер разряда и деградацию пирокатехина

Показатели	Энергия, дж						
	500			1000			
	Напряжение, кв						
	10,5	23	56	15	41	58	80
	Емкость, мкф						
	9,1	1,8	0,32	9,1	1,2	0,6	0,32
Максимальный ток, кА	0,135	7,4	9,1	11	13,8	14,5	15
Скорость изменения тока, кА/сек·10 ⁸	—	2,1	8	—	4,3	12,3	15
Длительность предпробивного периода, мксек	300	2,5	1,0	300	10	8	1
Число периодов	—	0,5	2,5	1,0	2,0	2,5	3,5
Изменение концентрации пирокатехина, %	2,5	6,0	8,0	9	13	19	16
Изменение рН среды	0,6	1,2	1,8	1,2	2,1	2,3	1,3
Окраска раствора	с.	з.	з.	з.	ж.	ж.	р.

Примечание: с. — серый, з. — зеленый, ж. — желтый, р. — розовый.

При этом соблюдалось постоянство значений энергии единичного импульса.

Результаты этой серии опытов для двух значений энергии ($A=500$ и 1000 дж) приведены в табл. 2.

Анализ осциллограмм тока и напряжения и сферограмм (при подаче импульсов с энергией $A=500$ дж) показывает, что увеличение напряжения от 10,5 до 56 кВ изменяет характер разряда с переходом его от аperiodического с длительным предпробивным периодом (300 мксек) к периодическому разряду с 2,5-периодным затуханием тока и длительностью предпробивного периода до одной микросекунды. Длительность светового излучения увеличивается с возрастанием разрядной емкости, а интенсивность уменьшается. Хотя абсолютные изменения концентрации пирокатехина невелики, относительное изменение говорит о значительно более заметном физико-химическом воздействии на среду периодического разряда. При заданной энергии импульса $A=1000$ дж и межэлектродном расстоянии 30 мм для всех четырех режимов разряд носит периодически-затухающий характер с различным декрементом затухания.

При увеличении напряжения от 15 до 58 кВ и соответственном уменьшении разрядной емкости от 9,1 до 0,6 мкф действие разряда приводит к снижению концентрации пирокатехина от 9 до 19%. Разряды с более высоким напряжением (70—80 кВ) вызывают изменение механизма его деградации, но не увеличение степени разложения, судя по окраске раствора. Окраска раствора пирокатехина при снижении концентрации в пределах 13—18% желтовато-зеленая, постепенно переходящая в зеленый. В данном случае раствор окрашен в розовый цвет и при хранении его окраска не изменяется.

Следовательно, при заданном межэлектродном расстоянии и величине энергии импульса в каждом отдельном случае могут быть установлены

Таблица 3

Влияние параметров разрядной цепи и числа предшествующих импульсов на степень деградации пирокатехина

Показатели	Энергия, дж								
	250			500					
	Напряжение, кв								
	40			56			23		
	Емкость, мкф								
	0,32			0,32			1,8		
	Число импульсов								
1	2	3	1	2	4	1	2	4	
Максимальный ток, кА	4,3	4,0	3,6	9,1	7,5	7,0	7,4	7,0	6,3
Число периодов	2,0	1,5	1,5	2,5	1,5	1,5	1,0	0,5	—
Снижение концентрации пирокатехина, %	6	12	20	8	23	31	6	14	20
pH среды	2,1	2,5	2,6	2,0	2,2	2,5	1,8	1,4	2,0
Выход продуктов, экв/мл · 10 ¹⁸									
>C=O	—	—	—	1,8	1,8	1,8	1,5	1,8	2,4
—COOH	—	—	—	0,6	0,84	0,96	0,3	0,6	0,6
H ₂ O ₂	—	—	—	0,48	0,72	0,72	0,48	0,48	0,6
Окраска раствора	з.	з.	ж.	ж.	и. з.	и. з.	з.	з.	з.

Примечание: з. — зеленый, ж. — желтый, и. з. — интенсивно зеленый.

параметры, обеспечивающие максимальное разложение данного вещества, т. е. наиболее значительные изменения в составе среды. Представляет интерес также серия опытов с установлением влияния количества предшествующих импульсов на процесс деградации. В табл. 3 приведены основные показатели, выявляющие изменение показателей разряда и снижение концентрации фенола в зависимости от параметров разрядной цепи и числа предшествующих импульсов при энергии 500 и 250 дж. Аналогичные результаты получены при подаче разряда с энергией 1000 дж.

Изменение химического состава среды и степени деградации пирокатехина зависит от количества поданных импульсов и определяется характером развития разряда, т. е. параметрами контура (U и C), а не повышением абсолютной величины энергии импульса.

С увеличением напряженности поля увеличивается влияние количества подаваемых разрядов и, соответственно, степень деградации фенола. Действие одиночного разряда различно в зависимости от числа предшествующих ему импульсов и параметров разрядного контура в связи с изменением физико-химического состава среды и характера разряда. После первого разряда сильно снижается pH раствора и выделяется значительное количество перекиси водорода — продукта вероятной рекомбинации радикалов или ионов OH, образующихся в результате разложения воды. При дальнейшей обработке pH раствора снижается незначительно и ослабляется выделение перекиси водорода. Благодаря большому числу активных окислителей в реакционном объеме степень разложения пирокатехина возрастает почти линейно с увеличением дозы. Количество основных кислородсодержащих продуктов в смеси изменяется незначительно, очевидно, в связи с их дальнейшим окислением.

