

К.А. Каздобин, Е.Д. Першина, О.С. Кляшторная

**ГЕНЕРАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
МОРСКАЯ ВОДА – ВОЗДУХ – МИНЕРАЛ**

¹Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев
kazdobin@ionc.kiev.ua

Исследована возможность генерации пероксида водорода в морской воде различной солености при механохимическом воздействии. Электрохимическими методами определена неоднородность структуры морской воды. Предложен возможный механизм генерации H_2O_2 на множественных границах раздела фаз как в сложном электролите, так и в присутствии суспензий минералов. При совместном механохимическом воздействии и УФ-облучении показан преобладающий вклад первого. Возможность генерации H_2O_2 в системе морская вода – воздух – минерал при концентрациях до $5 \cdot 10^{-5}$ М способствует созданию технологий механохимической очистки морской воды в прибрежных зонах.

Ключевые слова: морская вода, пероксид водорода, самоочищение воды.

Введение. В настоящее время антропогенная нагрузка на окружающую среду настолько велика, что возникает проблема защиты вод морей, особенно их побережий. Для целенаправленного вмешательства в природные процессы самоочищения морской воды необходимы рациональные представления о механизмах генерации в ней активных окислителей. Основным окислителем в самоочищении вод является пероксид водорода. Его присутствие фиксируется во всех видах природных вод в очень низких концентрациях [1 – 2]. Наиболее высокие концентрации H_2O_2 зафиксированы в дождевой воде ($5 \cdot 10^{-5}$ М) [2, 3]. Основное количество H_2O_2 сосредоточено в водах Мирового океана. В поверхностных водах оно варьируется от 10^{-9} М вдали от берегов до $5 \cdot 10^{-8}$ М в прибрежных областях океанов [4 – 6].

Основным природным источником H_2O_2 считаются атмосферные процессы [2, 4]. Его наличие в атмосферных осадках объясняется

© К.А. Каздобин, Е.Д. Першина, О.С. Кляшторная, 2015

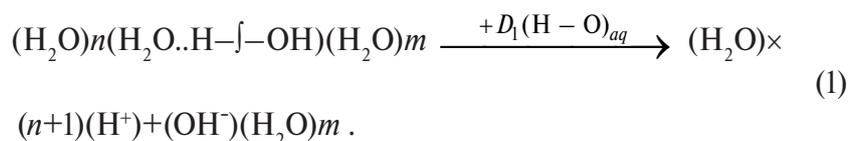
обычно результатом фотолиза паров воды под действием коротковолновой радиации при $100 < \lambda < 190$ нм, т.е. до порога ионизации воды $\lambda > 98,5$ нм [7]. Именно поэтому большинство исследований посвящено возможности фотохимического окисления стойких органических загрязняющих веществ в водах, в частности с применением суспензий материалов высокой фотокаталитической активности [8 – 11].

В природных водах существуют два основных механизма образования H_2O_2 : радикальный и механохимический.

Радикальный механизм предполагает наличие стадии инициирования (фото- или электрохимическая активация) многостадийного процесса с образованием промежуточных активных частиц (радикалов или ион-радикалов) [12]. На основе реакций взаимодействия этих частиц предложен механизм появления H_2O_2 в воде (природной или искусственно активированной) через образование OH^- -радикала из OH^- -аниона [12], которые после рекомбинации образуют H_2O_2 .

В [13, 14] изучены также возможности реализации реакций с участием фотоактивированного электрона e^-_{aq} с O_2 , H^+ , приводящих к образованию O_2^- , HO_2 , H_2 и $H_2O_2 + O_2$, а также реакций протона и активированного электрона e^-_{aq} .

При механическом воздействии на воду возможна реализация второго механизма – механохимической активации воды, которая рассматривается как динамически нестабильная полимерная система, находящаяся под действием деформаций и напряжений вибрации. В общем виде эти механохимические превращения подобной системы могут быть описаны следующим образом [15]:



В приведенных механизмах рассматривается вода, которая не содержит никаких примесей, кроме H^+ и OH^- и включений молекулярного кислорода, поэтому причины появления и роль H_2O_2 в процессах самоочищения вод высокой солености до сих пор мало изучены.

Цель данной работы – количественная оценка концентрации H_2O_2 в морских водах и раскрытие возможных схем генерации H_2O_2 в воде в присутствии электролитов и минералов в виде суспензий и гранул.

