

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВАНАДИЛ- И ПЕРМАНГАНАТ-ИОНОВ*

© М. В. Никонов¹, С. Е. Винокуров¹, Б. Ф. Мясоедов^{1,2}

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

² Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии
(МЦАИ) РАН,
117997, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6
E-mail: nikonov.07@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2020 г.
После доработки 8 августа 2020 г.
Принята к публикации 9 сентября 2020 г.

Показано, что в водных растворах непосредственно в ходе облучения микроволновым излучением образуются значительно большие количества пероксида водорода, чем обнаруживали ранее в пост-облученных растворах. Найдено, что степень насыщенности водных растворов газом является важным фактором для протекания микроволновых процессов. В данной работе эксперименты проводили в азрированных и предварительно насыщенных Ar растворах. Сделан вывод о том, что образование радикальных продуктов деструкции молекул воды происходит в результате СВЧ-пробоя газовых пузырьков, присутствующих в растворе.

Ключевые слова: микроволновое излучение (МВИ); водные растворы ванадат- и перманганат-ионов; пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0044461820110110

В настоящее время эффект воздействия микроволн на химические процессы в наибольшей степени исследован в сферах органической химии и твердофазного синтеза. Было отмечено, что скорости многих процессов увеличиваются под воздействием микроволнового излучения (МВИ) [1–5].

Интерес к процессам, происходящим в водных средах, вызван тем, что в последнее время стала изучаться возможность применения МВИ не только для очистки воды от микроорганизмов и органических соединений [3, 5] (в основном за счет теплового фактора), но и в такой сфере, как переработка облученного ядерного топлива, в частности для денитрации водных азотнокислых растворов урана и других актинидов [6]. Однако недостаточная имеющаяся информация затрудняет понимание процессов, происходящих в этих средах.

Результаты исследований, проведенных в водных средах при воздействии на них МВИ, описывают в основном структурные изменения воды при разрыве водородных связей и изменения ее физико-химических свойств, таких как спектральные характеристики, электропроводность и степень диссоциации [7–10]. В работе 1994 г. [11] сообщается об обнаружении пероксида водорода в воде после воздействия МВИ. Его концентрация находилась на уровне 10^{-9} – 10^{-8} моль·л⁻¹; но в пост-облученном растворе можно обнаружить лишь остаточную концентрацию H₂O₂, без учета его разложения при нагреве и участия в побочных процессах. В более поздней публикации [12] на основании косвенных данных высказывались лишь предположения о потенциально возможной химической деструкции молекул воды на атомы водорода и ОН-радикалы с последующим образовани-

* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

ем пероксида водорода в результате рекомбинации последних.

Цель работы — экспериментальное обнаружение химическими методами пероксида водорода, образующегося именно в процессе облучения водных растворов МВИ, и проведение первоначальных количественных оценок. Для этого спектрофотометрически изучали поведение в микроволновом поле растворов титана(IV), ванадия(V), образующих окрашенные пероксидные комплексы, и перманганата калия, восстанавливающегося как пероксидом водорода, так и H-атомами.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали специально предназначенный для проведения исследовательских работ генератор микроволнового излучения с частотой 2450 МГц ($\lambda = 12.2$ см) Discover (SEM Corporation) и с возможностью подключения внешнего компьютера (рис. 1).

Для программирования условий эксперимента и регистрации изменения заданных параметров на внешнем компьютере использовалась программа Sinergy.

Прибор позволяет подавать в изучаемую систему микроволновое излучение мощностью до 200 Вт, определяемую мощностью магнетрона и геометрией резонаторной камеры. Внутри камеры помещают исследуемый образец — кварцевую пробирку, ось симметрии которой находится на расстоянии около половины длины волны от стенок резонатора. Эксперименты проводили при общей мощности подаваемого в систему МВИ от 50 до 200 Вт. Микроволновое излучение с частотой, генерируемой прибором, проникает в воду на расстояние до 4–5 см [8]. Величина



Рис. 1. Система Discover.
Вид спереди.

