

**В. М. Бахир**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
АКТИВАЦИЯ**

**ИЗОБРЕТЕНИЯ  
ТЕХНИКА  
ТЕХНОЛОГИЯ**

**Москва  
2014**

**УДК 544.6**

**ББК 24.57**

**Б 30**

**Бахир Витольд Михайлович**

**Б 30 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ:  
ИЗОБРЕТЕНИЯ, ТЕХНИКА, ТЕХНОЛОГИЯ**

В книге рассмотрены теоретические представления и гипотезы о природе обнаруженного автором в семидесятих годах прошлого века явления электрохимической активации веществ. Приведена информация о наиболее значимых изобретениях в области электрохимической активации и показаны результаты практической реализации изобретений в различных областях науки, техники, технологии. Описаны варианты технических электрохимических систем для получения жидкостей, обладающих аномально высокой реакционной способностью в окислительно-восстановительных, каталитических и биокаталитических процессах.

На основе опыта широкого практического использования установок для получения экологически чистых, безопасных для людей и животных электрохимически активированных моющих, дезинфицирующих и стерилизующих растворов, а также опыта конструирования различных технических электрохимических систем, сделаны прогнозы дальнейшего развития техники и технологии электрохимической активации. На различных примерах показано, что роль электрохимической активации в ближайшее время будет неуклонно возрастать не только в области обеззараживания и очистки питьевой воды, сточных вод, воды плавательных бассейнов, технологий пищевой промышленности и сельского хозяйства, но также в химической, нефтехимической и горно-химической промышленности для обеспечения многократной экономии сырья, времени и энергии при одновременном повышении экологической чистоты и эффективности основных процессов.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов и учащихся, интересующихся вопросами применения электрохимических технологий в различных областях человеческой деятельности.

**ISBN 978-5-9904688-3-2**

© Бахир В. М., 2014 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| <b>Предисловие</b> .....   | 9   |
| <b>Введение</b> .....  | 10  |
| <b>Глава 1.</b> Теоретические представления и гипотезы о природе электрохимической активации .....   | 13  |
| 1.1. Ранние публикации о природе электрохимической активации .....   | 13  |
| 1.2. Активированные вещества. Некоторые вопросы теории и практики .....  | 13  |
| 1.3. Электрохимическая активация химических реагентов и буровых растворов.....   | 19  |
| 1.4. Механизм изменения реакционной способности активированных веществ .....   | 22  |
| 1.5. Физическая природа явлений активации веществ .....  | 30  |
| 1.6. О природе электрохимической активации сред .....  | 34  |
| <b>Глава 2.</b> Экспериментальные исследования электрохимически активированных<br>воды и растворов .....   | 37  |
| 2.1. Необычные эффекты как катализаторы экспериментальных исследований.....  | 37  |
| 2.2. Связь между физико-химическими параметрами воды и условиями<br>электрохимического воздействия (фрагменты диссертационного исследования) ..... | 40  |
| 2.3. Косвенные исследования механизма электрохимической активации.....   | 60  |
| 2.3.1. Исследование ЭДС гальванического элемента.....  | 60  |
| 2.3.2. Исследование параметров воды, подвергнутой электростатическому воздействию .....  | 62  |
| 2.3.3. Исследование бесконтактной электрохимической активации.....   | 63  |
| 2.3.4. Исследования влияния электроактивированной воды<br>на силу каталазы в листьях растений.....   | 66  |
| 2.3.5. Получение катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов:<br>бутана и изопентана .....  | 66  |
| 2.3.6. Получение катализатора разложения диметилдиоксана (ДМД).....  | 66  |
| 2.3.7. Эмульсионная полимеризация дивинила со стиролом.....  | 67  |
| 2.3.8. Повышение эффекта действия ПАВ .....  | 67  |
| 2.4. Экспериментальные исследования процесса получения<br>и параметров электрохимически активированной воды .....                                  | 68  |
| <b>Глава 3.</b> Общие представления о технике и технологиях синтеза<br>электрохимически активированных веществ .....                               | 73  |
| 3.1. Электрохимическая активация: основные понятия и определения .....   | 73  |
| 3.2. Реакторы ПЭМ и МБ: идеология конструирования, характеристики,<br>модельный ряд.....   | 87  |
| <b>Глава 4.</b> Избранные изобретения.....   | 103 |
| 4.1. Электрохимические реакторы и технические электрохимические системы .....  | 104 |
| 4.1.1. Первые изобретения .....  | 104 |
| 4.1.2. Устройство для регулирования параметров бурового раствора .....   | 109 |
| 4.1.3. Устройство для электрообработки воды .....  | 112 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.4. Переносное устройство для электрообработки жидкости.....   | 117 |
| 4.1.5. Устройство для электрохимической обработки жидкости.....   | 119 |
| 4.1.6. Устройство для электрохимической обработки жидкости.....   | 121 |
| 4.1.7. Устройство для униполярной электрообработки жидкости.....  | 121 |
| 4.1.8. Устройство для униполярной обработки жидкости.....   | 122 |
| 4.1.9. Устройство для электрохимической обработки жидкостей.....  | 122 |
| 4.1.10. Электроактиватор бытовой.....   | 122 |
| 4.1.11. Устройство для гемодиализа.....   | 123 |
| 4.1.12. The Electrochemical treatment of water and device<br>for electrochemically treating water.....  | 124 |
| 4.1.13. Устройство для электрохимической обработки воды.....  | 125 |
| 4.1.14. Устройство для электрохимической обработки воды.....  | 126 |
| 4.1.15. Устройство для обеззараживания и очистки воды.....  | 127 |
| 4.1.16. Переносное устройство для электрохимической обработки жидкости.....   | 127 |
| 4.1.17. Устройство для электрохимической обработки воды.....  | 128 |
| 4.1.18. Установка для электрохимической очистки воды.....   | 128 |
| 4.1.19. Устройство для электрохимической обработки жидкости.....  | 129 |
| 4.1.20. Устройство для электрохимической обработки воды — элемент ПЭМ-3.....  | 129 |
| 4.1.21. Устройство для получения моющих и дезинфицирующих растворов.....  | 131 |
| 4.1.22. Устройство для получения моющих и дезинфицирующих растворов.....  | 131 |
| 4.1.23. Устройство для получения моющих и дезинфицирующих растворов.....  | 132 |
| 4.1.24. Устройство для электрохимической обработки воды и водных растворов.....   | 134 |
| 4.1.25. Устройство для электрохимической обработки воды.....  | 134 |
| 4.1.26. Устройство для электрохимической обработки воды.....  | 135 |
| 4.1.27. Установка для получения продуктов анодного окисления<br>раствора хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов.....   | 135 |
| 4.1.28. Установка для электрохимической очистки воды и/или водных растворов.....  | 137 |
| 4.1.29. Установка для очистки и стерилизации эндоскопов.....  | 137 |
| 4.1.30. Установка для электрохимической обработки воды и/или водных растворов.....  | 138 |
| 4.1.31. Реактор для электрохимической обработки жидкости.....   | 138 |
| 4.1.32. Способ безреагентного изменения физико-химических свойств<br>воды и/или водных растворов.....   | 139 |
| 4.1.33. Электрохимическая модульная ячейка для обработки водных растворов, установка<br>для получения продуктов анодного окисления раствора хлоридов щелочных<br>или щелочноземельных металлов — элемент ПЭМ-7..... | 140 |
| 4.1.34. Переносное устройство для электрохимической обработки жидкости.....   | 141 |
| 4.1.35. Переносное устройство для электрохимической обработки жидкости.....   | 142 |
| 4.1.36. Установка для дезинфекции воды в плавательных бассейнах.....  | 142 |
| 4.1.37. Установка для получения водного раствора оксидантов.....  | 143 |
| 4.1.38. Установка для обработки питьевой воды.....  | 143 |
| 4.1.39. Установка для обработки питьевой воды.....  | 144 |
| 4.1.40. Установка для получения продуктов анодного окисления<br>раствора хлорида щелочных или щелочноземельных металлов.....  | 144 |
| 4.1.41. Электрохимическая модульная ячейка для обработки водных растворов,<br>установка для получения продуктов анодного окисления раствора хлоридов<br>щелочных или щелочноземельных металлов.....                 | 144 |
| 4.1.42. Установка для получения водного раствора оксидантов.....  | 145 |
| 4.1.43. Электрохимическая ячейка для обработки растворов электролитов.....  | 145 |
| 4.2. Электрохимическая активация в добыче, транспорте и переработке нефти и газа.....   | 147 |
| 4.2.1. Способ регулирования физико-химических свойств бурового раствора.....  | 147 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.2.2. Способ вытеснения нефти из продуктивного пласта.....  | 147 |
| 4.2.3. Способ разработки нефтяной залежи.....  | 148 |
| 4.2.4. Способ очистки газа от сероводорода.....  | 152 |
| 4.2.5. Способ очистки природного газа от сероводорода.....   | 153 |
| 4.2.6. Способ цементирования скважин.....  | 156 |
| 4.2.7. Способ выделения дивинил-/метил/стирольных каучуков.....  | 158 |
| 4.2.8. Способ очистки змеевика пиролизной печи от кокса.....   | 159 |
| 4.2.9. Способ получения низших олефинов.....   | 159 |
| 4.2.10. Способ получения низших олефинов и бензола.....  | 160 |
| 4.2.11. Способ получения непредельных углеводородов и бензола.....   | 160 |
| 4.2.12. Способ получения непредельных углеводородов.....   | 161 |
| 4.2.13. Способ защиты трубопроводов от коррозионного воздействия<br>перекачиваемой жидкости.....                                   | 161 |
| 4.2.14. Способ получения синтетического латекса.....   | 162 |
| 4.2.15. Способ очистки газов от серосодержащих примесей.....   | 163 |
| <br>   |     |
| 4.3. Электрохимическая активация в системах очистки и подготовки воды.....   | 164 |
| 4.3.1. Способ удаления накипи с поверхности теплообменной системы.....   | 164 |
| 4.3.2. Способ подготовки обессоленной воды.....  | 164 |
| 4.3.3. Способ подготовки воды для подпитки тепловых сетей.....   | 166 |
| 4.3.4. Способ умягчения природной воды.....  | 168 |
| 4.3.5. Способ подготовки воды для полива сельскохозяйственных культур.....   | 170 |
| 4.3.6. Способ безреагентного изменения физико-химических<br>свойств воды и/или водных растворов.....                               | 172 |
| 4.3.7. Способ обработки питьевой воды.....   | 173 |
| 4.3.8. Способ обработки воды.....  | 178 |
| <br>   |     |
| 4.4. Электрохимическая активация в медицине и здравоохранении.....   | 181 |
| 4.4.1. Способ получения жидкости с биологически активными свойствами.....  | 181 |
| 4.4.2. Способ очистки диализных мембран.....   | 190 |
| 4.4.3. Способ получения моющего раствора для удаления белковых загрязнений.....  | 190 |
| 4.4.4. Способ получения моющего и стерилизующего растворов<br>для очистки и подготовки биофильтров к повторному использованию..... | 191 |
| 4.4.5. Способ определения регенерации гемофильтра.....   | 192 |
| 4.4.6. Способ получения сорбента.....  | 193 |
| 4.4.7. Способ получения иммуногемосорбента.....  | 193 |
| 4.4.8. Устройство для сорбции токсических веществ из биологических жидкостей.....  | 194 |
| 4.4.9. Устройство для гемодиализа.....   | 194 |
| 4.4.10. Способ удаления остатков мономера из метакриловых полимеров.....   | 195 |
| 4.4.11. Способ регенерации микросфер, применяемых в больничных кроватях<br>типа «Клиниatron».....                                  | 196 |
| 4.4.12. Способ очистки и стерилизации эндоскопов.....  | 196 |
| 4.4.13. Способ дезинфекции помещений.....  | 196 |
| 4.4.14. Способ получения дезинфицирующего раствора —<br>анолита нейтрального АНК — Р.....  | 197 |
| 4.4.15. Способ получения дезинфицирующего раствора — нейтрального анолита.....   | 197 |
| 4.4.16. Способ безреагентного изменения физико-химических<br>свойств воды и/или водных растворов.....                              | 198 |
| 4.4.17. Способ получения дезинфицирующего раствора и устройство<br>для его осуществления.....                                      | 199 |
| 4.4.18. Дезинфицирующее средство.....  | 200 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.4.19. Способ получения дезинфицирующего средства и дезинфицирующее средство.....  | 200 |
| 4.4.20. Способ получения электрохимически активированного дезинфицирующего раствора и установка для его осуществления ..... | 201 |
| 4.5. Электрохимическая активация в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства .....                            | 202 |
| 4.5.1. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов.....   | 202 |
| 4.5.2. Раствор для химического меднения.....  | 204 |
| 4.5.3. Раствор для травления печатных плат.....   | 206 |
| 4.5.4. Состав для очистки печатных плат.....  | 206 |
| 4.5.5. Способ приготовления электролита для свинцового аккумулятора.....  | 206 |
| 4.5.6. Способ приготовления бетонной смеси.....   | 208 |
| 4.5.7. Способ приготовления бетонной смеси.....   | 208 |
| 4.5.8. Способ гашения извести.....  | 210 |
| 4.5.9. Способ получения керамических изделий.....   | 210 |
| 4.5.10. Способ приготовления смеси для изготовления литейных стержней и форм.....   | 211 |
| 4.5.11. Моющее средство для очистки металлической поверхности.....  | 212 |
| 4.5.12. Способ стирки белья и устройство для его осуществления.....   | 220 |
| 4.5.13. Способ обработки яиц сельскохозяйственной птицы.....  | 222 |
| 4.5.14. Способ ослабления удерживаемости оперения тушек птиц перед его снятием.....   | 222 |
| 4.5.15. Способ поения домашней птицы.....   | 222 |
| 4.5.16. Способ хранения мяса.....   | 223 |
| 4.5.17. Способ содержания птицы.....  | 225 |
| 4.5.18. Способ получения диффузионного сока.....  | 225 |
| 4.5.19. Способ хранения сахарной свеклы.....  | 226 |
| 4.5.20. Способ регенерации окисленных жиров.....  | 226 |
| 4.5.21. Установка для раскисления молока.....   | 230 |
| 4.5.22. Способ производства сухого концентрата чая.....   | 232 |
| 4.5.23. Способ производства солода.....   | 233 |
| 4.5.24. Способ получения желирующей добавки.....  | 233 |
| 4.5.25. Способ гидролиза крахмала.....  | 234 |
| 4.5.26. Способ обработки натурального меха.....   | 239 |
| 4.5.27. Способ облагораживания волосяного покрова меховых шкур.....   | 240 |
| 4.5.28. Способ выделки меховых шкур.....  | 240 |
| 4.5.29. Способ хранения цитрусовых плодов.....  | 241 |
| 4.5.30. Способ обработки птичьего помета или навоза.....  | 242 |
| 4.5.31. Способ получения дефолианта для обработки хлопчатника.....  | 243 |
| 4.5.32. Способ предпосевной обработки семян хлопчатника.....  | 246 |
| 4.5.33. Способ консервирования зеленой массы кукурузы.....  | 249 |
| 4.5.34. Способ получения азотных удобрений.....   | 254 |
| 4.5.35. Способ получения биологически активной жидкости.....  | 259 |
| 4.5.36. Способ сушки материалов.....  | 266 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Глава 5.</b> Публикации и фрагменты публикаций периода широкого применения элементов ПЭМ и МБ в технических электрохимических системах различного назначения..... | 267 |
| 5.1. Результаты исследований эффективности очистки воды в установках ИЗУМРУД.....  | 267 |
| 5.2. Об эффективности и безопасности химических средств для дезинфекции, предстерилизационной очистки и стерилизации.....  | 279 |
| 5.3. В поисках идеального антимикробного средства.....   | 288 |
| 5.4. Анолит ПЕРОКС: принципиально новое антимикробное средство.....  | 292 |

---

|   |            |
|---|------------|
| 5.5. Установки АКВАХЛОР: первые шаги .....  | 302        |
| 5.6. Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым<br>технологиям водоподготовки .....  | 309        |
| <b>Глава 6. Электрохимическая активация в рисунках, схемах и фотографиях .....</b>  | <b>323</b> |
| 6.1. Теоретические аспекты электрохимической активации .....  | 325        |
| 6.2. Электрохимические реакторы — основной инструмент технологии<br>электрохимической активации .....   | 329        |
| 6.3. Установки СТЭЛ для получения электрохимически активированных<br>антимикробных и моющих растворов .....   | 342        |
| 6.4. УСТАНОВКИ СТЭЛ и электрохимически активированные<br>растворы в медицине, пищевой промышленности и других областях<br>человеческой деятельности ..... | 351        |
| 6.5. Установки АКВАХЛОР: принципиально новая техника<br>и прогрессивная технология обеззараживания и очистки воды .....                                   | 406        |
| 6.6. Установки ИЗУМРУД для обеззараживания,<br>очистки и кондиционирования воды .....   | 424        |
| 6.7. Фрагменты отдельных разработок .....   | 442        |
| <b>Глава 7. История развития технических систем<br/>электрохимической активации в фотографиях .....</b>   | <b>449</b> |
| <b>Послесловие .....</b>  | <b>510</b> |



# ПРЕДИСЛОВИЕ

## к книге В. М. Бахира

### «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ: ИЗОБРЕТЕНИЯ, ТЕХНИКА, ТЕХНОЛОГИЯ»

Данная книга написана автором техники и технологии электрохимической активации. Она содержит обширный исторический обзор публикаций и избранных изобретений от самого первого из них с приоритетом 1974 года, до изобретений последних лет, посвященных принципам получения и применения электрохимически активированной воды и электрохимически активированных технологических водных растворов, технологиям и техническим электрохимическим системам для очистки, кондиционирования и обеззараживания воды.

