

УДК 544.01:544.03

К.А.Каздобин, Е.Д.Першина**РОЛЬ ПРОЦЕССОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ЭКОЛОГИИ ВОДОЕМА**

Экспериментально показано существование в воде супрамолекулярного комплекса с растворенным кислородом, который является источником генерации пероксида водорода. Образование парамагнитного комплекса сопровождается ростом проводимости воды на 4 порядка и фиксируется на спектрах электрохимического импеданса в виде индуктивного сопротивления. Комплекс накапливает энергию, которая в дальнейшем расходуется на редокс-реакции окисления в природной воде. Доказано наличие парамагнитных частиц в структуре многокомпонентного двойного электрического слоя в суспензиях слоистых неорганических материалов — алюмосиликатов в результате поглощения кислорода из воды. Благодаря этому природная вода приобретает способность к очистке под действием механохимических воздействий.

ВВЕДЕНИЕ. Деградация водоемов относится к наиболее ощутимым факторам нарушения экологического равновесия. С каждым годом расходуется все больше средств на очищение природной среды от загрязнений, вносимых деятельностью человека. Разрабатываются интенсивные технологии локального и общего очищения выбросов и стоков, которые нуждаются во все больших капитальных и эксплуатационных затратах. При этом в природе имеются отработанные тысячелетиями собственные механизмы самоочищения, обусловленные действием энергии солнца и ветра, то есть фото- и механохимическими факторами [1, 2]. Более того, древние системы водоочистки базируются именно на этих принципах.

Природная вода — это сложная гетерогенная система, в которой перенос компонентов в реакционное пространство осуществляется в условиях низкой энтропии. При воздействии внешних факторов происходит существенное изменение не только термодинамических и кинетических параметров воды и растворов на ее основе, но и доминирующих каналов превращения самой воды.

Многими современными методами установлено гетерогенное состояние воды, в котором сохраняются элементы дальнего порядка в структуре выше точки плавления [3—11]. Гетерогенные структуры фиксируются в области тем-

пературного интервала существования живой природы (0—35 °С) и способны приводить к "мягким" локальным изменениям свойств воды, ускоряя или тормозя природные процессы. Поскольку механизмы формирования супрамолекулярных кластеров не ясны, предпринят ряд попыток их квантово-химического моделирования [12—14]. Показаны возможности энергетического выигрыша при образовании в воде супрамолекулярных структур. Особый интерес представляют расчеты [14], указывающие на немонотонное возрастание общего дипольного момента кислородсодержащих кластеров с увеличением их размера в интервале $10 > n > 50$ формульных единиц.

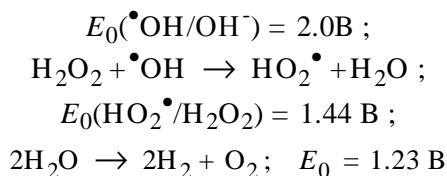
С другой стороны, большинство умозрительно построенных моделей супрамолекулярного строения воды [15] никак не противоречат общеизвестным положениям молекулярной физики о сохранении в материалах остатков дальнего порядка кристаллической структуры до температур на 50° выше точки плавления [16].

Гетерогенные образования существенным образом влияют на механизм проводимости воды благодаря возможности демпфирования заряда в квазикристаллическом каркасе либо в иной супрамолекулярной структуре [8, 12]. Этим чистая вода существенно отличается от растворов электролитов, в которых существуют в основном структуры ближнего порядка,

возникающие при сольватации ионов [17].

Именно возможностью демпфирования заряда в квазикристаллическом каркасе либо в иной супрамолекулярной структуре можно объяснить временные изменения рН-статуса чистой воды, например, при пропускании через фильтры различной структуры пористости [18]. Они вызваны безреагентным сдвигом ионогенных групп структур дальнего порядка (H^+ или OH^-), вызванных их деформацией. В зависимости от химии поверхности фильтра такие изменения достигают 2 ед. рН. Подобные явления наблюдаются при обработке воды неоднородным магнитным полем, которое в первую очередь должно воздействовать на растворенный кислород, являющийся парамагнетиком, что тоже деформирует элементы структур дальнего порядка с образованием новых *p*-дефектов [19]. В этом случае изменения достигают 4 ед. рН! Названные эффекты следует принимать во внимание при рассмотрении поведения воды в природных явлениях. Учет разности значений рН в объеме и в поверхностном слое воды [20, 21] позволяет пересмотреть процессы эрозии минералов.

Роль пероксида водорода, H_2O_2 , в процессах самоочищения природных вод общеизвестна [1, 2]. Большинство исследователей считают источником ее возникновения гомогенные фотохимические процессы, основанные на механизмах Фентона (катионы) и Семенова (анионы). Однако максимум интенсивности образования H_2O_2 приходится на область дальней ультрафиолетовой части спектра [22]. Более того, термодинамический анализ радикальных равновесий



показывает [23], что такие реакции могут протекать лишь с исчезающе малой скоростью. В противном случае наступило бы разложение воды. В природной воде окислительная обстановка редко превышает $E_h \approx 0.6\text{В}$. Поэтому мы считаем, что фотохимический процесс образования H_2O_2 не является единственным.

Основная доля процессов самоочищения водоема протекает на границе раздела вода—ми-

нералы, где происходит диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием перекисных соединений, способных в дальнейшем окислять органические загрязнения. Роль минералов сводится к оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций. В подавляющем большинстве редокс-процессы протекают при участии природных алюмосиликатов [24]. Эти минералы обладают двумя уникальными особенностями: бислоистой кристаллической структурой, способной к набуханию, и включениями слабосвязанных ионов металлов переменной валентности, способных к обмену электрона в воде. С учетом сложного гетерогенного строения природной воды подобные реакции будут протекать без броуновского движения, то есть в условиях низкой энтропии. При этом возникает вопрос об энергетической "дотации" подобных систем, необходимой для самопроизвольного протекания редокс-реакций и генерации сильных окислителей. Нахождение источников энергии, позволяющих осуществлять такие реакции, даст возможность контролировать и усилить природные механизмы самоочищения без существенных материальных затрат.

Необходимая информация может быть получена при исследовании поведения воды, электролитов и границ раздела вода—минерал—кислород в электромагнитном поле, моделирующем поле Земли, с использованием метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [17]. Современная методология СЭИ или RCL-метрии позволяет выделить в спектре импеданса не только сопротивление, емкость и массоперенос, но и проявления индуктивного сопротивления, а также признаки редокс-реакций.

Перенос заряда и формирование редокс-пар лежат в основе любого процесса трансформации энергии. Однако в большинстве теоретических и экспериментальных исследований вода рассматривалась как инертная среда, не участвующая в электродных процессах. Ранее [15] нами выдвинута гипотеза о комплексном протонно-электронном механизме проводимости воды, содержащей кислород. Поэтому изучение накопления и трансформации энергии при протекании окислительно-восстановительных реакций на границе раздела электрод—вода в чистой воде, в разбавленном электролите, в воде, содержащей кислород, и на границе раздела вода—минерал—кис-

лород является предметом настоящей работы.

Вода и минерал являются изоляторами или слабыми электролитами. Для оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций необходимо обеспечить подвод энергии к реакционному центру. С целью определения механизмов проводимости границ раздела фаз проведен цикл исследований методом СЭИ [25–27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Механизмы электропроводности растворов, минералов и суспензий вода—минерал—кислород определяли на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV, the Netherlands, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Измерения проводили по стандартной процедуре в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1.0 МГц с амплитудой одиночного импульса ± 5 мВ. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.9 с последующей обработкой методом комплексных амплитуд. Графические данные приведены без пересчета на удельные величины в связи с условиями работы прикладного пакета ZView 2.0.

На первом этапе рассмотрены разбавленные сильные электролиты и чистая вода [27]. Поводом к этому послужили значительные различия в электропроводности в обескислороженных и кислородсодержащих растворах (табл. 1). Из данных, приведенных в таблице, следует, что содержание кислорода в разбавленных электролитах отличается незначительно. Следовательно, проводимость систем определяется их структурными особенностями.

Спектры импеданса и параметры эквивалентных схем растворов сильных электролитов 0.1 М КСl и 0.01 М Na₂SO₄ представлены на рис. 1.

