

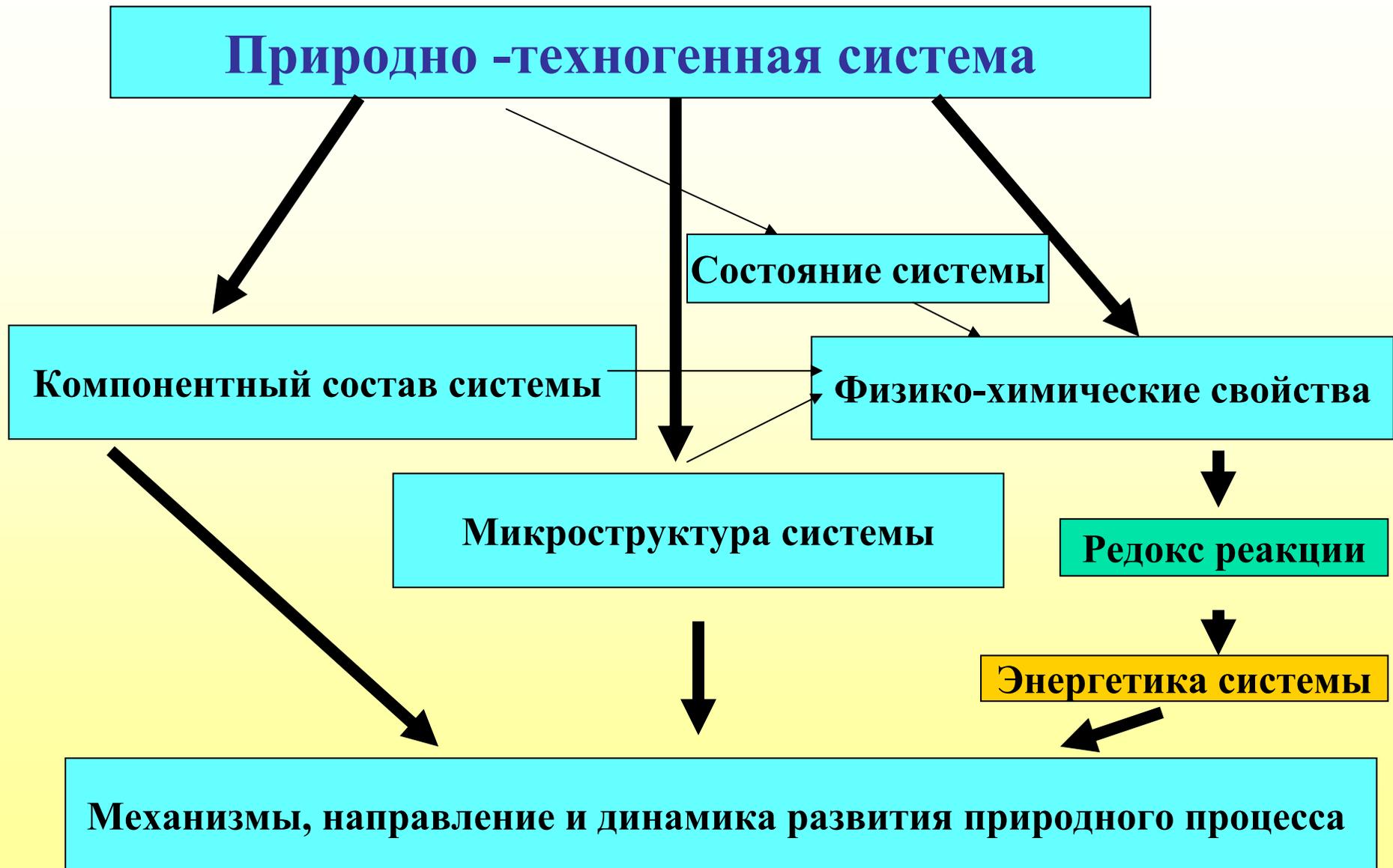


ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕДОКС - ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ПРИРОДНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

Е.Д. Першина

Таврический национальный
университет им. В.И. Вернадского

Схема взаимодействия информационно-структурных блоков экосистемы



Распределение воды и активность водного обмена в биосфере и техносфере

Система	Доля от общего планетарного объема воды, %	Активность водообмена, лет
1	2	3
Вся гидросфера	100,0000	2 800,000
Океан	94,0000	3 000,000

Подземные воды	4,0000	5 000,000
Ледники	1,7000	8 000,000
Озера	0,020	7,000
Реки	0,0001	14-15 дней

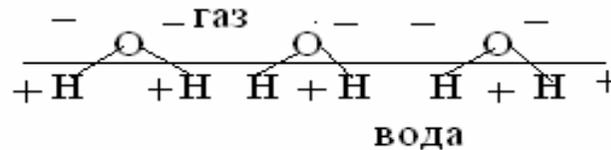
1	2	3
Влага почвы	0,0100	1,000
Пары воды атмосферы	0.0001	8-10 дней
Растения	0,2-0,6	1.000

Биологические нужды человека и животных	0,2	1.000
Сельское хозяйство	4.6	1,000
Промышленность	1.4	1,000
Хозбытовые нужды	0,5	1,000

Цель работы:

выявление закономерностей редокс-реакций в гетерогенных природных системах: вода / кислород / природный минерал с целью управления редокс-процессами очищения в природных водных системах.

Межфазная граница вода-кислород



ДЭС формируется за счет строгой ориентации молекул воды

Такие структуры не способны генерировать электроны

**Межфазный электрический потенциал
Имеет отрицательное значение**

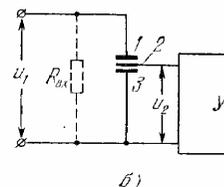
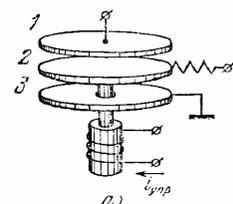
Увеличивается количество протонов на поверхности воды

Изменяется рН- статус поверхности

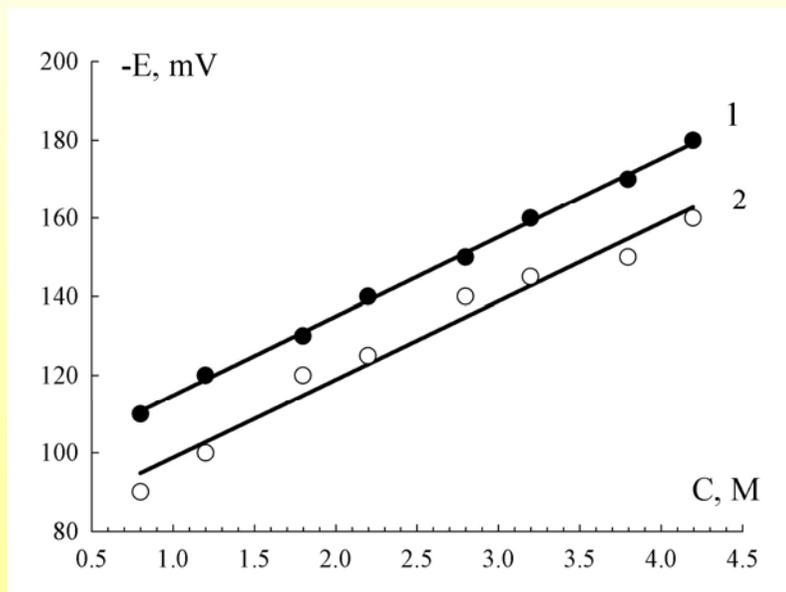
Образуется тонкая пленка воды без других ионов

Отрицательная и положительная гидратация ионов на межфазной границе вода-кислород

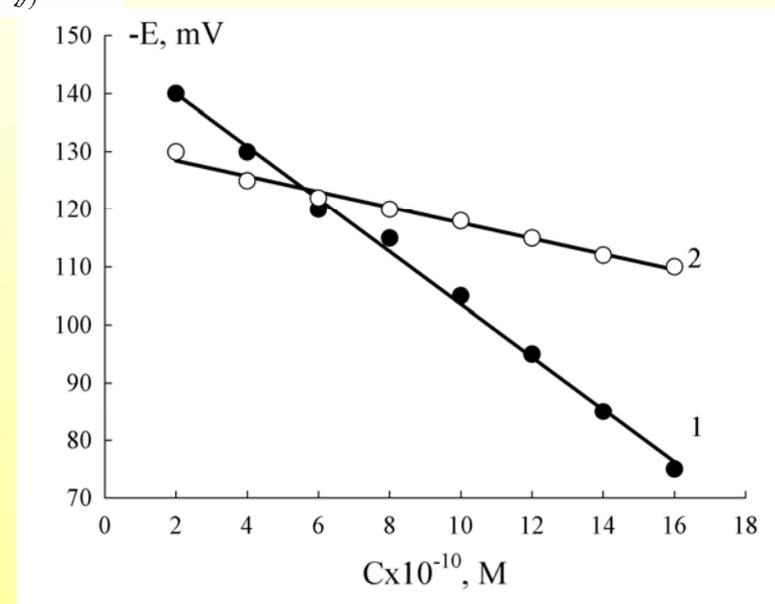
$$u_2 = \frac{C_{13}}{C_{23}} u_1 \quad \text{или} \quad u_2 = \frac{\chi_{23}}{\chi_{13}} u_1$$



