EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.4.02

УДК 537.528+66.088+56.088

Б. БРОДСКАЯ, Уве КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. РАСТВОРЫ ФЕНОЛА

Развитие электрических разрядов высокого напряжения в жидкостях сопровождается выделением весьма значительного количества энергии в относительно малом объеме на протяжении короткого отрезка времени — от долей до десятков микросекунд. В такой системе в итоге сочетания высоких электронных температур с низкой молекулярной температурой жидкой среды протекает комплекс процессов, приводящих к ионизации, разложению и возбуждению ее молекул. Эффективность этих процессов нам удалось приближенно оценить [1, 2] с помощью методов химической дозиметрии и показать, что в водной среде они завершаются накоплением перекиси водорода — вероятного продукта рекомбинации возникших активных частиц — свободных гидроксильных и перекисных (HO'_2) радикалов, и выделением молекулярного водорода. Наличие при этом растворенных в воде веществ, способных к участию в окислительно-восстановительных реакциях, приводит к более или менее активному одновременному протеканию таких реакций. Насыщение водного раствора кислородом (воздухом) сдвигает равновесие в сторону окислительных реакций, глубина и направленность которых служат своеобразной оценкой интенсивности воздействия разрядов на среду.

В качестве индикатора, характеризующего условия развития разряда в водной среде, выбраны различные химические соединения, в том числе и органические, отличающиеся высокой реакционной способностью в процессах окисления. К ним относятся в первую очередь фенолы различного строения. В настоящем сообщении рассматриваются результаты этапа исследования, на котором в качестве реагента в водном растворе избран фенол, а объектом непосредственного изучения — кинетика его окисления под действием электрических разрядов. Особенности развития разрядов в электролитах охарактеризованы в [3, 4].

В доступной нам литературе имеются лишь сведения о работах по электрохимическому окислению фенола [5–7] и данные самого общего характера об использовании импульсных разрядов высокого напряжения для обезвреживания органических примесей, в том числе и фенолов, в сточных водах [8, 9].

Методика

В опытах использована электрофизическая установка, описание которой приведено в [3, 4]. Контроль за процессом производился путем осциллографирования тока и напряжения, а также регистрации интегральных

и сверхскоростных съемок развития разрядов. Для этого в работе использованы импульсный двухлучевой осциллограф ОК-17 М и сверхскоростная фоторегулирующая установка СФР-2 М. Параметры электрофизического процесса: напряжение — 30 *кв*, электрическая емкость в ударе — 1,2 *мкф*, межэлектродное расстояние — 20—25 *мм*. Переменный параметр кинетического исследования — условная величина дозы поглощенной энергии, которая определяется количеством импульсов, поданных при неизменных параметрах электрофизического процесса.

Опыты проведены в герметичном стальном реакторе с рабочим объемом 1000 *мл*. Объектом исследования выбран раствор фенола в дистиллированной воде с варьированием исходной концентрации от 0,7 до 0,0009 *моль/л*. В заключение нами поставлена дополнительная кинетическая серия опытов с принудительной аэрацией раствора (расход воздуха 1 *л/мин*).

В растворе (реакционной смеси) определялась концентрация непрореагировавшего фенола (колориметрически по реакции с *п*-аминоантипирином) и производился функциональный анализ, характеризующий основные продукты окисления фенола — многоатомные фенолы, карбонильные соединения и перекись водорода. Состав улавливаемого газа изучен на приборе ВТИ-2.

В ходе кинетического эксперимента и после проведения каждого опыта с помощью кондуктометра ММ-34-59 измерялась удельная электропроводность исследуемого раствора и характеризовалось ее изменение.

Электрофизическая характеристика процесса

Данные о некоторых физических и физико-химических процессах, протекающих в водных электролитах различного состава и при различных уровнях концентраций, приведены в [3, 4].

На основании анализа работ, посвященных исследованию импульсного пробоя жидкостей, в том числе и наших предыдущих исследований, физическая картина развития импульсного разряда водных растворов электролитов в общем виде представляется как три последовательные стадии.

Первая (предпробивная стадия) начинается с момента приложения высокого напряжения и завершается резким спадом его и броском тока. На этой стадии развиваются электролизное газообразование, ионизационные процессы и плазменные ветви. Характер явлений, протекающих на данной стадии, и их интенсивность во многом обусловливают развитие и характер последующих стадий.