Т а б л и ц а 1

Значения удельной электропроводности χ исследованных растворов, измеренные при 3 кГц

Компонента	χ , См/см, данные		[O ₂], мл/л
	наши	литературные	
Вода дистиллированная + O ₂	$1.64 \cdot 10^{-4}$		9.0
Вода дистиллированная дегазированная	$7.33 \cdot 10^{-8}$	$5.56 \cdot 10^{-8}$ [3]	—
0.01 М водный раствор Na ₂ SO ₄ , pH 6.5	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ [18]	9.0
0.1 М водный раствор КСl, pH 6.8	$9.98 \cdot 10^{-3}$	$12.88 \cdot 10^{-3}$ [18]	8.6

Из них следует, что в 0.1 М растворе КСl наблюдается фарадеевский перенос зарядов, описываемый классической теорией электропроводности [23]. Спектр представлен прямой линией с отрицательным значением комплексного сопротивления. Отрицательное значение мнимого числа находится в соответствии с уравнением:

$$\underline{Z} = -j/\omega C = -jX_C, \quad (1)$$

а эквивалентная цепь является цепью емкостного типа (рис. 1, а).

Значительно сложнее эквивалентная схема для кислородсодержащего раствора Na₂SO₄, что связано с особенностями электродных реакций кислородсодержащих анионов. В этом случае положительное значение описывается уравнением:

$$\underline{Z} = j\omega L = jX_L. \quad (2)$$

Следовательно, эквивалентная схема соответствует цепи индуктивного типа. Наличие и положительного, и отрицательного значения мнимой части сопротивления указывает на возможность реализации цепи как емкостного, так и индуктивного типа. Тогда при нулевых значениях мнимых сопротивлений происходит реализация равновероятных возможностей (рис. 1, б):

$$-jX_C = jX_L. \quad (3)$$

Эквивалентная схема раствора Na₂SO₄, содержащая одновременно емкостное и индуктивное сопротивление, дала наибольшую сходимость с экспериментальными данными. Появление индуктивного сопротивления возможно, если в системе присутствуют частицы, обладающие собственным магнитным моментом. К таким частицам можно отнести активные формы кислорода, которые появляются в результате электродной реакции.

Поскольку Na₂SO₄ является индифферентным электролитом, основное участие в образовании этих активных форм принимает вода. Полученные спектры импеданса для чистой воды (рис. 2) не имеют положительной мнимой части сопротивления, однако в определенном диапазоне находятся на его нулевой отметке, что тоже по-

является результатом электродной реакции. Поскольку Na₂SO₄ является индифферентным электролитом, основное участие в образовании этих активных форм принимает вода. Полученные спектры импеданса для чистой воды (рис. 2) не имеют положительной мнимой части сопротивления, однако в определенном диапазоне находятся на его нулевой отметке, что тоже по-

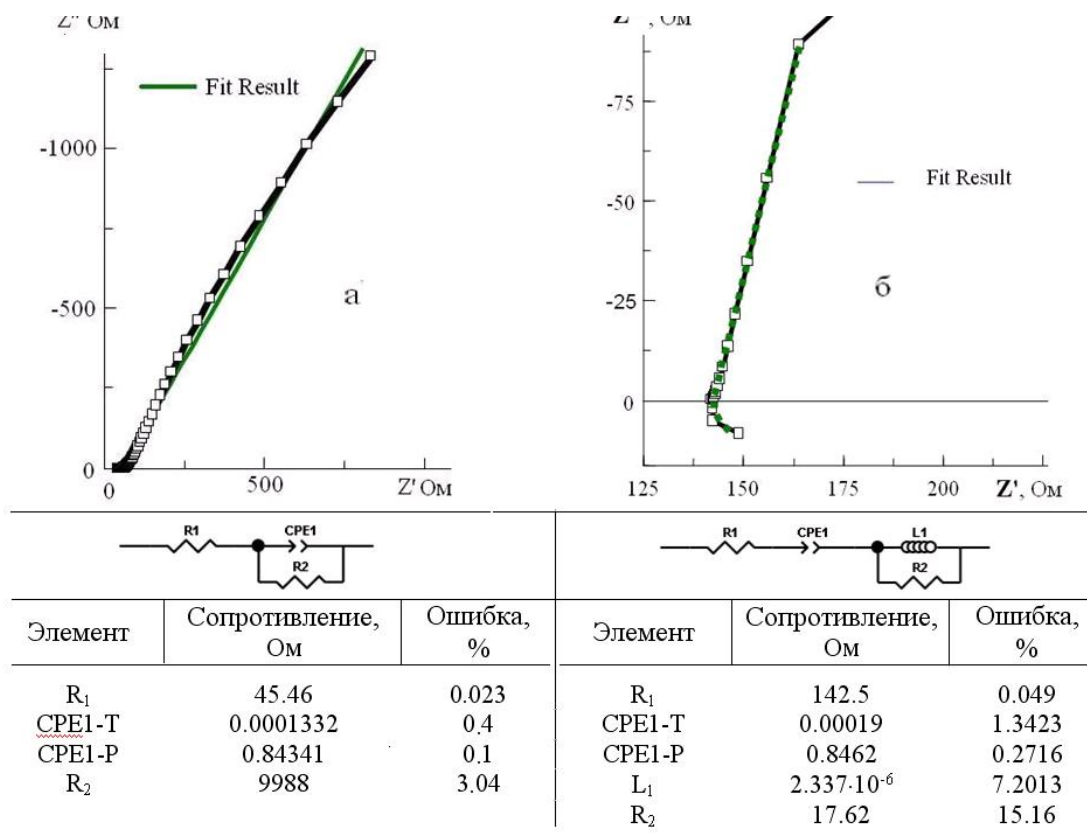


Рис. 1. Спектры импеданса растворов 0.1 М КСl (а) и 0.01 М Na₂SO₄ (б) и их эквивалентные схемы.

зволяет предположить равновероятную реализацию эквивалентных схем, описанных выше. Это происходит в случае воды, насыщенной кислородом (рис. 2, б). В дегазированной воде эквивалентная схема максимально приближается к схеме колебательного контура.

Параметры СЭИ дистиллированной воды в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Если для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (рис. 2, а), спектр подобен спектрам электролитов с отклонениями в высокочастотной области, то в спектре воды, содержащей кислород (рис. 2, б), появляется значительный вклад индуктивного сопротивления [16]. Из данных табл. 2 следует, что его величина изменяется от $-15.6 \cdot 10^{-4}$ до $-1.13 \cdot 10^6$ Ом. Столь значительные отличия могут быть связаны с особенностями структуры воды.

Расчет конфигураций кластеров воды показал, что возможно образование фуллереноподобных структур, содержащих от 2 до 59 форму-

льных единиц, а наиболее вероятной является структура 24(H₂O). При моделировании кластера, содержащего молекулу кислорода, установлено, что его структура уплощается, общий дипольный момент уменьшается с 11.823 D (24H₂O) до 8.827 D (24H₂O+O₂), а в центре кластера наблюдается формирование молекулы пероксида водорода [28, 29]. Суммарный дипольный момент уменьшается на 2.996 D, что несколько превы-

Т а б л и ц а 2

Параметры эквивалентных схем для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (1) и насыщенной кислородом (2)

Параметр, Ом	H ₂ O	H ₂ O + O ₂
L	$-15.6 \cdot 10^{-4}$	$-1.13 \cdot 10^6$
R	$122.0 \cdot 10^2$	$-7.2 \cdot 10^4$
CPE-T	$116 \cdot 10^{-6}$	$115 \cdot 10^{-7}$
CPE-P	$64.6 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$