$$C_{13}\chi_{13} = C_{12}\chi_{12} = C_{23}\chi_{23}$$

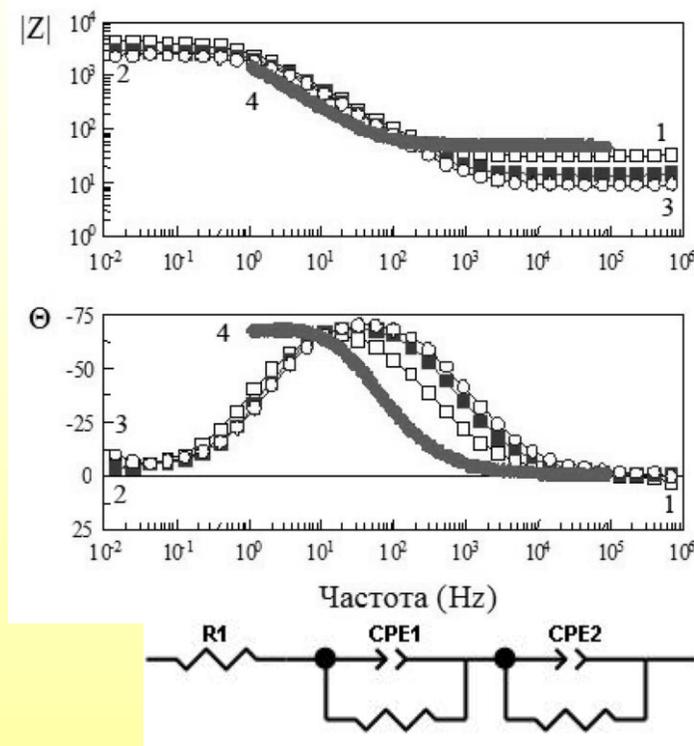
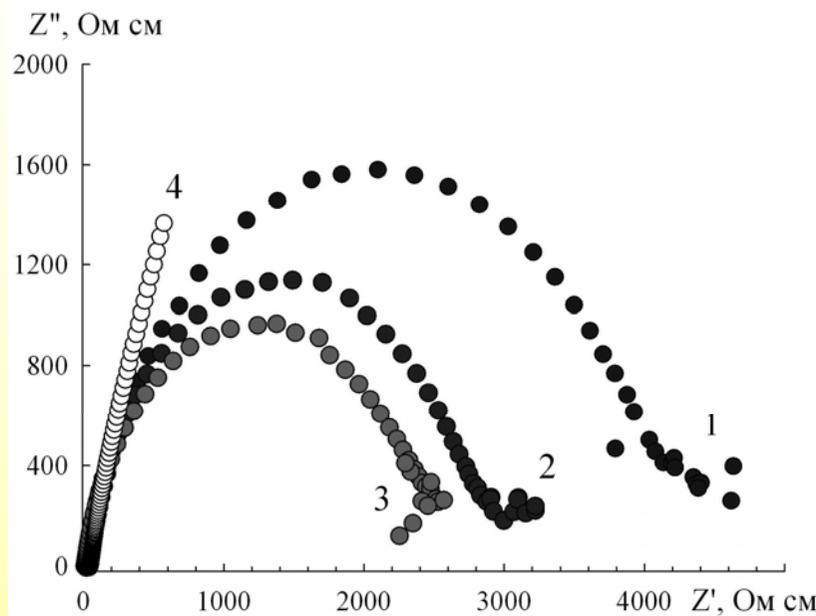


Зависимость межфазного электрического потенциала от концентрации электролита:
1- NaCl, 2- KCl



Зависимость межфазного электрического потенциала от поверхностной концентрации дибензо-18-краун-6 эфира:
1- 2М раствор NaCl; 2 -2М раствор KCl.

Импеданс сложной электролитной системы (морская соль)

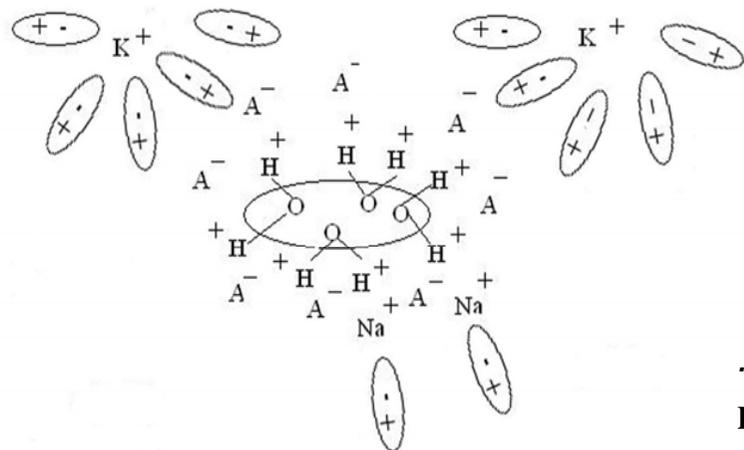


Спектры импеданса в координатах Найквиста (а), Боде (б), и эквивалентная схема растворов электролитов, моделирующих морскую воду различной концентрации (%): 1 – 1.25, рН 6,17; 2 – 2.5, рН 6,48; 3 - 3.75, рН 6,96 (в); 4 – 0.1 М КСl

**Увеличение количества ионов
разного состава и природы**

**Увеличение количества
энергетически неоднородных
областей в электрохимической системе**

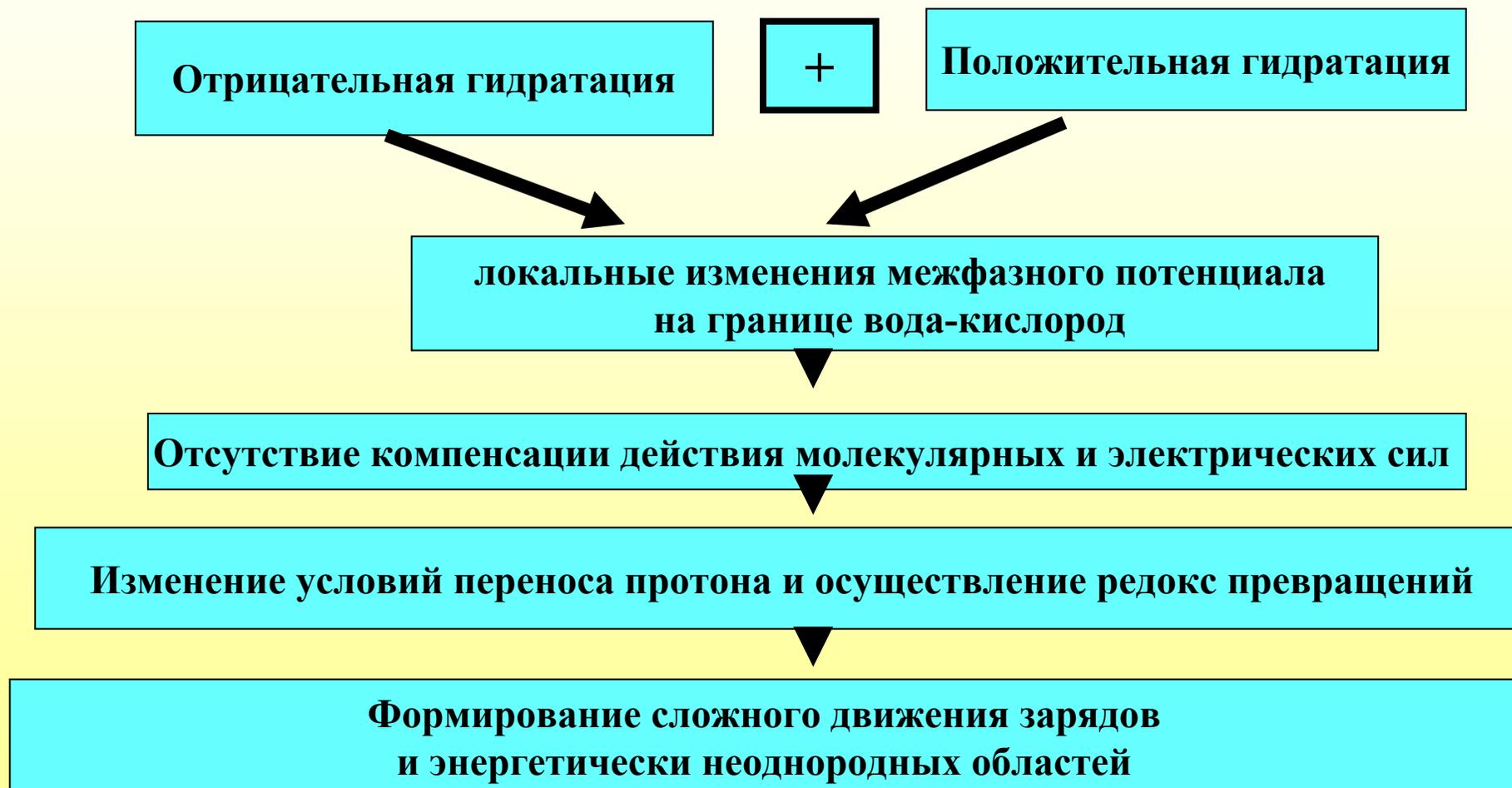
Структура электролита с включениями кислорода в объеме