Основным принципом электрохимической активации является использование в технологических процессах веществ в метастабильном состоянии, что позволяет в десятки раз уменьшить концентрацию реагентов в технологических растворах и обеспечить безреагентное направленное изменение физико-химических свойств воды и водных растворов. В настоящее время десятки тысяч установок для получения электрохимически активированной воды и растворов работают во всем мире. Несмотря на огромное количество опубликованной информации о свойствах и результатах применения электрохимически активированной воды и растворов в различных областях, остается много непонятого и необъяснимого с позиций современной науки. В данной книге описаны отдельные экспериментальные исследования, результаты которых еще предстоит объяснить.

Книга содержит большое количество фотографий, которые отражают этапы совершенствования электрохимических систем и показывают перспективность новых подходов к созданию экономически эффективных и экологически чистых безреагентных технологий управления свойствами воды и водных растворов.

Электрохимическая активация — это не только высокоэффективная технология очистки, кондиционирования и безреагентного преобразования воды в функционально полезные растворы различного назначения, но также новая философия сохранения природы и здоровья человека.

**Доктор технических наук,  
профессор ТОМИЛОВ А. П.**

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая активация — это, в соответствии с теорией циклов научно-технического развития Н.Д. Кондратьева, технология пятого и шестого технологических укладов, т. е. технология производства компактных модульных электрохимических систем, заменяющих громоздкие химические производства (в отрасли химического машиностроения) и технология получения и применения метастабильных веществ вместо традиционных химических реагентов, позволяющая в десятки раз снизить расход химических реагентов или полностью исключить их использование (практически во всех областях человеческой деятельности). И в технологии, и в технике электрохимической активации широко используются принципы функционирования объектов живой природы.

Как физико-химический процесс электрохимическая активация представляет собой совокупность осуществляемых в условиях минимального выделения тепла электрохимического и электрофизического воздействий на жидкость (преимущественно, на воду) с содержащимися в ней ионами и молекулами растворенных веществ в области пространственного заряда у поверхности электрода (либо анода, либо катода) электрохимической системы при неравновесном переносе заряда через границу «электрод-электролит» электронами.

В результате электрохимической активации вода переходит в метастабильное (активированное) состояние, проявляя при этом в течение нескольких десятков часов повышенную реакционную способность в различных физико-химических процессах. Вода, активированная у катода (католит), обладает повышенной активностью электронов и имеет ярко выраженные свойства восстановителя. Соответственно, вода, активированная у анода (анолит), характеризуется пониженной активностью электронов и проявляет свойства окислителя.

Электрохимическая активация позволяет направленно изменять состав растворенных газов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства воды в пределах, намного больших, чем при эквивалентном химическом регулировании, позволяет синтезировать из воды и растворенных веществ химические реагенты (окислители или восстановители) в метастабильном состоянии. Это используется в процессах очистки и обеззараживания воды, а также для преобра-

зования воды или разбавленных растворов электролитов в экологически чистые антимикробные, моющие, экстрагирующие и другие функционально полезные растворы, в том числе лечебные.

Для электрохимического преобразования воды и содержащихся в ней растворенных веществ разработаны и серийно производятся специальные модульные электрохимические реакторы с керамической ультрафильтрационной диафрагмой — элементы МБ.

Главными отличительными особенностями элементов МБ являются сочетание в одном элементе свойств реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения, а также возможность эффективного управления процессом электрохимической обработки воды и растворов электролитов посредством регулирования в широких пределах искусственно индуцированной ионселективной проводимости керамической диафрагмы.

Оптимальная конструкция и модульное исполнение позволяют использовать элементы МБ не только для электрохимической активации воды, но также в различных промышленных технологиях — для получения водорода, кислорода, хлора, диоксида хлора, гипохлорита натрия, щелочей. При работе на концентрированных солевых растворах преимущество элементов МБ перед промышленными диафрагменными или мембранными электролизерами состоит в возможности обеспечения конечного потребителя необходимыми продуктами (хлором, диоксидом хлора, соляной кислотой, едким натром, гипохлоритом натрия, гипохлоритом калия, хлорноватистой кислотой), синтезируемыми в требуемом количестве на месте применения в компактных экономических установках при сравнительно невысоких требованиях к чистоте исходных растворов, минимальных затратах труда, времени и материалов.

Электрохимическая активация — это не только высокоэффективная технология очистки, обеззараживания, преобразования воды в технологические растворы различного назначения, но также новый принцип решения технологических задач, идеальный конечный результат которого можно выразить фразой: «Эффект есть — реагента нет».

Основой такого подхода являются научные представления об экологических и экономических преиму-

ществах практического применения активированных веществ, в том числе, активированной электрохимическим воздействием воды, перед традиционными химическими реагентами, в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других областях человеческой деятельности. Эти представления полностью соответствуют принципиальным позициям «зеленой химии» — сравнительно недавно сформировавшегося направления создания новых и преобразования существующих химических производств и химических технологических процессов с целью обеспечения их экологической чистоты и безопасности.

Основными преимуществами технологии электрохимической активации перед традиционными химическими технологиями являются экологическая чистота, экономичность и универсальность.

Экологическая чистота обусловлена возможностью полностью исключить или значительно сократить типы и количество химических реагентов в технологических процессах с использованием воды и водных растворов различного назначения, в том числе при обеззараживании и очистке питьевой воды, а также полностью исключить или резко сократить необходимость очистки сточных вод, обычно существующую при использовании традиционных химических реагентов.

Экономичность заключается в значительном повышении эффективности технологических процессов как за счет уменьшения затрат труда, времени и материалов, так и за счет улучшения качества и функциональных свойств конечных продуктов.

Универсальность технологии электрохимической активации связана с возможностью использования одинаковых технологических процессов синтеза электрохимически активированных растворов или очистки воды, а также технических систем с одинаковым типом электрохимических реакторов для применения в различных областях. Благодаря этому техника и технологии электрохимической активации эффективно используются самым широким кругом потребителей: как отдельным человеком для удовлетворения своих потребностей, так и для решения масштабных задач в технической и гуманитарной сферах.

Вот некоторые практические результаты использования техники и технологии электрохимической активации:

- Более 40 000 не имеющих аналогов в мире электрохимических установок СТЭЛ для получения экологически чистых моющих, дезинфицирующих и стерилизующих растворов, работают в госпиталях России и многих стран.
- Более десяти городов с населением от 30 до 200 тысяч человек (в. т. ч. Энгельс, Вольск, Балаково,

Невинномысск, Усть-Илимск, Саянск), а также множество поселков потребляют питьевую воду, очищенную и обеззараженную при помощи не имеющих аналогов в мире установок АКВАХЛОР.

- Более 300 000 не имеющих аналогов в мире установок ИЗУМРУД для очистки питьевой воды и придания ей антиоксидантных свойств работают в квартирах россиян и жителей многих других стран.

Многие другие уникальные установки и технологии, разработанные в рамках специальных проектов и по отдельным заказам, уже используются, а также подготавливаются к широкому практическому применению в различных отраслях.

Электрохимическая активация много лет развивалась в условиях весьма скудного информационного освещения для широкой научно-технической общественности, что было обусловлено несколькими объективными причинами.

Во-первых, это новое научно-техническое направление зародилось в отраслевом научно-исследовательском институте (1972 год, Ташкент, Среднеазиатский НИИ природного газа Министерства Газовой Промышленности СССР). Жизнеспособность технологии ЭХА постоянно проверялась в практических условиях, поскольку ее развитие осуществлялось из бюджетных средств, количество которых зависело от результатов практического использования в процессах добычи нефти и природного газа. На этом этапе (1972—1979 гг.) публичная информация об опыте успешного промышленного применения ЭХА распространялась только в специализированных изданиях Мингазпрома СССР, Миннефтепрома СССР, Мингео СССР. Несмотря на множество изобретений в области ЭХА, сделанных за этот период времени (более 150), большая их часть была недоступна для широкой научно-технической общественности, поскольку имела гриф «для служебного пользования».

Во-вторых, после публикаций 1978—1981 гг. в научно-популярных журналах «Изобретатель и Рационализатор», «Техника и Наука» и других об успехах применения ЭХА в горном деле, данная технология заинтересовала специалистов-технологов и ученых, многие из которых работали в оборонных отраслях промышленности. Именно в этот период началось активное творческое сотрудничество специалистов в области ЭХА из Среднеазиатского НИИ природного газа со множеством специалистов из различных организаций и предприятий Советского Союза. Это сотрудничество, изменяя свои формы сообразно экономическим и политическим реалиям, не прекращается и в настоящее время.

Исторически сложилось, что идеологическим центром развития электрохимической активации являлись организации, в которых работал автор и его коллеги, занимаясь исследованиями, разработкой, изготовлением новых моделей электрохимических систем и их промышленной апробацией в различных технологиях. В период с 1972 по 1984 годы таким центром являлся Среднеазиатский НИИ природного газа Мингазпрома СССР, с 1984 по 1987 — НПО «ВОСТОК» Миноборонпрома СССР. С 1987 года идеологический центр переместился в Москву и в течение многих лет (1987—2004) был представлен Всероссийским Научно-Исследовательским и Испытательным Институтом Медицинской Техники (ВНИИИМТ), научно-производственным объединением ЭКРАН (ОАО НПО ЭКРАН), Академией Медико-Технических Наук России, а затем, с 2005 года по настоящее время — Научно-Исследовательским Институтом Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира.

Благодаря появлению в 2010 году целого ряда принципиально новых технических решений в области техники и технологии синтеза электрохимически активированных растворов и воды, возникла необходимость опоры на производственную структуру, обладающую соответствующим научно-техническим потенциалом и способную осуществить промышленное производство электрохимического оборудования нового поколения. Такой структурой стала компания ООО «ДЕЛФИН АКВА», принадлежащая ассоциации предприятий «ДЕЛФИН ГРУПП». Правообладатели и авторы более пяти сотен изобретений в области электрохимической активации, первые из которых относятся к семидесятым годам прошлого века, с 2011 года концентрируют свой опыт и знания именно в этом предприятии, отозвав

соответствующие права ото всех других предприятий и организаций.

Привлекательность технологии ЭХА для специалистов объясняется тем, что объектами ЭХА являются обычные, хорошо знакомые жидкости, чаще всего пресная вода, которые посредством катодной или анодной электрохимической обработки при небольших затратах электроэнергии могут быть преобразованы в эффективные технологические растворы без использования специальных химических реагентов. Применение таких растворов тотчас после электрохимической обработки позволяет существенно ускорить, упростить и удешевить традиционные технологические процессы при одновременном повышении качества конечного продукта и уменьшении загрязненности сточных вод.

Понятно, что результаты большинства интереснейших исследований, равно как и описания изобретений, сделанных в 1979—1991 гг., также не появлялись в открытой печати, хотя в этот период расширенного изучения ЭХА было исследовано большое количество разнообразных жидкостей (неорганических и органических) и даже газов, что позволило установить: эффект электрохимической активации имеет место не только для разбавленных водных растворов, а является гораздо более общим явлением. Изложение в данной работе ряда интересных, не поддающихся в настоящее время строгим научным объяснениям экспериментов, а также описание стадий технического совершенствования электрохимических систем применительно к решению разнообразных технических задач, может представлять интерес для специалистов и ученых, занимающихся вопросами получения и практического применения электрохимически активированных растворов и воды.

# ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ГИПОТЕЗЫ О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

## 1.1. РАННИЕ ПУБЛИКАЦИИ О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Растущее и развивающееся научно-техническое направление, каждая ветвь которого достаточно быстро реализуется с коммерческим выходом, неизбежно порождает большое количество научных, научно-технических, научно-популярных и рекламных публикаций. Значительная часть этих публикаций, к сожалению, является не вполне корректной в отношении ссылок на первоисточники.

Довольно часто, читая тексты различных авторов, узнаешь в них свои собственные, написанные и опубликованные много лет назад в изданиях, которые за давностью лет являются хорошо забытыми, неизвестными, редкими, т. е. труднодоступными и потому привлекательными для использования без ссылок. В этой связи есть все основания рассмотреть теоретические и экспериментальные исследования в области электрохимической активации, опираясь на оригинальные публикации, в которых впервые были изложены идеи и концепции нового направления и которые фактически явились информационной базой для работ

многочисленных авторов. Поскольку теоретические и экспериментальные исследования физико-химических процессов с участием метастабильных веществ, полученных в результате электрохимического воздействия, весьма далеки от завершения и, пожалуй, находятся в состоянии, предшествующем стадии экспоненциального роста, такой подход, на наш взгляд, является вполне оправданным. Создатель кварковой модели строения материи Гелл-Манн, характеризуя положение дел в квантовой механике, сказал когда-то: «Квантовая механика — это полная загадок и парадоксов дисциплина, которую мы не понимаем до конца, но умеем применять». Эти слова вполне могут быть отнесены и к электрохимической активации на современном этапе ее развития.

В этой главе приведены публикации, которые охватывают период с 1972 по 1984 годы. Их направленность характеризует стремление понять и объяснить факты, не укладывающиеся в существовавшие традиционные рамки научных представлений физической химии.

## 1.2. АКТИВИРОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ

Термин «активированные вещества» появился сравнительно недавно благодаря развитию механохимии — науки о химических превращениях веществ под действием различных механических воздействий (диспергирование, трение, многократные деформации фазовые переходы, ударные волны, ультразвуковое облучение и др.) [1, 2].