поглощающей способности для воды в тысячи раз превосходит поглощающую способность кварца во всем диапазоне температур 0–100°C [2, 8].

К сожалению, конструкция данного прибора не позволяет эффективно охлаждать жидкости, сильно поглощающие МВИ при фиксированной мощности излучения, непрерывно подаваемого в раствор. Поэтому для достижения эффекта, приемлемого для дальнейших спектрофотометрических измерений, проводили несколько коротких циклов облучения изучаемых растворов до исходной температуры в режиме нагрев–охлаждение. Для оценки влияния температурного фактора на ход изучаемых процессов проводили контрольные эксперименты, в которых использовали обычный нагрев образцов при максимальной температуре раствора ~70°C, достигаемой в течение существенно большего времени (10–20 мин), чем время его микроволнового облучения (20–100 с).

Время нагрева штатной кварцевой пробирки с изучаемым раствором до 70°C в термостате составляло около 3 мин. Изучаемые растворы во всех экспериментах нагревали до 70°C по калибровочной кривой, построенной исходя из показаний штатного ИК-датчика температуры, расположенного под дном реакционного сосуда.

Химические изменения, происходящие в изучаемых растворах под воздействием МВИ после определенного времени облучения, регистрировали спектрофотометрически на UV-Vis спектрофотометре Varian.

Обсуждение результатов

Первоначально были предприняты попытки при мощности МВИ 50–200 Вт и времени облучения 20–60 с спектрофотометрически обнаружить пероксид водорода в пост-облученной воде за один цикл, используя Ti(IV), образующий окрашенный комплекс с пероксидом водорода ($\epsilon_{410 \text{ нм}} = 700$), однако спектрофотометрически определяемых концентраций H₂O₂ в облученной воде обнаружено не было. Тогда непосредственно были облучены сернокислые растворы Ti(IV) и V(V) с концентрацией ~10⁻³ моль·л⁻¹ по металлу. Использование Ti(IV) оказалось бесперспективным из-за слишком быстрого гидролиза как иона титанила, так и заранее полученного его пероксидного комплекса с образованием нерастворимого TiO₂·nH₂O. В экспериментах же с ионами ванадила было найдено, что образование пероксидного комплекса ванадия с концентрацией исходного раствора 0.005 моль·л⁻¹ в растворе 0.05 М H₂SO₄ становится спектрофотометрически заметным при общей мощ-

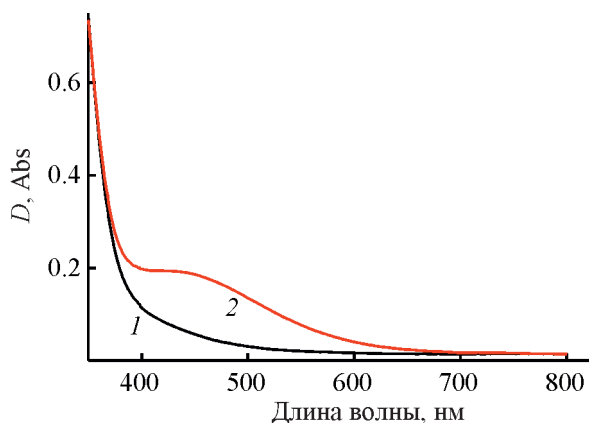


Рис. 2. Спектры поглощения исходного раствора NH_4VO_3 (1) и того же раствора, облученного МВИ (2); $V_{\text{раствора}} = 4$ мл.

ности МВИ более 100 Вт. На рис. 2 представлены спектры поглощения исходного раствора и раствора, облученного МВИ общей мощностью 200 Вт в течение ~20 с. В результате облучения исходный раствор желтого цвета приобрел красноватый оттенок, характерный для пероксидного комплекса ванадия состава $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$, образующегося в кислой среде. Концентрация пероксидного комплекса в облученном растворе составляла $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ ($\epsilon_{450 \text{ нм}} = 275$). Наблюдаемая скорость образования пероксидного комплекса ванадия составляла $2.8 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. При дальнейшем облучении раствора наблюдалось уменьшение концентрации пероксидного комплекса ванадия в растворе.

