

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электрохимического импеданса является мощным средством изучения процесса насыщения водородом сплава AZ31 в щелочном электролите. Получены спектры импеданса в ненасыщенном и насыщенном материалах. Предложена эквивалентная модель и описана система процессов, происходящих при насыщении. Все эти результаты должны помочь при исследовании мелкодисперсных электродов из данного материала.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-08-92168-НЦНИ_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N.V.Mushnikov et al. „The Physics of metals and metallography”, vol.102, №4, 2006, P. 421-431.
2. G.Vaivars, J.Kleperis, G. Mlynarek et al. Ionics, vol.5, 1999, p.292-298.
3. S.Bliznakov, N.Drenchev et al. Functional properties of nanostructured materials, 469-472, 2006, Springer.
4. R.Z. Valiev, T.G. Langdon / Progress in Materials Science 51 (2006) 881-981

О СПИНОВОЙ ПРИРОДЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Ф.Г. Унгер, Л.В. Цыро, М.В. Тихонова, С.Я. Александрова, Д.А. Афанасьев, А.Ф. Унгер, Л.Н. Андреева

Впервые экспериментально показано, что соли жесткости из водных систем, также как и асфальтены из нефтеподобных систем (сырая нефть, нефтяной остаток, битум, экстракты сланцевых смол, торфов и так далее), представляют концентрат молекул с неспаренными электронами, т.е. имеют спиновую природу. Спектры ЭСР (электронного спинового резонанса) осадков (солей жесткости) похожи на спектры ядерных пород и других неорганических объектов земной поверхности, количество неспаренных электронов близко к числу Авогадро. Методом ФЛКС (фотонной лазерной корреляционной спектроскопии) показано, что ассоциаты осадков, по данным ЭСР содержащих неспаренные электроны, распределяются по размерам, и метод достаточно чувствителен для регистрации динамики осадкообразования. Методы взаимно дополняют друг друга, результаты абсолютно согласуются.

Описание частиц, выпадающих в осадок из растворов с повышением температуры, противоречит законам физической химии и до сих пор носит дискуссионный характер. В то же время привлечение относительно простых выводов квантовой и статистической физики позволяет внести некоторую ясность в эту проблему, являющуюся актуальной ввиду широкой распространенности в природе таких растворов, как нефть и вода. С увеличением температуры из этих жидкостей выпадают осадки, в первом случае названные "асфальтенами", во втором – "солями жесткости".

Спиновая природа нефтяных систем доказана и описана в многочисленных публикациях ранее [1-3].

В этом сообщении на основании обсуждения многочисленных экспериментов показана спиновая природа осадков водных систем, первая публикация о которых приведена в [4]. Отметим, что ионные соли, также при-

сутствующие в водах, подчиняющиеся законам физической химии, выходят за рамки обсуждаемых веществ.

Многочисленными надежными экспериментами на большом количестве образцов мы впервые показали, что осадки разнообразных водных систем являются концентратами молекул с открытыми спин-орбиталями. Спектр ЭСР этих образцов содержит широкую малоразрешенную линию тонкой структуры, принадлежащую группам атомов многоспиновых металлов, и разрешенный секстет сверхтонкой структуры атомов с ядерным спином 5/2. Все без исключения осадки – соли жесткости – имели спектры ЭСР той или иной интенсивности. В таблице 1 представлены результаты определения количества частиц с открытыми спин-орбиталями в осадках из воды, полученных из разных источников и в разных условиях их осаждения.

Таблица 1

Концентрация спиновых центров в образцах накипи и осадков, полученных в процессе замораживания воды

Место отбора проб	$C_{\text{сп}} \cdot 10^{-19}$, спин/см ³
Накипь из проб воды	
Томск, ул. А.Иванова	34.44
Томск, ул. А.Иванова, дистиллятор	24.80
Владивосток	14.03
Владивосток, фильтр	12.63
Северск	28.87
Томск, пл. Южная	27.80
с. Подгорное, фильтр	16.79
Томск, ул. Учебная	8.95
Томск, район Черемошники	66.75
Осадок из проб воды	
Томск, Кировский район	24.09
Томск, Кировский район, фильтр	3.11
Томск, Академгородок	16.15

Наибольшее количество «солей» содержат глубинные (скважинные), буровые воды, меньше – речные и отсутствуют они в дистиллированных и снеговых водах.

В лабораторных условиях не удалось растворить свободные радикалы осадков солей жесткости в дистиллированной воде. Это соответствует несовместимости присутствия фермионов в ячейках фазового пространства бозонов, то есть основному положению статистической физики. Это свидетельствует также об образовании таких растворов с димерами «солей жесткости» в особых условиях температур и давлений. Исчезновение этих условий приводит к распаду димеров на радикальные пары фермионов.