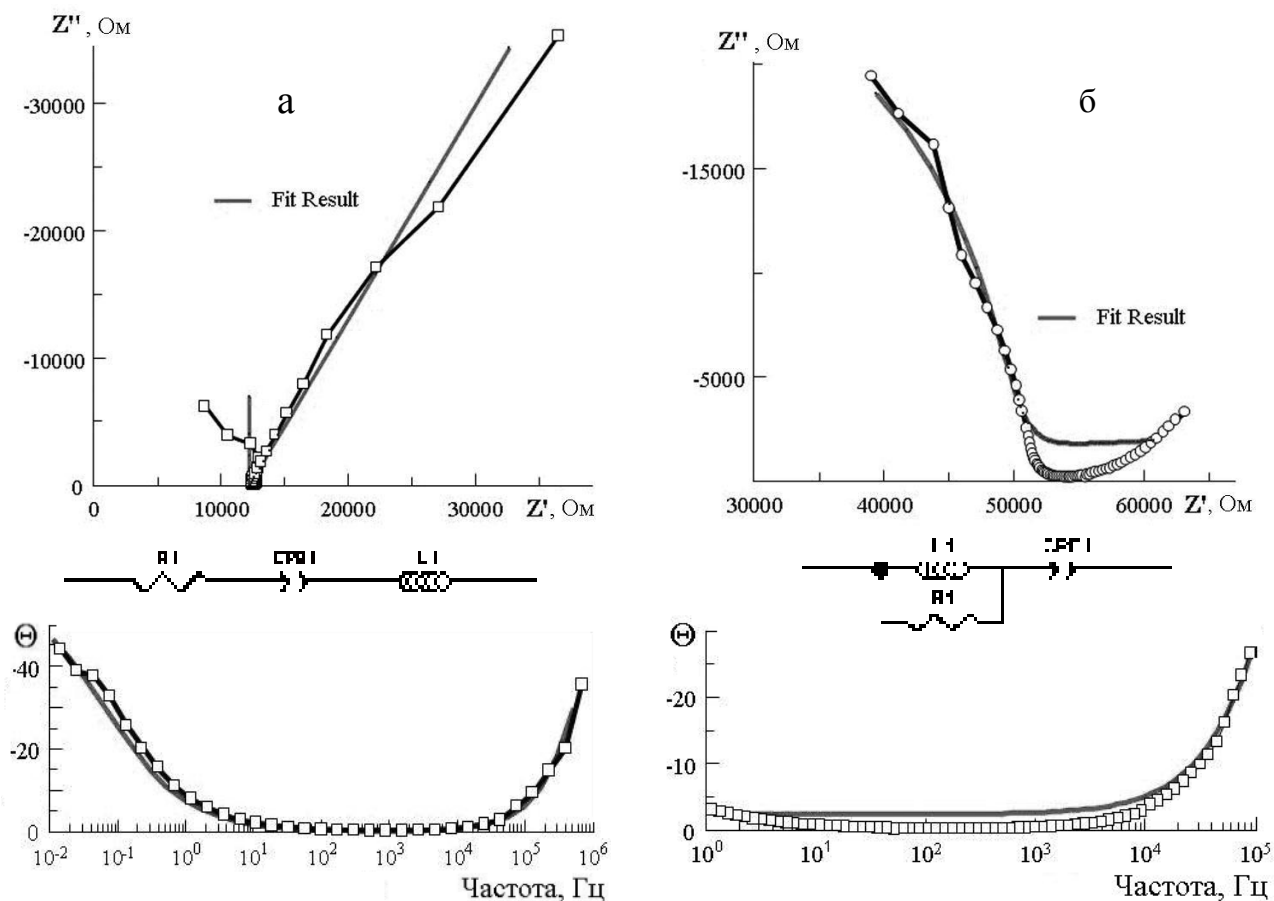


Рис. 2. Спектры и эквивалентные схемы импеданса для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (а) и насыщенной кислородом (б).

шает дипольный момент молекулы H_2O_2 и свидетельствует о достаточно сильной поляризации противоположной направленности. При этом молекула кислорода имеет нулевой дипольный момент. Значения дипольного момента указывают на то, что каждый атом кислорода этой структуры, попадая внутрь кластера, поляризуется в среднем на 1.45 D. Согласно Домрачеву [12], такое образование при механическом воздействии должно генерировать H_2O_2 .

Анализ сдвига фазового угла в спектре импеданса воды (рис. 2) обнаружил значительное его смещение в отрицательную область и в низкочастотном, и в высокочастотном диапазоне в случае воды без кислорода. В воде, насыщенной кислородом, в достаточно широком частотном диапазоне смещение фазового угла отсутствует. Это в соответствии с уравнением (4) свидетель-

ствует о равновероятном участии индуктивной и емкостной составляющих импеданса:

$$\operatorname{tg}\Theta = (X_L - X_C)/R, \quad (4)$$

где R — активное сопротивление, $R \neq 0$.

Отсутствие в чистой воде компонентов, формирующих диффузную область двойного электрического слоя (ДЭС), а также введение в нее электрохимически активного газа — кислорода, привело к необходимости моделирования принципиально новых эквивалентных схем. Поскольку молекула кислорода и его активные формы обладают магнитными свойствами, их присутствие в реакционном пространстве может вызвать токи самоиндукции. Для учета специфичности строения приэлектродного слоя при анодном выделении кислорода в состав эквивалентной схемы процесса уже вводили индуктивное

сопротивление [30—33]. Такая модель, содержащая две временные константы, смогла адекватно описать выделение кислорода/озона на инертном $\beta\text{-PbO}_2$ электроде в отсутствие диффузионного контроля. В модели учтены: нескомпенсированное сопротивление раствора R_Ω , емкость ДЭС (dl) в виде элемента постоянной фазы (CPE₁ или C_{dl}); сопротивление переноса заряда R_{ct} , адсорбционная псевдоемкость интермедиатов реакции CPE₂ (C_{dl}) и сопротивление адсорбированных интермедиатов R_{ads} . Введение в схему индуктивного сопротивления понадобилось ввиду его проявления в высокочастотной части спектра импеданса [32, 34, 35].

Однако требуется прямое доказательство существования столь высокого индуктивного сопротивления в воде, насыщенной кислородом, — природной воде. Оно получено в простом эксперименте [27], в котором определялся отклик исследуемых систем на электромагнитное поле. В качестве вторичной обмотки трансформатора переменного тока использовали трубки диаметром 15 мм, длиной 150 мм, содержащие по 500 витков медного провода ПЭЛ 0.15 снаружи поливинилхлоридного или стеклянного каркаса (рис. 3, а). В концы трубки были вмонтированы платиновые электроды. На обмотку подавалось переменное напряжение амплитудой 18.75 В и частотой 50 Гц. Полученный отклик измеряли на концах трубки с помощью высокоомного вольтметра.

Видно, что в достаточно широком температурном диапазоне в присутствии электромагнитного поля в воде с ростом температуры наблюдается плавное падение отклика напряжения, который исчезает только при температуре 60 °С. При этом в растворах электролитов (рис. 3, б, кривые 3, 4) подобное явление отсутствует. Таким образом, можно предположить, что чистая вода, содержащая кислород, имеет собственную устойчивую динамическую структуру, способную удерживать активные формы кислорода, формируя подобие микросоленоидов.

Сравнительный анализ эквивалентных схем импульсных трансформаторов (рис. 4) обнаружил корреляцию элементов модельной цепи воды, содержащей кислород, с эквивалентными схемами импульсных трансформаторов, что позволяет предположить, что в диапазонах частот, имеющих отрицательное значение сдвига фазового

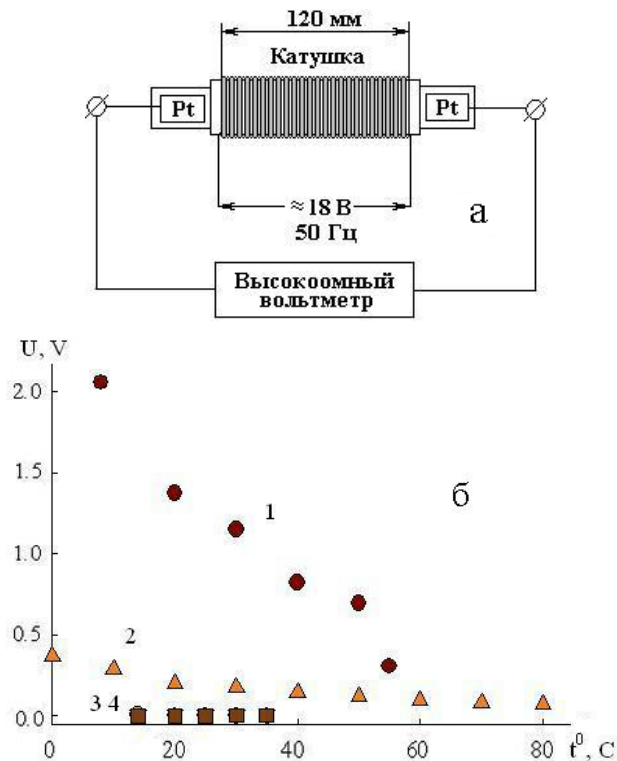


Рис. 3. Схема установки (а) и результаты эксперимента (б) по изменению отклика переменного напряжения в соленоиде: 1, 2 — бидистиллированная вода, поливинилхлоридный и стеклянный каркас соответственно; 3, 4 — 0.1 М КСl и 0.01 М Na₂SO₄ соответственно, стеклянный каркас.