Механохимическая активация веществ позволяет значительно повысить эффективность многих технологических процессов. Однако активировать вещества можно не только механическими воздействиями, но и магнитным полем (омагниченная вода), высокой температурой; к явлениям активации относится молекулярная память (МП) кристаллов [3—6].



Бахир В. М., Атаджанов А. Р.,  
 Мамаджанов У. Д., Алехин С. А.,  
 Мариампольский Н. А.,  
 Наджимитдинов А. Х.  
**Активированные вещества.  
 Некоторые вопросы  
 теории и практики** // Изв.  
 АН УзССР. Сер. техн. наук,  
 1981, № 5.

Явления активации открыты и в биохимических системах. В соответствии с подтвержденной концепцией Митчела [7] перенос иона водорода через внутреннюю мембрану митохондрии живой клетки — основной процесс энергообмена в дыхательной цепи — осуществляется против градиента концентрации. Это возможно только при аномальной активности иона водорода, обусловленной электрическими взаимодействиями в мембране в процессе переноса. Несмотря на чрезвычайное разнообразие форм проявления энергии внешних активирующих воздействий, анализ накопленных данных позволяет выявить ряд особенностей, общих для всех процессов активации:

1. После прекращения активирующего воздействия вещество некоторое время пребывает в метастабильном состоянии, характеризующем аномальными значениями физико-химических параметров;
2. Метастабильное состояние вещества после активации может сохраняться при малой интенсивности энергообмена с окружающей средой длительное время, не соизмеримое с временем жизни известных элементарных возбуждений, — гидратированных и свободных электронов, свободных радикалов;
3. Энергия возбуждения, которую приобретает чистое вещество в процессе активации, сохраняется в нем в форме, обуславливающей отклонение мольного объема (плотности) от равновесного состояния при неизменных давлении и температуре;
4. В результате процесса активации незначительно изменяются физико-химические свойства веществ, однако существенно меняется скорость, а иногда и направление химических реакций с участием активированных систем,
5. Результат физико-химического взаимодействия предварительно активированных веществ сохраняется неопределенно долго после окончания ре-

акций, т. е. энергия активирующего воздействия в процессе химических реакций расходуется необратимо.

На основе представлений о строении и взаимодействии веществ, развитых в квантовой химии, химической кинетике и термодинамике химических реакций, нами предложена гипотеза, позволяющая теоретически объяснить перечисленные основные закономерности, присущие процессам активации веществ и управляющие ими.

Прежде чем перейти к исследованию механизма накопления и трансформации избыточной энергии в активированных веществах, уточним терминологическую сущность выражений «активированное вещество», «активирующее воздействие» применительно к рассматриваемой проблеме и во взаимосвязи с имеющимися определениями в химической кинетике.

Активированным можно назвать вещество, запас внутренней энергии которого в результате внешних воздействий временно не соответствует термодинамически равновесным значениям температуры и давления. В соответствии с этим, активирующим называется воздействие, результатом которого является временное отклонение внутренней потенциальной энергии вещества от термодинамически равновесного значения.

После прекращения процесса активации энергия воздействия сохраняется в веществе в потенциальной форме, поскольку изменение внутренней кинетической энергии тела без изменения его температуры невозможно. В химической кинетике при описании динамики элементарного акта химической реакции широко

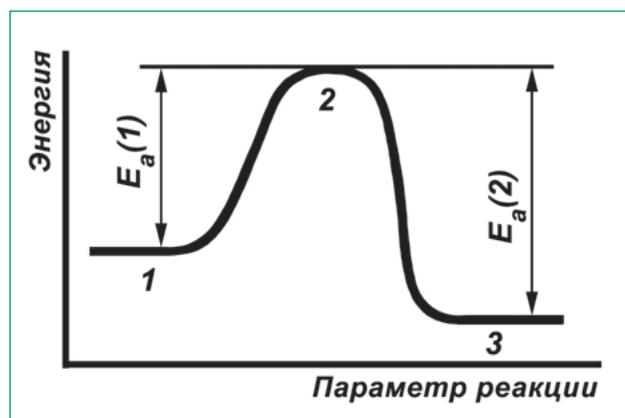


Рис. 1.1.1. Схема изменения энергии в процессе химической реакции  
 1 — исходные компоненты; 2 — активированный комплекс;  
 3 — продукты реакции;  $E_a(1)$  и  $E_a(2)$  — энергия активации прямой и обратной реакций.

используются понятия «активированный комплекс», «энергия активации». В отличие от рассмотренных выше терминов, они обозначают соответственно промежуточное положение атомов (молекул) в процессе взаимодействия, отвечающее максимуму потенциальной энергии этой системы на наиболее выгодном пути реакции (рис. 1.1.1), а также разность энергии активированного комплекса и энергии устойчивых состояний молекул, участвующих в реакции.

Указанные понятия химической кинетики характеризуют только быстро протекающие ( $10^{-13} \div 10^{-15}$  с) [8—11] процессы образования или разрушения химической связи.

Активация веществ внешними воздействиями, напротив, сама по себе не вызывает химических превращений и заключается в эффекте длительного сохранения энергии возбужденного состояния веществ при термодинамически равновесных значениях температуры и давления, а также в эффектах трансформации этой энергии в ходе химических реакций с участием активированных веществ.

Изменение потенциальной энергии в процессе активации предполагает (в соответствии с классическим определением) пропорциональное изменение расстояний между частицами, образующими вещество, т. е. молекулами, атомами, ионами. Об этом свидетельствуют данные по изменению плотности веществ, подвергнутых активации [1—6]. Физическую сущность явления изменения плотности можно исследовать, представив любое вещество в виде чрезвычайно разреженного электронного газа. Такой подход подтверждается тем, что атомное ядро имеет линейные размеры порядка  $(3 \div 10) \cdot 10^{-15}$  м, т. е. приблизительно в 100000 раз меньше радиуса атома.

В процессе активации накопление потенциальной энергии в веществе возможно в результате миграций ее при ускоренном или замедленном движении электронов активируемого вещества, например, при резком торможении в момент соударения тел и т. д. Относительно устойчивое изменение плотности веществ в результате активации может быть обусловлено двумя различными процессами. Суть первого состоит в том, что при достаточно мощных активирующих воздействиях электроны вещества совершают переходы с одного энергетического уровня на другой. Это сопровождается либо излучением (поглощением) кванта электромагнитной энергии определенной частоты, либо безызлучательным резонансным обменом энергией между молекулами активированного вещества с различной степенью возбуждения и в конечном итоге может обуславливать изменение энергии активации при образовании хими-

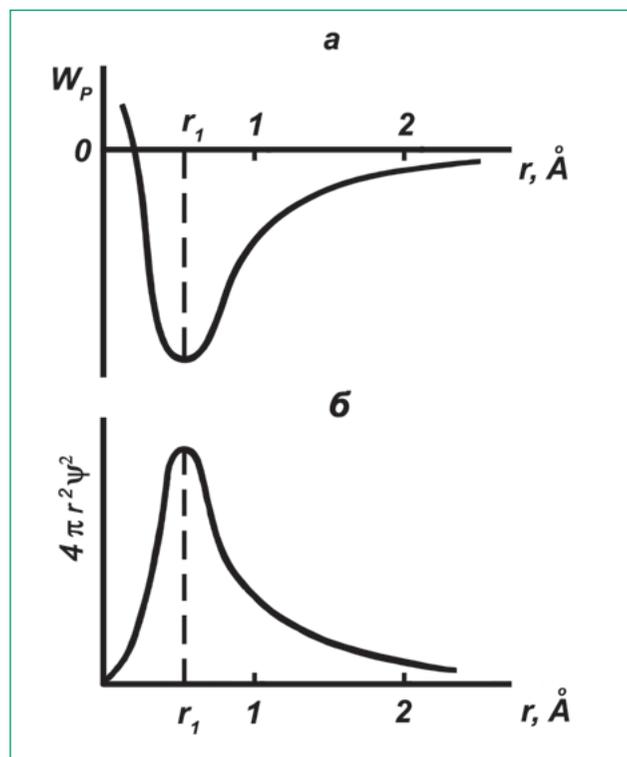


Рис. 1.1.2. Изменение потенциальной энергии (а) и функция распределения вероятности локализации электрона в атоме водорода (б).

ческих связей активированных молекул с молекулами других веществ.

Длительное существование метастабильных систем в этом процессе возможно, если квантовые переходы в состояния с меньшей энергией запрещены правилами отбора, устанавливающими на основе законов сохранения энергии и импульса вероятность определенных переходов в квантовых системах.

Например, процессы люминесценции сложных веществ связаны с наличием метастабильных молекул в триплетных возбужденных состояниях, переходы из которых в основное синглетное состояние запрещены приближенными правилами отбора  $\Delta S = 0$  (где  $S$  — спиновое квантовое число, равное 0 для синглетных и 1 — для триплетных состояний) [1].

Второй процесс, обуславливающий изменение плотности веществ и не связанный с переходом электронов с одного энергетического уровня на другой, состоит в относительно устойчивом изменении размеров атомных и молекулярных орбиталей в результате слабых активирующих воздействий.

Сущность процесса достаточно подробно может быть описана на основе представлений, развитых в квантовой механике.

Из рис. 1.1.2 б следует, что функция  $4\pi r^2 \psi^2$  ( $\psi$  — волновая функция) имеет максимум при  $r = r_1$ .

Наиболее вероятное расстояние  $r$  электрона от ядра равно радиусу по Бору:

$$r_1 = \hbar^2 n^2 / m_0 e^2, \tag{1}$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $e$  — заряд электрона;  $m_0$  — масса покоя электрона;  $n$  — главное квантовое число; при  $r = r_1$ ,  $n = 1$ .

Распределению вероятностей  $4\pi r^2 \psi^2$  локализации электрона в зависимости от  $r$  для атома водорода в нормальном состоянии соответствует кривая потенциальной энергии электрона  $W_p$  (рис. 1.1.2 а). Изменение расстояния до ядра всегда приводит к увеличению потенциальной энергии электрона, так как распределение электронов в пределах теоретически однозначно определенных энергетических уровней носит вероятностный характер и допускает отклонения от положения равновесия в пределах, не изменяющих основной энергетической структуры атома, молекулы или иона.

Соотношение между минимальными значениями потенциальной энергии электрона  $W_p = -e^2/r_n$ ,

находящегося на различных энергетических уровнях в атоме, показано на рис. 1.1.3 а. Если уточнить эту зависимость, учитывая конфигурацию потенциальных ям, соответствующих каждому энергетическому уровню (рис. 1.1.2 а), то получится зависимость, схематично представленная на рис. 1.1.3 б в общем виде и на рис. 1.1.3 в — в более детализированной форме (для одного энергетического уровня). Использование графического или аналитического наложения энергетических характеристик отдельных уровней на обобщенную зависимость энергии разрешенных уровней от размера орбиталей не противоречит современным представлениям о строении атома, но позволяет построить картину статистически упорядоченного непрерывного энергетического сопряжения атомных орбиталей и выявить существование активационных энергетических барьеров, ограничивающих «сверху» и «снизу» каждый уровень в атомах и молекулах.

Физический смысл активационных энергетических барьеров состоит в том, что электрон, приближающийся в процессе перехода между уровнями к области отрицательного электричества повышенной плотности (концентрация электронов в энергетическом уровне гораздо выше их концентрации в пространстве между уровнями), испытывает силы кулоновского отталкивания.

Их интенсивность пропорциональна высоте энергетического барьера (энергии активации перехода электрона на данный энергетический уровень).

Понижение потенциальной энергии электронов в зоне устойчивого энергетического уровня (точка «с» на рис. 1.1.3 в) связано с необходимостью образования де Бройлевской стоячей волны, поддерживающей атом в стационарном состоянии. Если электрон не обладает энергией, достаточной для перехода между стационарными уровнями в атоме, то наиболее энергетически выгодное его положение — точка «с», соответствующая максимуму функции распределения вероятностей локализации электрона (кривая 1 на рис. 1.1.3 в).

Из рис. 3 в также следует, что область относительно устойчивой локализации электронов с избытком потенциальной энергии, превышающим значение  $W_{рстаб}$  ограничена участком  $de$ , где точка «d» указывает местоположение вершины внешнего активационного барьера уровня (кривая 2 на рис. 1.1.3 в). Аналогично область устойчивой локализации электронов с энергиями меньшими, чем  $W_{рстаб}$  представлена участком  $ab$  зависимости  $W_p = f(r_n)$ , где точка  $b$  соответствует вершине внутреннего активационного барьера (кривая 3 на рис. 1.1.3 в).

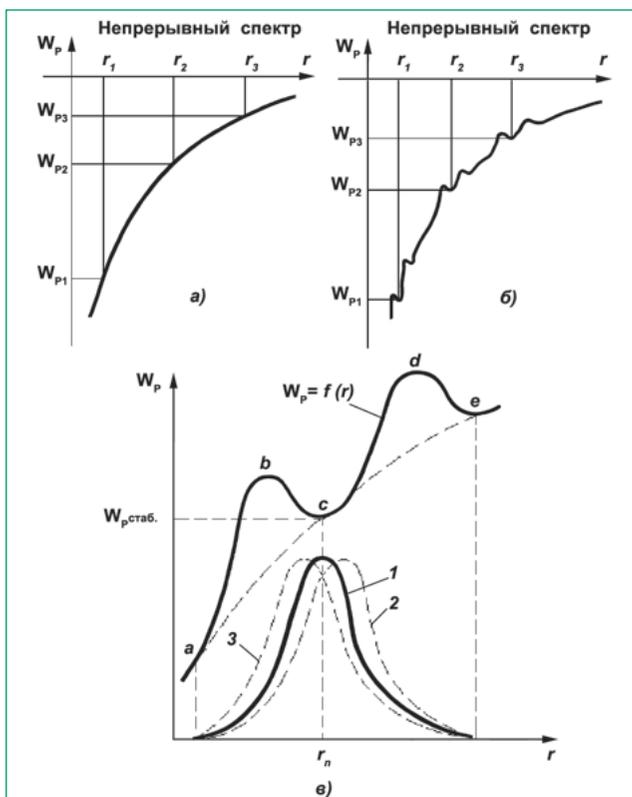


Рис. 1.1.3. Расположение стационарных энергетических уровней в атоме водорода (а), энергетическое строение стационарных уровней в атоме с учетом активационных барьеров (б), а также атома ( $W_p = f(r)$  и функции распределения вероятностей локализации электронов (1, 2, 3) с учетом активационных барьеров (в).

Сопоставление описанного механизма сохранения потенциальной энергии возбуждения с известными явлениями создает возможность для образования в пределах каждого энергетического уровня (особенно внешнего) атома или молекулы устойчивого элементарного электрически нейтрального возбуждения — экситона. Представление об экситонах введено Я. И. Френкелем для объяснения фотоэлектрически неактивного поглощения света в некоторых кристаллах (отсутствие фотопроводимости связывалось с тем, что энергия света может расходоваться не на создание носителей тока, а на образование экситонов).

Анализ этого сопоставления позволяет подтвердить невозможность самопроизвольного (без возбуждающего воздействия) перехода электронов через энергетические активационные барьеры  $b$  и  $d$  в устойчивое положение (точка «с» на рис. 1.1.3 в), а также то, что основные соотношения, описывающие состояние электрона в процессе его смещения в пределах уровня ( $abcde$ ), связаны с определением упорядочивающих сил электрического и магнитного взаимодействия внутриатомных заряженных частиц, обеспечивающих образование де Бройлевской волны в зоне радиуса  $r_n = \hbar^2 n^2 / m_0 e^2$ , и разупорядочивающих сил электрического и магнитного взаимодействия электронов внутри энергетического уровня, стремящихся уменьшить концентрацию электронов в области минимума потенциальной энергии.

