

МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ

Л.Т. Бугаенко*, Т.А. Калинина**, Г.В. Ковалев*, А.М. Сизиков**

**Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова,
119899, Москва, Воробьевы горы*

***Омский государственный университет,
644050, Омск, пр.Мира 55а, E-mail to "bugaenko@rc.chem.msu.ru*

Анодный микроразряд представляет собой квазиравновесное плазменное образование при атмосферном давлении, возникающее при наложении электрического напряжения 300-700 В на поверхности вентильных металлов, погруженных в раствор электролита. К вентильным металлам относятся те металлы, на поверхности которых в естественных или принудительных (анодное окисление, окисление при высоких температурах) условиях создается достаточно толстая, порядка долей мкм оксидная пленка. Это – Cu, Mg, Zn, Cd, Al, Y, Si, Ti, Zr, W, Nb, Ta, Sb, Bi, Fe, Co, Ni и др. Некоторые физические свойства микроразряда на алюминии в первом приближении описаны [1]. Форма плазменного образования – усеченный шар, размеры – доли мм, время жизни зависит от вида металла, плотности тока, состава и концентрации электролита и при плотности тока 100 мА/кв.см. на алюминиевом аноде в 0.02-0.08 М растворе карбоната натрия время жизни плазменного образования составляет 70-200 мкс. В зоне микроразряда возникает парогазовый пузырек (ПП), в котором температура составляет несколько тысяч градусов Кельвина, поэтому зона микроразряда имеет яркое свечение, в спектре которого присутствуют линии вентильного металла и элементов солей, составляющих электролит.

Физико-химические процессы, протекающие в ПП, изучены в существенно меньшей степени, хотя некоторые определенные представления в этом направлении имеются. Так, исследования в растворах электролитов, содержащих акцепторы радикалов, показали [1,2], что в парогазовом пузырьке микроразряда возникают радикалы гидроксила, гидратированные электроны и, по-видимому, атомарный водород. Эти радикалы выходят из зоны разряда в прилегающий к ПП слой жидкости и взаимодействуют в этом слое с акцепторами. Выход гидратированных электронов, определенный методом акцептора, достигает 1.5 электрона на 100 эВ [2]. Изучение продуктов превращения таких летучих акцепторов радикалов как метанол и этанол показало, что эти акцепторы в ПП превращаются в разнообразные газové продукты за счет высокой температуры в ПП. По-видимому, эти акцепторы взаимодействуют с колебательно возбужденными молекулами воды [1,3]. В то же время из спиртов образуются гликоли, что согласуется с переходом радикалов из ПП в объем раствора, поскольку гликоли имеют низкую температуру разложения и не могут сохраниться в ПП за время его жизни. Суммарный выход разрушения спиртов достигает величины 3 молекулы на 100 эВ подведенной энергии или более 16 молекул на один электрон, прошедший сквозь систему, что указывает на сверхфарадеевский выход активных частиц в зоне микроразряда.

В настоящем докладе представлены данные о процессах, происходящих под действием микроразрядов на алюминии в водных эмульсиях углеводородов в карбонатном электролите. Изучались растворы пентадекана, тридекана, декана, октана и стирола. Эмульсии готовили воздействием ультразвука. Фотографированием под микроскопом было определено дисперсионное распределение, которое оказалось степенным – число капель эмульсии было обратно пропорционально квадрату их диаметра. Средний размер капель эмульсии составлял 4 мкм. Эмульсии были устойчивы в течение нескольких часов. В опытах концентрация углеводорода варьировалась от 0.1 до 30 г/л.

Под воздействием микроэлектрического разряда происходило разрушение углеводорода, образование газов и появление твердого полимера. Начальные энергетические выходы всех перечисленных веществ возрастали по мере повышения концентрации углеводорода.

Наиболее подробно было исследовано воздействие микроэлектрического разряда на эмульсии пентадекана [4,5]. Состав газообразных продуктов разрушения пентадекана сложен. Основным газообразным продуктом был водород. Также наблюдалось выделение кислорода, оксида углерода (II) и легких углеводородов. Углеводородные газы содержали метан (основной углеводородный продукт), а также предельные и непредельные углеводороды с числом атомов углерода до пяти (шестиатомные по углероду углеводороды обнаружены не были), среди которых присутствовали как линейные, так и разветвленные углеводороды. Энергетические выходы суммы углеводородных газов не зависели от концентрации углеводорода в эмульсии и составляли 0.05 молекул углеводорода на 100 эВ. Выходы были тем ниже, чем длиннее была углеводородная цепочка. Состав углеводородных газов при действии микроэлектрического разряда был существенно отличен от состава углеводородных газов, возникающих при радиолизе жидких углеводородов. При действии радиации выходы газов с двумя и тремя атомами углерода были выше выходов метана, тогда как при действии микроэлектрического разряда метан был основным газообразным углеводородным продуктом. На этом основании можно заключить, что при действии микроэлектрического разряда образование газообразных углеводородов происходит в ППП, по-видимому, за счет колебательно возбужденных молекул воды.

При малых степенях превращения выход убыли исходного углеводорода линейно увеличивается с ростом поглощенной энергии, при больших – энергетический выход падает. Было также обнаружено, что при действии микроэлектрического разряда дисперсионная кривая искажается. Сначала из нее исчезают крупные капли эмульсии (с диаметром порядка мкм), в которых сосредоточена основная часть углеводорода, а при больших степенях превращения начинают исчезать и малые капли эмульсии, имеющие диаметр, равный долям мкм. Поэтому энергетический выход разрушения пентадекана падает при больших степенях разрушения.