Таким образом, показано, что в процессе облучения водных растворов МВИ изначально образуется значительно больше пероксида водорода, чем это можно обнаружить, проводя измерения в пост-облученной воде. Известно, что разбавленные растворы пероксида водорода крайне неустойчивы, особенно при нагревании, а возможно, и непосредственно из-за воздействия МВИ. Поэтому для обнаружения H_2O_2 необходимо, чтобы скорость его взаимодействия с каким-либо реагентом, присутствующим в изучаемом растворе, была выше скорости его разложения.

Как уже отмечено, механизм МВИ-деструкции воды пока не ясен. При мощности излучения 200 Вт и времени облучения раствора ~20 с вся имеющаяся энергия в предположении ее полного поглощения раствором не превосходит ~ 18 кДж \cdot моль $^{-1}$. Этой энергии недостаточно даже для разрыва водородных связей воды (20–25 кДж \cdot моль $^{-1}$). Энергия химической связи O—H для молекулы воды составляет 435 кДж \cdot моль $^{-1}$. Поэтому, по-видимому, для прохождения в водных растворах химических процессов с

участием продуктов химической деструкции молекул воды существует механизм, позволяющий локально аккумулировать поглощаемую водой энергию МВИ с последующей ее трансформацией в энергию возбуждения молекул воды.

Результаты исследований, проведенных в области нетепловых эффектов воздействия микроволнового излучения на воду, свидетельствуют о наличии изменений кластерной структуры воды в процессе МВИ. В экспериментах, проведенных в работе [8], было показано, что при той же частоте электромагнитного излучения, что применялась и в данной работе, имеет место аномально высокое поглощение МВИ водой, объясняемое резонансным поглощением микроволновой энергии водными кластерами на частотах их собственных колебаний. Поглощенная таким образом энергия затем, возможно, расходуется на увеличение энергии колебаний химических связей в кластерных образованиях. Однако никаких сведений об образовании продуктов химической деструкции молекул воды в работе не содержится. В статье [11] в общих чертах рассматривалась механохимическая модель разрыва связей в молекулах воды, но дальнейшего развития эти гипотезы пока не получили. Современные знания в этой области не позволяют точно определить долю энергии излучения, затрачиваемую именно на химическую составляющую воздействия МВИ на воду. Кроме того, предложенные модели не объясняют результатов описанных ниже экспериментов.

Из-за неустойчивости образующегося пероксидного комплекса ванадия к достаточно длительному воздействию микроволнового облучения для дальнейших исследований были выбраны растворы перманганата калия, кинетически устойчивые по отношению к воде в широком интервале температур в отсутствие примесей и легко восстанавливающиеся продуктами деструкции молекул воды — H_2O_2 и H-атомами. На рис. 3 показаны спектры поглощения раствора KMnO_4 в 0.05 М H_2SO_4 до и после облучения МВИ частотой 2450 МГц мощностью 200 Вт в течение ~80 с за 4 цикла облучения по 18–20 с; при этом восстановление перманганат-иона до Mn(II) наблюдалось только в течение первых 40 с. За это время прореагировало 11% KMnO_4 . Для проведения спектрофотометрических измерений 0.01 М растворы перманганата разбавляли раствором 0.05 М H_2SO_4 в 25 раз ($\epsilon_{524 \text{ нм}} = 2200$). Контрольный эксперимент, проведенный при обычном нагреве (см. экспериментальную часть), не выявил каких-либо изменений в спектре поглощения исходного раствора. Скорость восстановления перманганат-иона, рассчитанная по начальному участку, составляла $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