Понятно, что любое неравновесное взаимодействие, сопровождающееся ускорением или торможением движения электронов вещества, приводит к относительно устойчивому изменению функций электронного распределения внутри атомных и молекулярных уровней. Однако неравновесные процессы, результатом которых является смещение эквивалентных количеств электронов в сторону как внешнего, так и внутреннего активационных барьеров, не могут существенно влиять на энергию взаимодействия этого вещества в процессе последующих химических реакций. Только процессы, сопровождающиеся направленным смещением функции распределения по электрическим и (или) магнитным компонентам энергии, могут практически использоваться для регулирования скорости и направления развития химического взаимодействия веществ.

Трансформация малых энергий, сохраняющихся в веществе после прекращения активирующего воздействия, в значительной степени объясняется кинетическими параметрами процесса взаимодействия атомов, молекул и ионов.

Рассмотрим схему трансформации энергии на механической модели реакции образования воды из газообразных водорода и кислорода. Несмотря на несоответствие количественным законам квантовой электродинамики, эта схема позволяет качественно верно отразить наиболее существенные элементы процесса. Учитывая, что объем молекулы воды при нормальных условиях приблизительно в 2000 раз меньше объема газообразных нереагирующих молекул стехиометрической смеси, исходную и конечную конфигурации компонентов реакции выразим в виде сфер с радиусами  $R$  и  $r$  соответственно ( $R \approx 12r$ ). Представим далее, что переход от одной конфигурации (с радиусом  $R$ ) к другой (с радиусом  $r$ ) является равноускоренным и подчиняется законам классической механики.

Исследуем динамические параметры перемещения одного из электронов реакционного комплекса, считая его движение в процессе образования химической связи направленным по радиусу к центру сферы. Ускорение движения электрона в период сжатия определим из выражения:

$$\alpha_1 = 2(R-r)/t^2, \quad (2)$$

где  $t$  — время реакции, равное практически для всех процессов химического взаимодействия веществ  $10^{-13} \div 10^{-15}$  с.

Если учесть, что время электронных переходов в молекулах различных веществ составляет  $10^{-15} \div 10^{-16}$  с [8], а минимальное изменение плотности исходных компонентов химической реакции в результате наиболее слабого из известных активирующего воздействия (магнитного) равно  $10^{-4}$  % [7] (это соответствует изменению радиуса исходной сферы на величину  $dR = (10^{-7} \div 10^{-8}) R$ ), то можно найти ускорение смещения электрона  $\alpha_2$  от равновесного значения радиуса  $R$  в положение  $R + dR$ , соответствующее активированному состоянию вещества:

$$\alpha_2 = 2dR/t^2. \quad (3)$$

Из сопоставления (2) и (3) видно, что  $\alpha_1$  больше  $\alpha_2$  во много тысяч раз ( $10^4 \div 10^8$ ).

Если энергия активирующего воздействия  $E_a$ , затраченная на переход электрона со сферы радиуса  $R$  на сферу радиуса  $R + dR$ , равна:

$$E_a = m_0 \alpha_1 dR, \quad (4)$$

то в процессе сближения атомов эта энергия трансформируется (за счет внутренней энергии

системы) в избыточную энергию активации химической реакции, равную:

$$E'_a = m_0 \alpha_2 dR. \quad (5)$$

При этом  $E'_a \gg E_a$  (так как  $\alpha_2 \gg \alpha_1$ ), т. е. наблюдается эффект усиления энергии активирующего воздействия при образовании химической связи.

Рассмотренная схема позволяет в самых общих чертах описать процесс трансформации энергии и, естественно, не может претендовать на полноту и законченность. Тем не менее, основываясь на указанном механизме, можно объяснить эффекты активации веществ различными воздействиями. Общее утверждение этих объяснений состоит в возможности

движения конфигуративной точки реагирующей системы атомов в самых различных направлениях (в зависимости от величины избыточной потенциальной энергии активированного комплекса) по потенциальной поверхности химической реакции, что позволяет получать термодинамически устойчивые состояния продуктов реакции, обладающие совершенно иными физико-химическими свойствами, чем продукты, полученные при минимально возможной энергии активации. Вопрос о том, к каким именно результатам может привести изменение энергии активации химических реакций, является в значительной мере неопределенным в отношении как скорости, так и пути реакционной координаты, поэтому в большинстве практических случаев он решается эмпирически.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбойм Н. К. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. М., «Химия», 1978.
2. Классен В. И. *Вода и магнит*. М., «Наука», 1973.
3. Летников Ф. А., Кащеева Т. В., Минцис А. Ш. *Активированная вода*. Новосибирск. «Наука», 1976.
4. Скулачев В. П. *Трансформация энергии в биомембранах*. М., «Наука», 1977.
5. *Структура и роль воды в живом организме. Сб. статей*. Изд. ГУ., 1966, № 1, 2, 1970, № 3.
6. Хинт И. *О четвертом композите технологии. Информация СКТБ «Дезинтегратор»*, 1979, № 1.
7. Ефанов Л. Н., Бахвалов В. Г. *Энергетические изменения в водных системах в процессе магнитной обработки*. ЖФХ, 16, 1981, № 1.
8. Семенов Н. Н. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. Харт Э., Анбар М. *Гидратированный электрон*. М., Атомиздат, 1973.
10. *Физическая химия. Современные проблемы. Сб. статей под ред. Я. М. Колотыркина*. М., «Химия», 1980.
11. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*. М., 1948.

### 1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

*Использование разработанного в СредАзНИИгазе метода электрохимической активации жидкостей, который в 1979 и 1980 гг. прошел промышленную апробацию на буровых предприятиях Союзбелгазпрома и Туркменгазпрома, позволило обеспечить среднюю экономию около 50 тыс. руб. на каждую скважину глубиной 2600 м за счет уменьшения расхода органических реагентов-стабилизаторов — понизителей водоотдачи и вязкости бурового раствора.*

В настоящей статье на примере результатов экспериментальных исследований рассмотрены некоторые принципиальные возможности электрохимической регенерации реагентов в буровом растворе и активации непосредственно буровых растворов.

Механизм воздействия электрохимической активации на физико-химические свойства буровых растворов совершенно не похож на известные процессы, протекающие при их химической обработке. Это обусловлено наличием в буровом растворе некомпенсированных электрических зарядов после униполярного электрохимического воздействия. Именно такое активированное состояние бурового раствора и позволяет целенаправленно осуществлять целый ряд физико-химических взаимодействий между частицами и фазами самого раствора, а также между буровым раствором и окружающей средой (породами разреза), направленных на обеспечение целостности стенок скважины и создание наиболее оптимальных условий работы химических реагентов-стабилизаторов в буровом растворе.

Экспериментальные исследования показали, что при увеличении некомпенсированных заря-

дов на поверхностях молекул полимерных веществ происходит их активация, сопровождающаяся увеличением линейных размеров молекул и толщины ионно-гидратных оболочек. За счет увеличения количества молекул воды, связанной с молекулами реагента-стабилизатора в растворе электростатическими силами, снижается водоотдача, а за счет увеличения электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными участками как одних и тех же, так и различных молекул химических реагентов происходит одновременное снижение вязкости растворов. Эти результаты противоречат классическим представлениям о взаимосвязи вязкости и водоотдачи растворов высокомолекулярных веществ [1, 2], но они реально существуют в условиях электрохимической активации. Необходимо отметить, что интенсивность электрохимической активации настолько высока, что позволяет не только активировать обычные водные растворы химических реагентов, но и полностью восстанавливать свойства молекул, скоагулировавших под действием электролитов. Например, водоотдача водного раствора КССБ, скоагулированного добавкой  $\text{CaCl}_2$ , уменьшается после электрохимической активации с  $40 \text{ см}^3$  за 10 секунд до  $10,0 \text{ см}^3$  за 30 мин.

Для молекул химических реагентов известных в настоящее время типов существуют вполне определенные индивидуальные режимы электрохимической активации, обеспечивающие наибольшую эффективность в конкретных условиях применения реагента. Однако электрохимическую активацию самого бурового раствора, в отличие от активации водных растворов химических реагентов, следует проводить исходя не только из обеспечения оптимальных условий работы химических реагентов-стабилизаторов в буровом растворе, но и из особенностей его взаимодействия



Мамаджанов У.Д.,  
Бахир В.М.,  
Мариампольский Н.А.,  
Алехин С.А.,  
Алимджанов Х.А.,  
Теригулов А.А.  
*Электрохимическая активация химических реагентов и буровых растворов*//Газовая промышленность.  
М.: Недра. 1981. № 10.

с породами, слагающими ствол скважины, а также реологических характеристик раствора.

Одним из типичных результатов электрохимической активации буровых растворов является уменьшение вязкости и увеличение статического напряжения сдвига, что обусловлено в общем случае увеличением отрицательного заряда частиц твердой фазы в растворе под действием униполярной электрохимической обработки.

Перекрытие ионных атмосфер при сближении электрически активированных частиц наступает на значительно большем расстоянии, чем при сближении слабозаряженных частиц. В то же время разность потенциалов между отдельными участками искусственно заряженных дисперсных частиц становится больше по абсолютной величине, чем между теми же участками не подвергнутых электрохимическому воздействию частиц. Например, если до электрообработки  $\xi$ -потенциал плоской грани глинистой частицы был  $m$ , а ребра этой же частицы  $n$ , то после электрообработки значения  $\xi$ -потенциалов стали  $m+k$  и  $m+k+\delta$ .

Увеличение  $\xi$ -потенциала на  $\delta$  обусловлено тем, что обычно на ребрах глинистых частиц, да и вообще в местах нарушения кристаллической решетки, многозарядных катионов, способных к замене, всегда больше, чем на плоских гранях [3]. В результате увеличения разности потенциалов между различными участками дисперсных частиц твердой фазы под действием электрообработки возрастают силы притяжения между гранями и углами частиц, обуславливающие возрастание СНС, измеряемого по стандартной методике.

Увеличение СНС растворов, подвергнутых электрообработке, не является вредным фактором вследствие особого механизма взаимодействия дисперсных частиц, твердой фазы между собой. Дело в том, что силы притяжения между участками дисперсных частиц твердой фазы с различными значениями потенциала действуют на фоне мощных электрических сил отталкивания частиц одна от другой.

Силы отталкивания тем больше, чем больший отрицательный заряд приобретают частицы в процессе электрообработки. Поскольку кинетическая (седиментационная) устойчивость буровых растворов, подвергнутых электрообработке, резко повышается, есть все основания полагать, что равномерное распределение дисперсных частиц в объеме раствора в значительной степени обуславливается электрическими силами отталкивания. В этой связи процессы структурообразования в электрически активированных растворах

существенно отличаются от описанных в литературе типов взаимодействия заряженных частиц твердой фазы. Электрически активированные глинистые частицы в буровом растворе, находящемся в состоянии покоя, ориентируются в соответствии с электрическими силами притяжения и отталкивания так же, как в любых других электрически не активированных глинистых буровых растворах. Однако существенное различие состоит в том, что тиксотропные свойства электроактивированного раствора особенно ярко проявляются при медленных деформациях, например таких, которые возникают при измерении СНС в приборе СНС-2. Если же на загустевший вследствие тиксотропии раствор будет одновременно действовать импульсное деформирующее усилие с ускорением не более  $0,01g$  и амплитудой  $0,03-0,1$  мм, то показатели СНС, измеренные по стандартной методике, снизятся на  $50-80\%$  от измеренных без вибрации.

Для уточнения этого факта было проведено несколько простых опытов. Прибором СНС-2, установленным на основание, которое могло вибрировать с частотой  $10$  Гц и амплитудой  $0,1$  мм, измеряли СНС растворов до и после электрообработки. Результаты исследований показали, что СНС не обработанных в электрическом поле растворов, измеренное на вибрирующем основании, на  $5-10\%$  меньше, чем СНС, измеренное при выключенном вибраторе. Значения СНС обработанных в электрическом поле растворов, измеренные на вибрирующем основании, на  $50-80\%$  меньше соответствующих значений, полученных без дополнительного вибрационного воздействия. Отсюда был сделан вывод, что тиксотропные свойства буровых растворов, подвергнутых электрообработке, в огромной степени зависят от ориентационного электрического структурообразования, отличающегося от обычного (коагуляционного) ослабленной силой механического сцепления структурообразующих частиц между собой.

Таким образом, электрические силы притяжения (структурообразующие) действуют на фоне мощных сил отталкивания, возникающих между одноименно заряженными частицами. Отсутствие механического сцепления между дисперсными частицами, образующими пространственную решетку, или ослабленное механическое сцепление их при одновременном мощном электрическом ориентировании создает тип структуры, обладающий указанными выше особенностями. Такое электрическое структурообразование в буровых растворах весьма полезно, поскольку обеспечивает удержание кусочков выбуренной породы во взвешенном состоянии и в то же время не препятс-

твует ни восстановлению циркуляции, ни отделению шлама от раствора на виброситах.

Все особенности электрохимической активации, описанные в настоящей статье, практически используются в технологических процессах, реализуемых

при помощи установок для электрохимической активации буровых растворов (УОБР-1М) и технической воды (УЭВ-4), разработанных СредАзНИИгазом и изготавливаемых кокандским заводом «Большевик» Министерства газовой промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. *Химия высокомолекулярных соединений*. М. — Л., Госхимиздат, 1950.
2. Каргин В. А. *Современные проблемы науки о полимерах*. М., Госхимиздат, 1962.
3. Грим Р. Э. *Минералогия и практическое использование глин*. М., Мир, 1967.

## 1.4. МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Противоречивые представления о причинах изменения реакционной способности твердых и жидких веществ, подвергнутых различным физическим воздействиям — механическому, магнитному, термическому, — сдерживают развитие технологий безреагентного регулирования химических процессов.

Исследование методов активации веществ с позиций классической термодинамики нередко вызывает сомнения в возможности существенного влияния очень малой величины энергии активирующего воздействия, сохраняющейся в веществе после активации, на ход химических реакций с участием этого вещества. Однако многократно проверенные факты свидетельствуют, что исчезающие малые, почти не фиксируемые приборами, изменения физико-химических свойств веществ, подвергнутых активации, обуславливают сдвиги энергетических параметров последующих химических реакций, в десятки и сотни тысяч раз превышающие запасенную в веществе энергию активирующего воздействия.

Нами предложена гипотеза, позволяющая теоретически обосновать механизм изменения реакционной способности веществ, подвергнутых активирующим воздействиям [12—15].

Экспериментально показано [1—6], что активация является необратимым процессом и всегда сопровождается диссипацией энергии, т. е. превращением ее в теп-

лоту через некоторое время (от 1 до 10000 секунд и более) после превращения активирующего воздействия.

Мерой энергии теплового движения (атомов и молекул) является температура. Равенство температуры вещества до и после активации свидетельствует о неизменном значении его внутренней кинетической энергии. Тогда изменение физико-химических свойств веществ, их реакционной способности после активации может быть обусловлено только изменением потенциальной энергии, мерой которой в соответствии с классическим определением является среднее расстояние между частицами (атомами, молекулами, электронами) вещества или, иначе, плотность.