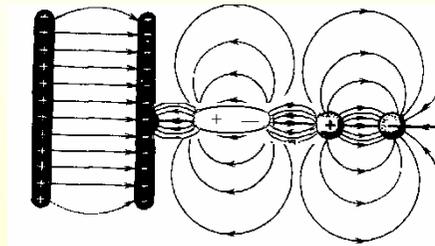
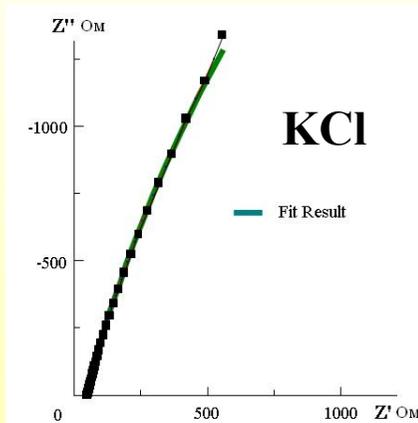
.Распределение трихлоруксусной кислоты в исследуемых системах

Область отбора пробы	$C_{\text{ТХК}}$ в дист. H_2O , М	$C_{\text{солей}}$, г/дм ³	Степень дис., α , %	$C_{\text{ТХК}}$ в природ. H_2O , М	$C_{\text{солей}}$, г/дм ³	Степень дис., α , %
Поверхность	$10,5 \cdot 10^{-3} \pm 2,7 \cdot 10^{-5}$	0,01	97	$18,8 \cdot 10^{-3} \pm 6,3 \cdot 10^{-5}$	2,54	90,5
Объём	$26,5 \cdot 10^{-3} \pm 5,4 \cdot 10^{-4}$	0,01	87	$16,2 \cdot 10^{-3} \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$	2,54	94
придонная часть	$25,00 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-5}$	0,01	88	$15,94 \cdot 10^{-3} \pm 3,2 \cdot 10^{-5}$	2,54	94

Следствия формирования положительной и отрицательной гидратации катионов



Механизм формирования энергетически неоднородных центров на поверхности электрода в водных средах

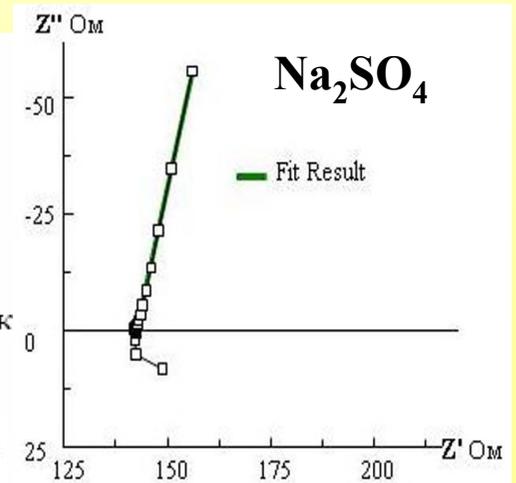
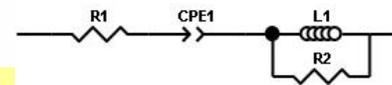
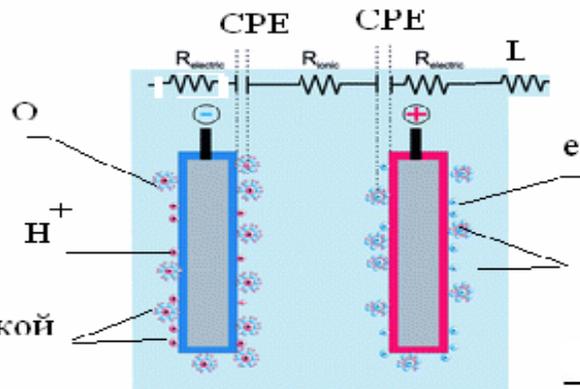
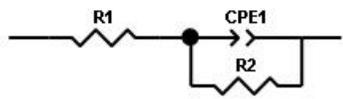
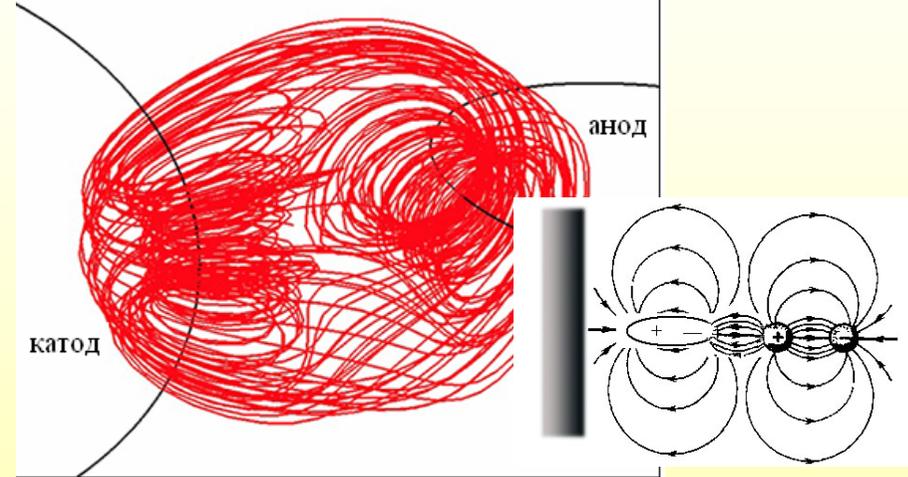


$$-jXC = jXL$$

$$L - 1/\omega^2 C = Z' / \alpha$$

$$\text{tg } \theta = (XL - XC) / R,$$

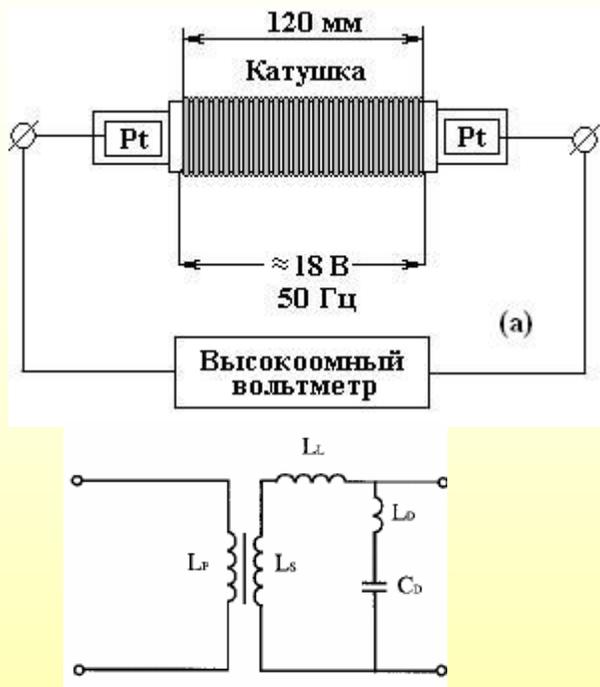
Гальваномагнитные явления



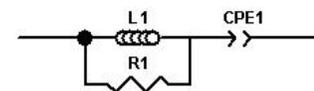
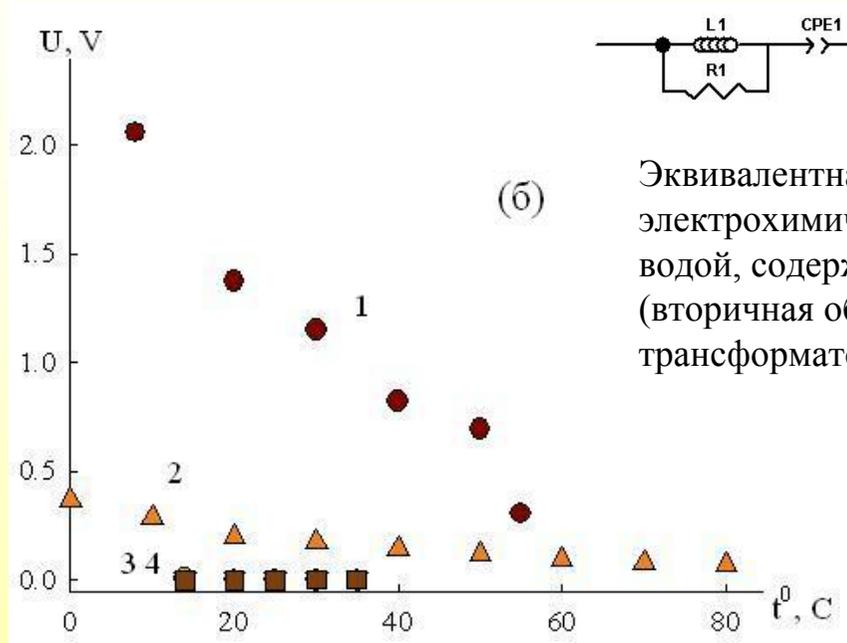
область энергетической неоднородности