Сформировавшиеся высокопроводящие каналы представляют собой плотную низкотемпературную плазму. Основная доля энергии, запасенная в конденсаторах, преобразуется в энергию ударных волн и внутреннюю энергию канала (вторая стадия). Для исследуемых разрядов величина энергии, выделившейся на единицу длины канала, составляет 150 *дж/см*, длительность разряда достигает 40—60 *мксек*, а максимальное давление в канале 10^2—10^3 *атм* при температуре 1—3 *эв*. Спектр излучения канала непрерывный, причем основная интенсивность светового излучения приходится на ультрафиолетовую область. При этом энергия, излучаемая каналом за время разряда, составляет несколько процентов от общей затраченной в процессе энергии, а воздействие ее на физико-химическую систему может оказаться весьма значительным, учитывая известную роль интенсивного УФ-излучения как инициатора химических реакций.

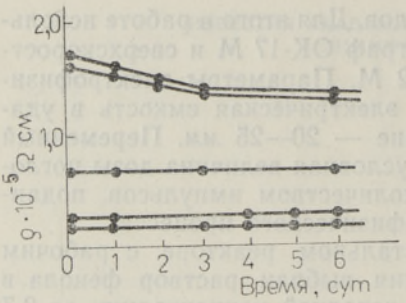


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности во времени после опыта.

Заключительная стадия рассматриваемого процесса начинается с момента прекращения поступления электрической энергии в канал и обычно относится к послеразрядным процессам, сопровождающимся распадом плазмы. Это относительно длительный процесс, который также способствует активации молекул среды при помощи связанных с ней химических реакций.

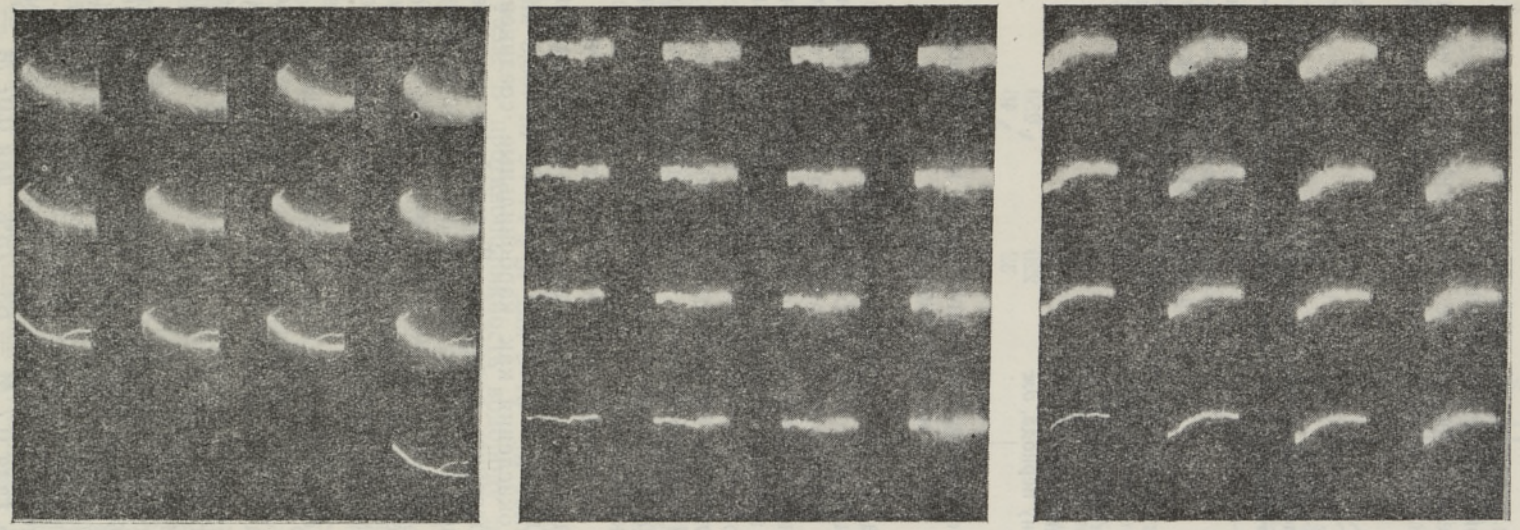
Перейдем к рассмотрению конкретных результатов электрофизических исследований.