Действительно в ряде работ отмечено изменение в ту или иную сторону плотности веществ после различных физических воздействий. Зафиксировано также, что через определенное время после активации плотность веществ возвращается к своему первоначальному значению.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что избыточная внутренняя потенциальная энергия, полученная веществами в процессе активации, постепенно рассеивается, переходя в кинетическую (тепловую) энергию атомов и молекул вещества.

Отклонения плотности вещества в любую сторону от равновесного значения при постоянных температуре и давлении всегда сопровождается увеличением его внутренней потенциальной энергии (рис. 1.4.1). Объясняется это особым механизмом взаимодействия между молекулами вещества, обусловленным в общем случае действием вандерваальсовых сил притяжения и кулоновских сил отталкивания [8—11]. Таким образом, активированным можно назвать вещество, запас внутренней потенциальной энергии которого в результате каких-либо внешних воздействий временно не соответствует термодинамически равновесным значениям температуры и давления.

В соответствии с этим активирующим называется воздействие, результатом которого является временное отклонение внутренней потенциальной энергии вещества от термодинамически равновесного значения. Под энергией активирующего воздействия следует понимать ту часть энергии неравновесного взаимо-



*Бахир В. М.,  
Киртичников П. А.,  
Лиакумович А. Г.,  
Спектор Л. Е.,  
Мамаджанов У. Д.*  
**Механизм изменения  
реакционной  
способности  
активированных  
веществ**//Изв. АН УзССР.  
Сер. техн. наук. 1982,  
№ 4. — С. 70—74.

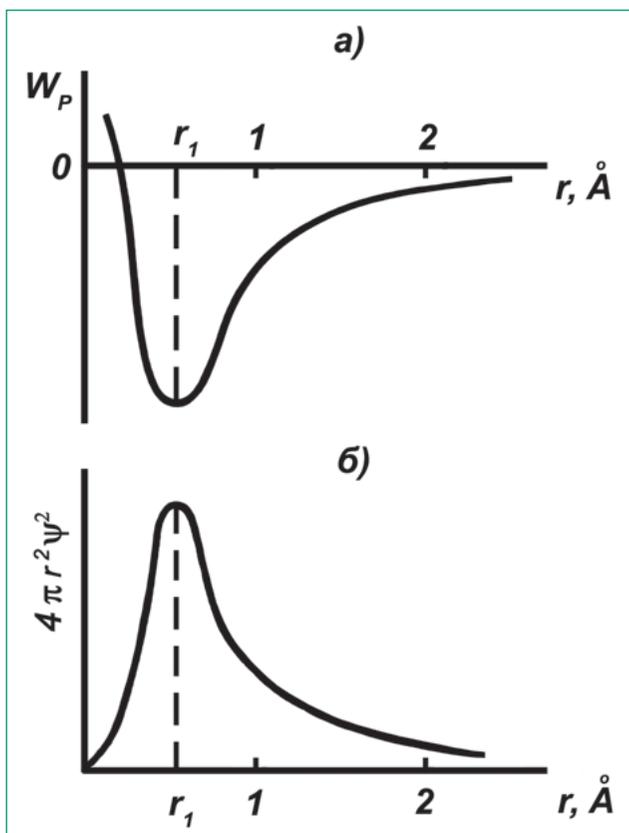


Рис. 1.4.1. Изменение потенциальной энергии (а) и функция распределения вероятности локализации электрона в атоме водорода (б).

действия, которая накапливается в веществе в форме потенциальной энергии и, постепенно рассеиваясь, превращается в тепло.

В более общем случае процессы активации существуют только потому, что процессы релаксации кинетической (тепловой) и потенциальной энергии веществ значительно отличается во времени. Причем первый протекает гораздо быстрее второго, что косвенно зафиксировано результатами большого массива экспериментов.

Нами установлено, что наиболее приемлемой формой анализа процессов активации и механизма химических реакций с участием активированных веществ является исследование изменения специально введенной функции электронного состояния веществ — коэффициента электронной плотности или, иначе, электронной плотности  $\gamma$ . Этот коэффициент характеризует концентрацию электронов в единице объема вещества и определяется из формулы

$$\gamma = \frac{n\rho}{M}, \text{ м}^{-3}, \quad (1)$$

где  $n$  — количество электронов в атоме (молекуле) вещества;

$\rho$  — плотность вещества,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  
 $M$  — молекулярный (атомный) вес вещества,  $\text{кг}$ .

Коэффициент электронной плотности вещества тесно связан с термодинамическими параметрами, определяющими его состояние. Этот показатель позволяет рассматривать любые вещества в виде электронного газа известной плотности и исследовать их физико-химические взаимодействия на основе изучения коэффициентов электронной плотности исходных веществ и продуктов их взаимодействия.

Результаты аналитического исследования процессов активации при помощи введенной функции электронного состояния  $\gamma$  свидетельствуют о том, что накопление внутренней потенциальной энергии в веществе происходит при любых неравновесных взаимодействиях, сопровождающихся изменением его электронной плотности.

Проявление накопленной потенциальной энергии в форме энергии активирующего воздействия или, иначе, в форме избыточной потенциальной энергии, возможно лишь в процессе необратимого возвращения возмущенных параметров системы (электронной плотности вещества) в состояние термодинамического равновесия. Избыточная потенциальная энергия сохраняется в форме, обуславливающей изменение функций распределения электронной плотности электронного газа в интервале масштабов, определяемом соотношением неопределенностей Гейзенберга, и проявляется в относительно длительном несоответствии функции электронной плотности  $\gamma$  равновесным значениям температуры и давления в системе (веществе).

Из наших исследований в области электрохимической активации следует, что максимально возможные величины энергии активирующего воздействия определяются значениями  $10^{-2} \div 10^{-3}$  Дж/моль. Для других методов активации они находятся в пределах  $10^{-4} \div 10^{-9}$  Дж/моль [2—6]. Возникает вопрос, почему столь малые величины энергий активирующего воздействия могут существенно влиять на ход химических реакций.

В ходе элементарного акта реакции при неизменной общей энергии группы реагирующих атомов изменяются две слагаемые энергии — потенциальная и кинетическая. В каждом акте реакции реагирующая система атомов проходит через конфигурацию, отвечающую максимальному значению потенциальной энергии и, следовательно, минимуму кинетической энергии, другими словами, — отвечающую вершине потенциального барьера. Химическая реакция может произойти только в том случае, если система преодолевает этот барьер.

Время перехода атомной системы через потенциальный барьер оценивается величинами  $10^{-13} \div 10^{-14}$  секунд [9], однако для некоторых химических реакций оно может существенно отличаться от указанных значений.

Для определения степени влияния энергии активирующего воздействия на скорость химических реакций нами аналитически исследованы коэффициенты электронной плотности различных веществ. Результаты исследований сопоставлены с приведенными выше сведениями из химической кинетики. Суть выполненной работы заключается в следующем. Из анализа коэффициентов электронной плотности следует, что их значения для смеси невзаимодействующих элементов веществ, находящихся при нормальных условиях ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P = 101,325 \text{ кПа}$ ), как правило, всегда меньше соответствующих значений для продуктов реакции. Более того, для абсолютного боль-

шинства химических соединений, образующихся в ходе экзотермических реакций, характерно превышение коэффициента электронной плотности химического соединения при нормальных условиях над коэффициентом электронной плотности смеси исходных элементов, не вступающих во взаимодействие и находящихся при температуре  $T = 0 \text{ K}$ . В таблице 1.4.1. приведены значения коэффициентов электронной плотности для исходных веществ и продуктов некоторых химических реакций.

Из таблицы 1.4.1 видно, что разность  $\Delta\gamma = \gamma_0^{CM} - \gamma_{298}^{CM}$  для сходных химических соединений типа  $MeR$ , находится в тесной связи со стандартной энтальпией образования  $\Delta H^\circ$ . Действительно, если рассмотреть первую группу из четырех веществ, являющихся соединениями щелочных металлов с фтором, можно увидеть, что в ряду

**Таблица 1.4.1**

**Коэффициенты электронной плотности исходных веществ и продуктов химических реакций**

| Химическая формула вещества    | Коэффициент электронной плотности для невзаимодействующей смеси элементов веществ, $1/\text{м}^3$ |                 | Коэффициент электронной плотности для веществ — продуктов реакции $\gamma_{298}^{np}, 1/\text{м}^3$ | Энтальпия образования продукта $\Delta H, \text{кДж} \cdot \text{моль}$ |
|--------------------------------|---|-----------------|---|---|
|                                | $\gamma_{298}^{CM}$   | $\gamma_0^{CM}$ |   |   |
| LiF                            | 1,02  | 488             | 1264  | – 612   |
| NaCl                           | 2,53  | 716             | 1037  | – 411   |
| KCl                            | 3,25  | 603             | 960   | – 435   |
| CsCl                           | 6,49  | 876             | 1701  | – 433   |
| NaBr                           | 928   | 1095            | 1433  | – 361   |
| CsBr                           | 939   | 1057            | 1876  | – 395   |
| MgCl <sub>2</sub>              | 2,08  | 991             | 1123  | – 641   |
| H <sub>2</sub> O               | 0,3   | 296             | 555   | – 285   |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,34  | 10,5            | 1158  | – 908   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,48  | 952             | 1941  | – 1676  |
| MgSO <sub>4</sub>              | 1,34  | 828             | 1326  | – 1301  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,26  | 1623            | 2498  | – 822   |
| CaCO <sub>3</sub>              | 1,48  | 785             | 1355  | – 1266  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,74  | 591             | 1469  | – 433   |
| CS (ж)                         | 1049  | 1074            | 630   | 86,7  |
| ClO <sub>2</sub>               | 0,99  | 866             | 802   | 105   |
| HCN (ж)                        | 0,62  | 459             | 356   | 109,6   |

фторидов при переходе к более активному металлу энтальпия образования монотонно уменьшается. Также монотонно уменьшается и  $\Delta\gamma$ :  $\gamma_{298}^{cm} < \gamma_0^{cm} < \gamma_{298}^{np}$

В ряду хлоридов, бромидов, йодидов щелочных металлов, а также хлоридов щелочноземельных металлов, энтальпия возрастает по мере увеличения активности металлов. Также в рядах этих соединений равномерно возрастает и  $\Delta\gamma$ .

В процессе сопоставления величин  $\Delta\gamma$  и  $\Delta H^\circ$  для разных веществ, была выявлена важная закономерность. Для всех веществ, если  $\Delta\gamma > 0$ , то  $\Delta H^\circ < 0$ , то есть процесс образования веществ идет с выделением тепла. Для подавляющего большинства веществ, у которых  $\Delta\gamma < 0$  (то есть электронная плотность соединения при  $T = 298$  К меньше электронной плотности смеси невзаимодействующих между собой элементов при  $T = 0$  К), стандартная энтальпия образования положительна, то есть процесс образования вещества идет с поглощением тепла. Эти соединения являются, как правило, химически весьма неустойчивыми.

Существует еще одна группа веществ, у которых при  $\Delta\gamma < 0$  стандартная энтальпия образования отрицательна:  $\Delta H^\circ < 0$ . Эти вещества обычно состоят из элементов с резко отличающимися размерами ионных радиусов. К ним относятся такие соединения, как  $\text{BeCl}_2$  (радиус иона бериллия 0,034 нм; радиус иона хлора 0,181 нм),  $\text{MgI}_2$  (радиус иона магния 0,074 нм; радиус иона йода 0,22 нм), в которых объем электронного газа, приходящийся на атом металла, составляет менее 2% от объема электронного газа молекулы. По значениям  $\Delta\gamma$  и  $\Delta H^\circ$  хорошо прослеживается связь между этими параметрами, корреляционный коэффициент которой находится в пределах 0,8—0,9 для различных групп однопипных химических соединений.

Анализ данных об электронных плотностях компонентов химических реакций позволяет заметить, что в ходе экзотермических реакций электронная плотность реакционной смеси изменяется от значения  $\gamma_{298}^{cm}$  до  $\gamma_{298}^{np}$  и неизбежно при этом проходит через конфигурацию с электронной плотностью, равной  $\gamma_0^{cm}$ , так как для таких реакций характерно соотношение  $\gamma_{298}^{cm} < \gamma_0^{cm} < \gamma_{298}^{np}$ . Иными словами, в ходе экзотермических реакций система реагирующих атомов при движении по наивыгоднейшему пути, задаваемому формой поверхности потенциальной энергии, неизбежно проходит конфигурацию, отвечающую электронной плотности невзаимодействующих исходных веществ, находящихся при температуре абсолютного нуля.

Эта конфигурация является термодинамической границей существования атомов реагирующего ком-

плекса, до которой еще сохраняется их физическая и химическая индивидуальность. Дальнейшие изменения в ходе реакции (после перехода вершины барьера) неизбежно приводят к глубоким качественным изменениям, связанным с перестройкой энергетических уровней.

Для абсолютного большинства эндотермических процессов коэффициенты электронной плотности продуктов реакции меньше соответствующих значений для стехиометрических смесей невзаимодействующих элементов, находящихся при 0 К, т. е. для эндотермических реакций характерно соотношение  $\gamma_0^{cm} < \gamma_{298}^{np}$ .

Сопоставив описанные выше особенности изменения кинетической и потенциальной энергии реагирующей системы атомов с полученными значениями коэффициентов электронной плотности, можно заключить, что в ходе экзотермических реакций температура активированного комплекса у вершины потенциального барьера на время  $10^{-3} \div 10^{-15}$  с становится равной 0 К или близкой к этому значению.

В процессе движения реагирующего комплекса атомов к вершине барьера происходит поглощение кинетической (тепловой) энергии системы до определенного минимального или нулевого значения, а в ходе дальнейшего уплотнения электронного газа (после перехода через вершину барьера) — ее выделение.

В эндотермических реакциях активированный комплекс не достигает точки  $T = 0$  К. В процессе его движения к вершине барьера происходит поглощение тепла из внешней среды в количестве, компенсирующем новое, увеличенное по сравнению с исходным, значение потенциальной энергии продукта реакции. Интенсивность тепловыделения и теплопоглощения на различных стадиях элементарного акта химического взаимодействия в соответствии с выдвинутой гипотезой должна определяться динамическими особенностями изменения плотности электронного газа (скоростью, ускорением сжатия). Для косвенной проверки этого предположения была использована выявленная функциональная связь между  $\Delta\gamma = \gamma_{298}^{np} - \gamma_0^{cm}$  и энтальпией образования ( $\Delta H^\circ$ ) многих сходных по строению химических соединений. В частности, в ряду фторидов щелочных металлов  $\Delta\gamma$  и  $\Delta H^\circ$  монотонно уменьшаются при переходе к более активному металлу. В ряду хлоридов, бромидов, йодидов этих же металлов, а также хлоридов щелочноземельных металлов значения  $\Delta\gamma$  и  $\Delta H^\circ$  возрастают по мере увеличения активности металла и т. д.

Поскольку изменение энтальпии в ходе элементарного акта химической реакции должно быть обусловлено не только величиной, но и скоростью отклонения

электронной плотности системы атомов от положения равновесия, связь между  $\Delta\gamma$  и  $\Delta H^\circ$  задавалась в виде:

$$\Delta H = f(\Delta\gamma, \chi) \quad (2)$$

где  $\chi$  — обобщенный параметр динамических особенностей реагирующего комплекса.

Для определения физического смысла этого параметра применен метод анализа размерностей.