В литературе практически отсутствуют работы по определению растворенных в воде частиц с открытыми спин-орбиталями. Чувствительность метода ЭСР для этого недостаточна, но в режиме накопления составила в [5] $10^{13} \dots 10^{14}$ спин/см³ радикалов со сверхтонкой структурой марганца. По этой причине мы не получили спектров ЭСР изучавшихся нами водных систем. Метод ФЛКС в некоторой мере восполнил этот пробел.

Наличие солей жесткости, являющихся концентратом парамагнетиков, и схожесть спектров ЭСР этих осадков и спектров кернов [4], свидетельствуют о контакте этих веществ – воды и породы, но контакта особого, скорее всего гидротермального, или мантийного характера, поскольку, как указано выше, молекулы с открытыми спин-орбиталями, или

фермионы в принципе не могут растворяться в воде.

Для более глубокой характеристики процесса растворения могут быть использованы потенциальные энергии взаимодействия пар частиц в системе и знак взаимодействия.

Если знак отрицательный – раствор близок к идеальному, и описывается приемами физической химии. Если знак положительный, в системе возможны коллоидные явления во всем многообразии. Для оценки процесса растворения сравнивают кинетическую энергию молекул системы (экспериментальный параметр – температура) с энергией, при которой происходит гетеролитический (или гомолитический) разрыв связи. Это – граница кинетических энергий, после преодоления которой начинаются химические процессы. До этой границы рост температуры приводит к увеличению силы и количества соударений в единицу времени за счет нарушения межмолекулярных связей, связей в ассоциатах (но не в молекулах!), что усиливает растворимость и система еще может быть квази-идеальной, описываемой законами физической химии. Достижение пределов приводит к химической реакции или к образованию принципиально новых ассоциативных комбинаций в системе. Возникают «осложнения» молекулярного процесса растворения. Это может быть электролитическая диссоциация, связанная с отрицательным знаком взаимодействия возникающих новых частиц, так что продолжают действовать законы физической химии, хотя сами диффузионные процессы и имеют усложненный характер. Или это гомолитическая диссоциация [6-9]. Когда в среде молекул с полной спиновой компенсацией (молекулы электролитов, вода) с повышением температуры молекулы примеси, растворенные в электролите, распадаются по механизму гомолитической диссоциации с образованием радикальной пары (знак энергии взаимодействия которых с окружающими молекулами положителен), последние немедленно отторгаются из среды (в осадок на дно, на стенки, на поверхность – в зависимости от плотности осадка). Скорость отторжения зависит от вязкости среды и от скорости возникновения радикальных пар и выхода фермионов из клетки. Поэтому при достижении молекулами кинетической энергии, сравнимой с энергией гомолитической диссоциации, на физико-химический механизм увеличения растворимости ионных солей с увеличением температуры накладывается обратный процесс выпадения осадка «солей жесткости» (фермионов), механизм которого имеет кван-

тово-химический характер [3] и принятое в литературе название "ретроградная конденсация" [4]. (Заметим, что процессы гидролиза не объясняют дискутируемые явления.)

Переход соединений в мультиплетное состояние при энергетической нагрузке вряд ли является особым свойством нефтеподобных объектов. Можно утверждать, что все соединения в неорганическом мире должны вести себя подобным образом, что подтверждается очень высоким парамагнетизмом горных пород. Это дает право констатировать, что нагрев водных систем приводит к более интенсивной диссоциации одних типов молекул по гетеролитическому механизму, а других – «солей жесткости» – по гомолитическому, что ведет к практически мгновенному их отторжению из этой среды. Можно утверждать также, что соли жесткости в растворенном состоянии находятся в водной среде в виде диамагнитных димеров молекул с открытыми спин-орбиталями.

С позиции квантовой химии вода может переносить долю насыщенных углеводов, наиболее растворим метан. Ароматические углеводороды и другие сопряженные π -связанные соединения растворимы в гораздо меньшей мере (лишь некоторые высокоэнергетичные их формы). Иначе представляется взаимодействие воды с породами. Породы в диамагнитном виде могут растворяться в воде, а при энергетических воздействиях выпадать в осадок. Жесткость подземных вод определяется не составом контактирующих с ними пород, которые диамагнитны в редких случаях (галогениды щелочных металлов) и поэтому растворимы в воде. Жесткость их определяется условиями глубоководных процессов образования вод и насыщения их димерами парамагнетиков при высокой температуре.

Совместная миграция нефтяных, газовых, водных систем в среде из парамагнитных пород, изредка содержащих прожилки диамагнитных, приводит к обмену компонентами. Если радикалы возникают в водной среде из своих димеров по маршруту гомолитической диссоциации, то концентрация их в водной среде определяется соотношением скорости возникновения и скорости отторжения из среды.