Методика эксперимента. Исследования проводили в модельных системах – водных растворах морской соли в диапазоне концентраций 1,25 ÷ 3,75 мас. доля, %, имитирующих различные регионы Средиземного моря, в температурных режимах, соответствующих природным колебаниям температур 16 ÷ 35 ± 0,5°C.

Для приготовления растворов использовали соль морскую садовую и дистиллированную воду. Растворы выдерживали в течение двух – трех суток для установления постоянства pH. Растворы мочевины (0,067 и 1 М) получали путем растворения точных навесок карбамида "ч.д.а." в водном растворе морской соли с концентрацией 1,25% и морской воде Сакского региона Черного моря.

Электрохимические исследования выполнены на потенциостате Autolab PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA-2.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали в электрохимической ячейке при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в интервале 1,8 ± – 0,5 В на платиновом сферическом микроэлектроде диаметром 1,1 мм [16] при скорости протока электролита вдоль сферы 5 см/с, обеспечивавшей турбулентный режим течения. Погрешность измерений – ± 10% [17].

Концентрацию H₂O₂ рассчитывали интегрированием пиков вольтамперных кривых в интервале потенциалов 0,8 ÷ 1,3 В с учетом закономерностей конвективной диффузии по формуле

$$C = \frac{\delta i}{zFD}, \quad (2)$$

где C – концентрация H₂O₂, М; δ – толщина диффузионного слоя, (1,5 × 10⁻³ см) [16,17]; D – коэффициент диффузии H₂O₂, равный 8,7 · 10⁻⁵ см²/с [18]; $z = 2$ – число электронов; F – постоянная Фарадея.

Спектры электрохимического импеданса (СЭИ) снимали в ячейке с гладкими платиновыми электродами площадью по 1 см² на расстоянии 1 см в интервале 10⁻² – 10⁶ Гц. Управление модулем осуществляли программой Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Электрохимические параметры электролитов и механизмов электродных реакций определяли по СЭИ путем построения модельных эквивалентных схем.

Для оценки вкладов УФ-облучения и механохимического воздействия на окислительные процессы в морской воде проведены эксперименты в 100 см³ УФ-реакторе (стекло пирекс) с погружной ртут-

ной лампой Philips НРК 40 W. Лампа снабжена рубашкой с водяным охлаждением и фильтром, ограничивающим передачу длин волн < 290 нм. Образцы воды, содержащей 1% суспензии минералов и 0,067 или 1 М мочевины, помещали на магнитную мешалку и обрабатывали в течение 90 мин. Эксперименты повторяли без и под влиянием УФ-облучения. Eh контролировали каждые 5 мин с помощью портативного ОВП – редокс-метра ОРР-200 НМ ("Digital Inc", США) с ошибкой измерения $\pm 0,2$ мВ. После перемешивания определяли ХПК и Eh.

Результаты и их обсуждение. При анализе циклических вольтамперных зависимостей в растворах пероксида водорода обнаружена линейная зависимость концентрации H_2O_2 от высоты воспроизводимой волны в анодной области, соответствующей электрохимической реакции [18]



Справедливость этой реакционной схемы подтверждена измерениями рН в модельных образцах и образцах природной морской воды (рис. 1). Константа скорости изменения рН ($K = 1,3 \cdot 10^{-1} M^{-1}c^{-1}$) соизмерима с константой скорости разложения пероксида водорода на платине ($K = 1,3 \cdot 10^{-1} M^{-1}c^{-1}$).

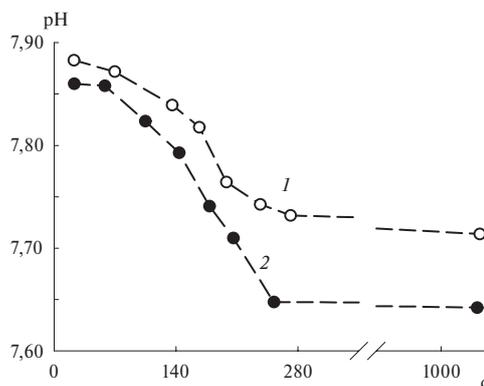


Рис. 1. Кинетика изменения рН в модельной (1) и природной морской (2) водах (солеcодержание – 1,25%, температура – $20 \pm 0,5^\circ C$).