Уравнение (2) изображали в виде:

$$L^2 M T^{-2} = L^{-3} \cdot L^5 M T^{-2} \quad (3)$$

где  $L$ ,  $M$  и  $T$  — размерности соответственно длины, массы и времени, а параметр  $\chi$  выражали через комбинацию размерностей:

$$L^5 M T^{-2} = [L^2 M] \cdot [L^3 T^{-2}]. \quad (4)$$

Поскольку размерности членов правой части выражения (4) соответствуют динамическому моменту инерции системы ( $L^2 M$ ) и ускорению изменения объема электронного газа ( $L^3 T^{-2}$ ), можно заключить, что исходное предположение оказалось справедливым.

Возвращаясь к уравнению (2), можно теперь представить его в виде:

$$\Delta W_k = f(\Delta\gamma, J, \alpha_v), \quad (5)$$

где  $J$  — динамический момент инерции реагирующего комплекса атомов,  $\text{кг} \cdot \text{м}^2$ ;  $\alpha_v$  — ускорение изменения объема электронного газа взаимодействующих атомов,  $\text{м}^3/\text{с}^2$ .

Уравнение (5) описывает связь между кинетической энергией электронного газа взаимодействующего комплекса атомов с физическими параметрами состояния этого газа.

Из анализа этого уравнения вытекает одна важная особенность сближения атомов, образующих молекулу: они приближаются друг к другу не по прямой, проходящей через ядра атомов, а по спирали со все более закручивающимися витками. Причем, в процессе такого сближения динамический момент инерции системы, представленной тяжелыми массами ядер атомов, вращающихся вокруг общего центра масс, уменьшается. К такому же выводу можно прийти, рассматривая процесс сближения атомов на основе теории фундаментального поля (ТФП) [10]. При этом математически и физически строго обосновывается, что спиралевидные траектории являются следствием влияния физического вакуума (ФВ).

На рис. 1.4.2 изображены характерные кривые изменения физических параметров атомной системы в процессе образования химической связи. Эти зависимости

построены на основе представлений о динамике процесса образования химических связей, несколько аспектов которого удалось выявить при помощи анализа и сопоставления  $e \gamma_{298}^{cm}, \gamma_0^{cm}, \gamma_{298}^{np}$  и  $\Delta H^\circ$  для различных веществ.

Изменения во времени скорости сближения ядер атомов (когда система состоит из двух атомов, образующих химическую связь) показано на рисунке. Процесс сближения рассматривается с момента, когда система начинает сжиматься, увеличивая электронную плотность (точка 0 на рис. 1.4.2 а) до момента стабилизации системы в новом положении, соответствующем образованию химического соединения (точка d на рис. 1.4.2 а–е). Процесс образования химической связи рассматривается без учета теплообмена с окружающим электронным газом, система в течение времени реакции считается изолированной, то есть ее внутренняя энергия остается постоянной. В точке 0 (рис. 1.4.2 а–е) действуют две силы: кулоновского отталкивания частиц электронных облаков и ван-дер-ваальсового притяжения между электронными облаками с различными значениями электронной плотности. После того, как электронные облака соприкоснулись, начинается процесс увеличения электронной плотности системы, сопровождающийся взаимным вращением ядер атомов вокруг общего центра масс и приближением их к нему по все более сжимающейся спиралиобразной траектории. Этот процесс сопровождается возрастанием скорости сближения до максимально возможного значения (точка а, рис. 1.4.2 а). Ускорение  $\alpha_v$  за этот промежуток времени имеет положительное значение и проходит через максимум (рис. 1.4.2 б). Рассматриваемый период характеризуется уменьшением кинетической энергии электронного газа системы (рис. 1.4.2 д, е, участок 0–а), что вызвано резким его охлаждением при расширении в вакуум. Это представление объясняется следующим образом. Чем больше силовое поле ядра атома в данной точке объема, тем большее количество электронов должно находиться в этом объеме в единицу времени для того, чтобы уравновесить влияние поля. Когда ядра реагирующих атомов начинают сближаться, потенциал суммарного силового поля в пространстве между ними резко возрастает. Нормальная же концентрация электронов в пространстве между ядрами не обеспечивает компенсации влияния поля.

Общепринятым является мнение о том, что процессы сближения атомов в большинстве химических реакций являются адиабатными, то есть такими, в которых существует равновесие между электронами и ядрами при каждом положении последних. Иными словами, счита-

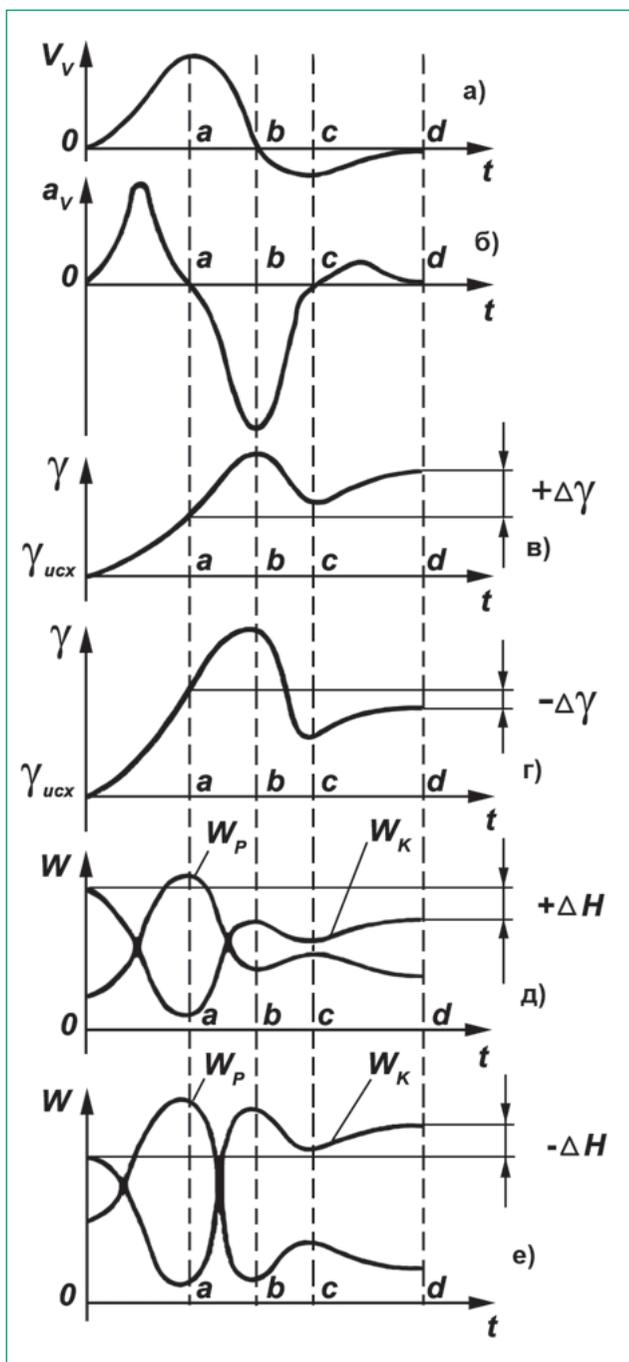


Рис. 1.4.2. Закономерности изменения физических параметров атомной системы в процессе образования химической связи.

ется, что электроны в любой момент сближения ядер успевают изменить характер движения и образовать такую конфигурацию электронного облака, как если бы ядра находились в этом положении бесконечно долго. Это может быть справедливым, если считать, что сближение атомов в химической реакции происходит вдоль неподвижной в пространстве прямой, проходящей через их ядра.

Однако процессы образования химической связи нельзя рассматривать как адиабатные, ибо скорости перестройки общей конфигурации электронного между-

ядерного сгустка вполне сопоставимы со скоростями поступательного движения ядер, то есть процесс сближения атомов является неравновесным в любой сколь угодно малый промежуток времени. В промежутке между ядрами возникает «разреженное» пространство (концентрация электронов в котором не удовлетворяет условию компенсации силового поля атомных ядер), куда втягиваются электроны с периферических орбит всех взаимодействующих атомов. Но атомы теряют свою индивидуальность после того, как энергетические уровни подвергнутся перестройке или изменениям. Это требует гораздо больших затрат энергии (десятки, сотни кДж/моль) нежели охлаждение (единицы кДж/моль), и поэтому уменьшение объема системы сопровождается резким ее охлаждением до минимально возможного значения фермиевской энергии электронного газа, то есть до температуры близкой к абсолютному нулю или равной ей (рис. 1.4.2 д, е, кривые изменения  $W_k$  в точке а). После этого происходит дальнейшее сжатие системы, сопровождающееся уже перестройкой энергетических уровней, для чего требуется энергия значительно большая, нежели для изменения кинетической энергии электронного газа в пределах стабильных уровней. Скорость сжатия уменьшается (рис. 1.4.2 а, участок а-б), ускорение становится отрицательным, а значения его вследствие гораздо большей энергоемкости пространства, заполненного электронным газом и подвергающегося деформации, обычно намного превышают значения ускорения на участке 0 — а (рис. 1.4.2 б).

Внутренняя энергия системы при этом остается неизменной, но соотношение между работой и теплотой меняется в зависимости от параметров процесса, посредством которого система переходит из одного состояния в другое.

Чем большее значение имеет ускорение изменения объема системы, тем большее количество теплоты выделяется при изменении системы на единицу объема. В период между моментами а и б (рис. 1.4.2) происходит увеличение электронной плотности  $\gamma$  до максимального значения, уменьшение скорости сжатия до  $0 \text{ м}^3/\text{с}$ , увеличение кинетической энергии системы до максимального значения. Затем, поскольку система является упругой, в ней возникают затухающие релаксационные колебания, сопровождающиеся изменением кинетической и потенциальной энергии, а также пропорциональными им изменениями электронной плотности и динамического момента инерции.

На рис. 1.4.2 в, е показано типичное распределение значений  $\gamma$  и  $W_k$  соответственно для экзотермических реакций синтеза соединений, электронная плотность

которых при 298 К больше электронной плотности смеси элементов при 0 К.

На рис. 1.4.2 е разность между кинетической энергией электронного газа до и после реакции, обозначенная « $-\Delta H$ », соответствует энтальпии образования соединения из исходных элементов.

На рис. 1.4.2 г, д показано относительное распределение значений  $\gamma$  и  $W_k$  соответственно для эндотермических реакций.

Сочетания значений  $\Delta\gamma$  и  $\Delta H$  могут быть следующими:

$$\begin{aligned} \Delta\gamma > 0, & \quad \Delta H^\circ < 0, \\ \Delta\gamma < 0, & \quad \Delta H^\circ > 0. \end{aligned}$$

Эти соотношения включают в себя примеры относительного изменения кинетической, потенциальной энергии ( $W_k, W_n$ ) и электронной плотности ( $\gamma$ ) в процессе реакций, показанные на рис. 1.4.2 и допускают самые различные их изменения по амплитуде, в то время как общий характер процессов образования химических связей подчиняется описанной закономерности.

Результаты аналитического исследования процессов активации свидетельствуют о том, что накопление внутренней потенциальной энергии в веществе происходит в процессе любых неравновесных взаимодействий, сопровождающихся изменением электронной плотности веществ. Избыточная потенциальная энергия сохраняется в форме, обуславливающей изменение функций распределения электронов (плотности электронного газа) в интервале масштабов, определяемом соотношением неопределенностей Гейзенберга и проявляется в относительно длительном несоответствии электронной плотности  $\gamma$  равновесным значениям температуры и давления в веществе.

Из наших исследований в области ЭХА следует, что максимально возможные величины активирующего воздействия определяются значениями  $10^{-2} - 10^{-3}$  Дж/моль. Для других методов активации они определяются в пределах  $10^{-4} - 10^{-9}$  Дж/моль [1—6]. Объяснение того, почему столь малые величины энергий активирующего воздействия могут оказывать существенное влияние на ход химических реакций, состоит в следующем.

В ходе элементарной стадии реакции при неизменной общей энергии группы реагирующих атомов изменяются две слагаемые энергии — потенциальная и кинетическая. В каждой стадии реагирующая система атомов проходит через конфигурацию, отвечающую максимальному значению потенциальной энергии и минимальному кинетической энергии, иными словами, — отвечающей вершине потенциального

барьера (рис. 1.4.2). Химическая реакция может произойти только в том случае, если система преодолет этот барьер. Продолжительность перехода оценивается в  $10^{-13} - 10^{-14}$  с.

Сопоставляя описанные выше особенности изменения кинетической и потенциальной энергии реагирующей системы атомов с полученными значениями электронной плотности, можно заключить, что в ходе экзотермических реакций температура активированного комплекса у вершины потенциального барьера (рис. 1.4.2) на время  $10^{-13} - 10^{-15}$  секунды становится равной 0 К или близкой к этому значению. В процессе движения реагирующего комплекса атомов к вершине барьера происходит поглощение кинетической (тепловой) энергии системы до определенного минимального или нулевого значения, а в ходе дальнейшего уплотнения электронного газа (после перехода через вершину барьера) — ее выделение.

В эндотермических реакциях активированный комплекс не достигает  $T = 0$  К. В процессе его движения к вершине барьера происходит поглощение тепла из внешней среды в количестве, компенсирующем новое, увеличенное по сравнению с исходным, значение потенциальной энергии продукта реакции. Интенсивность тепловыделения и теплопоглощения на различных стадиях элементарного акта химического взаимодействия определяется динамическими особенностями изменения плотности электронного газа (скоростью, ускорением сжатия).

На вершине потенциального барьера ускорение изменения объема минимально и вероятность преодоления конфигуративной точкой реакции критического положения полностью определяется скоростью ее движения, которая в соответствии с известным уравнением [8] пропорциональна величине  $e^{-W_a/RT}$ , где  $W_a$  — энергия активации химической реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Энергия активации химической реакции является потенциальной, как и энергия активирующего воздействия, которая в довольно малых ( $10^{-2} - 10^{-9}$  Дж/моль) количествах может накапливаться и сохраняться некоторое время в веществе после прекращения внешнего физического воздействия. Но согласно изложенному эта энергия способна оказывать огромное влияние на ход химической реакции, поскольку при самых малых своих значениях может изменить в десятки и сотни тысяч раз скорость движения конфигуративной точки реагирующего комплекса атомов через вершину потенциального барьера.

Действительно, существование отличного от нуля значения разности между потенциальной энергией

активированного комплекса из веществ, не подвергнутых активации, при  $T \rightarrow 0$  обеспечивает изменение величины  $e^{-W_a/RT}$  на много порядков, создавая тем самым условия для резкого ускорения или замедления течения химических реакций. При этом продукты химических реакций с участием активированных веществ могут существенно отличаться по физико-химическим свойствам (или механизму биологического действия) от продуктов аналогичных реакций с неактивированными веществами вследствие несколько иной устойчивой пространственной конфигурации связей. Это обуславливается специфическим механизмом влияния активирующего воздействия на химическую реакцию.

Традиционный метод регулирования скорости реакций состоит в изменении температуры веществ (внутренней кинетической энергии компонентов реакций). Однако в процессе изменения кинетической энергии всегда происходит соответствующее изменение потенциальной энергии (электронной плотности). Именно этот фактор является ведущим для реализации элементарного акта химического взаимодействия. Кинетическая энергия атомной системы в процессе реакции

играет роль резервуара, поддерживающего возрастающую потребность сближающихся атомов в запасе потенциальной энергии, необходимом для преодоления потенциального барьера. И чем больше емкость этого резервуара (чем большей величиной кинетической (тепловой) энергии обладают атомы в начале реакции), тем с большей скоростью будет идти реакция, компоненты которой не «замерзают» на вершине потенциального барьера.

Реакции с участием активированных веществ развиваются всегда в условиях дефицита кинетической (тепловой) энергии, но некоторого избытка энергии потенциальной. Поэтому продукты их могут попадать в устойчивые потенциальные ячейки реакционной поверхности, недоступные для реакций веществ с обычными соотношениями кинетической и потенциальной энергии.