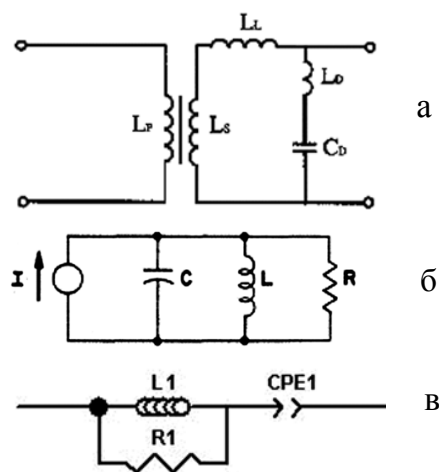


Рис. 4. Эквивалентные схемы импульсного трансформатора с распределенной емкостью (а), импульсного трансформатора Лапласа [19] (б), электрохимической системы с водой, содержащей кислород (вторичная обмотка трансформатора) (в).

угла, возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду с кислородом. В отсутствие кислорода подобная схема не реализуется.

Интересно также поведение второй составляющей границы раздела — минерала. Представления о поведении такой границы сформированы давно [34], хотя вызывают множество вопросов. Нами рассмотрено электрохимическое поведение наиболее распространенного в природе алюмосиликата — бентонита [25]. Алюмосиликаты относят к классу протонных проводников. Последние являются квазитвердыми электролитами [35], в которых протоны движутся по сетке водородных связей. Поэтому вне зависимости от того, идет ли процесс диффузии по зернам (слоям), или по межзерненным границам скорости диффузии протона должны быть аналогичны параметрам в водных растворах.

При погружении алюмосиликата в воду или в другие полярные растворители происходит диссоциация (ион–противоион), вследствие чего противоион приобретает возможность движения под действием градиента потенциала. Вместе с растворителем к минералу поступают ионы того же знака заряда, что и фиксированные катионы, однако их вклад в токовую составляющую незначителен. Проводимость ионитов значительно возрастает при диссоциации локализованных на поверхности ионогенных групп. В этом случае в межслойном пространстве образуется высокоподвижный “раствор”, содержащий молекулы воды и ионы минерала. Присутствие протонных дефектов (H_3O^+ или OH^-) обуславливает достаточно высокую протонную проводимость гидратированных соединений, величина которой может достигать 10^{-1} См·см⁻¹ при комнатной температуре. В пространстве между слоями различных ионообменных веществ локализуются молекулы воды, количество которых колеблется от 7 до 12 на формульную единицу. Если же это вещество со слоистой структурой, то количество молекул воды, содержащихся в структуре, возрастает на порядки. Молекулы воды удерживаются на поверхности частиц лишь за счет слабых координационных и водородных связей и поэтому

весьма подвижны. В межслойном пространстве таких соединений находится раствор соединения $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [35]. Этот раствор является аналогом заряженного дефектного слоя у поверхности оксидной фазы. Наши исследования подтвердили роль адсорбированной воды в механизме проводимости и накопления энергии на поверхности раздела фаз [25].

По данным ИК-спектрии в воздушно-сухом образце в области 3100—3500 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения $\nu(\text{OH})$ адсорбированной воды, которая инициирует деформационные колебания OH-групп молекул воды и свободных гидроксильных групп минерала (полосы поглощения при 1600—1650 см⁻¹), что свидетельствует о значительном количестве полярных групп на поверхности минерала.

Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса для природного воздушно-сухого бентонита представляет собой полукруг с

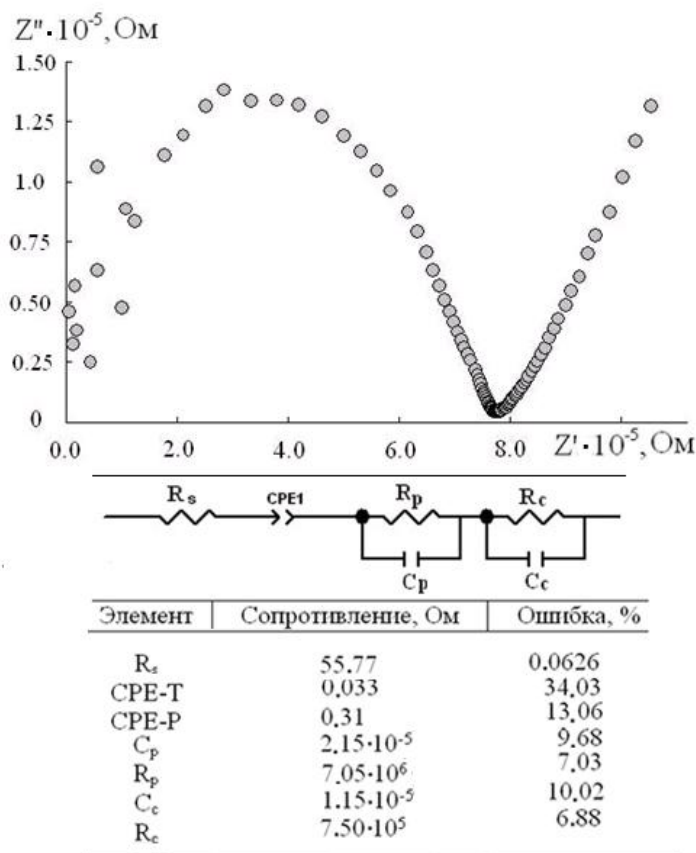


Рис. 5. Зависимость составляющих импеданса и эквивалентная схема природного воздушно-сухого бентонита.

максимумом на частоте $4.3 \cdot 10^4$ Гц (рис. 5). При этом полный импеданс системы остается неизменным в широком диапазоне частот ($0.01—10^6$ Гц). На частоте 10^4 Гц он начинает снижаться и достигает минимума на частоте $8 \cdot 10^5$ Гц. Это соответствует высокочастотному диапазону длин волн, при котором происходит разрыв водородных связей. Наблюдается снижение фарадеевского сопротивления на порядок, что связано с появлением фарадеевского тока за счет протекания редокс-реакции с образованием электроактивных газов и формированием ДЭС с участием воды, оксидов металлов, содержащихся в алюмосиликате, и кислорода (рис. 6).

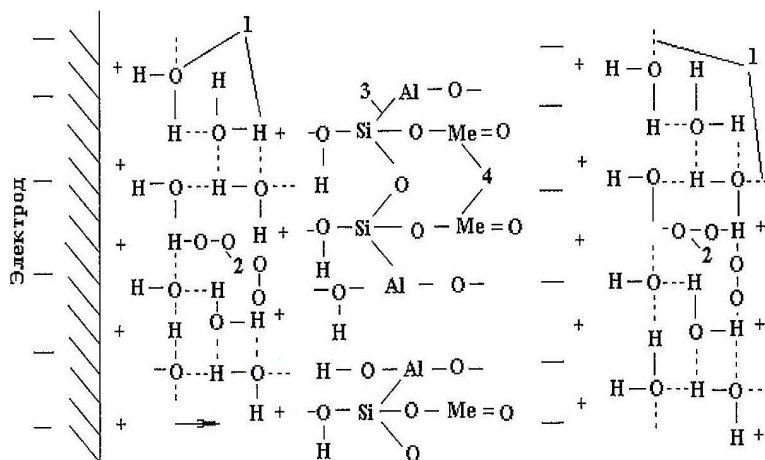


Рис. 6. Схема формирования сложного двойного электрического слоя в алюмосиликате: 1 — кластеры воды; 2 — молекулы кислоты; 3 — алюмосиликат; 4 — оксид металла.

Снижение сопротивления самого образца свидетельствует о росте количества носителей заряда (ОН-групп и воды). Увеличение значений постоянного фазового элемента СРЕ и появление двух емкостных элементов возможно только в случае формирования сложного двойного электрического слоя, вызванного присутствием воды, гидролизованных ОН-групп минерала и присутствием газовой компоненты в каналах структуры минерала [15, 36]. Параллельно соединенные РС-элементы отвечают за сопротивление между зернами бентонита на границе раздела электрод—материал.