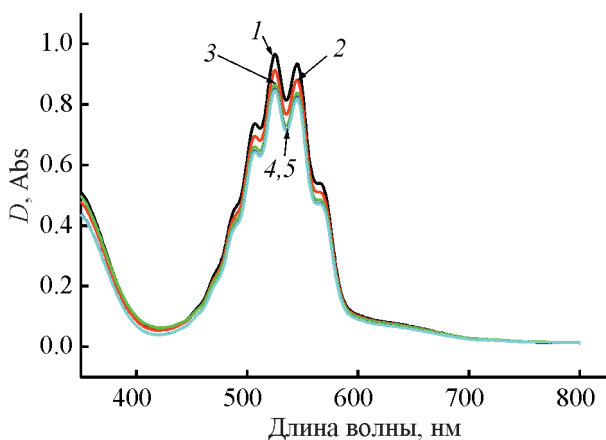


Рис. 3. Спектры поглощения исходного раствора KMnO_4 (1), того же раствора после воздействия на него микроволнового излучения в течение 20 (2), 40 (3), 60 (4) и 80 с (5).

Подобные результаты были получены и при облучении МВИ нейтральных растворов перманганат-иона, но в этом случае при восстановлении Mn(VII) происходило накопление в растворе диоксида марганца, на поверхности которого могло осуществляться быстрое разложение пероксида водорода, хотя и в этом случае восстановление перманганат-иона могло продолжаться Н-атомами.

В работе [13] имеется информация о СВЧ-пробое 45-миллиметрового паровоздушного слоя с высоким выходом продуктов, образующихся в результате деструкции молекул воды, — до 30 частиц и молекул на 100 эВ энергии МВИ. Однако разряд в пузырьках и полостях в воде следует рассматривать отдельно, так как он полностью окружен жидкостью, выполняющей роль электрода [3, 4]. Парогазовые пузырьки могут присутствовать в используемой воде изначально либо образовываться в ней в результате нагрева в условиях проводимых экспериментов. Величина напряженности электрического поля, необходимая для пробоя, зависит от состава парогазовой смеси внутри полости и величины давления. Кроме того, магнитная составляющая МВИ может уменьшать эту величину [14]. Напряженность электрического поля в микроволновых устройствах может достигать 10^3 – $1.5 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ [15], что достаточно для пробоя газа на частотах $\sim 10^9$ Гц [16]. Величина $1.5 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ составляет половину величины напряженности поля, необходимой для пробоя сухого газа при атмосферном давлении. В результате электрического пробоя парогазового пузырька могут образовываться радикальные продукты деструкции молекул воды и происходить локальный нагрев узкого слоя прилегающей жидкости до температур порядка $\sim 0.1T$ образующейся плазмы внутри

полости [17], что может способствовать инициированию или ускорению многих химических процессов, а также локальному разрыву водородных связей с образованием новых полостей. Подобный механизм рассматривался для некоторых процессов в органических средах, где в ходе химических реакций образовывались значительные количества газообразных продуктов [3, 4]. К этому можно только добавить, что физика СВЧ-пробоя газа применительно именно к газовым микропузырькам в жидкости изучена еще недостаточно [3]. Таким образом, при справедливости этих предположений прекращение восстановления Mn(VII) в описанном эксперименте может быть объяснено уменьшением содержания воздуха в исследуемом растворе при его нагреве.

Следующий эксперимент проводили при тех же концентрациях KMnO_4 и серной кислоты и той же мощности МВИ, что и предыдущий, но исследуемый раствор насыщали аргоном после каждого цикла облучения. Из результатов этого эксперимента, представленных на рис. 4, видно, что прекращения процесса восстановления Mn(VII) через два цикла облучения не происходит. Было найдено, что скорость восстановления Mn(VII) в данном эксперименте была лишь несколько выше, чем в предыдущем, — $4.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, что, возможно, связано только с меньшей точностью расчета для первого случая вследствие недостатка данных. Влияние природы растворенного газа на скорость химических процессов в данной работе не исследовали.