Отделенный от эмульсии сразу же по окончании эксперимента твердый продукт представлял собой под микроскопом пустотелые шарики, всплывающие в воде, которые через некоторое время лопались и превращались в плоские лепешки. Диаметр пустотелых шариков был в 2-4 раза меньше диаметра светящейся зоны ППП. По разломам одиночных оболочек можно судить, что толщина стенок шариков составляет доли мкм. Доля энергетического выхода твердого продукта составляет 0.7 - 0.9 от энергетического выхода разрушения пентадекана. Получающееся при действии микроэлектрического разряда твердое вещество было практически нерастворимо в воде и многих органических растворителях, а при нагревании до 260 °С оно обугливалось без плавления, имело плотность 0.72 ± 0.02 г/куб.см, инфракрасный спектр показал наличие в твердом продукте гидроксильных, карбоксильных, карбонильных групп и двойных связей. Элементарный анализ дал формулу $C_{30 \pm 3}H_{54 \pm 9}O_3$. Сумма полученной информации позволяет считать твердый продукт поликонденсатом. Предложен следующий механизм образования поликонденсата. Возникающий ППП микроэлектрического разряда собирает во время своего роста на границе раздела газ-жидкость капли эмульсии, которые растекаются по поверхности раздела за счет поверхностного натяжения. Часть пентадекана при этом испаряется в ППП, где и разрушается до легких углеводородов. Одновременно с растеканием углеводорода по поверхности ППП в приповерхностный слой из ППП выходят активные радикалы: радикалы гидроксила и атомы водорода, которые отрывают от молекул пентадекана атом водорода и превращают их в пентадецильные радикалы, которые рекомбинируют в димеры, подвергающиеся последующему действию радикалов, так что в конечном итоге возникает поликонденсат, имеющий пространственную сетку, что согласуется с формой получающегося твердого продукта в виде полых сфер. Далее, растущий поликонденсат участвует в реакции окисления, так как при микроэлектрическом разряде в водном растворе всегда

образуется кислород, в результате чего в твердом продукте появляются гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы. Возникающая при рекомбинации радикалов пленка поликонденсата препятствует полному развитию ППП, поэтому он имеет меньшие размеры, нежели в случае чистого электролита. Эта же пленка препятствует проникновению в ППП пентадекана взамен разложившегося за счет плазмохимических реакций. Максимальный выход образования поликонденсата в единицах разрушенного пентадекана, составляет 1.5 молекула/100 эВ. Поскольку основным радикальным продуктом, разрушающим пентадекан является радикал гидроксила, мы можем считать, что эта величина представляет собой выход радикалов гидроксила. Это, по-видимому, справедливо, так как он совпадает с приведенным выше выходом гидратированных электронов – 1.5 электрон/100 эВ [2].

Аналогичные процессы происходят и в эмульсиях тридекана, декана и октана, поскольку в них также происходят разрушение углеводорода под действием микроразряда, газовыделение и образование твердого продукта. Однако энергетические выходы в этом случае иные. Чем меньше длина углеводорода, тем меньше доля твердого продукта в выходе разрушения углеводорода и тем больший выход углеводородных газов. Это согласуется с более высоким давлением паров этих углеводородов (их концентрация в ППП возрастает с уменьшением длины углеводорода) и с менее плотной сеткой поликонденсата вокруг ППП, так как требуется больше молекул углеводорода, чтобы получить пространственную сетку.

В случае эмульсии стирола процесс воздействия микроразряда на эмульсию протекает так же, как и в случае эмульсии пентадекана, но процесс протекает более эффективно – выход разрушения пентадекана выше 1.5 молекула/100 эВ достигается при концентрации стирола в эмульсии на порядок меньшей, чем концентрация пентадекана. Это хорошо согласуется с реакционной способностью этих углеводородов по отношению к радикалу гидроксила – стирол имеет константу скорости реакции с радикалом гидроксила на порядок величины большую, чем пентадекан. Выход разрушения стирола также выше, чем выход разрушения пентадекана – он достигает 8 молекул на 100 эВ в 0.04 М растворе стирола. Это можно объяснить тем, что в случае стирола имеет место не поликонденсация углеводорода, а его полимеризация.

Полученные нами данные расширяют представления о физико-химических процессах, протекающих в водных растворах органических веществ при действии микроразряда.

Разрушение под действием микроразряда углеводородов и их производных с большим молекулярным весом и плохо растворимых в воде может быть использовано для очистки водных растворов от этих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 00-03-032147).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаенко Л.Т., Вольф Е.Г., Калязин Е.П., Ковалев Г.В., Сизиков А.М. *Плазмохимия-90. Ч.1* /Под ред. Полака Л.С.М.:ИНХС АН СССР. 1990. С.8.
2. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. *Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов.*Новосибирск. Наука. СО.1991.
3. Бугаенко Л.Т., Вольф Е.Г., Калязин Е.П., Ковалев Г.В., Сизиков А.М. // *Химия высоких энергий.* 1995. Т.29. №6. С.456.
4. Сизиков А.М., Калинина Т.А., Глиздинский И.А., Бугаенко Л.Т. // *Химия высоких энергий.* 2001. Т.35. № 3. С.219.
5. Калинина Т.А., Сизиков А.М., Бугаенко Л.Т. // *Химия высоких энергий.* 2001. Т.35. №5.С.393.