Увеличение массовой концентрации воды в образце (увлажнение) полностью изменяет вид спектра импеданса и соответствующую ему эквивалентную схему (рис. 7). В ней исчезает со-

противление образца, что соответствует эквивалентной схеме материалов с высокими проводящими свойствами [37], в 2 раза снижается сопротивление на электроде относительно воздушно-сухого образца. Низкие значения величин СРЕ указывают на отсутствие лимитирования стадии разряда-ионизации на электроде диффузионными процессами. Такое поведение исследуемого материала позволило предположить в нем наличие высокоподвижных зарядов, образование которых возможно в случае формирования проводимости в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды (рис. 7) и образования высокой плотности зарядов на частицах минерала при малой (средней по объему) их концентрации [38]. Это является причиной исчезновения сопротивления фарадеевского тока.

Сравнительный анализ составляющих импеданса для классических разбавленных электролитов и увлажненных бентонитов показал, что при появлении воды в результате гидролитических процессов увеличивается количество носителей заряда, что сказывается на изменении электрических свойств исследуемого образца. Происходит исчезновение диэлектрических свойств и появление проводящих (рис. 5, 7).

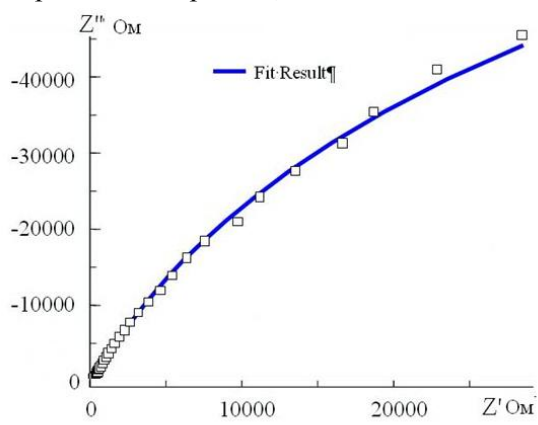
При переходе от воздушно-сухого через увлажненный образец к суспензии алюмосиликата происходит формирование суспензионного электрода. Это определяется следующими факторами [39]:

- при перемешивании суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы и электродный потенциал ее частиц одинаков в различных точках;
- вероятность столкновения частицы с электродом-токосборником не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, и обменом зарядами между сталкивающимися частицами практически можно пренебречь.

Кроме того, суспензии алюмосиликатов имеют протонную проводимость, что является их отличительной особенностью. Таким образом, в рассматриваемых системах формируются условия интенсификации процесса генерирования кисло-

рода в условиях его обратимой адсорбции [39, 40].

Анализ спектров импеданса суспензий различного фракционного состава подтвердил возможность реализации обратимой адсорбции кислорода на электроде и образование H_2O_2 [26]. Проведен расчет и моделирование 10 эквивалентных схем, содержащих следующие элементы: сопротивление, конденсатор, элемент Варбурга (открытый и закрытый), элемент постоянной фа-



Элемент	Сопротивление, Ом	Ошибка, %
R1	202.8	0.3
R2	165510	4.2
CPE-T	0.0001673	0.43
CPE-P	0.83515	0.21

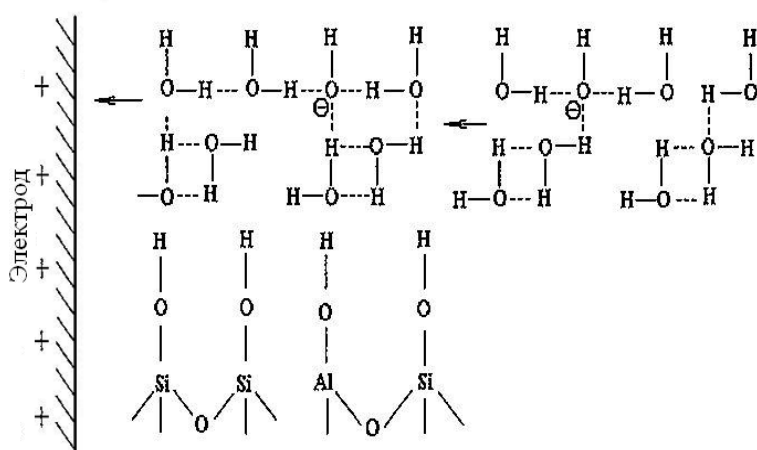


Рис. 7. Спектр импеданса и эквивалентная схема природного бентонита $C4T_2K$, увлажненного водой, и схема формирования проводимости алюмосиликатов в присутствии воды.

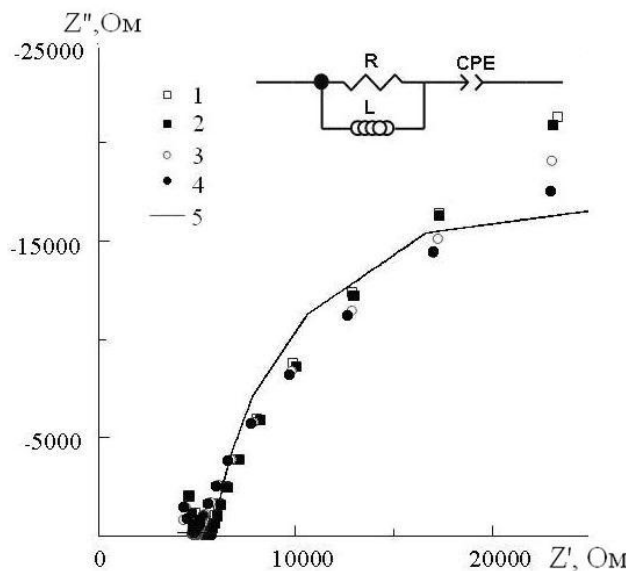


Рис. 8. Спектр импеданса 0.5 %-х суспензий различных фракций природного бентонита при 20 ± 2 °C: 1 — свежеприготовленная легкая; 2 — оседающая легкая; 3 — свежеприготовленная тяжелая; 4 — оседающая тяжелая; 5 — результат моделирования.

зы. Наибольшую сходимость дала модель, представленная на рис. 7. Эквивалентная схема этого спектра состоит из последовательного омического сопротивления электрода и элемента постоянной фазы, которые указывают на неидеальность емкости ДЭС, вызванную неоднородностью его состава (не столько фазового, сколько компонентного), поскольку фазовый состав не изменил вид спектра. Отмечено появление параллельного индуктивного сопротивления в эквивалентной схеме (рис. 8).

Такое сопротивление является аналогом сопротивления сердечника катушки. Этими свойствами обладают либо оксиды Fe^{3+} , либо активные кислородсодержащие формы. Однако с учетом отсутствия специфической адсорбции оксидов Fe^{3+} на платине в силу их малой растворимости в широком диапазоне pH можно заключить, что основной вклад в формирование сопротивления “сердечника катушки” будут вносить активные формы кислорода, образующиеся в результате обратимой диссоциативной адсорбции кислорода, а также распада пероксида водорода.

Очевидно, что такие парамагнитные гетерогенные образования способны реагировать на механохимические воздействия. Впервые механохимическое влияние на процессы продуцирования кислорода в условиях Земли зафиксировано Домрачевым с сотрудниками [41, 42]. Накопление H_2O_2 отмечено также в баромембранных процессах [43]. Нами также исследована механохимическая генерация H_2O_2 в воде и суспензиях алюмосиликатов [18, 26, 28, 44, 45].

Вольт-амперные исследования выделения электроактивных газов из разбавленного электролита (рис. 9) показали значительные различия в их поведении в стационарном и динамическом режимах [18, 44, 45]. В стационарном режиме на сферическом микроэлектроде наблюдалась вольтамперограмма, осложненная незна-

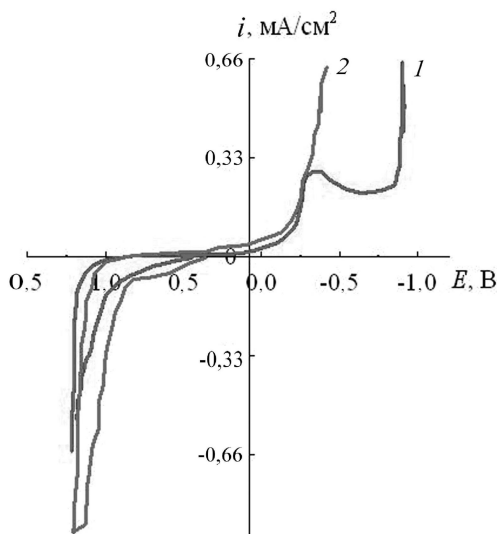


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика выделения электроактивных газов из водного раствора 0.01 M Na_2SO_4 : 1 — статические условия; 2 — перемешивание при скорости потока 6 см/с. pH 7.2.