Таким образом, можно предположить, что наличие в водной среде достаточного количества растворенно-

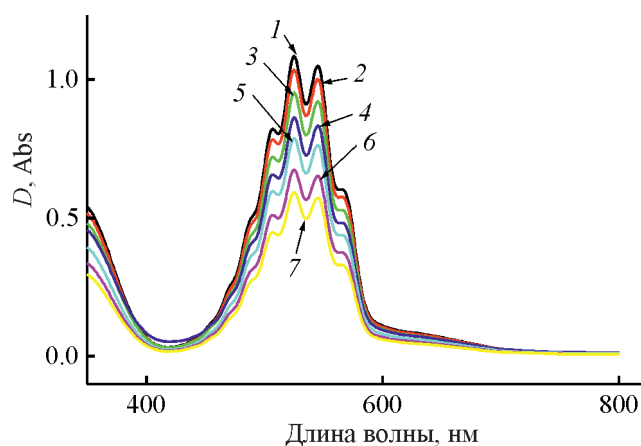


Рис. 4. Спектры поглощения раствора перманганата калия при разбавлении исходного раствора в 25 раз.

1 — исходный раствор; тот же раствор после воздействия на него микроволнового излучения в течение 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6) и 120 с (7) облучения.

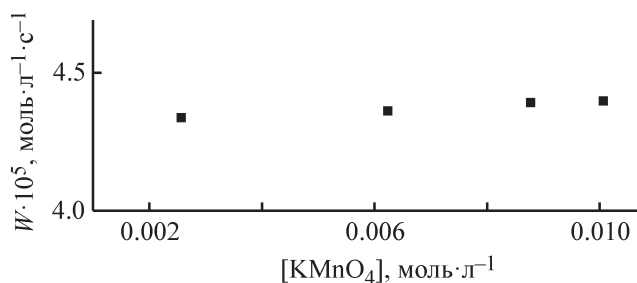


Рис. 5. Зависимость скорости восстановления перманганат-иона от его концентрации в растворе при общей мощности микроволнового облучения 200 Вт.

го газа может являться существенным условием для протекания химических процессов под воздействием МВИ, как и в случае сонохимических реакций [17].

Наблюдаемая скорость реакции восстановления Mn(VII) при постоянной мощности микроволнового излучения имеет порядок, близкий к нулевому по перманганат-иону для интервала концентраций, показанного на рис. 5, т. е. скорость процесса в данном случае лимитируется подводом энергии в изучаемую систему и соответственно амплитудой колебаний электрического поля МВИ. Полости, образующиеся в результате воздействия МВИ на воду, скорее всего неоднородны по составу и размерам, поэтому и величина напряженности электрического поля МВИ (E), необходимая для их пробоя, может различаться. С увеличением мощности излучения увеличивается и доля содержащих парогазовую смесь полостей, подверженных электрическому пробую.

Выводы

Проведенные эксперименты показали, что непосредственное воздействие МВИ относительно невысокой мощности на насыщенные газом водные растворы может приводить к образованию существенных количеств пероксида водорода, способных влиять на ход химических процессов, в частности, на денитрацию азотнокислых растворов благодаря взаимодействию с азотистой кислотой. Также можно ожидать и появления в растворе продуктов восстановления неорганических ионов атомами водорода, выход которого, вероятно, сопоставим с выходом пероксида водорода.

Информация об авторах

Никонов Михаил Владимирович, к.х.н., с.н.с. лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7591-6273>

Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н., зав. лабораторией радиохимии ГЕОХИ РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1384-1066>

Мясоедов Борис Федорович, д.х.н., академик РАН, г.н.с. лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9341-5536>