область энергетической неоднородности

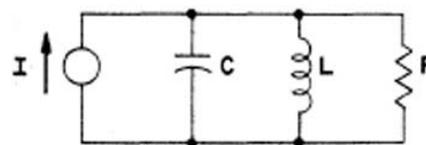
Энергетические переходы в водных системах



Импульсный трансформатор с распределенной емкостью



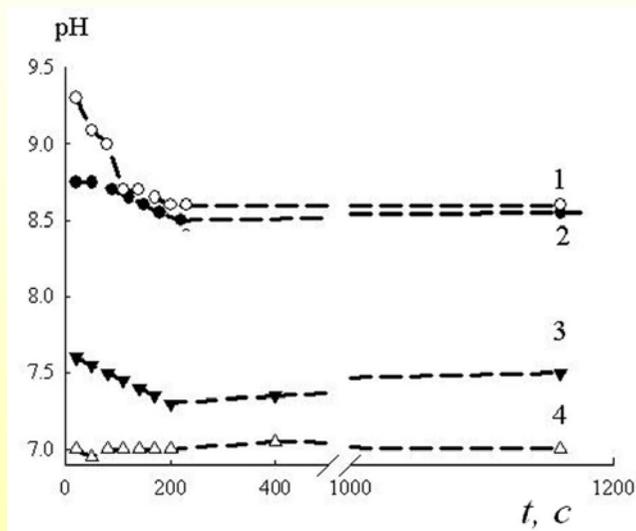
Эквивалентная схема электрохимической системы с водой, содержащей кислород (вторичная обмотка трансформатора)



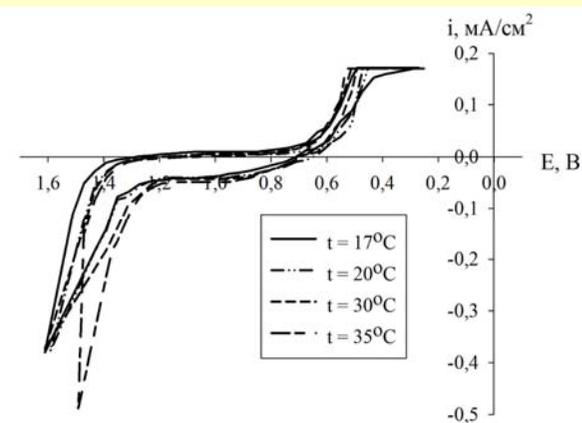
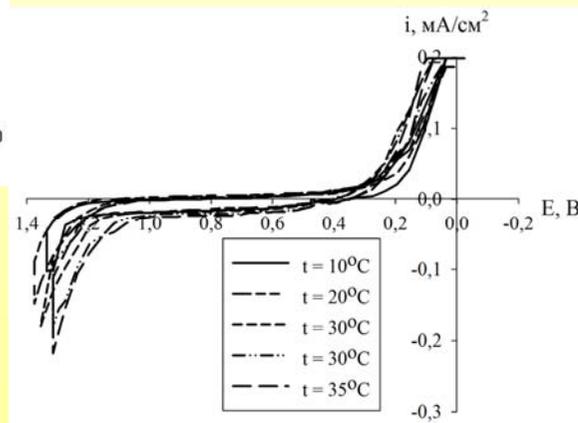
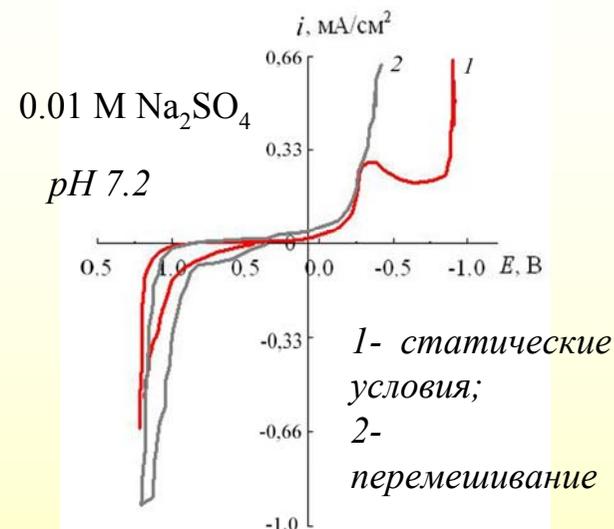
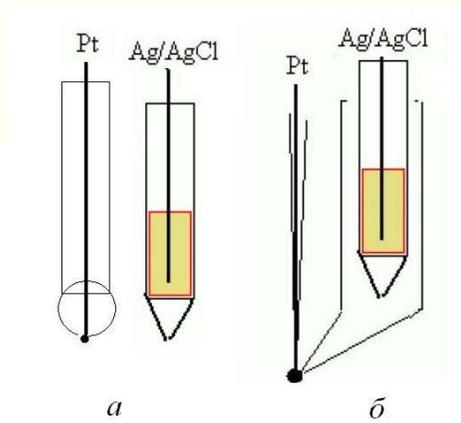
Импульсный трансформатор Лапласа

Эксперимент (б) по изменению отклика переменного напряжения в соленоиде: 1 – бидистиллированная вода, поливинилхлоридный каркас, 2 - бидистиллированная вода, стеклянный каркас, 3, 4 - 0.1 М КСl и 0,01 М Na₂SO₄, соответственно, стеклянный каркас

Слабые энергетические воздействия на водные системы

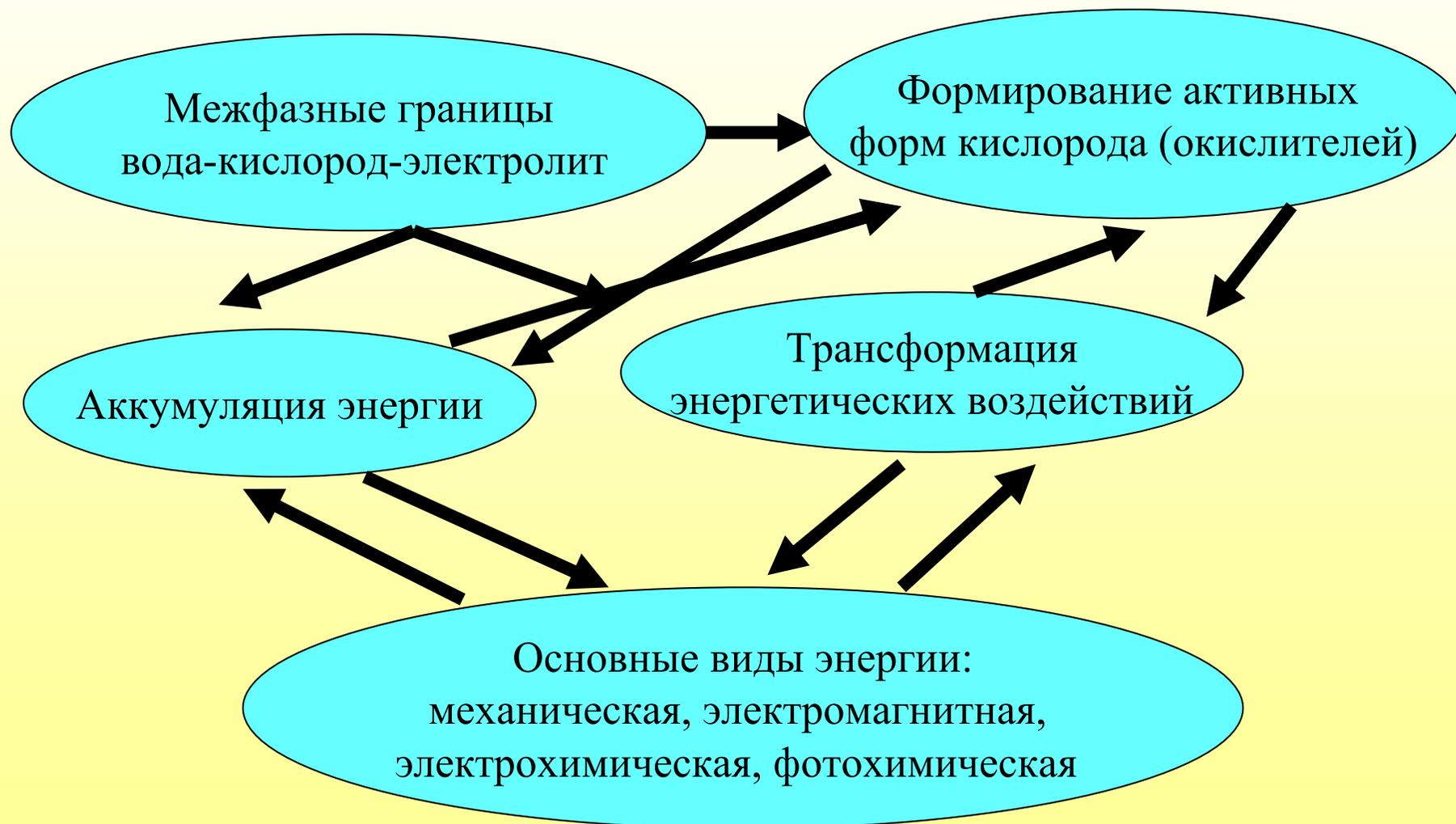


Кинетика установления рН в природной и обработанной дистиллированной водах. 1 - природная, 2 – омагниченная; 3 - дистиллированная, 4 - дегазированная дистиллированная