чительной волной диффузионной природы в интервале потенциалов +0.6—1.1 В (кривая 1). При перемешивании раствора эта волна увеличивалась. Прослеживалась зависимость предельных токов от режимов перемешивания и изоляции ячейки от атмосферы, то есть от характера поступления кислорода в раствор (кривая 2). При этом области потенциалов появления волны предельного тока в системе вода—растворенный кислород соответствуют областям потенциалов реакций пероксида водорода [23].

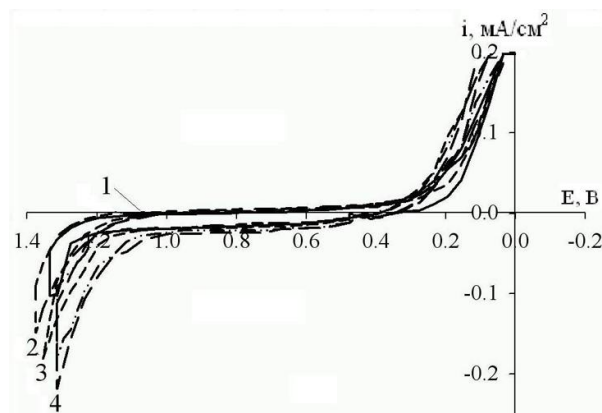


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы 0.5 %-й суспензии алюмосиликата C_4T_2K , pH 7.8 при температурах, °C: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 35.

При введении в воду суспензии слоистого алюмосиликата, способного демпфировать дополнительный электрон или протон в структуре [45], наблюдалось смещение стационарных потенциалов в анодную сторону с одновременным возрастанием предельных анодных токов (рис. 10). Это подтверждает повышение концентрации механохимически генерируемого H_2O_2 . Такое поведение возможно в условиях протекания гетерогенных реакций на границе раздела фаз раствор—твердое тело и жидкость—газ, приводящих не только к определенной ориентации кластеров воды, но и к концентрированию газообразного кислорода, растворенного и окклюдируемого в воде. С введением механической составляющей образуется дополнительная плоскость скольжения ДЭС, что резко повышает количество пероксида водорода в воде. Именно появлением пероксида водорода, который способен изменять угол симметрии под воздействием внешних электромагнитных полей, и, как следствие, быть донором или акцептором электрона [46], можно объяснить резкое возрастание токов в анодной области в режиме перемешивания в присутствии суспензии алюмосиликата.

На циклических вольт-амперных кривых наблюдается увеличение пиков превращения активных форм кислорода в анодной области с повышением температуры [45]. Такое поведение суспензий можно рассматривать как следствие разрушения катионной подрешетки алюмосиликата, а увеличение количества активного кислорода связано с демпфированием электронов от ио-

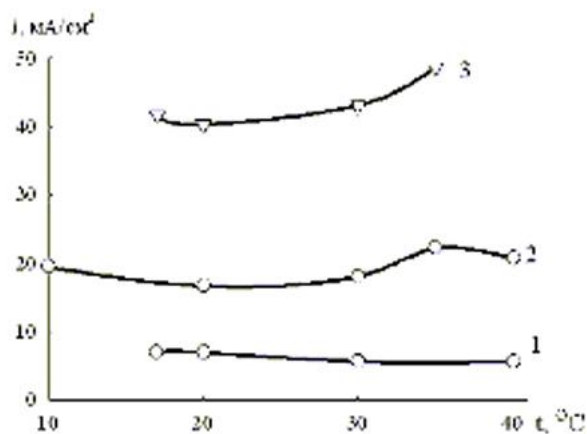


Рис. 11. Зависимость предельных токов генерации активных форм кислорода в различных системах от температуры: 1 — дистиллированная вода; 2 — 0.5 %-я суспензия алюмосиликата; 3 — 0.5 %-я суспензия модифицированного алюмосиликата.

нов O^{2-} , освобождающихся вследствие разрушения катионной подрешетки. Это подтверждается зависимостью предельных токов генерации активных форм кислорода от температуры в испытуемых образцах (рис. 11).

Сравнительный анализ температурных тафелевских зависимостей электродных реакций (рис. 12, а-г) показывает, что в водных суспензиях алюмосиликатов (рис. 12, а, б) предельный кинетический ток наблюдается на катодной поляризационной кривой, а анодная кривая практически соответствует тафелевской зависимости при больших перенапряжениях ($\eta > 2.3RT/2F$). Оценка линейных участков зависимости показывает, что во всех системах коэффициент переноса в электрохимической реакции $\alpha \rightarrow 0$. В этом случае можно считать, что медленная гетерогенная реакция предшествует стадии разряда. Это определенно указывает на диссоциативную адсорбцию,

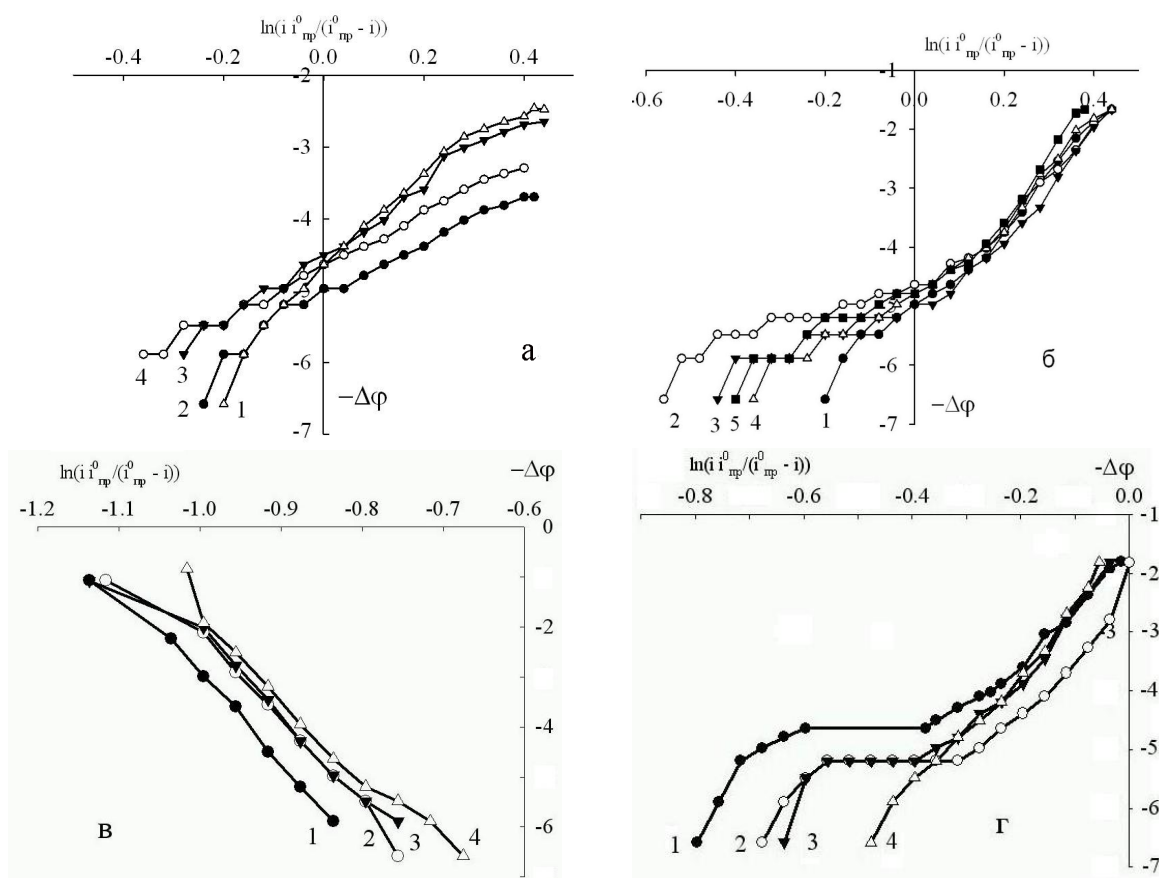
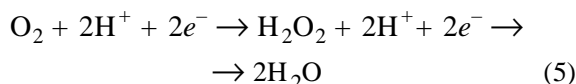


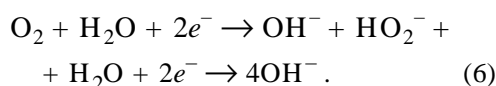
Рис. 12. Тафелевская зависимость электродных процессов для дистиллированной воды (а), суспензии природного бентонита (б), суспензии модифицированного бентонита, анодная область (в), катодная область (г) при температурах, °С: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 35, 5 — 40.