Список литературы

- [1] Ребров Е. В. Микроволновой органический синтез в микроструктурированных реакторах // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2011. Т. LV. № 2. С. 34–42.
- [2] Диденко А. Н. СВЧ-энергетика. Теория и практика. М.: Наука, 2003. 446 с.
- [3] Аверин К. В. Исследование возможностей применения микроволнового разряда в жидких углеводородах для решения прикладных задач: Дис. к.т.н. М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 2018. 100 с.
- [4] Lebedev Yu. A. Microwave discharges in liquids: Fields of applications // High Temperature. 2018. V. 56. N 5. P. 811–820.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18050280>
- [5] Бердоносков С. С. Микроволновая химия // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7. № 1. С. 32–38.
- [6] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Пилушенко К. С., Маликов Д. А., Первалов С. А., Винокуров С. Е., Савельев Б. В., Мясоедов Б. Ф. Получение порошков оксидов урана денитрацией его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6.
<https://doi.org/10.1134/S0033831901005>
[Kulyako Y. M., Trofimov T. I., Pilyushenko K. S., Malikov D. A., Perevalov S. A., Vinokurov S. E., Savel'ev B. V., Myasoedov B. F. Preparation of powdered uranium oxides by denitration of nitric acid uranium solutions using UHF radiation // Radiochemistry. 2019. V. 61. N 1. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1134/S1066362219010016>].
- [7] Бессонова А. П., Стась И. Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // Ползуновский вестн. 2008. № 3. С. 305–308.
- [8] Диденко А. Н., Дмитриев М. С., Лалаян М. В. Аномальное поглощение электромагнитных волн десятисантиметрового диапазона в воде // Радиотехника и электроника. 2012. Т. 57. № 7. С. 734–741 [Didenko A. N., Dmitriev M. S., Lalayan M. V. Anomalous absorption of electromagnetic waves of the 10-cm wavelength band in water // J. Commun. Technol. Electron. 2012. V. 57. P. 666–673.
<https://doi.org/10.1134/S1064226912060034>].
- [9] Мышкин В. Ф., Власов В. А., Хан В. А., Шиян Л. Н., Польшченко В. С. Структура и свойства воды, облу-

- ченной СВЧ излучением // Науч. журн. КубГАУ. 2012. № 81 (07). С. 1–12.
- [10] Князев В. Ю., Косый И. А., Малых Н. И., Ямпольский Е. С. Проникновение микроволнового излучения в воду (эффект «самопросветления») // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 11. С. 133–136 [Knyazev V. Y., Kosyiy I. A., Malykh N. I., Yampolskii E. S. Penetration of microwave radiation into water: Effect of induced transparency // Tech. Phys. 2003. V. 48. P. 1489–1492. <https://doi.org/10.1134/1.1626786>].
- [11] Вакс В. Л., Домрачев Г. А., Родыгин Ю. Л., Селивановский Д. А., Спивак Е. И. Диссоциация воды под действием СВЧ излучения // Изв. вузов. Радиофизика. 1994. Т. 37. № 1. С. 149–154 [Vaks V. L., Domrachev G. A., Rodygin Y. L., Selivanovskii D. A., Spivak E. I. Dissociation of water by microwave radiation // Radiophys Quantum Electron. 1994. V. 37. P. 85–88. <https://doi.org/10.1007/BF01039308>].
- [12] Жидько М. В., Шипунов Б. П. Влияние ВЧ поля на растворимость кислорода в воде и ее физико-химические свойства // Сб. тр. I Междунар. Российско-Казахстанской конф. по химии и хим. технологии. Томск, 2011. С. 77–79.
- [13] Аристова Н. А., Пискарев И. М. Вспышечный коронарный электрический разряд как источник химически активных частиц // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В. Е. Фортова. Т. XI-5. Гл. 4. Прикладная химия плазмы. М.: Наука, 2000. С. 310–342.
- [14] Будкер Г. И. Электрический пробой в газе при наличии сильного внешнего магнитного поля, переменного во времени // Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций. М.: Изд. АН СССР, 1958. Т. 1. С. 214–222.
- [15] Пономарёв А. Н., Новикова Г. В. Установка для сверхвысокочастотного обеззараживания молока // Вестн. ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. 2011. Т. 70. № 2. С. 123–127.
- [16] Кузелев М. В., Омаров О. А., Рухадзе А. А. Микроволновой и оптический пробой газов и генерация высших гармоник поля // Краткие сообщ. по физике ФИАН. 2012. № 1. С. 3–6 [Kuzelev M. V., Omarov O. A., Rukhadze A. A. Microwave and optical breakdowns of gases and field harmonic generation // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2012. V. 39. P. 1–6. <https://doi.org/10.3103/S1068335612010010>].
- [17] Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 286 с.