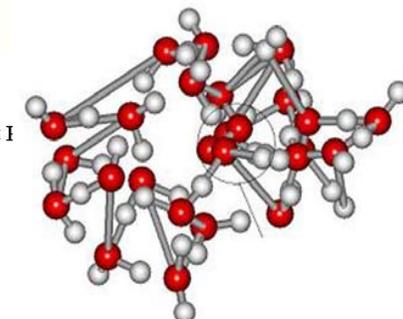
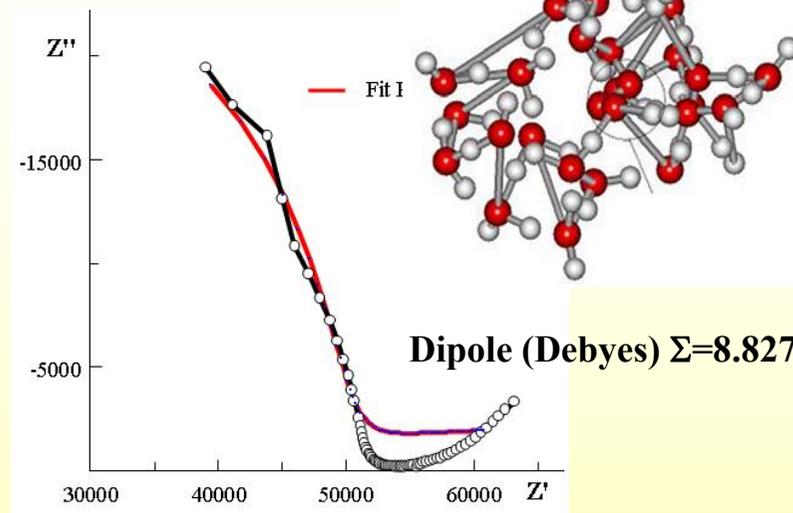
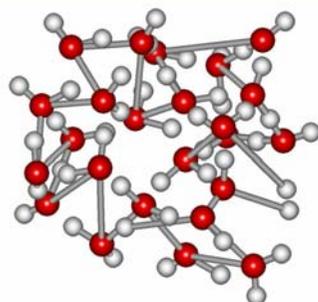
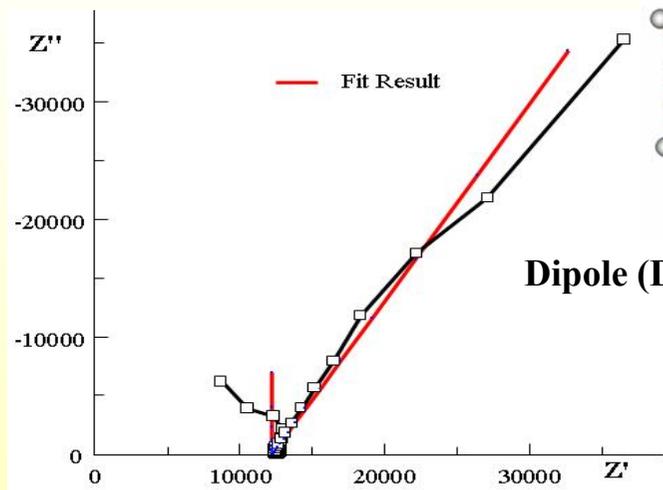


Циклические вольтамперограммы 0.5% суспензии алюмосиликата С4Т2К рН 7.8 (а) и фосфатированного алюмосиликата С4Т2К при различных температурах. рН 4 (б)

Возможные причины механохимической активации водных растворов

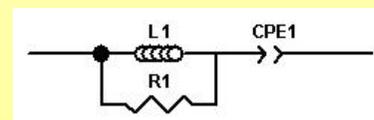
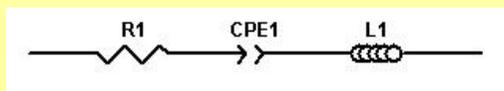
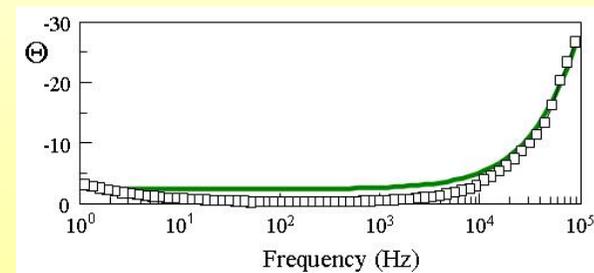
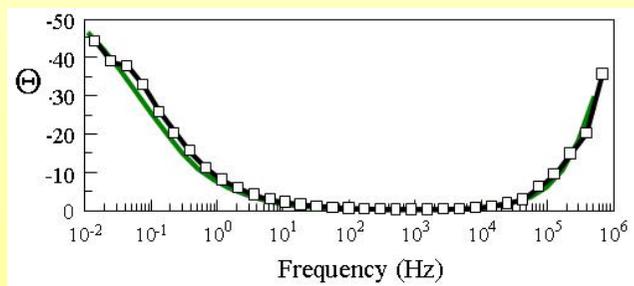


Кислород в электрохимических системах с водой:



$$\Delta D = 2.996.$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2.2D$$

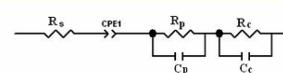
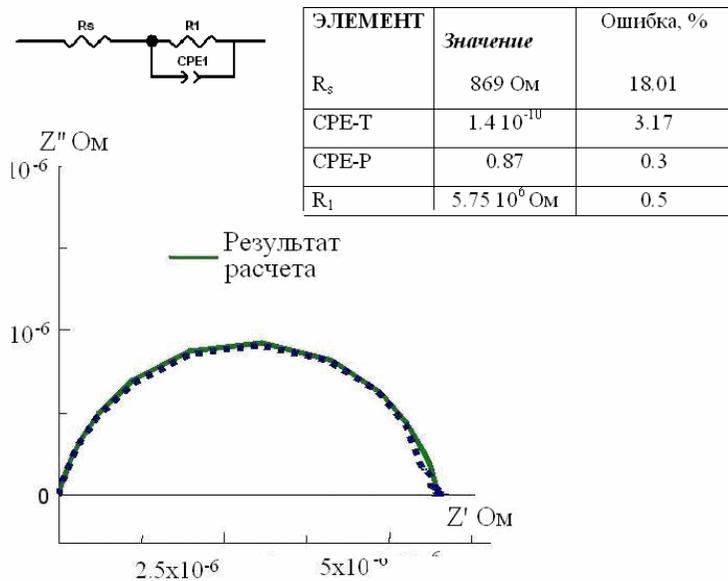


не содержащей кислород

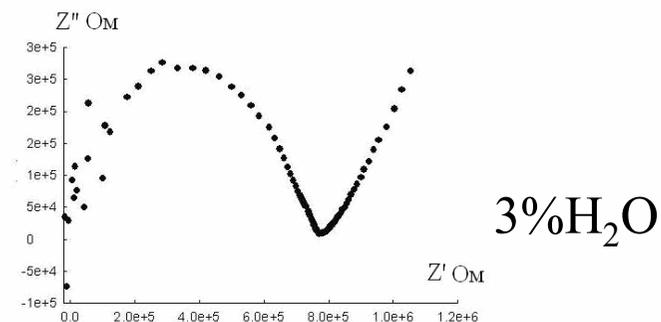
насыщенной кислородом

Методы молекулярной динамики MM+, AMBER, PM3 и ZINDO1 с интерфейсом HyperChem 8.0

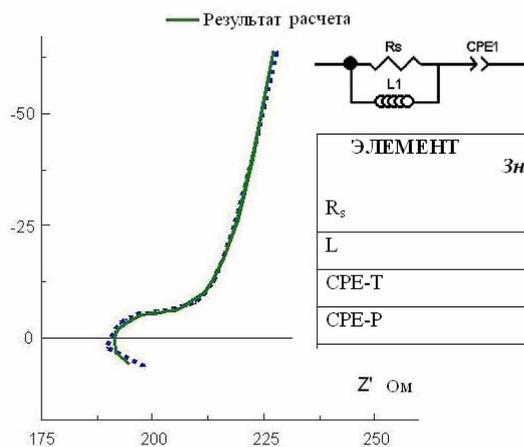
Эволюция электрохимических характеристик алюмосиликатов при положительной гидратации