которая при обратимом характере будет сильно замедлять гетерогенную реакцию. Однако при повышении температуры характер этой зависимости меняется в суспензии модифицированного образца (рН 3). Если при температурах до 35 °С значения $\eta < RT/nF$, то есть перенапряжение выделения водорода мало, то начиная с температуры 35 °С тафелевская зависимость приобретает вид, соответствующий большим перенапряжениям ($\eta > 2.3RT/2F$). В щелочной среде (природный образец) такая тенденция наблюдается при пониженных температурах (10 °С). Следовательно, природные системы в состоянии сами генерировать энергию в условиях понижения температуры.

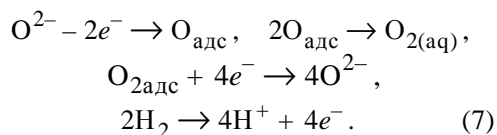
Для приведения к единому механизму и соблюдения электронного баланса в различных средах основной формой активного кислорода нами рассматривается пероксид водорода. В этом случае накопление адсорбированного кислорода на поверхности измерительного электрода — платины описывается уравнением материального баланса при диссоциативной адсорбции кислорода в условиях избытка протонов (кислая среда):



и в условиях его недостатка (нейтральная и щелочная среда):



Отличие кислой и щелочной среды заключается в температурных режимах реакций перенапряжения водорода. Поэтому схема (5) будет реализовываться в модифицированном образце, а в природном образце возможно следующее дополнение схемы с участием ионов кислорода:



Это вполне может объяснить повышенные перенапряжения водорода и кислорода с понижением температуры, так как в этом случае суспензия по своим параме-

трам приближается к состоянию полупроводника.

Применение комплекса электрохимических методов позволило обнаружить отличия температурного воздействия на перенапряжение водорода в кислых и слабощелочных средах в присутствии суспензий алюмосиликатов.

Моделирование эквивалентных схем спектров импеданса обнаружило наличие сопротивления индуктивности с отрицательным значением в условиях токовых нагрузок, что связано с накоплением энергии в подобных системах в отсутствие внешних источников тока при пониженных температурах.

Таким образом, основным источником энергии в природной воде являются межфазные границы вода—кислород—алюмосиликат, которые аккумулируют и трансформируют все виды природной энергии (механическую, фотохимическую, электрохимическую и т.д.) для реакций образования и распада активных форм кислорода.

Следовательно, в условиях воздействия электромагнитных полей, на поверхности, способной демпфировать электрон и адсорбировать кислород, протекает генерация активных окислителей.

На основании вольт-амперометрических исследований проведены оценочные расчеты концентрации пероксида водорода в исследованных системах. Концентрацию H_2O_2 определяли по законам коактивной диффузии:

$$C = \frac{\delta i}{zFD}, \quad (8)$$

где C — концентрация, М; δ — толщина диффу-

Т а б л и ц а 3
Оценка содержания H_2O_2 в исследованных системах при 20 °С

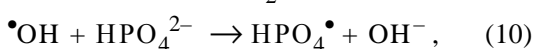
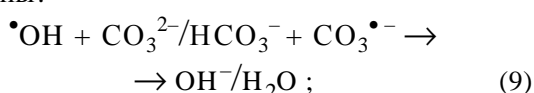
Система	v , см/с	$i_{\text{пр}}$, мА/см ²	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, М
Дистиллированная вода	6	0.019	$1.7 \cdot 10^{-6}$
0.01 М раствор Na_2SO_4	0	0.004	$\approx 10^{-8}$
0.01 М раствор Na_2SO_4	6	0.09	$8 \cdot 10^{-7}$
0.5 %-я суспензия бентонита С4Т2К в 0.01 М Na_2SO_4	6	0.4	$6 \cdot 10^{-5}$
0.5 %-я суспензия бентонита С4Т2К, модифицированного в 0.01 М Na_2SO_4	6	2.86	$1.2 \cdot 10^{-4}$

Пр и м е ч а н и е. v — Скорость движения; $i_{\text{пр}}$ — предельный ток.

зионного слоя, равная $1.5 \cdot 10^{-3}$ см [47, 48]; D — коэффициент диффузии H_2O_2 , равный, согласно [49] $8.7 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $z = 2$ — число электронов; F — постоянная Фарадея.

Данные расчета представлены в табл. 3, из которых следует, что при оптимальном подборе материала суспензии в условиях механохимических воздействий можно добиться генерации высоких концентраций H_2O_2 на поверхности минерала.

При дополнительном концентрировании газообразного кислорода, растворенного и окклюдированного в воде на межфазной границе, что в условиях перемешивания предполагает восстановление хемосорбированного кислорода в основном до HO_2^- -группировок, возможна фотохимическая активность у исследованных материалов. Эксперименты по фотохимической конверсии модельных растворов мочевины в присутствии суспензии слоистого алюмосиликата подтвердили это предположение. Степень конверсии мочевины при облучении ультрафиолетом с основной длиной волны 365 нм через 105 мин составила более 70 %. Расширение диапазона длин волн можно связать с фотокаталитическими свойствами суспензии, которые обусловлены не только собственной структурой, но и наличием обменных ионов, формирующихся на границе минерал—кислород—вода. В этих условиях большой вклад в окислительно-восстановительные процессы будут вносить не только катионы, но и анионы:



восстановленные ионы металлов + $\bullet OH$.

Таким образом, диапазон длин волн генерации пероксида водорода должен заметно расширяться относительно чистой воды.

Результаты изучения кинетики распада водных растворов пероксида водорода в присутствии природного и модифицированного бентонита при УФ-облучении и в темновой фазе представлены на рис. 13.

Обнаружено значительное снижение скорости распада пероксида водорода в присутствии фосфатированного алюмосиликата, что связано в первую очередь с избыточной концентрацией

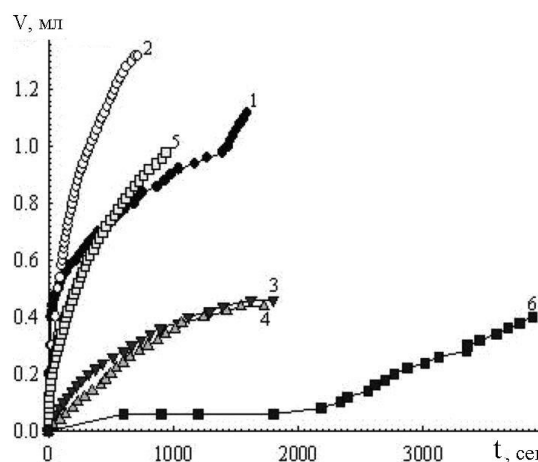


Рис. 13. Разложение 3 %-го раствора H_2O_2 под действием УФ-лучей: природный алюмосиликат, $C=0.5\%$ (1) и $C=1\%$ (2); модифицированный алюмосиликат, $C=0.5\%$ (3) и $C=1\%$ (4); разложение H_2O_2 под действием УФ-лучей (5) и без него (6).

протонов (рН 2.4), которые могут участвовать в стабилизации ион-радикальных форм молекулярного адсорбированного и растворенного кислорода. Их образование обусловлено стабилизацией молекул O_2 на координационно ненасыщенных катионах в степенях окисления более низких, чем основное их значение на поверхности или в объеме раствора. Адсорбция в этом случае сопровождается переносом электрона от центра с избыточной электронной плотностью на молекулу кислорода. Эти формы неустойчивы и легко разрушаются, реокисля поверхность минерала, а в присутствии воды генерируют собственные окислители, что вызывает задержку распада H_2O_2 .

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного бентонита испытана на примере очистки модельных растворов ряда органических загрязнителей воды: красителя малахитового зеленого (редокс-красителя), мочевины, фенолов [28, 45]. Разработаны технологии и получены положительные результаты по очистке малых природных бассейнов.