Всестороннее исследование и практическое использование реакций, протекающих с аномальными сдвигами во внутренней энергии исходных веществ, т. е. реакций с активированными веществами, поможет достичь существенных результатов в научно-техническом развитии практически во всех отраслях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хинт И. О четвертом компоненте технологии. Информация СКТБ «Дезинтегратор», 1979, № 1.
2. Летников Ф. А., Кащеева Т. В., Минцис А. Ш. Активированная вода. Новосибирск, 1976.
3. Барамбойм Н. К. Менханохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978.
4. Классен В. И. Вода и магнит. М., 1973.
5. Магнитная обработка водных систем. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. М., 1981.
6. Ефанов Л. Н., Бахвалов В. Г. Энергетические изменения в водных системах в процессе магнитной обработки. ЖФХ, 1981, № 1.
7. Полинг Л. Общая химия М., 1974.
8. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., изд. АН СССР, 1958.
9. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М., 1981.
10. Герловин И. Л. Основы единой релятивистской квантовой теории фундаментального поля (ТФП): Депонент в ВИНТИ № 7084—73, 1973, 149 с.

## 1.5. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЯВЛЕНИЙ АКТИВАЦИИ ВЕЩЕСТВ

Термин «активированные вещества» появился в научно-технической литературе после обнаружения различий в реакционной способности веществ до и после какого-либо физического воздействия. Экспериментально показано, что активация является необратимым процессом, подчиняющимся основным законам термодинамики неравновесных взаимодействий [1]. К такому выводу пришли и исследователи различных форм активации веществ — магнитной, механохимической, термической [2—4]. Этот вывод подтвержден в открытом явлении электрохимической активации веществ [5].

При любых неравновесных взаимодействиях наблюдается преобразование различных видов энергии в теплоту. Мерой энергии теплового движения является температура. Равенство температуры вещества до и после активации свидетельствует о неизменном значении его внутренней кинетической энергии. Тогда изменение физико-химических свойств веществ, их реакционной способности после активации, изменение потенциальной энергии  $W_p$  взаимодействия двух молекул в зависимости от расстояния  $r$  между ними может быть обусловлено изменением потенциальной энергии, мерой которой в соответствии с классическим определением является среднее расстояние между частицами (атомами, молекулами, электронами) вещества или, иначе, плотность.

В ряде работ [6, 7] отмечено изменение в ту или иную сторону плотности веществ после различных физических воздействий. Зафиксировано также, что через определенное время после активации плотность веществ возвращается к своему первоначальному значению.



*Бахир В. М.,  
Лиакумович А. Г.,  
Кирпичников П. А.,  
Спектор Л. Е.,  
Мамаджанов У. Д.  
Физическая природа  
явлений активации  
веществ // Изв. АН УзССР.  
Сер. техн. наук. 1983. № 1.*

Таким образом, экспериментально подтверждено, что избыточная внутренняя потенциальная энергия, полученная веществом в процессе активации, постепенно рассеивается, переходя в кинетическую (тепловую) энергию атомов и молекул вещества.

Отклонения плотности вещества в любую сторону от равновесного значения при постоянных температуре и давлении всегда сопровождаются увеличением его внутренней потенциальной энергии. Объясняется это особым механизмом взаимодействия между молекулами вещества, обусловленным в общем случае действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения и кулоновских сил отталкивания. Схема изменения потенциальной энергии  $W_p$  взаимодействия двух молекул в зависимости от расстояния  $r$  между ними приведена на рисунке, где точка  $r_0$  характеризует состояние вещества в положении термодинамического равновесия с окружающей средой. Любое отклонение от этого положения, не связанное с изменением кинетической энергии молекул, приводит к увеличению потенциальной энергии системы, т. е. выводит ее из состояния равновесия, и сопровождается изменением расстояния между взаимодействующими частицами. В ряде работ [6, 7] отмечено изменение в ту или иную сторону плотности веществ после различных физических воздействий. Зафиксировано также, что через определенное время после активации плотность веществ возвращается к своему первоначальному значению.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что избыточная внутренняя потенциальная энергия, полученная веществом в процессе активации, постепенно рассеивается, переходя в кинетическую (тепловую) энергию атомов и молекул вещества.

Отклонения плотности вещества в любую сторону от равновесного значения при постоянных температуре и давлении всегда сопровождаются увеличением его внутренней потенциальной энергии. Объясняется это особым механизмом взаимодействия между молекулами вещества, вызванным в общем случае действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения и кулоновских сил отталкивания. Схема изменения потенциальной энергии  $W_p$  взаимодействия двух молекул в зависимости от расстояния  $r$  между ними приведена на рисунке, где

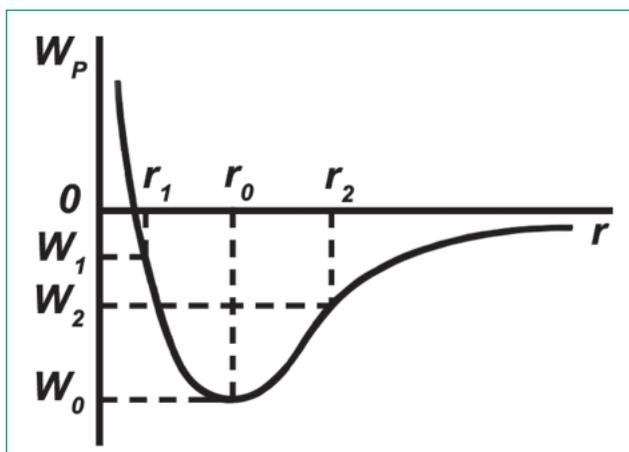


Рис. 1.5.1. Изменение потенциальной энергии взаимодействия двух молекул в зависимости от расстояния между ними.

точка  $r_0$  характеризует состояние вещества в положении термодинамического равновесия с окружающей средой. Любое отклонение от этого положения, не связанное с изменением кинетической энергии молекул, приводит к увеличению потенциальной энергии системы, т. е. выводит ее из состояния равновесия, и сопровождается изменением расстояния между взаимодействующими частицами.

Разности  $(W_1 - W_0)$  и  $(W_2 - W_0)$  представляют собой избыток потенциальной энергии вещества при равновесных значениях температуры и давления или, иначе, энергию активирующего воздействия при различных механизмах активации, сопровождающихся соответственно либо увеличением плотности вещества, либо ее уменьшением.

Эффект проявления энергии активации даже при равенстве  $(W_2 - W_0)$  и  $(W_1 - W_0)$  различен, поскольку на ход химических реакций влияет не только величина, но и вид энергии активации, который определяется конкретным направлением изменения расстояния между частицами активированного вещества: его уменьшением, например, от  $r_0$  до  $r_1$ , или увеличением от  $r_0$  до  $r_2$ .

Таким образом, активированным можно назвать вещество, запас внутренней потенциальной энергии которого в результате каких-либо внешних воздействий временно не соответствует термодинамически равновесным значениям температуры и давления. В соответствии с этим активирующим называется воздействие, результатом которого является временное отклонение внутренней потенциальной энергии вещества от термодинамически равновесного значения. Под энергией активирующего воздействия следует понимать ту часть энергии неравновесного взаимодействия, которая накапливается в веществе в форме

потенциальной энергии и постепенно рассеивается, превращаясь в тепло.

Процесс возвращения системы в состояние термодинамического равновесия (релаксация) как всякое неравновесное явление не определяется одними только термодинамическими характеристиками системы (температурой, давлением и т. д.), а существенно зависит от ее микроскопических характеристик, в частности от параметров, определяющих интенсивность взаимодействия между частицами. В качестве таких параметров обычно рассматривают время свободного пробега частиц  $\tau$  и длину их свободного пробега  $\ell$ .

Время релаксации макроскопических систем пропорционально отклонению  $(L/\ell)^2$ , где  $L$  — характерный размер макроскопической системы [8]. Поскольку обычно  $L \gg \ell$ , то время релаксации больших объемов активированных сред во много раз больше соответствующего времени для малых объемов. Этим в значительной мере объясняются различия результатов применения омагниченной воды в лабораторных и промышленных условиях. Например, нами отмечено отличие скоростей релаксации окислительно-восстановительного потенциала, электропроводности и рН воды, подвергнутой электрохимической активации. Это свидетельствует о существенном различии между эквивалентами проявления избыточной потенциальной энергии вещества в значениях его физико-химических параметров.

В более общем случае процессы активации существуют только потому, что скорости процессов релаксации кинетической (тепловой) и потенциальной энергии веществ значительно отличаются. Причем первый протекает гораздо быстрее второго, что косвенно зафиксировано результатами большого количества экспериментов [1—5].

Рассмотрим механизм накопления потенциальной энергии в различных процессах активации.

**1. Электрохимическая активация.** Технически реализуется электрохимическим воздействием на вещество (жидкость, газ) в зоне поляризованного электрода электрохимической системы. Ранее считалось [9], что энергия электрохимического воздействия полностью расходуется только на химические превращения веществ и выделение тепла вследствие омических и поляризационных потерь. Группе исследователей, в числе которых и авторы настоящей статьи, удалось установить, что некоторая часть энергии поляризационных потерь (менее 1%) может сохраняться в приэлектродной среде (воде, водных растворах электродитов, других жидкостях, газах) в форме потенциальной

энергии и обуславливать тем самым возможность пребывания этой среды некоторое время после электрохимического воздействия в метастабильном состоянии, не связанном прямо с химическими превращениями веществ и характеризуемом аномальными значениями коэффициентов активности компонентов этой среды. Эта избыточная потенциальная энергия в результате диссипативных процессов постепенно превращается в тепло, т. е. известный баланс энергии не нарушается.

Если же вещество приэлектродной среды использовать в каких-либо технологических процессах в течение времени, меньшем времени ее энергетической релаксации, то избыточная потенциальная энергия в процессе химического взаимодействия может резко изменить скорость и даже направление различных химических реакций.

Электрохимическая активация является самым мощным из известных методов активации и единственным легко управляемым процессом. Это объясняется тем, что изменение потенциальной энергии приэлектродной среды в ту или иную сторону достигается в результате направленного потока электронов либо из электрода в среду (процессы восстановления), либо из среды в электрод (процессы окисления). При этом резко меняется плотность приэлектродной среды (уменьшается при вводе электронов и увеличивается при их удалении — см. рисунок 1.5.1) вследствие быстрого изменения функций распределения электронов.

Каждый элементарный акт изменения внутренней энергии приэлектродной среды происходит за время, соизмеримое с временем перехода электрода через двойной электрический слой (ДЭС) на межфазной границе «электрод — электролит». Для различных значений перенапряжения (поляризации) это время колеблется от  $10^{-13}$  до  $10^{-16}$  с, т. е. по степени неравновесности воздействия, электрохимическая активация занимает первое место среди известных методов.

Переход электронов через ДЭС при электрохимической активации неизбежно сопровождается химическими превращениями, соответствующими пропущенному количеству электричества и электрохимическому эквиваленту вещества приэлектродной среды. Степень окисления или восстановления вещества приэлектродной среды обуславливается величиной потенциала электрода и, в частности, значением перенапряжения (поляризации) электрохимических реакций. Высокоокисленные или высоковосстановленные формы вещества, подвергнутого электрохимической активации, через некоторое время после прекращения активирующего воздействия переходят в равновесное состояние,

принимая или, соответственно, отдавая электроны компонентам окружающей среды.

Существование неустойчивых химически активных соединений в веществе (жидкости, газе) после активации определяет в значительной мере его реакционную способность в различных технологических процессах. Время химической релаксации активированного вещества (возвращения химического состава к равновесному состоянию из-за уменьшения концентраций неустойчивых высокоактивных компонентов) также можно считать временем энергетической его релаксации, поскольку химически неустойчивые компоненты электрохимических реакций представляют собой в общем случае форму длительного существования энергии активирующего воздействия.

Электрохимическую активацию можно осуществлять при очень небольшом повышении температуры среды, т. е. фактор изменения внутренней энергии среды вследствие увеличения кинетической энергии системы может быть сведен к минимуму.

Регулирование скорости и направления процесса электрохимической активации осуществляется изменением потенциала и полярности электрода, что является существенным преимуществом перед другими методами активации.

**2. Механохимическая активация** происходит в результате различных механических воздействий (диспергирование, ультразвуковое облучение и др.) и является вторым по силе и направленности процессом ЭХА. Накопление в веществе внутренней потенциальной энергии в результате механохимической активации происходит в основном вследствие местного разогрева взаимодействующих тел в зоне наибольших деформирующих усилий. Это приводит к изменению плотности вещества за счет увеличения его внутренней кинетической энергии. Однако вслед за быстрым нагревом, как правило, следует очень быстрое охлаждение объекта взаимодействия. Например, при активации твердых минеральных частиц в дезинтеграторах. Скорость релаксации потенциальной энергии обычно намного меньше скорости релаксации кинетической (тепловой) энергии для одного и того же вещества. Вследствие этого, запас его потенциальной энергии становится неравновесным для нового, более низкого значения температуры, то есть вещество превращается в активированное. Некоторая часть энергии, затраченной в процессе активации, превращается сразу в потенциальную за счет направленной деформации электронных оболочек атомов и молекул в моменты резких механических воздействий, например ударов.

3. **Термическая активация** и фазовые переходы — процессы, характерные в основном для воды. В первом случае увеличение кинетической энергии молекул воды приводит к изменению электронных функций распределения (уменьшению плотности и увеличению внутренней потенциальной энергии). При неравновесном охлаждении воды за счет разницы в скорости релаксации кинетической и потенциальной энергии, вода некоторое время сохраняет избыток внутренней потенциальной энергии, не соответствующий термодинамически равновесному значению при уже установившейся равновесной температуре, то есть является активированной. При фазовых переходах (таяние льда) происходит резкое и стремительное (для микроскопического элемента объема) увеличение плотности среды. Избыточная потенциальная энергия в этом случае связана с увеличенными по сравнению с термодинамически равновесными значениями температуры и давления размерами атомных и молекулярных орбиталей воды.

4. **Магнитная активация** является наиболее слабым из известных активирующих воздействий. Эффективность магнитной обработки определяется не только скоростью потока, напряженностью и формой магнитного поля, но также и режимом течения жидкости. Значительное усиление эффекта магнитной обработки наблюдается при турбулентном течении. Это объясняется тем, что под действием пульсаций скорости, то есть мелких всплесков ускорений в микроскопических объемах жидкости, представленной заряженными частицами (электронами, протонами), возникают электромагнитные поля. Взаимодействие их с внешним магнитным полем может изменить относительное пространственное положение только таких сравнительно малоинерционных частиц, как электро-

ны. Если флуктуации скорости (ускорения частиц) потока жидкости имеют устойчивый или периодически повторяющийся во времени характер в зоне наибольшей напряженности магнитного поля, то магнитное воздействие может привести к устойчивому изменению функций электронного распределения, то есть к изменению плотности воды или, что то же самое, к накоплению в ней энергии активирующего воздействия. Обычно, когда речь идет об активации чистой воды, изменения плотности при фазовых переходах (таялая вода) или термических методах активации, связывают с перестройкой ее структуры. Этого не учитывают, анализируя влияние магнитного поля на чистую воду, хотя очевидно, что во всех случаях именно изменение внутренней потенциальной энергии воды в результате того или иного воздействия определяет тип ее структуры, а следовательно и плотность.