ЭЛЕМЕНТ	Значение	Ошибка, %
R_s	55,77 Ом	0,0626
CPE-T	0,033	34,03
CPE-P	0,31	13,06
C_p	$2,15 \cdot 10^{-5}$ Ф	9,68
R_p	$7,05 \cdot 10^0$ Ом	7,03
C_c	$1,15 \cdot 10^{-5}$ Ф	10,02
R_c	$7,50 \cdot 10^0$ Ом	6,88



Сухой



99%H₂O

Эволюция электрохимических характеристик алюмосиликатов при отрицательной гидратации

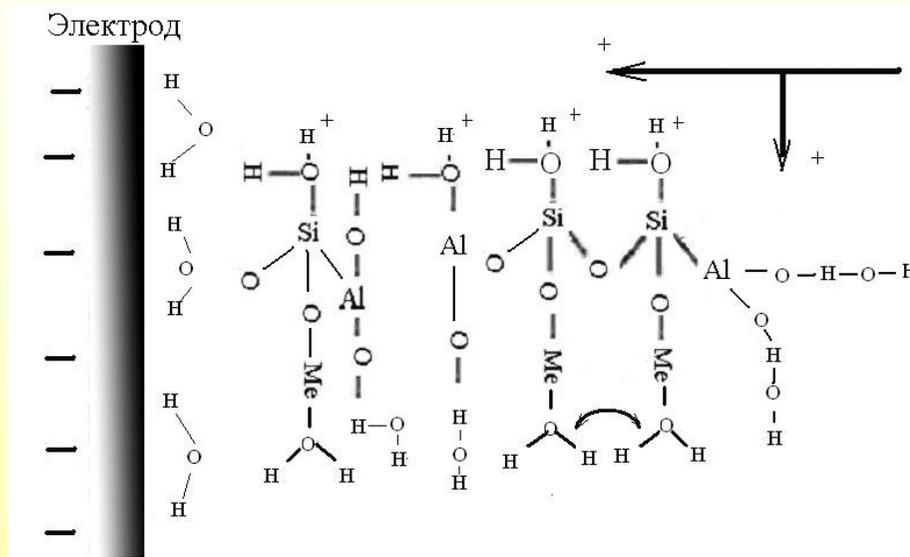
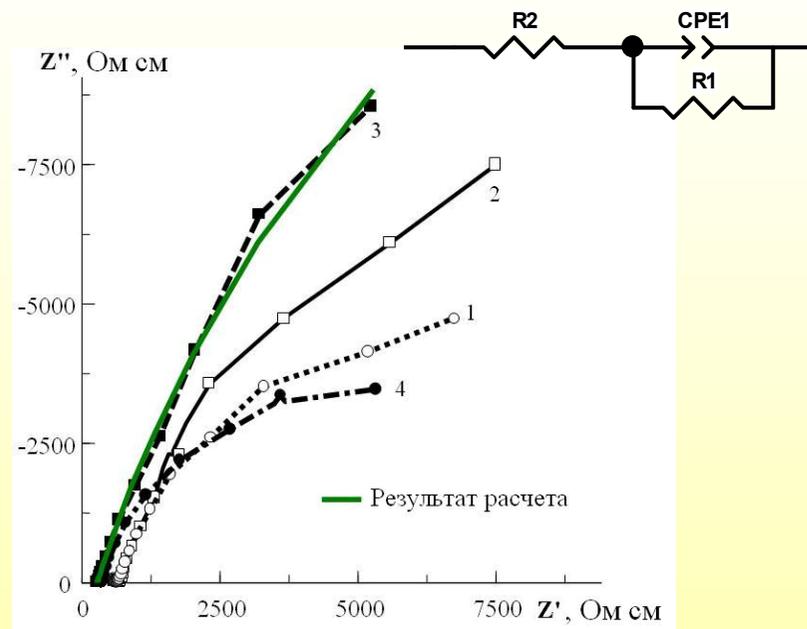


Схема электрохимической системы увлажненный каолинит - вода



Спектры импеданса и эквивалентная схема увлажненного каолина (15% H_2O) после термической обработки, $^{\circ}C$.
 1 – исходный (20), 2 – 120, 3 – 600, 4 – 1000

Условия возникновения энергетических неоднородностей

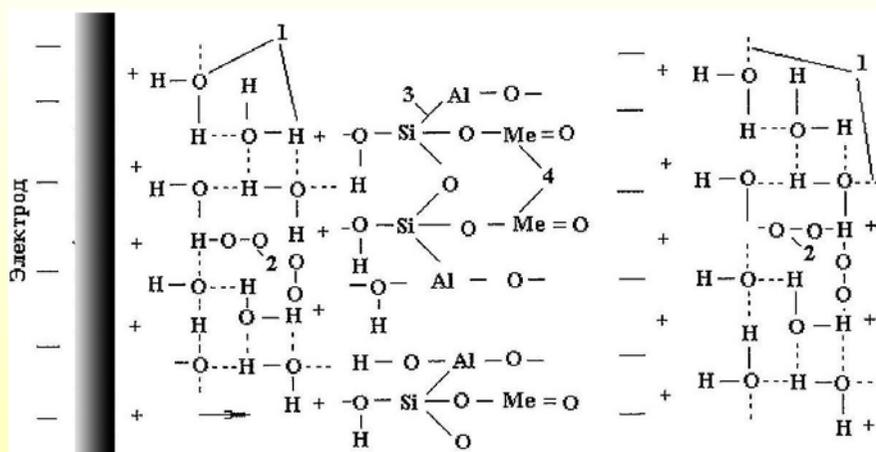


Схема формирования зон с различной энергетикой (сложного ДЭС) в алюмосиликате (1 – кластеры воды, 2 – молекулы кислорода, 3- алюмосиликат, 4 – оксид металла)

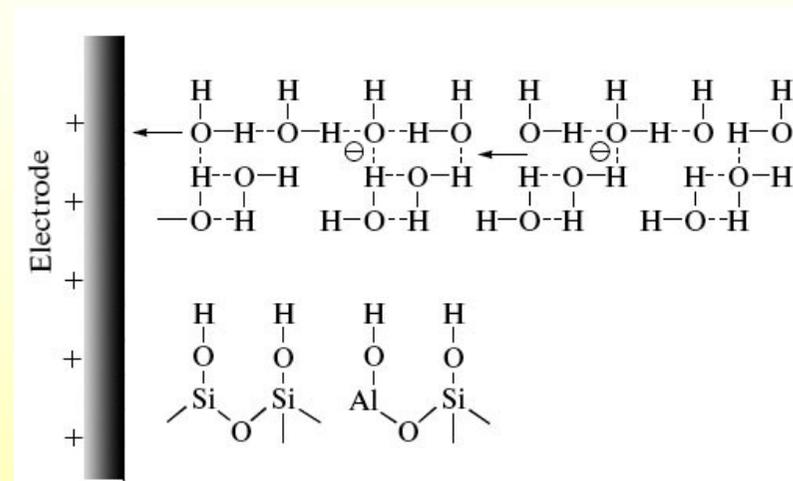
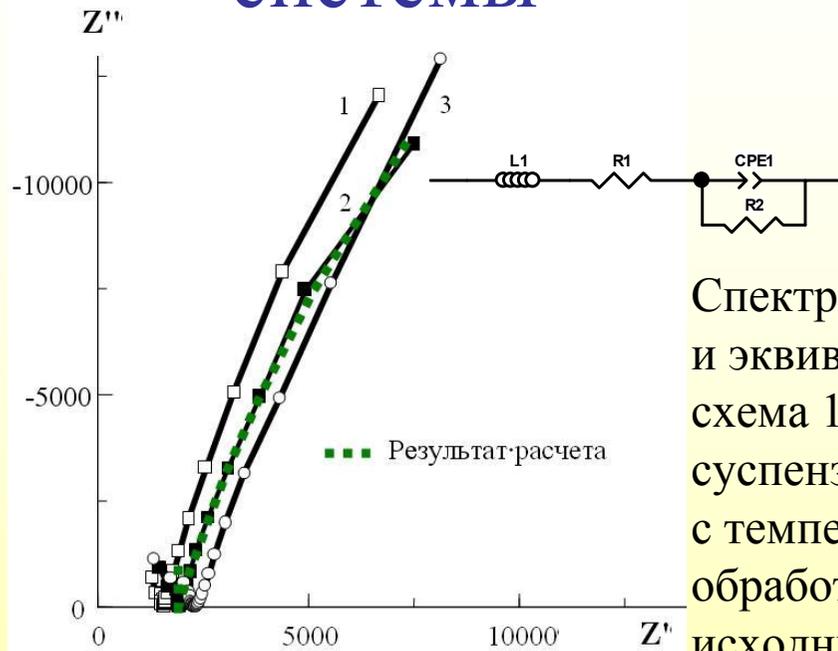
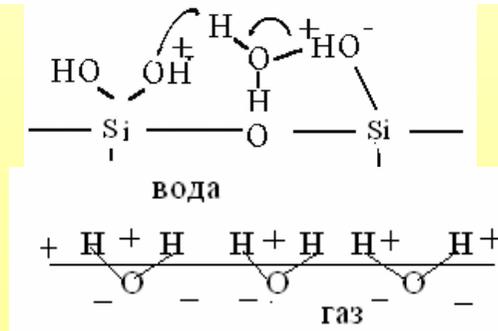
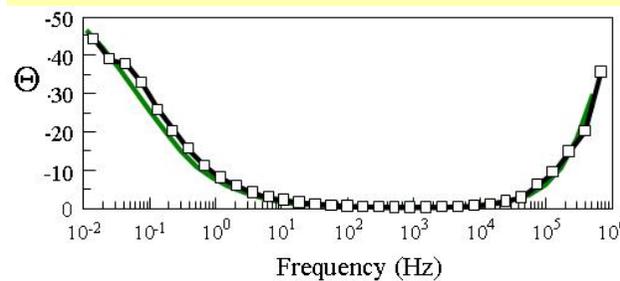
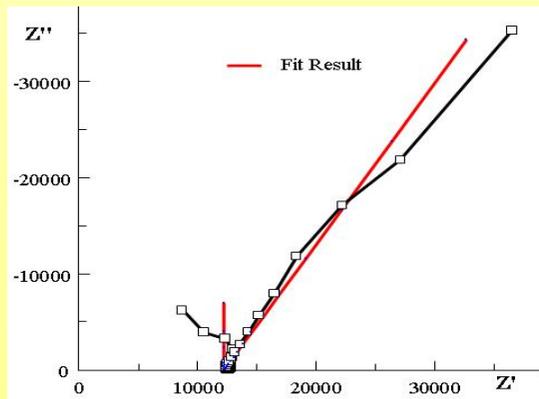
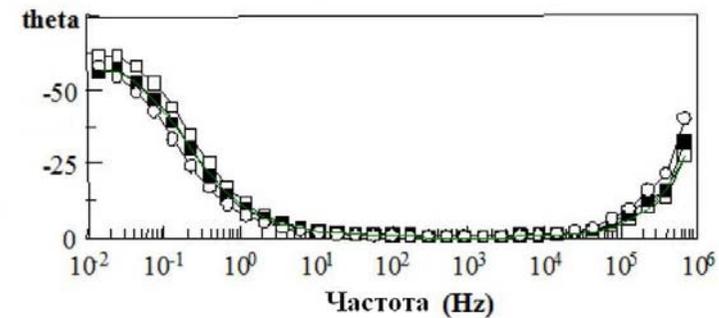
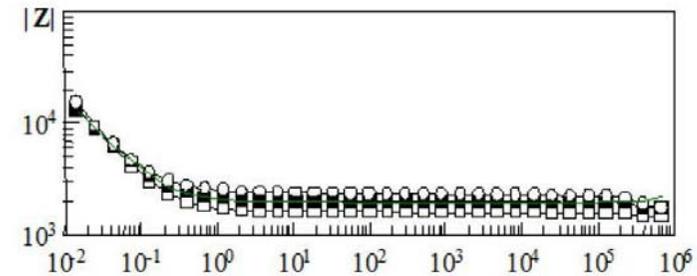