При исследовании зависимости концентрации H_2O_2 от температуры в растворах морской соли (1,25%) установлено (рис. 2), что концентрация H_2O_2 в растворе морской соли в динамических условиях

возрастает на три порядка ($\approx 10^{-6}$ М) относительно "объема моря", где концентрация H_2O_2 составляет $\approx 10^{-9}$ М [1]. Для статических условий во всех случаях концентрация H_2O_2 оставалась постоянной ($\approx 10^{-8}$ М), что подобно содержанию H_2O_2 в непроточной пресной воде [14].

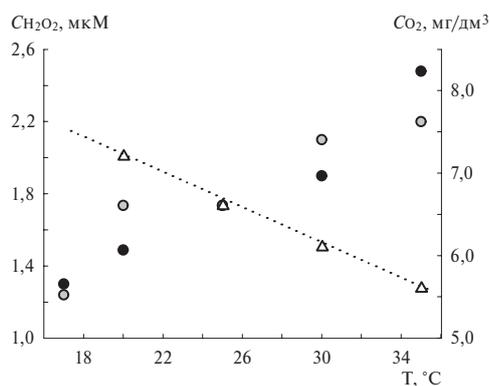


Рис. 2. Зависимость концентрации H_2O_2 и растворенного кислорода, согласно [19], от температуры в растворе морской соли в динамических условиях. Скорость потока — 5 см/с; соленость — 1,25%.

Зависимость концентрации H_2O_2 от температуры в морской воде свидетельствует о существовании лабильной структуры, содержащей активные формы кислорода. Рост температуры приводит к увеличению реакционной способности этих соединений и вызывает повышение концентрации H_2O_2 . Растворимость кислорода в морской воде экспоненциально снижается с ростом температуры [19], но при этом концентрация H_2O_2 в условиях механохимического воздействия повышается.

Для определения условий переноса заряда в исследуемых электролитах рассмотрены спектры импеданса вод различной солености (рис. 3). При исследовании растворов, моделирующих морскую воду, обнаружены существенные различия их поведения от поведения "классического" электролита KCl [20].

Из диаграмм Найквиста (см. рис. 3, а) следует, что СЭИ растворов уменьшается с ростом концентрации электролита. Эквивалентная схема такого электролита намного сложнее, чем для разбавленного электролита: согласно [21, 22] она является вариантом модели Foight, характеризующей гетерогенную систему с переносом заряда через электрохимически активные границы раздела фаз. Элементы сопротивле-

ния R моделируют сопротивление электрода и электролита; описывают переход зарядов через двойной электрический слой и определяют эффективные скорости этих переходов [22]. Элементы постоянной фазы (CPE) моделируют свойства фрактальности в пространстве частот, т.е. импеданс системы, имеющей фрактальные структуры на поверхности электрода или гетерогенные образования в объеме раствора. Следовательно, если для KCl проявляется лишь неоднородность поверхности измерительных электродов, то в морской воде фиксируется множество электрохимически активных границ раздела.

Диаграммы Бode (см. рис. 3, б) также отличны от таковых для разбавленного раствора KCl. Значительный сдвиг фазового угла и смещение его в частотной области относительно KCl свидетельствуют о смешанном характере проводимости [14,15] и позволяют постулировать протекание редокс-реакций с участием сольватированного электрона.

