

В. БРОДСКАЯ, Ууве КИРСО, Лиля ПААЛЬМЕ

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА ЖИДКОСТЬ

2. Разряд в газовой фазе, контактирующей с жидкостью

В. BRODSKAJA, Uuve KIRSO, Lia PAALME. MUDELREAKTSIOONIDE KASUTAMINE ELEKTRILAHENDUSE TOIME HINDAMISEKS LAHUSES. 2. LAHENDUS GAASIFAASIS, KONTAKTIS VEDELIKUGA

В. BRODSKAYA, Uuve KIRSO, Lia PAALME. EVALUATION OF THE EFFECT OF ELECTRICAL DISCHARGE BY THE USE OF MODEL REACTIONS IN LIQUID PHASE. 2. THE DISCHARGE IN THE GAS-PHASE, IN CONTACTING WITH THE LIQUID

Развитие импульсного высоковольтного электрического разряда в жидкости сопровождается протеканием в ней окислительно-восстановительных реакций. Инициаторами этих реакций являются: электрическое поле, гидродинамические явления, УФ-излучение, ионизация, возбуждение и деструкция молекул жидкой среды в результате развития в жидкости потока заряженных частиц. Подобный интегральный эффект, полученный от «жидкостного» разряда, оценен в предыдущих наших работах с помощью известных в радиационной химии дозиметрических систем (растворы закисного железа, метиленового голубого) и некоторых модельных реакций (окисление индивидуальных фенолов, 3,4-бензпирена и пр.) [1-6].

Ниже приведены результаты применения аналогичных модельных реакций и дозиметрической системы Фрике для оценки воздействия на жидкость разряда, организованного в контактирующей с нею газовой фазе, на некотором удалении от поверхности жидкости.

В стальной герметичный реактор диаметром 100 мм и высотой 150 мм с введенными через стенки изолированными электродами впамя на подставке открытый реакционный сосуд (чашка Петри; Ø 90 мм), заполненный жидкостью, при объеме воздуха над ее поверхностью 1000 мл. Образование, расширение и распад плазмы контролировались синхронной регистрацией электрических и оптических показателей с помощью импульсной осциллографии и сверхскоростной фоторегистрации [3]. Параметры, при которых в данных условиях достигается наибольшая чувствительность химического дозиметра, определены с помощью раствора Фрике и при напряжении 30 кВ составляли: емкость в ударе — 0,6 мкф, межэлектродное расстояние — 20 мм, удаленность поверхности жидкости от электродов — 40 мм, объем ее — 10 мл и толщина слоя — 1,6 мм.

Разряд был многопериодным (4—5) с максимальной величиной тока 8,3 ка и общей длительностью 70 мксек. Температура в канале разряда

не превышала $3 \cdot 10^4$ К (плотность тока 100 ка/см^2). Максимальная интенсивность свечения, главным образом в УФ-области ($120\text{--}240 \text{ нм}$), достигалась через 5 мксек при общей длительности ее 250 мксек . Эти данные свидетельствуют о плазменном пробое газового промежутка с мощным ионизационным эффектом.

В условиях описанного эксперимента была предпринята попытка путем размещения электродов в прозрачной кварцевой или затемненной трубке, приблизительно оценить роль тех или иных возможных источников воздействия разряда при данной его организации в модельной системе. Оказалось, что при действии одной лишь УФ-составляющей эффект окисления составляет всего 3% от суммарного. Взаимодействие с образующимся при разряде озоном или возбужденным кислородом дает 10—12% суммарного эффекта. Однако совместное действие этих составляющих (при исключении ударно-волнового фактора) оказалось весьма значительным, составляя примерно 85% от суммарного. Очевидно, импульсное УФ-излучение большой мощности, несмотря на свою кратковременность, аналогично т. н. флэш-фотолизу инициировало реакции дальнейшего взаимодействия жидкой среды с активными газообразными окислителями.

В эксперименте использовались водные растворы фенола (Ф) и 5-метилрезорцина (МР) марки «ч» концентрацией 10^{-2} моль/л и раствор 3,4-бензпирена (БП) (Fluka AG, Vuch SG) в этаноле концентрацией $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Контрольный дозиметр представлял собой $0,001 \text{ M}$ раствор соли Мора в $0,8 \text{ M}$ серной кислоте с добавкой $0,1 \text{ г/л}$ хлористого натрия. Доза энергии, поглощаемая раствором при одном разряде и определенная по раствору Фрике, составляла $1,7 \cdot 10^{16}$ эв/мл.