Схема транспорта заряда в гидратированных алюмосиликатах

Кислородсодержащие суспензионные системы

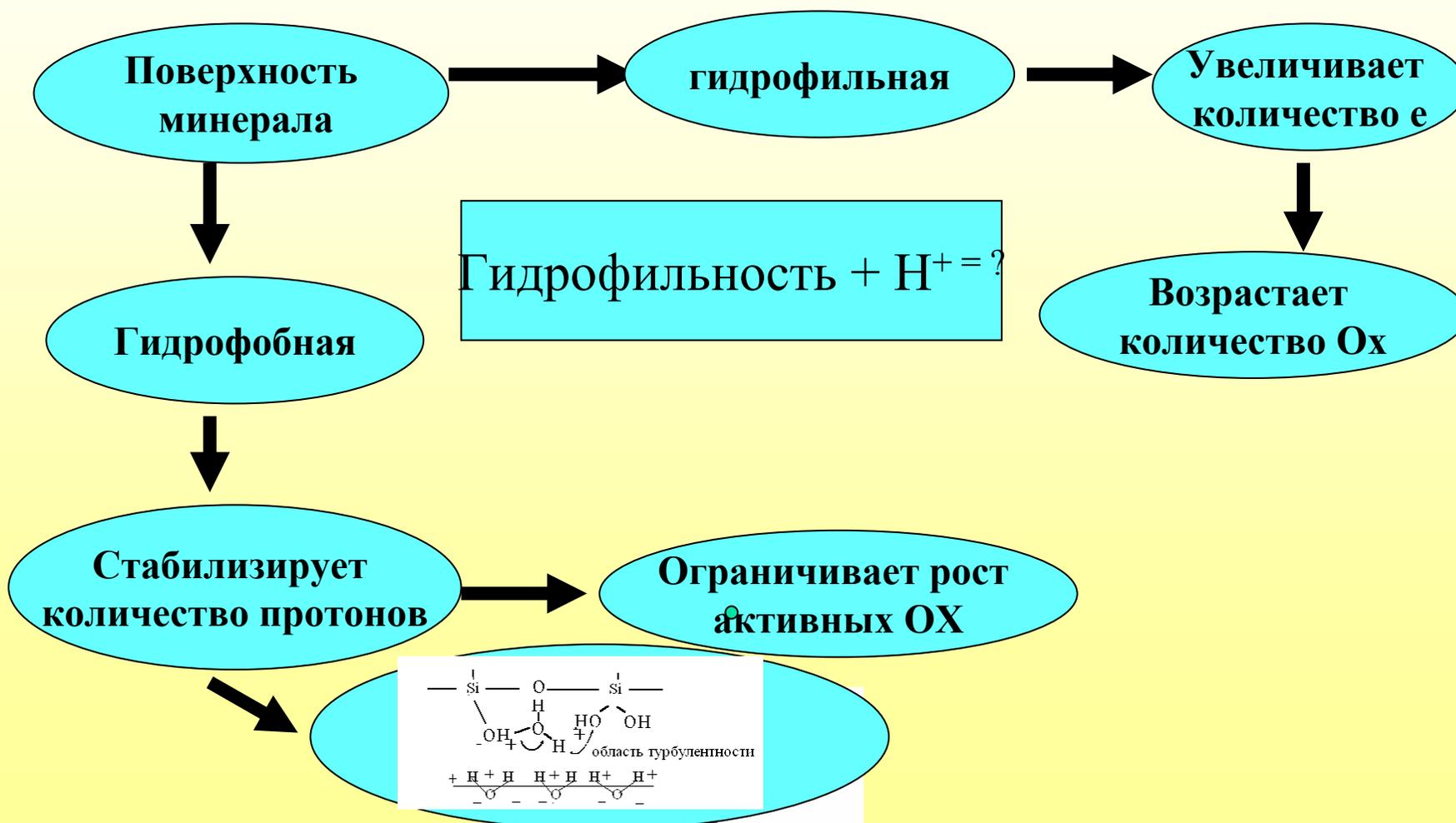


Спектры импеданса и эквивалентная схема 1% суспензий каолина с температурами обработки, °C: 1 – исходный (20), 2 – 120, 3 – 600