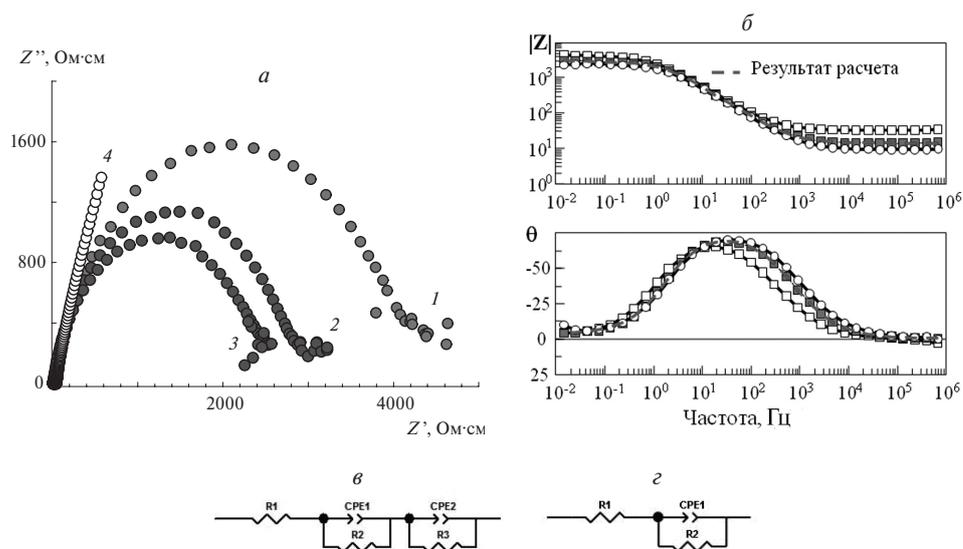


Рис. 3. Спектры импеданса в координатах Найквиста (а), Бode (б), и эквивалентная схема растворов электролитов, моделирующих морскую воду, с концентрацией (%): 1 – 1,25 (pH 6,17); 2 – 2,5 (pH 6,48); 3 – 3,75 (pH 6,96) (в); 4 – 0,1 M KCl и его эквивалентная схема (z).

Следовательно, морская вода является сложным гетерогенным образованием, обладающим фазовыми границами. Такие границы могут образовывать ассоциаты растворенного кислорода с основными анионами морской соли (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^- , HBO_3^-), а также органические

и минеральные примеси. В [23 – 25] полагают, что растворенные в воде газы находятся в виде нанопузырьков. Отмечено наличие в воде нанопузырьков, вокруг которых происходит структурирование растворителя в кластеры микронных размеров [25]. Добавление в воду даже незначительных количеств ионов приводит к спонтанному образованию стабильных газовых пузырьков. Дополнительную фиксацию границ раздела могут обеспечить органические примеси. Такое явление считают общим для неорганических и биологических электролитов [25]. Полученный результат может быть объяснен также в рамках существования гигантских гетерофазных кластеров воды [26], в которых фрактальность (неоднородность) обеспечивает разность скоростей переноса заряда между структурированной и аморфной частями электролита. Так, на основании исследования СЭИ выявлена гетерогенность растворов, моделирующих морскую воду, что подтверждают данные спектроскопии [23 – 26].

Результаты ЦВА свидетельствуют о заметном повышении концентрации H_2O_2 при механохимическом воздействии в присутствии суспензии бентонита (таблица). Введение 0,5%-ной суспензии минерала в морскую воду повышает концентрацию H_2O_2 до $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ М.

Содержание пероксида водорода в водах высокой солености в условиях механохимической активации и в контакте с частицами минералов различного размера при 25°C

Объект	Условия	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, М
Морская вода	"Объем моря" [19]	$\sim 10^{-9}$
Модельный раствор морской соли	Статические условия	$\sim 10^{-8}$
То же	Динамические условия ($V = 5$ см/с)	$(1,0 - 1,7) \cdot 10^{-6}$
Модельный раствор морской соли в присутствии 0,5%-ной суспензии бентонита	То же ($V = 5$ см/с)	$(1,2 - 1,6) \cdot 10^{-5}$
То же в присутствии псевдоожиженного слоя (гранулированный песок)	То же ($V = 2,5$ см/с)	$(2,0 - 4,0) \cdot 10^{-5}$

Реализация реактора с псевдоожиженным слоем, содержащим смесь воздух – морская вода – речной песок, дает возможность повы-

силь концентрацию H_2O_2 в потоке до $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ М. Такой прием генерации H_2O_2 легко реализуется конструктивно [27] и может быть масштабирован [28].

Сводные данные по генерации пероксида водорода в условиях различного механохимического воздействия и контакта вод высокой солёности с минералами неодинакового гранулометрического состава приведены в таблице.

Для подтверждения механохимической генерации H_2O_2 проведены эксперименты по механическому перемешиванию морской воды (1,25%), содержащей 0,067 М мочевины. Характер изменений редокс-потенциала и значений ХПК свидетельствует о потреблении окислителя при перемешивании (условия моделирования потока или прибоя). Раствор мочевины химически стабилен, но способен к обратимому связыванию H_2O_2 и формированию пероксида карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [29]. Изменение концентрации H_2O_2 в результате взаимодействия с мочевиной является основной причиной наблюдаемых эффектов. Таким образом, снижение ХПК и смещение Eh в катодную область свидетельствуют о расходовании окислителя и очистке раствора от мочевины.