Эксперименты показывают, что для воды при 23 °С радикалы с молекулярной массой порядка 100 содержатся в количестве $n \cdot 10^{11}$ спин/см³. С повышением температуры содержание радикалов может быть увеличено, но для контроля процессов диссоциации и

укрупнения частиц с температурой требуется более чувствительный метод.

Поскольку нам заранее известно, что из воды высаживаются только динамически образующиеся фермионы, таким методом может быть метод фотонной лазерной корреляционной спектроскопии (ФЛКС), который мы применили для исследования частиц в водах различного происхождения.

Исследуемый образец помещали в кювету и пропускали излучение лазера ($\lambda = 632,8$ нм). Угол между лучом лазера и кюветой составлял 90°. При прохождении пучка света через образец свет рассеивался дисперсными частицами. Интенсивность рассеянного света измерялась фотозлектронным блоком спектрометра, работающим в режиме счета фотонов. Время выборки 2,6 мкс. Экспериментальные данные обработаны прилагательной к ФЛКС компьютерной программой, получены средние радиусы частиц, присутствующих в водных дисперсных системах.

Объектами исследования являлись пробы водопроводной воды из разных районов г. Томска, г. Новосибирска, г. Владивостока и населенных пунктов Томской области, а также некоторые природные воды и минеральная вода, поступающая в продажу. Кроме того, были получены результаты для водопроводной воды, прошедшей обработку через фильтры и очищенной методом замораживания. В работе была изучена тенденция изменения размеров частиц в этих пробах воды с ростом температуры. Температура исследуемого образца стабилизировалась с помощью термостата. Измерения проводились при комнатной температуре, 45, 70 и 90 °С.

Для всех образцов наблюдается увеличение средних размеров частиц дисперсной фазы с ростом температуры – об этом свидетельствуют данные, приведенные в таблицах 2, 3.

В случае некоторых проб водопроводной воды значения средних радиусов резко возрастают при нагревании (таблица 2 – № 3, 4, 6, 8, 9), для других образцов наблюдается плавный рост размеров частиц с температурой.

В таблице 3 приведены данные по размерам частиц для некоторых проб водопроводной воды до и после очистки с помощью бытовых фильтров.

Размер частиц оказался меньше в пробах воды, очищенных фильтрованием, т.к. при прохождении через фильтр вода очищается от примесей, поэтому количество частиц дисперсной фазы заметно

сокращается, следовательно, уменьшается энергия взаимодействия между ними, что отражается на снижении значений радиусов частиц дисперсной фазы для проб, прошедших очистку. На результаты эксперимента оказывает влияние качество фильтров, а также воды (местонахождение источника, степень очистки на водозаборной станции, состояние водопроводных сетей и т.п.).

Кроме фильтрования, был использован метод замораживания для очистки водопро-

водной воды. Для такой воды наблюдается аналогичная тенденция в изменении размеров частиц дисперсной фазы. При очистке воды методом замораживания частицы дисперсной фазы коагулируют в отдельную область и выпадают из системы в виде осадка при размораживании [10,11].

Для сравнения в таблице 3 представлены данные по размерам частиц для проб природной воды и минеральной воды, поступающей в продажу.

Таблица 2

Средние радиусы частиц в водопроводной воде г. Томска и населенных пунктов Томской области

	Место отбора пробы	г, нм / время накопления, мин при температурах t, °C			
		22	45	70	90
1.	р-н Томск I	24.9±2.5/180	65.8±8.8/120	84.5±12.4/60	147.3±21.8/60
2.	Академгородок	-/180	148.1±22.9/120	157.2±19.7/120	204.1±31.6/60
3.	р-н Черемошники	-/180	145.4±20.4/90	230.9±31.8/60	313.1±42.9/60
4.	ул.А.Иванова	-/180	187.7±12.5/90	312.2±24.6/60	509.9±32.6/60
5.	пл. Южная	14.7±2.7/180	150.8±24.2/120	184.6±25.5/120	231.7±27.6/60
6.	Октябрьский р-н	-/180	135.5±16.6/120	348.4±24.6/60	459.6±25.7/60
7.	с. Мельниково	33.1±6.4/120	61.9±7.7/60	95.1±14.0/60	103.8±16.4/60
8.	п. Тегульдет	30.9±8.4/180	131.4±29.0/120	253.8±23.7/120	320.6±21.5/120
9.	г. Колпашево	-/180	57.0±2.2/120	196.2±27.2/120	315.1±42.0/120
10.	г. Северск	10.1±1.4/180	28.5±4.6/120	53.5±9.4/120	117.2±35.0/120