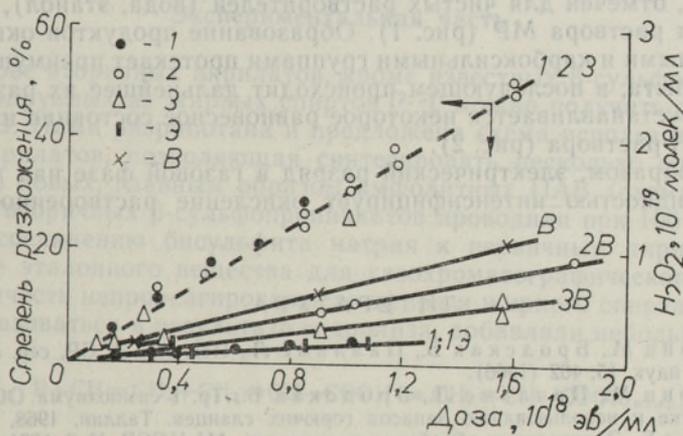


Рис. 1. Кинетика разложения 3,4-бензпирена (1), фенола (2) и 5-метилрезорцина (3) и образования перекиси водорода в тех же системах и чистых растворителях — воде (В) и этаноле (Э).

Основные результаты исследования представлены на рис. 1 и 2. Скорость деградации или степень превращения исходного вещества во всех изученных модельных реакциях оказывалась линейно связанной с величиной дозы условно поглощенной энергии. Совпадение экспериментальных точек для Ф, МР и БП свидетельствует о равных возможностях их использования в целях химической дозиметрии. Энергетический выход деградации фенолов, который на начальной стадии достигает 200—400 молек/100 эв, с увеличением дозы фенола снижается, как это наблю-

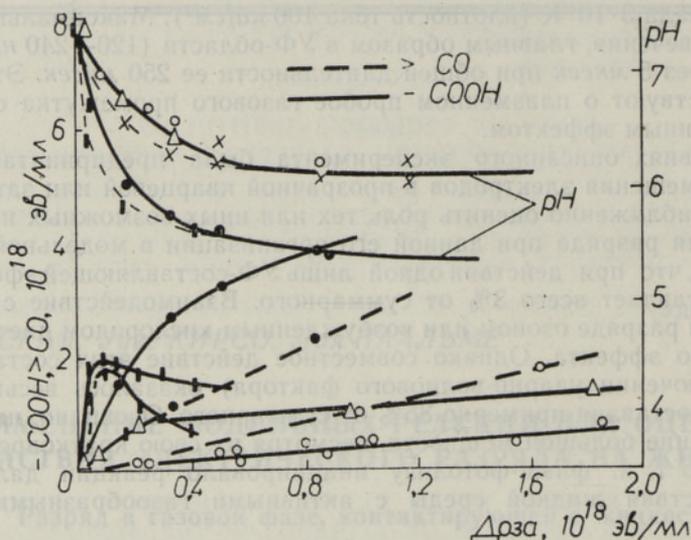


Рис. 2. Образование продуктов с карбонильными и карбоксильными группами и изменение pH в растворе. Обозначение точек см. рис. 1.

далось при окислении пирокатехина [5, 6]. Энергетический выход деградации БП неизменно остается на уровне 8 молек/100 эв независимо от дозы.

Наибольший выход перекиси водорода, вероятно в итоге рекомбинации частиц OH, отмечен для чистых растворителей (вода, этанол), наименьший — для раствора МР (рис. 1). Образование продуктов окисления с карбонильными и карбоксильными группами протекает преимущественно в начале опыта, в последующем происходит дальнейшее их разложение, в растворе устанавливается некоторое равновесное состояние и стабилизируется pH раствора (рис. 2).

Таким образом, электрический разряд в газовой фазе над контактирующей жидкостью интенсифицирует окисление растворенного в ней вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губергриц М., Бродская Б., Паальме Л., Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **15**, 462 (1966).
2. Губергриц М., Паальме Л., Бродская Б., Тр. I симпозиума ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев. Таллин, 1968, с. 548.
3. Бродская Б., Электронная обработка материалов, АН МССР, № 2, 1971.
4. Бродская Б., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 253 (1968).
5. Бродская Б., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, 290 (1974).
6. Бродская Б., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **24**, 37 (1975).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/I 1975