Таким образом, для всех явлений активации энергия активирующего воздействия определяет средние расстояния между частицами (электронами, атомами, молекулами) и, следовательно, конфигурацию пространственных сил химической связи, то есть структуру вещества, изменения которой тем многообразней, чем больше вариаций образования относительно устойчивых комбинаций молекул с отличающимися от равновесного состояния функциями распределения электронов.

Все явления активации веществ имеют сходную физическую природу: отклонение внутренней потенциальной энергии среды от термодинамически равновесного значения под действием различных внешних сил. Этот вывод не распространяется на четвертый фактор реакционной способности активированных веществ (информационный), вследствие его крайней сложности, явно иной физической природы, и недостаточного количества экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хинт И. *О четвертом компоненте технологии. Информация СКТБ «Дезинтегратор», 1979, № 1.*
2. Классен В. И. *Вода и магнит. М., 1973.*
3. Летников Ф. А., Кащеева Т. В., Минцис А. Ш. *Активированная вода. Новосибирск, 1976.*
4. Барамбойм Н. К. *Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978.*
5. Евсеев Е. *Эти активированные жидкости. «Техника и наука», 1981, № 11, 12; 1982, № 1.*
6. Миллер Э. В., Классен В. И., Куценко А. Д. *О самопроизвольном уменьшении плотности воды, сконденсированной из пара. ДАН СССР, т. 184, 1969, № 1.*
7. *Магнитная обработка водных систем. Тезисы докл. IV Всес. совещ., М., 1981.* 8. Левич В. Г. *Курс теоретической физики. М., 1962.* [9] Феттер К. *Электрохимическая кинетика. М., 1967.*

## 1.6. О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СРЕД

В последние годы активация технологических растворов как средство интенсификации процессов и повышения их эффективности все шире привлекает к себе внимание [1]. Особое место занимает электрохимическая активация, позволяющая направлять и контролировать технологические процессы в зависимости от степени активации водно-солевых систем [2].

Под электрохимической активацией водно-солевых систем (ЭХАС) следует понимать процесс перевода их в метастабильное состояние, вызванное структурно-энергетическими и электрохимическими изменениями в электрическом поле, в результате которых растворы в течение периода релаксации проявляют аномальные свойства в физико-химических превращениях. Исследование этого явления показало, что электрохимическая активация (ЭХА) связана с комплексом воздействий на свойства водно-газо-солевых растворов, протекающих на электродах диафрагменного электролизера — активатора [3]. ЭХАС осуществляется в разбавленных растворах ( $\leq 0,01$  моль/л) при высоком значении внешней поляризующей ЭДС, в которых наряду с продуктами электролиза растворенных веществ возрастает роль электролиза растворителя, проявляются структурно-энергетические изменения [4—6] растворителя и ионно-гидратных образований, возникают и промежуточные состояния реагирующих частиц (ионов различной степени окисления, молекул и радикалов [7, 8]). Отдельные из перечисленных состояний растворителя и продуктов электрохимической униполярной обработки компонентов исходного раствора существуют неко-

торое время и после прекращения воздействия внешнего электрического поля.

Благодаря эффектам диссипации и структурной релаксации становится возможным использование активированных сред как непосредственно в качестве носителя отмеченных выше свойств, так и в качестве своеобразного растворителя для приготовления растворов технологического назначения.

Отдельные эффекты в активированной среде носят микролокальный характер и проявляются в зависимости от условий в изменении конкретных характеристик физико-химических явлений и процессов. В настоящем сообщении рассматриваются экспериментальные результаты, фиксирующие различия в поведении активированных растворов и их неактивированных аналогов.

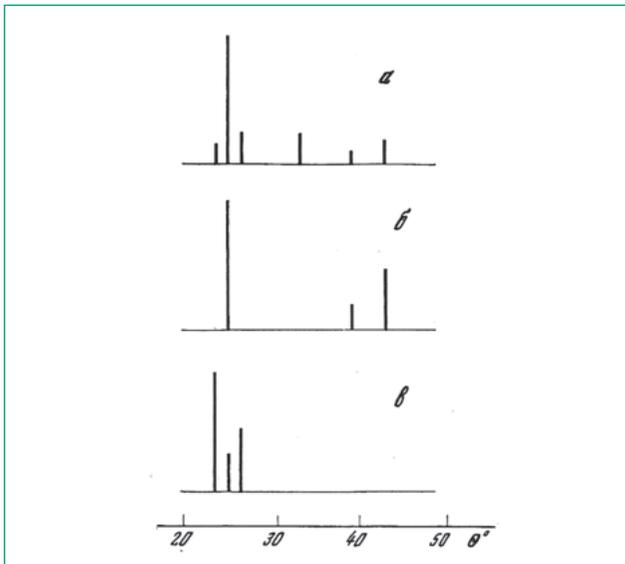
Изменение общих структурных характеристик растворителя иллюстрирует рис. 1.6.1, на котором представлена штрих-диаграмма замороженной воды при  $t = -10^\circ\text{C}$ . Данные для дифрактограммы *a* совпадают с приведенными значениями [9] для  $\text{H}_2\text{O}$  (лед I), тогда как на дифрактограммах *b*, *в* нарушено соотношение интенсивностей дифракционных максимумов, а также отсутствует ряд максимумов, что связано с наличием текстуры. Из приведенных данных можно заключить, что для случаев *a*, *b*, *в* наблюдается различие в процессах кристаллизации.

О структурно-энергетических изменениях активированной среды свидетельствуют также криоскопические данные для активированных и обычных растворов мочевины. Изменения температуры кристаллизации, наблюдаемые в этом случае ( $\Delta(\Delta T) = 0,02 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ), указывают на различие энтальпии образования льда в 5—7 кал на грамм воды, что характерно для подобных фазовых переходов (например, для  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Mn [10]).

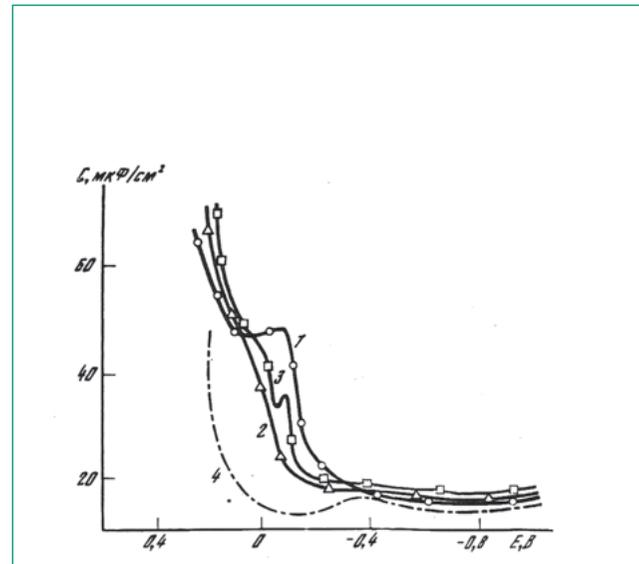
На рис. 1.6.2 представлены кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в обычных и электроактивированных водных растворах электролитов. Процесс электроактивации моделировался путем электрообработки  $1,6 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (бидистиллят  $\text{H}_2\text{O}$ ) на Pt электроде ( $D_k = 1,2$  мкА/см<sup>2</sup>, температура электролиза  $50^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2$  ч.). Полученный таким образом католит использовался для приготовления солевых



*Кирпичников П. А.,  
Бахир В. М.,  
Гамер П. У.,  
Добренков Г. А.,  
Лиакумович А. Г.,  
Фридман Б. С.,  
Агаджанян С. И.*  
**О природе  
электрохимической  
активации сред.**  
*Доклады АН СССР, 1986,  
т. 286, № 3, с. 663—666.*



**Рис. 1.6.1.** Штрих-рентгенограмма замороженной воды при  $t = -10\text{ }^\circ\text{C}$ : а — дистиллированная вода +  $1 \cdot 10^{-3}\text{ M/l}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б — католит pH 11,2;  $E_{0B} = -680\text{ мВ}$ ; в — анолит pH 2,5;  $E_{0B} = +250\text{ мВ}$ .

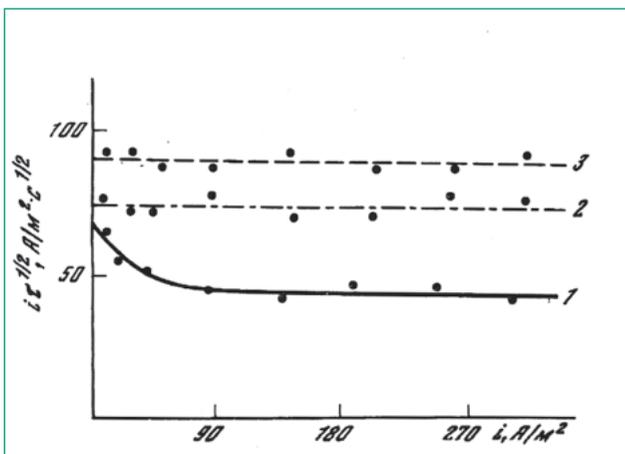


**Рис. 1.6.2.** Кривые дифференциальной емкости РКЭ ( $\tau = 60\text{ с}$ ,  $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$ , 410 Гц) в водных растворах: 1 — 0,1 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , pH 7,5; 2 — 0,1 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (католит на Pt, pH 10,8); 3 — 0,1 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,001 М КОН, pH 11,2; 4 — 0,01 М NaOH, pH 12,1.

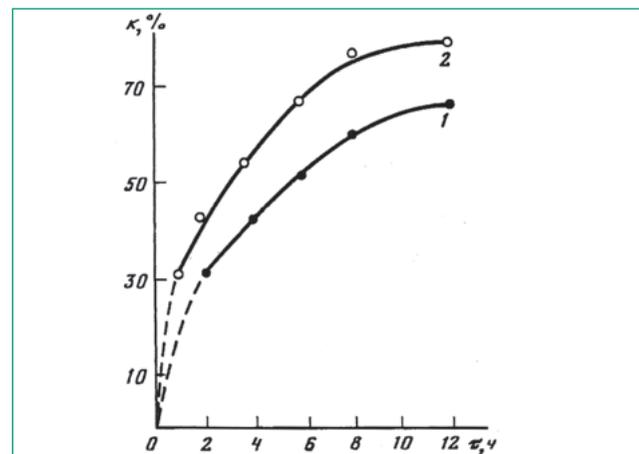
растворов. Обращает на себя внимание существенное изменение  $C, E$  — кривой 0,1 М раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии католита (кривая 2) по сравнению с таковой в опыте 3, моделирующем те же условия, но при использовании неактивированного обычного раствора КОН. Учитывая состав и свойства компонентов двой-

ного электрического слоя в этих экспериментах [11], можно видеть причину различия в изменении в католите адсорбционной и поляризующей способности гидроксил-ионов.

Методом хронопотенциометрии показано, что ЭХА приводит к значительным изменениям ки-



**Рис. 1.6.3.**  $i\tau^{1/2}, i$  — зависимость для раствора состава 0,1 М  $\text{CuSO}_4$ , 0,4 М  $\text{H}_4\text{Cit}$ ; 0,2 М  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , pH 3,6, приготовленных на: 1 — бидистилляте +  $1 \cdot 10^{-3}\text{ M/l}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 — католите; 3 — анолите.



**Рис. 1.6.4.** Зависимость скорости сополимеризации бутадиена со стиролом от времени: 1 — контрольный опыт на водной фазе состава (масс. ч.): вода дистиллированная (180), калиевое мыло диспропорционированной канифоли (4,5), калиевое мыло СЖК (1,1), лейканол (0,3), хлорид калия (1,2), фосфат натрия (0,1); 2 — опыт на водной фазе на электроактивированном растворе состава (масс. ч.): католит (180), калиевое мыло диспропорционированной канифоли (4,5), калиевое мыло СЖК (1,1), лейканол (0,3), хлорид калия (1,2).

нетических параметров электрохимического процесса — тока обмена, соотношения скоростей прямой и обратной предшествующих химических реакций. Так, предшествующая химическая реакция, наблюдаемая в растворе состава 0,1 М CuSO<sub>4</sub>, 0,4 М H<sub>4</sub>Citr, 0,2 М Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) на бидистилляте (рН 3,6), приводит к появлению на  $it^{1/2}$ ,  $i$ -зависимости (рис. 1.6.3) характерного снижения величины  $it^{1/2}$  при возрастании плотности тока. В растворах, приготовленных на анолите и католите, предшествующая химическая реакция становится настолько быстрой, что на  $it^{1/2}$ ,  $i$ -зависимости она не обнаруживается. Моделирование состава ЭХА растворов с помощью добавок H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> не дает аналогичного результата.

Одним из возможных проявлений электрохимической активации водных систем может быть образование свободных радикалов подобно процессам радиолиза воды [12], что иллюстрируется на ряде процессов, протекающих по радикальному механизму. При подобной активации водной фазы при эмульсионной полимериза-

ции бутадиена со стиролом значительно увеличивается скорость процесса (рис. 1.6.4).

Таким образом, представленные данные говорят о многофакторном воздействии униполярной электрохимической обработки на свойства водно-газо-солевых сред.

Это, по-видимому, обуславливает столь широкий спектр проявлений «аномальных» свойств различных ЭХАС по сравнению с традиционными методами активации (температурная, механическая, магнитная и т. д.), что и послужило основой для разработки высокоэффективных технологических процессов с применением ЭХАС.

В заключение необходимо отметить, что более всестороннее изучение явлений и закономерностей, обусловленных ЭХАС, должно способствовать решению фундаментальных проблем теории жидкого состояния и соответствующих растворов, углублению представлений о свойствах материальных частиц и кинетики жидкофазных процессов. Известные в настоящее время исследования в этих направлениях [13, 15] неполны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Богатырев А. Е., Шуцунова Л. И., Цыганов Г. М. *Активирование веществ и его технологические применения*. М., 1984, с. 44.
2. Бахир В. М., Кирпичников П. А., Ликумович А. Г. и др. — *Изв. АН УзбССР. Сер. техн. Наук*, 1982, т. 4, с. 70.
3. Бахир В. М., Ликумович А. Г., Кирпичников П. А. и др. — *Там же*, 1983, т. 1, с. 150. 4. Шахпаронов М. И. *Механизмы быстрых процессов в жидкостях*. М.: Высшая школа, 1980, с. 352.
5. Васильев В. П. *термодинамические свойства растворов электролитов*. М.: Высшая школа, 1982, с. 319.
6. Шаталов А. Я. *введение в электрохимическую термодинамику*. М.: Высшая школа, 1984, с. 215.
7. Еришов В. Г. — *Усп. хим.*, 1981, т. 50, 12, с. 2137.
8. Крапивина С. А. *Плазмохимические технологические процессы*. Л.: Химия, 1981, с. 247.
9. Миркин Л. И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М., 1961.
10. *Справочник химика*. М.: Госхимиздат, 1962, т. 1, с. 800—816
11. Дамаскин Д. Б., Шварц Е., Фрумкин А. Н. — *ДАН*, 1961, т. 140, № 3, с. 630—633. 12. Вдовенко В. М., Шербаков В. А. — *ДАН*, 1950, т. 127, № 1, с. 127.
13. Булатов Н. К., Лундин А. Б. *Термодинамика необратимых физико-химических процессов*. М.: Химия, 1984, с. 334.
14. Полак Л. С., Михайлов А. С. *Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах*. М.: Наука, 1983, с. 285.
15. Лопушанская А. И., Наумов А. П., Наумова Л. М. В сб.: *Термодинамика и строение растворов*. Иваново, 1982, с. 26—29.