Низковольтная удельная электропроводность исходного раствора фенола в дистиллированной воде составляет 10^{-5} *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$ и, как показывают измерения, мало зависит от концентрации растворенного вещества в указанных выше пределах. В ходе опытов электропроводность раствора возрастает до 10^{-4} *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$. Это связано, очевидно, с образованием полярных продуктов окисления фенола, например органических кислот, и эрозией электродов, вследствие которой в раствор переходит некоторое ограниченное количество ионов металла.

После окончания опытов электропроводность продолжает возрастать, проявляется так наз. постэффект. Количественный рост электропроводности в этом процессе зависит от числа предшествующих ему разрядов. При подаче 150 разрядов с общей дозой энергии до $0{,}6\cdot10^{21}$ *эв/л* роста электропроводности жидкой среды не наблюдается (см. рис. 1). Не следует, однако, на основании приведенных данных полагать, что изменение концентрации органической добавки не сказывается на условиях организации электрофизического процесса и картине, описывающей механизм развития разряда в водной среде.

С изменением концентрации фенола от 0,007 до 0,7 *моль/л* прежде всего заметно увеличивается длительность предпробивного периода — от 1—3 *мксек* до 20—25 *мксек*. Дело в том, что различия в концентрации фенокси-ионов в растворе обусловливают изменение напряженности поля в приэлектродном слое, вследствие влияния ряда физико-химических явлений, которые более подробно рассматриваются ниже. Разумеется, изменения в длительности первой стадии не могут не отразиться на дальнейшем протекании процесса. Оптические исследования показывают, что на формирование и развитие плазменных образований в значительной мере влияет растворенный фенол, обладающий акцепторными и донорными свойствами, причем влияние это распространяется на размножение носителей свободных зарядов. Как видно из сферограмм на рис. 2, увеличение концентрации фенола приводит к расширению зоны ионизированных ветвей.

Анализ осциллографического материала показывает, что в начале опыта разряды имеют периодический характер с 1,5—2 периодами затухания тока. В ходе опыта закономерно изменяются физико-химические свойства среды; в дополнение к этому вследствие эрозии электродов происходит изменение контактной поверхности, повышается температура раствора. Совокупное воздействие всех этих факторов приводит к увеличению электропроводности жидкости и изменению характера развития разряда, который переходит в апериодический с длительным предпробивным периодом. В заключительной части опыта коли-



1 2 3

Рис. 2. Сферограммы ($1{,}5 \cdot 10^6$ *кадр/сек*) развития разрядов ($U=30$ *кв*; $C=1{,}2$ *мкф*; $l=25$ *мм*) при различной концентрации фенолов: 0,007 (*1*); 0,07 (*2*) и 0,7 (*3*) *моль/л*.

чество выделяющейся в предпробивной период энергии доходит до 20% от общей подведенной в систему энергии.

В табл. 1 приведены усредненные электрофизические показатели, рассчитанные по осциллограммам тока и напряжения, которые иллюстрируют сказанное.

Таблица 1

Основные электрофизические показатели типовых разрядов

Показатели	Число периодов колебаний тока		
	2,0—2,5	1,0—1,5	0,5
Максимальный ток, *кА*	11,0	9,3	7,3
Длительность предпробивного периода, *мксек*	3	12	25
Минимальное сопротивление, *ом*	0,18	0,3	0,6
Энергия за первую половину периода, *дж*	220	250	465
К. п. д. процесса, %	32	46	86

Результаты физико-химической части исследования и их обсуждение

Выше было указано, что организация разряда высокого напряжения в жидкости влечет за собой возбуждение, ионизацию и разложение молекул воды и растворенного вещества, причем в силу количественного их соотношения в системе вероятность возникновения активных частиц на базе превращения молекул воды существенно больше, чем на основе фенола. В итоге в системе формируется и накапливается значительный запас окислителей и восстановителей, причем последние в большей части своей рекомбинируют чрезвычайно быстро до молекулярного водорода. Время жизни кислородсодержащих свободных радикалов — мощных окислителей — более значительно, а продукты их рекомбинации также не теряют окислительной активности.

Поэтому основная часть компонентов реакционной смеси в начале эксперимента, т. е. после небольшого числа разрядов, представлена такими продуктами окисления как карбонильные соединения, многоатомные фенолы и перекись водорода. Дальнейшее ведение процесса сверхкритической дозой, т. е. более чем 150 разрядами приводит к образованию продуктов с меньшим количеством кислорода — многоатомных фенолов, которые представляют собой в основном продукт *пара*-гидроксилирования, причем пирокатехин составляет в среднем только 10% от общей суммы.