Проведен эксперимент по механическому перемешиванию морской воды, содержащей 1 М мочевины, в присутствии 0,5%-ных суспензий, состоящих из различных минералов, в темноте и с применением УФ-облучения. Продолжительность опытов – 100 мин. Такой диапазон времени выбран для фиксации начальных различий в протекании процессов (рис. 4, а, б).

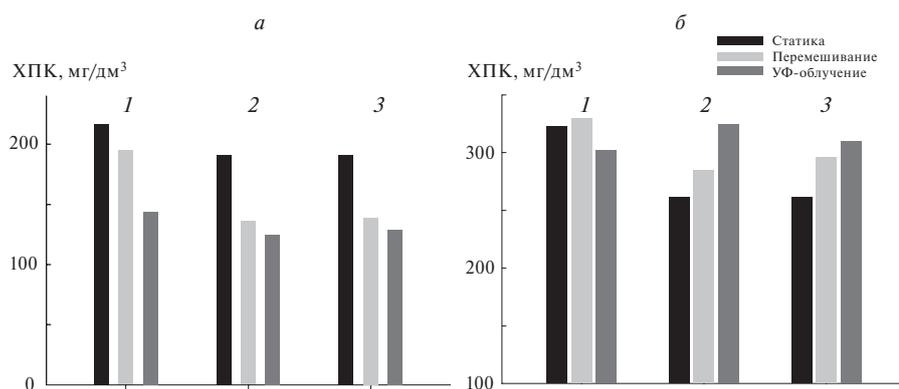


Рис. 4. Изменения ХПК (а) и Eh (б) в 1 М растворе мочевины при 1,25%-ной солёности для воды (1), суспензии бентонита (2) и ракушечника (3).

Анализ данных по изменению ХПК и Eh показал, что в воде перемешивание повышает скорость деградации мочевины, и УФ-облучение вносит заметный вклад. В присутствии суспензии (см. рис. 4, б) перемешивание играет основную роль, а УФ-облучение составляет < 10%. Это подтверждает антибатный характер снижения значений ХПК (см. рис. 4, а) и рост Eh (см. рис. 4, б). Роль механохимической активации проявляется более четко в изменениях Eh. В морской воде, где реакции с участием H_2O_2 могут протекать в основном на поверхности раздела вода/воздух, перемешивание уменьшает значения Eh, снижая скорость самоочищения воды. В этом случае УФ-облучение не играет существенной роли.

В морской воде, содержащей минеральные суспензии (см. рис. 4, б), где потребление активных форм кислорода может происходить по множественным границам раздела фаз, перемешивание совместно с УФ-облучением вносят синергетический положительный вклад в повышение Eh.

Выводы. Итак, электрохимическими исследованиями подтверждено сложное строение растворов, моделирующих морскую воду. Установлена возможность значительного повышения концентрации H_2O_2 в условиях механохимического воздействия. Неоднородность структуры морской воды обеспечивает формирование множественных границ раздела фаз, где могут протекать редокс-реакции.

Минеральные добавки интенсифицируют очистку морских вод. Оптимизация условий очистки вод осуществляется с использованием комбинации минеральных суспензий, обладающих выраженными фотохимическими и окислительно-восстановительными свойствами.

Резюме. Досліджено можливість генерації пероксиду водню в морській воді різної солоності при механохімічному впливі. Електрохімічно визначена фрактальність структури морської води. Запропоновано можливий механізм генерації H_2O_2 на множинних межах розділу фаз як в складному електроліті, так і в присутності суспензій мінералів. При спільному механохімічному впливі і УФ-опроміненні показано переважний внесок першого. Можливість генерації H_2O_2 в системі морська вода – повітря – мінерал в концентраціях до $5 \cdot 10^{-5}$ М сприяє створенню економічних технологій очищення морської води в прибережних зонах.

K.A. Kazdobin, K.D. Pershina, O.S. Klyashtorna

GENERATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN A DYNAMIC SYSTEM SEA WATER – AIR – MINERAL

Summary

The generation of hydrogen peroxide in marine water of different salinity under mechanochemical impact has been studied. The fractal structure of marine water was shown. The origin of H₂O₂ generation at multiple interphases including water alone and suspensions of minerals have been described. On joint mechanochemical and UV-irradiation impacts the prevailing value of the first was shown. The possibility of the generation of H₂O₂ in concentrations up to 5·10⁻⁵ M in the mixture of marine water – mineral particles opens the way for the design of competitive methods of water purification in coastal areas.