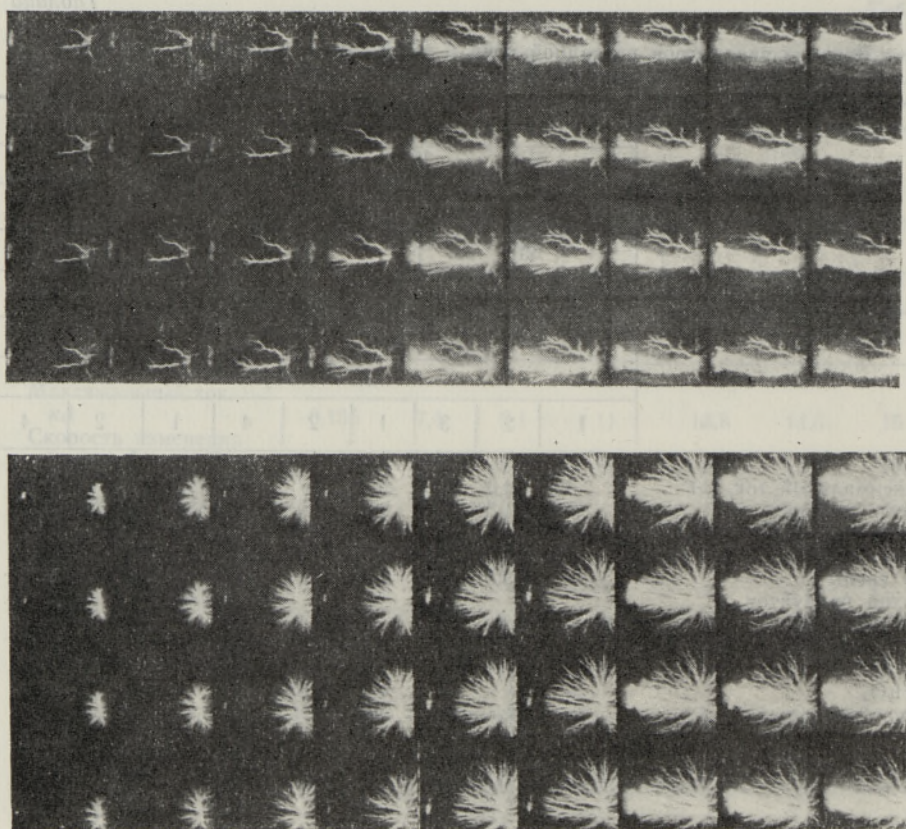


Рис. 2. Сферограммы ($1,5 \cdot 10^6$ кадр/сек) развития разрядов двух последовательных импульсов при энергии $A=1000$ дж ($U=41$ кв; $C=1,2$ мкф; $l=30$ мм).

На рис. 2 приведены сферограммы двух последовательных импульсов ($U=41$ кв, $C=1,2$ мкф, $l=30$ мм), которые демонстрируют изменение динамики развития ионизированных ветвей при переходе от одного разряда к другому. По мере их подачи возрастает роль процессов ионизации среды — увеличиваются значения высоковольтной проводимости и доля энергии, выделившейся в предпробивной период.

Выводы

Воздействие электрического разряда на физико-химическую характеристику среды определяется режимом развития разряда, а не абсолютными значениями отдельных электротехнических параметров. Каждой заданной величине энергии и межэлектродного расстояния соответствуют определенные значения напряжения и емкости, обеспечивающие желаемый характер развития разряда и воздействие его на процесс окисления органической добавки.

Эффективность действия единичного импульса зависит от количества предшествующих импульсов и параметров разрядной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродская Б., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 290 (1974).
2. Бродская Б., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 15, № 3 (1966).
3. Бродская Б., Электронная обработка материалов, № 2, 1971, с. 39.
4. Кужикин И., Диссертация. 1967.
5. Martin E., Appl. Phys., 31, 255 (1960).
6. Наугольных К. А., Рой Н. А., Электрические разряды в воде. 1971.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/VII 1973

B. BRODSKAJA, Uue KIRSO, M. GUBERGRITS

KÕRGEPIINGE ELEKTRILAHENDUSTE UURIMINE ORGAANILISTE ÜHENDITE VESILAHUSTES

2. Pürokatehiini lahus

Pinget, mahtuvust ja elektroodidevahelist kaugust varieerides muudeti elektrilahenduse iseloomu, mis omakorda mõjutas lahustatud aine — pürokatehiini — lagunemise ulatust ja mehhanismi. Selgitati välja mõningad elektro-füüsikalised parameetrid, mis tingivad optimaalse pürokatehiini lagunemise. Selgus, et peale impulsskontuuri parameetrite sõltub ühe lahenduse toime ka eelnenud impulsside arvust.

B. BRODSKAYA, Uue KIRSO, M. GUBERGRITS

EFFECT OF HIGH VOLTAGE ELECTRIC CHARGES IN WATER SOLUTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

2. Solution of catechol

The character of electric settlements has been changed by varying such parameters as voltage, capacity, and distance of electrodes. It has an effect on the destruction of catechol. Some electro-physical parameters which cause the best destruction of catechol have been obtained. It became evident that the effect of an electric charge also depends on the number of the preceding impulses.