Кинетика разложения фенола и образования основных продуктов представлена на рис. 3 и 4. Следует отметить, что увеличение исходной концентрации фенола в исследуемых пределах принципиально не изменяет характер протекающих реакций, но сдвигает переходные процессы в сторону более высокой энергии (ср. кривые *2 А* и *2 В* рис. 3 и *2 А* рис. 4; а также *3 А* и *В* рис. 3, *3 А* рис. 4).

Наряду с продуктами окисления собственно фенола, идентифицированы также газообразные продукты и перекись водорода. Кинетика газообразования представлена на рис. 5. Основным компонентом газа, как и следовало ожидать, является молекулярный водород. Его доля в смеси газов снижается с увеличением дозы и повышением исходной концентрации фенола (для 0,7 *М* — 63—75%, для 0,07 *М* — 86—91%). Доля окиси углерода не зависит от дозы энергии, но заметно увели-

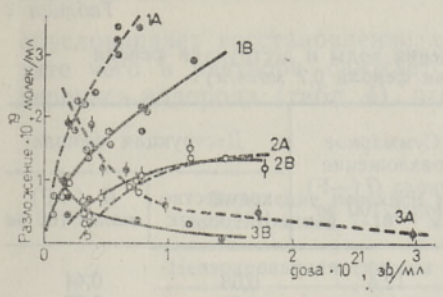


Рис. 3. Кинетика разложения фенола (*1*), образование многоатомных фенолов (*2*) и карбонильных соединений (*3*) в растворах фенола концентрацией 0,7 (*А*) и 0,07 (*В*) *моль/л*.

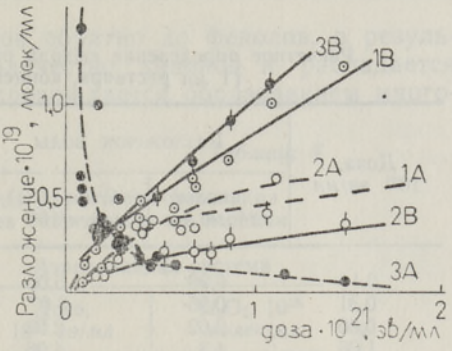


Рис. 4. Кинетика разложения фенола (*1*), образования многоатомных фенолов (*2*) и карбонильных соединений (*3*) в неаэрированном (*А*) и аэрированном растворе (*В*) фенола концентрацией 0,007 *моль/л*.

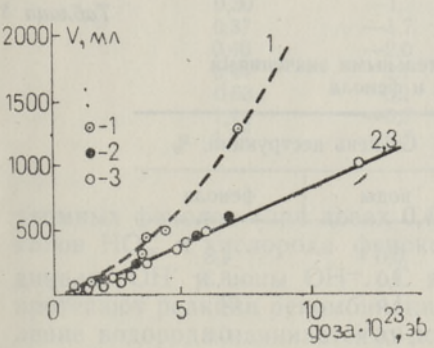


Рис. 5. Кинетика газообразования в растворах фенола концентрацией 0,7 (*1*), 0,07 (*2*) и 0,007 (*3*) *моль/л*.

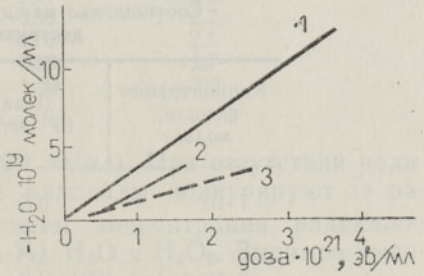


Рис. 6. Расчетные данные по кинетике разложения растворителя (воды) в зависимости от исходной концентрации фенола в растворе; *1* — 0,7; *2* — 0,07; *3* — 0,007.

чивается с повышением концентрации фенола, составляя для 0,7 *М* 13—23%, для 0,007 *М* 9—14% и для $9 \cdot 10^{-4}$ *М* только 0,8% от общего количества газа. В противоположность водороду доля двуокиси углерода в газе сильно возрастает с увеличением дозы и повышением концентрации фенола. При использовании 0,7 *М* раствора она достигает 4—6% вплоть до дозы $7 \cdot 10^{23}$ *эв* и далее возрастает до 11—14%; для 0,007 *М* раствора соответствующие цифры составляют 2—5% и 7—12%. Количество образовавшихся низших углеводородов незначительно, в пересчете на метан оно равно 0,5—3% для 0,7 *М* растворов, в остальных случаях оно еще меньше. Почти во всех случаях отмечается дефицит кислорода, т. е. снижение его концентрации в воздухе в незаполненном жидкостью объеме реактора.