Список использованной литературы

- [1] *Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L.* // Hydrogen peroxide. – New York: Reinhold Publ. Corp., 1955. – P. 54–60.
- [2] *Cooper W.J., Sulzman E.S., Zika R.G.*, // J. Geoph. Res. – 1987. – **92**, NC3. – P. 2970–2978.
- [3] *Zika R.G., Saltzman E.S., Chameides W.L., Davis D.D.* // Ibid. – 1982. – **87**, NC7. – P. 5015–5017.
- [4] *Zika R.G., Moffett J., Petasne R., Cooper W.J., Saltzman E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1985. – **49**, N5. – P. 1173–1184.
- [5] *Clark C.D., De Bruyn W.J., Jakubowski S.D., Grant S.B.* // Marine Pollut. Bull. – 2008. – **56**. – P. 397–401.
- [6] *Clark C.D., De Bruyn W.J., Hirsch C.M., Aiona P.* // Ibid. – 2010. – **60**. – P. 2284–2288.
- [7] *Gunz D.W., Hoffmann M.R.* // Atmospheric Environ. Pt. A. General Topics. – 1990. – **24**, N 7. – P. 1601–1633.
- [8] *Agrios A.G., Pichat P.* // J. Appl. Electrochem. – 2005. – **35**. – P. 655–663.
- [9] *Sittidej Teekateerawej, Junichi Nishino, Yoshio Nosaka* // J. Photochem. and Photobiol., A. – 2006. – **79**. – P. 263–268.
- [10] *Evgenidou E., Fytianos K., Poullos I.* // Ibid. – 2005. – **175**. – P. 29–38.
- [11] *Bizani E., Fytianos K., Poullos I., Tsiridis V.* // J. Hazard. Materials. – 2006. – **136**. – P. 85–94.

- [12] *Клосс А.И.* // ДАН СССР. – 1988. – **303**, N 6. – С. 1403–1405.
- [13] *Schwarz H.A.* // J. Phys. Chem. – 1992. – **96**, N 22. – P. 8337–8341.
- [14] *Pershina E.D., Kazdobin K.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N6. – P. 358–367.
- [15] *Гуляев Ю.В., Еремин С.М., Марков И.А. и др.* // Радиоэлектроника. – 2005. – № 11. – Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov05/1/text.html>.
- [16] *Shvab N., Stefanyak N., Kazdobin K., Wragg A.* // J. Appl. Electrochem. – 2000. – **30**, N11. – P. 1285–1292.
- [17] *Коханенко В.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А.* // Укр. хим. журн. – 2013. – № 4. – С. 112–115.
- [18] *Physical and chemical properties of hydrogen peroxide.* – Режим доступа: [www.H₂O₂.com](http://www.H2O2.com)
- [19] *Solubility of oxygen.* – Режим доступа: <http://www.fix.net/surf/salmon/waterqual/do.html>
- [20] *Pershina K.D., Kokhanenko V.V., Masluk L.N., Kazdobin K.A.* // Surface Eng. and Appl. Electrochem. – 2012. – **48**, N1. – P. 90–96.
- [21] *Orazem M., Tribollet B.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. – New York: John Wiley & Sons, 2008. – 533 p.
- [22] *Першина К.Д., Каздобин К.О.* Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів. – К.: Освіта України, 2012. – 223 с.
- [23] *Iwasaki A., Kaneko H., Abe Y., Kamimoto M.* // Electrochim. Acta. – 1998. – **32**, N 4/5. – P. 498–503.
- [24] *Бункин Н.Ф., Лобеев А.В.* // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – **58**, N2. – С. 91–97.
- [25] *Bunkin N.F., Ninham B.W., Ignatiev P.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Starosvetskij A.V.* // J. Biophoton. – 2011. – **4**, N 3. – P. 150–164.
- [26] *Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2007. – **29**, N1. – P. 1–8.
- [27] *Fluidization* / Eds. J.R. Grace, J.M. Matsen. – New York: Verlag US Springer, 1980. – 600 p.
- [28] *Kazdobin K., Shvab N., Tsapakh S.* // Chem. Eng. J. – 2000. – **79**, N3. – P. 203–209.
- [29] *Hydroperitum.* – Режим доступа: http://msds.chem.ox.ac.uk/CA/carbamide_peroxide.html.

Поступила в редакцию 13.01.2014 г.