Таблица 3

Средние радиусы частиц в водопроводной воде до и после очистки через фильтр и замораживанием, а также в природной и минеральной водах

	Место отбора пробы	г, нм / время накопления, мин при температурах t, °C			
		22	45	70	90
1.	г. Новосибирск, ул. Железнодорожная	41.0±6.7/180	75.2±2.7/120	91.2±19.8/120	143.3±5.2/120
2.	г. Новосибирск, ул. Железнодорожная, фильтр «Родничок»	21.0±1.8/180	54.3±1.2/180	86.9±7.4/120	114.7±64.6/120
3.	г. Владивосток	90.2±8.0/180	140.2±63.2/120	214.8±49.7/120	290.2±66.3/120
4.	г. Владивосток, фильтр «Аквафор»	76.2±18.1/180	88.8±18.6/120	129.2±25.5/120	147.2±19.3/120
5.	с. Подгорное	120.4±12.0/120	192.8±24.3/60	285.0±24.3/60	395.0±30.7/30
6.	с. Подгорное, фильтр «Мелеста»	-/180	101.4±4.5/180	150.5±5.5/120	186.8±12.6/120
7.	Родниковая вода	-/180	29.4±2.2/180	53.4±3.2/60	84.3±3.7/60
8.	г. Томск, Кировский район, очищенная замораживанием	-/160	43.5±7.6/90	86.2±11.3/60	113.3±14.2/60
9.	Минеральная вода «Шира»	-/160	62.0±6.2/60	91.6±7.1/60	126.6±11.1/60
10.	Эссенуки №4	-/180	121.1±15.0/41	621.1±15.0/32	937.2±11.2/19

Для родниковой и минеральной воды «Шира» наблюдались низкие значения радиусов и плавный рост их с температурой. Значения радиусов для этих двух образцов

практически не отличались, что может свидетельствовать о степени очистки воды, поступающей в продажу. В дистиллирован-

ной воде размеры частиц не определялись ни при одной температуре.

Экспериментальные данные показывают, что уже при комнатной температуре в системе присутствуют коллоидные частицы небольшого размера. По мере роста температуры они группируются в ассоциаты, образуя более крупные частицы, а стабильный уровень интенсивности от частиц малых размеров, и, соответственно, их концентрации, объясняется их непрерывным образованием в системе в процессе нагревания.

Аналогичные результаты были получены нами и ранее для других водных систем (пробы водопроводной, природной, минеральной и дистиллированной воды; пробы воды, прошедшей обработку через фильтры и очищенной методом замораживания, а также модельные системы, представляющие собой растворы солей, обуславливающих жесткость воды), на основании которых можно сделать вывод, что понижение растворимости и укрупнение частиц дисперсной фазы при нагреве водных систем напрямую связано с процессом образования накипи – малорастворимого осадка "солей жесткости".

ВЫВОДЫ

Многочисленными надежными экспериментами на большом количестве образцов мы впервые показали, что осадки разнообразных водных систем являются концентратами молекул с открытыми спин-орбиталями, то есть осадки "солей жесткости" водных систем представляют собой концентрат молекул, содержащих один, или более неспаренных электронов подобно асфальтенам нефтеподобных систем. Механизм возникновения, существования и выпадения в осадок ассоциативных комбинаций как нефтяных, так и водных систем имеет спиновый характер, объясняемый законами квантовой механики, квантовой химии и статистической физики.

Молекулы с неспаренными электронами в димерном (растворимом в воде) состоянии не могли появиться в водных системах путем растворения компонентов «берегов» или других материалов водно-транспортных артерий, они могли появиться в воде только в результате процессов, близких к гидротермальным, т.е. в условиях высоких температур и давлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унгер Ф.Г. Роль парамагнетизма в образовании структуры нефтей и нефтяных остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1982. С. 151–167.
2. Unger F.G., Andreeva L.N. // ЕКЕР. 1994. № 1. С. 18–23.
3. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука. 1995. – 187 с.
4. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. // Технологии ТЭК. 2005. № 5. С. 98–103.
5. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир. 1970. – 557 с.
6. Gomberg M. // Ber. Dt. Chem. Ges. 1900. Bd. 3. S. 3144–3149.
7. Bargon J., Fischer H., Johnsen U. // Z. Naturforsch. 1967. Bd. 22a. S. 1551–1556.
8. Залукаев Л.П. Обменные взаимодействия в органической химии. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1974. – 387 с.
9. Залукаев Л.П. Гомолизация органических молекул. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1968. – 224 с.
10. Лаврик Н.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Вып.9. – С.727–730.
11. Лаврик Н.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Вып. 11. С. 863–867.