На основе этих данных можно рассчитать условное количество разложенной воды и деструктированного фенола, протекающего с расщеплением его бензольного ядра до образования газообразных продуктов. По «избыточному» количеству водорода, который может образоваться только из воды, подсчитано количество разложенных молекул воды, по углероду — количество фенола, подвергающегося деструкции. Полученные таким образом расчетные данные представлены в табл. 2 для растворов фенола с концентрацией 0,7 *моль/л*. Степень деструкции воды и фенола для всех изученных концентраций охарактеризована в

Таблица 2

Расчетное определение выхода разложения воды и деструкции фенола (1 *мл* раствора, концентрация фенола 0,7 *моль/л*)

Доза, 10^{21} *эв/мл*	Разложение воды		Суммарное разложение фенола G (—F), *молек*/100 *эв*	Деструкция фенола	
	количество 10^{19} *молек*	G (—H_2O), *молек*/100 *эв*		количество 10^{19} *молек*	G (—F), *молек*/100 *эв*
0,18	0,90	5,00	12,4	0,08	0,44
0,31	0,95	3,07	9,9	0,07	0,22
0,80	2,02	2,53	2,7	0,30	0,37
1,06	4,3	4,06	2,9	0,46	0,41
1,20	5,13	4,20	2,6	0,70	0,59
1,81	7,4	4,09	2,6	0,80	0,44
4,03	13,9	3,45	1,7	1,60	0,40

Таблица 3

Соотношение между относительными значениями деструкции воды и фенола

Концентрация фенола, *моль/л*	Доза, 10^{21} *эв/мл*	Степень деструкции, %	
		воды	фенола
$7 \cdot 10^{-1}$	0,5	0,6	4,8
	1,0	1,0	8,3
	1,5	1,5	12
$7 \cdot 10^{-2}$	1,0	0,6	0,8
	1,5	1,0	2
	0,5	0,15	7
$7 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,3	17
	1,5	0,6	19
$9 \cdot 10^{-4}$	0,8	0,12	5

табл. 3. Кинетика разложения воды в зависимости от концентрации фенола изображена на рис. 6. Из рассмотрения графиков можно заключить, что степень разложения растворителя и растворенного вещества находятся в тесной взаимосвязи: при высокой концентрации и низких дозах преимущественно разлагается фенол, при средних дозах — в почти равной степени растворитель и растворенное вещество. При дозах энергией больше $1 \cdot 10^{21}$ *эв/мл* претерпевает разложение преимущественно вода.

На основе приведенного экспериментального материала и литературных данных по элементарным актам радиолиза и фотолиза фенолов можно попытаться представить себе изучаемый процесс для нейтрального водного раствора фенола следующим образом. В начальной стадии опыта растворенный кислород реагирует с наиболее вероятными продуктами разложения воды (см. выше) и фенола (феноксильными радикалами или ионами). В результате образуются новые активные радикалы и ионы типа $HO_2^{\cdot}$, H_2O_2, O_2^-, HO^-, $O^{\cdot}$, HO_2^-, которые в свою очередь вступают во взаимодействие. Эти реакции ведут к образованию карбонильных соединений и перекиси водорода. С исчерпанием ресурсов растворенного кислорода в системе (это отвечает подаче 150—300 разрядов) начинают реагировать активные восстановители, образующиеся из воды (H, e_{aq}^-) и перекиси водорода (OH). Их воздействие

обусловливает восстановление хинонов обратно до фенолов, в результате чего в растворе снижается количество хинонов и распадается перекись водорода (табл. 4), что сопровождается образованием много-

Таблица 4

Выделение перекиси водорода в растворе фенола с концентрацией $7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* в зависимости от аэрации

Неаэрированная система		Аэрированная система	
Доза, 10^{21} *эв/мл*	H_2O_2, 10^{18} *молек/мл*	Доза, 10^{21} *эв/мл*	H_2O_2, 10^{18} *молек/мл*
0,09	0,6	0,10	0,5
0,17	1,8	0,12	0,7
0,24	0,2	0,20	0,7
0,30	—1,7	0,24	1,3
0,37	—1,7	0,36	2,5
0,40	—2,0	0,37	2,9
0,44	0,1	0,50	2,7
0,63	0,2	0,70	2,5
1,14	—0,2	0,80	2,7
1,27	0,7	1,50	3,0

атомных фенолов (при дозах $0,4—0,5 \cdot 10^{21}$ *эв/мл*). При отсутствии радикалов $HO_2^{\cdot}$ и кислорода феноксильные радикалы конкурируют за радикалы $OH^{\cdot}$ и ионы OH^-. С возрастанием концентрации радикалов протекают реакции рекомбинации их на H_2, H_2O и H_2O_2. Видимое выделение водорода начинается с дозы $0,2—0,3 \cdot 10^{21}$ *эв/мл*.