Таким образом, в природной воде конверсия растворенного кислорода в пероксид водорода под действием механических сил составляет 0.1 %, в суспензиях природных минералов — до 8 % на поверхности суспензий, а в присутствии суспензий модифицированных алюмосиликатов — до 20 %, что позволяет использовать разработанные материалы для экстренного очистке

ния водоемов от загрязнений.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в природе механоэлектрохимическое образование H_2O_2 вносит значительный вклад в процессы самоочищения. Межфазные границы минерал—вода способны к энергетической “дотации” водных систем, необходимой для самопроизвольного протекания редокс-реакций и генерации сильных окислителей. Перенос заряда и формирование редокс-пар лежат в основе любого процесса трансформации энергии. Следовательно, основным источником энергии в природной воде являются межфазные границы вода—кислород—алюмосиликат, которые аккумулируют и трансформируют все виды природной энергии (механическую, фотохимическую, электрохимическую и т.д.) для реакций образования и распада активных форм кислорода. В множественных двойных слоях редокс-реакции протекают по безбарьерному механизму. Аккумуляция и трансформация энергии в водных средах возможна при функционировании межфазных границ подобно импульсному трансформатору, в образовании которого принимают участие сложные двойные слои на межфазных границах.

РЕЗЮМЕ. Експериментально показано існування у воді супрамолекулярного комплексу з розчинним киснем, який є джерелом генерації пероксиду водню. Утворення парамагнітного комплексу супроводжується зростанням провідності води на 4 порядки та фіксується на спектрах електрохімічного імпедансу у вигляді індуктивного опору. Комплекс накопичує енергію, яка надалі витрачається на редокс-реакції окиснення забруднень різної природи. Показана також наявність парамагнітних часток у структурі багатоконпонентного подвійного електричного шару в суспензіях шаруватих неорганічних матеріалів — алюмосилікатів у результаті поглинання кисню з води. Завдяки цьому природна вода набуває здатності до очищення під дією механохімічних впливів.

SUMMARY. The existence of supramolecular complex with the dissolved oxygen in water which is a source of hydrogen peroxide generation is experimentally proved. Formation of such paramagnetic complex is accompanied by propagation of water conductivity up to 4 orders and is fixed on electrochemical impedance spectra as inductive impedance. Presence of paramagnetic particles in structure of multicomponent double electric layers in suspensions of layered inorganic materials — alu-

silicates as a result of oxygen uptake from water is also proved. Due to this natural water gets ability for self-remediation under mechanochemical forces. Formed complex accumulates energy, which is further spent in redox reactions of various nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Богдановский Г.А.* Химическая экология. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
2. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings / Ed. Gh.Duca.* -Cishinau: AS of Moldova, 2006.
3. *Zwier T.S.* // Science. -2004. -**304**. -P. 1119—1121.
4. *Miyazaki M., Fujii A., Ebata T., Mikami N.* // Ibid. -2004. -**304**. -P. 1134—1136.
5. *Sedlak M.* // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110** (9). -P. 4329—4339.
6. *Sedlak M.* // Ibid. -2006. -**110** (9). -P. 4339—4347.
7. *Сьроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др.* // Исследовано в России. -2006. -**843**. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
8. *Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V.* // J. Water Chemistry and Technology. -2007. -**29**. -P. 3—17.
9. *Goncharuk V.V., Orehova E.A., Malyarenko V.V.* // Ibid. -2008. -**30**. -P. 136—152.
10. *Bresme F., Lervik A., Bedeaux D., Kjelstrup S.* // Phys. Rev. Letters. -2008. -**101**(2), 020602 [4 pages].
11. *Demangeat J-L.* // J.Molecular Liquids. -2009. -**144**. -P. 32—41.
12. *Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. -2004. -**45**, № 4. -С. 670—677.
13. *Sediki A., Lebsir F., Martiny L. et al.* // Food Chemistry. -2008. -**106**. -P. 1476—1484.
14. *Galashev A.E., Chukanov V.N., Galasheva O.A.* // Colloid J. -2006. -**68**, № 2. -P. 131—136.
15. *Pershina K.D., Kazdobin K.A.* // J. Water Chemistry & Technology. -2008. -**30**, № 6. -P. 358—367.
16. *Фруи С.Э.* Курс общей физики. -М: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1962. -Т. 1, 2.
17. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods. Fundamentals and Applications. -London: John Wiley & Sons Inc., 2001.
18. *Kazdobin K.A., Pershina E.D., Kokhanenko E.V., Duma V.Yu.* // J. Water Chemistry and Technology. -2009. -**31**, № 3. -P. 177—185.
19. *Пат. РФ RU2129530 / Ф.К.Алюшев. С.М.Еремин, И.А.Марков, Ю.А.Тен.* -Опубл. 23.09.1998.
20. *Таримов О.Е., Шадрин Г.Н., Грошенко Н.А. и др.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 12. -С. 42—43.
21. *Buch V., Milet A., Vacha R. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -2007. -**104**, № 18. -P. 7342—7347.
22. *Critenden J.C., Hu S., Hand W.D., Creen A.S.* // Wat. Res. -1999. -**33**, №10. -P. 2315—2328.
23. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухо-*

- тина. -Л: Химия, 1981.
24. *Garrels R.M., Christ C.L.* Solutions, Minerals and Equilibriums. -New York: Harper & Row, 1965.
 25. *Pershina K.D., Karpushin N.A., Kazdobin K.A.* // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. -2010. -**46**, № 4. -P. 339—347.
 26. *Pershina K.D., Kokhanenko V.V., Masliuk L.N., Kazdobin K.A.* // Ibid. -2011. -**47**, № 5. -P. 441—445.
 27. *Pershina K.D., Kohanenko V.V., Masliuk L.N., Kazdobin K.A.* // Ibid. -2012. -**48**, № 1. -P. 101—107.
 28. *Першина Е.Д., Коханенко Е.В., Коханенко В.В. та ін.* // Вісн. НТУ ХПІ. -2010. -№ 47. -С. 75—81.
 29. *Kokhanenko V.V., Masliuk L.N., Koval L.B.* // Proc. 1st UNESCO Conf. on Appl. Physico-Inorganic Chemistry. -Sevastopol, UA, 02-07.10.2011.
 30. *Ho J.C.K., Tremiliosi Filho G., Simpraga R., Conway B.E.* // J. Electroanal. Chem. -1994. -**366**. -P. 147—162.
 31. *Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G.* // Electrochim. Acta. -2005. -**51**. -P. 627—640.
 32. *Francoa D.V., Da Silva L.M., Wilson F.J., Boodts J.F.C.* // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -**17**, № 4. -P. 746—757.
 33. *Alves V.A., da Silva L.A., Boodts J.F.C.* // Electrochim. Acta. -1998. -**44**. -P. 1525—1534.
 34. *Garrels R.M., Christ C.L.* Solutions, minerals, and equilibria. -Harper & Row, 1965.
 35. *Alberti G., Casciola M.* // Proton Conductors / Ed. Ph. Colomban. -Cambridge: Cambridge University Press, 1992. -P. 238, 253.
 36. *Trasatti S., Kurzweil P.* // Platinum Metals Rev. -1994. -**38**(2). -P. 46—56.
 37. *Kitagawa K., Katayama N., Gotou H. et al.* // Phys. Rev. Lett. -2009. -**103**. -P. 257002—257010.
 38. *Алексаишин И.В., Бержанский В.Н., Першина Е.Д. и др.* // Письма в журн. теорет. физики. -2001. -**27**, № 2. -С. 90—93.
 39. *Лосев А.В., Петрий О.А.* // Итоги науки и техники. Электрохимия. -**14**. -М., 1979. -С. 120—167.
 40. *Kumar V., Rodrigues S.J.* // Solid State Ionics. -2004. -**167**, № 1. -P. 91—97.
 41. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 3. -С. 851—855.
 42. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Докл. АН СССР. -1993. -**329**(2). -С. 186—188.
 43. *Веселов С.Н.* // Химия и технол. воды. -1991. -**113**, № 8. -С. 741—745.
 44. *Першина Е.Д., Вяткина О.В., Каздобин К.А.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 7. -С. 33—37.
 45. *Першина Е.Д., Коханенко В.В., Быстрик О.В., Каздобин К.А.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4 (2). -С. 119—123.
 46. *Яхин Р.Г., Гайнуллин Р.М.* // Хим. физика. -2001. -**20**, № 3. -С. 5—7.
 47. *Шваб Н.А., Городынский А.В., Каздобин К.А.* // Электрохимия. -1986. -**22**, № 2. -С. 147—151.
 48. *Shvab N., Stefaniak N., Kazdobin K., Wragg A.A.* // J. Appl. Electrochemistry. -2000. -**30**, № 11. -P. 1285.
 49. *Физико-химические константы H₂O₂.* www.H2O2.com

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь

Поступила 17.01.2012