Параллельно с развитием реакций восстановления происходит образование конденсированных ароматических структур типа пирена, антрацена и бензпирена, которые идентифицированы нами только качественно.

В пользу предлагаемого механизма процессов, протекающих в водных растворах фенола под действием больших серий электрических разрядов, говорит направление и характер постэффекта, т. е. изменение состава реакционной смеси в отобранных пробах во времени при хранении их после опыта. При низких дозах в результате постэффекта происходит дальнейшее разложение фенола, процесс протекает вплоть до образования многоатомных фенолов, хинонов и кислот. При дозе $0,7 \cdot 10^{21}$ *эв/мл* (200 разрядов) часть фенола, очевидно, находится в восстановленном состоянии и при действии кислорода воздуха вновь превращается в исходный фенол. В этих пробах постэффект не сопровождается увеличением количества многоатомных фенолов.

Роль дополнительной аэрации системы, по-видимому, заключается не только в обогащении реакционной среды окислителем, но и в выдувании молекулярного водорода. По закону действующих масс часть восстановителей ($H^{\cdot}$) выводится из реакционной среды. При насыщении раствора кислородом воздуха разложение фенола протекает в линейной зависимости от дозы (рис. 4, кривая *1 В*) и стимулирует увеличение количества продуктов с карбонильными функциями (рис. 4, кривая *3 В*, сравн. *3 А* без аэрации). Судя по данным табл. 4, выделение перекиси водорода в аэрированной системе продолжается и при высоких дозах.

Направление постэффекта в опытах с дополнительной аэрацией изменяется в сторону дальнейшего окисления фенола и получения продуктов при всех дозах.

Выводы

Под действием электрических разрядов высокого напряжения происходит разложение растворителя (воды) и растворенного вещества (фенола) с образованием кислородосодержащих продуктов, перекиси водорода и газообразных соединений.

Показано наличие непосредственной взаимосвязи между характеристикой разряда и концентрацией фенола и изменением состава среды вследствие протекающих химических реакций, определяющих соответствующие изменения электрофизических свойств среды.

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. Кондриков Н. Б., Уч. зап. Дальневост. унив., 8, 61 (1966).
6. Быстров В. И., Хомутов Н. Е., Чернышев С. Ф., Тез. докл. на 4 совещании по электрохимии орг. соединений, М., 1962, с. 50.
7. Pasynkiewicz J., Gaz. Woda, Tech. Sanit. **41**, 331 (1967).
8. Вилесов Н. Г., Кантор М. Т., Костюковская А. А., Хим. промышленность Украины. Научно-прос. сб. № 4, 22 (1967).
9. Вилесов Н. Г., Кантор М. Т., Хим. промышленность Украины. Научно-прос. сб. № 4, 46 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/VII 1973

B. BRODSKAJA, Uuve KIRSO, M. GUBERGRITS

KÕRGEPINGE ELEKTRILAHENDUSTE TOIME ORGAANILISTE ÜHENDITE VESILAHUSTELE

1. Fenooli lahused

Uuriti kõrgepinge elektrilahenduste toimet erineva kontsentratsiooniga ($9\cdot10^{-4}$—0,7 M) fenooli vesilahustele. Tekkinud madalatemperatuurse plasma kanali kuju sõltus fenooli kontsentratsioonist ja eelnenud elektrilahenduste arvust. Fenooli ja vee lagunemisel tekkis lahuses rida hapnikuühendeid ja eraldusid gaasilised produktid.

B. BRODSKAYA, Uuve KIRSO, M. GUBERGRITS

RESEARCH OF HIGH VOLTAGE ELECTRIC DISCHARGE SETTLEMENTS IN WATER SOLUTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

1. Solution of phenol

The influence of high voltage electric discharge on the solutions of phenol ($9\cdot10^{-4}$—0.7 M) has been studied. The form of low temperature plasma channel depends on the concentration of phenol and on the number of preceding impulses. As a result of the decomposition of phenol and water, a number of oxygen compounds was formed.