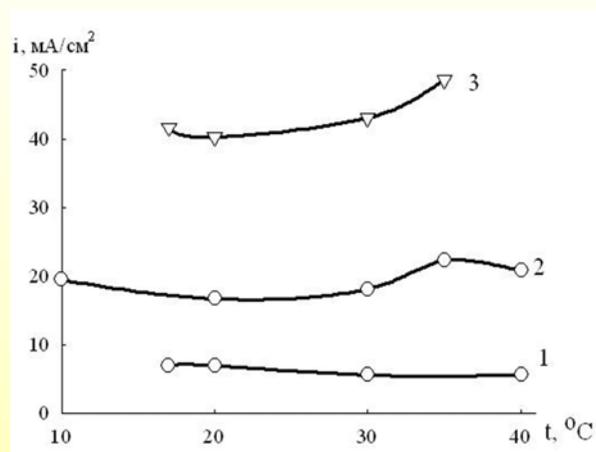


Спектры импеданса воды без кислорода

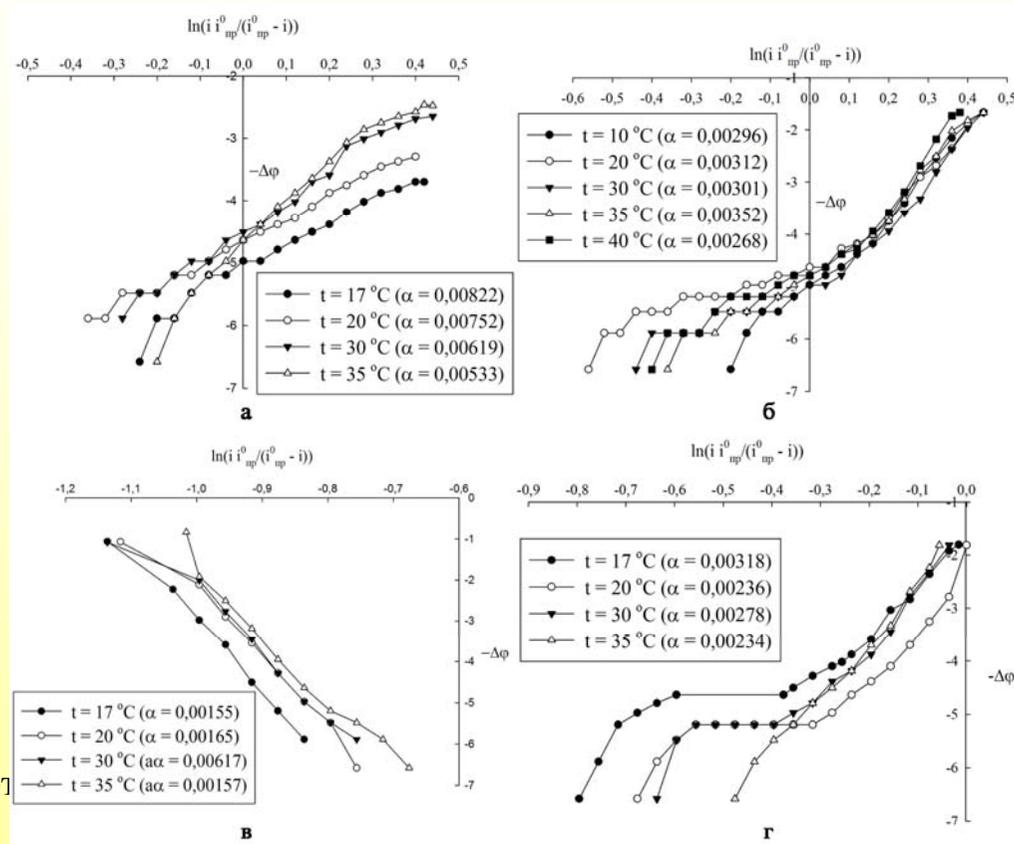
Межфазная граница алюмосиликат/ вода



Условия генерации активных окислителей в природных системах и при избытке протонов

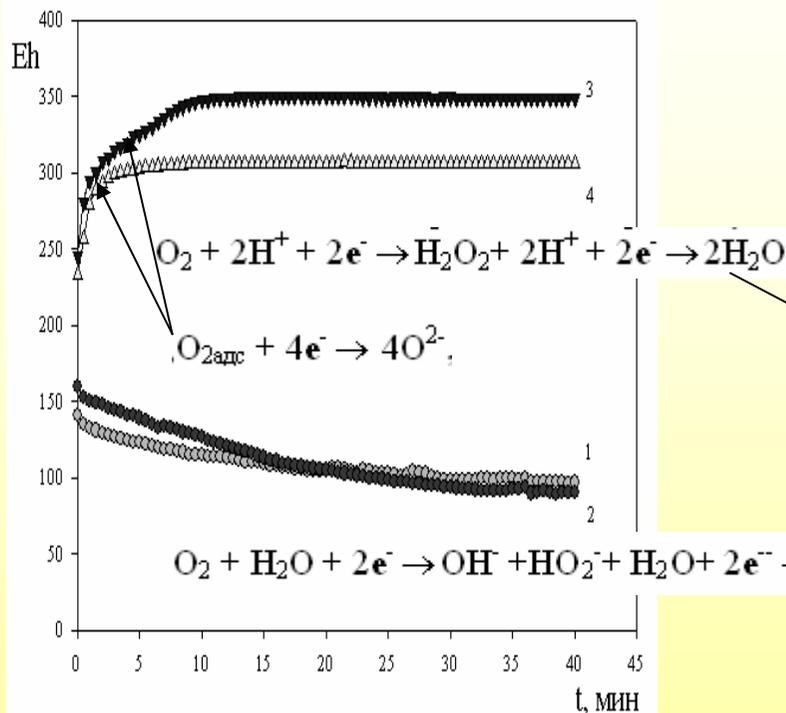


Зависимость предельных токов генерации активных форм кислорода в различных системах от температуры. 1 – дистиллированная вода, 2 - 0.5% суспензия алюмосиликата, 3 - 0.5% суспензия фосфатированного алюмосиликата

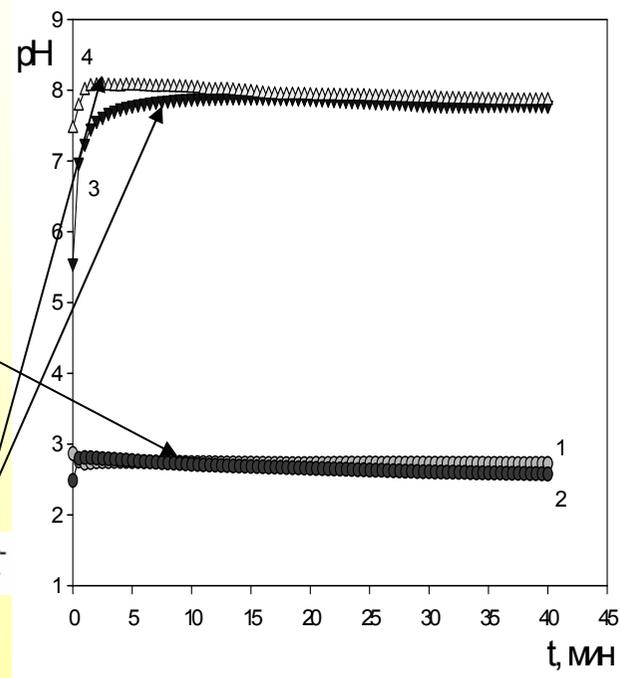


Тафелевская зависимость для дистиллированной воды (а), суспензии природного бентонита (б), суспензии модифицированного бентонита анодная область (в), катодная область (г)

Потенциал алюмосиликатного суспензионного электрода



Кинетика изменения Eh потенциала во времени для: 1 - 0,5% суспензии природного бентонита; 2 - 1% суспензии природного бентонита; 3 - 0,5% суспензия фосфатированного бентонита; 4 - 1% суспензия фосфатированного бентонита

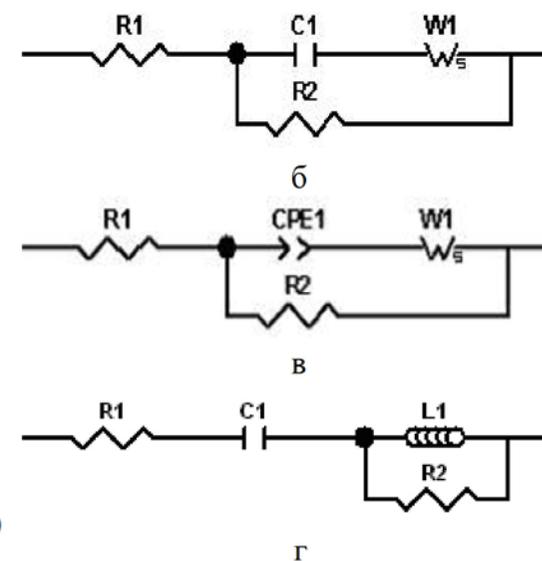
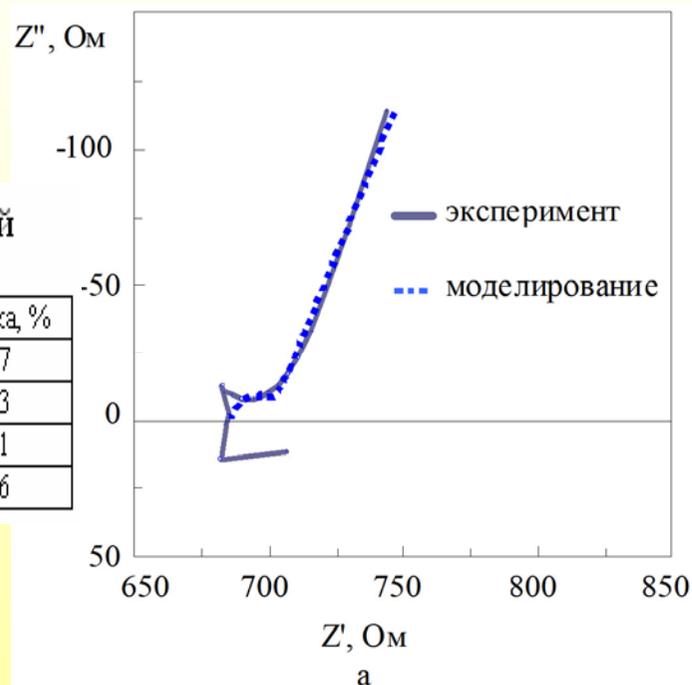


Кинетика изменения pH потенциала во времени: 1 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 2 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита; 3 - 0,5% суспензии природного бентонита; 4 - 1% суспензии природного бентонита

Вклад растворенного в суспензии кислорода на его проводимость

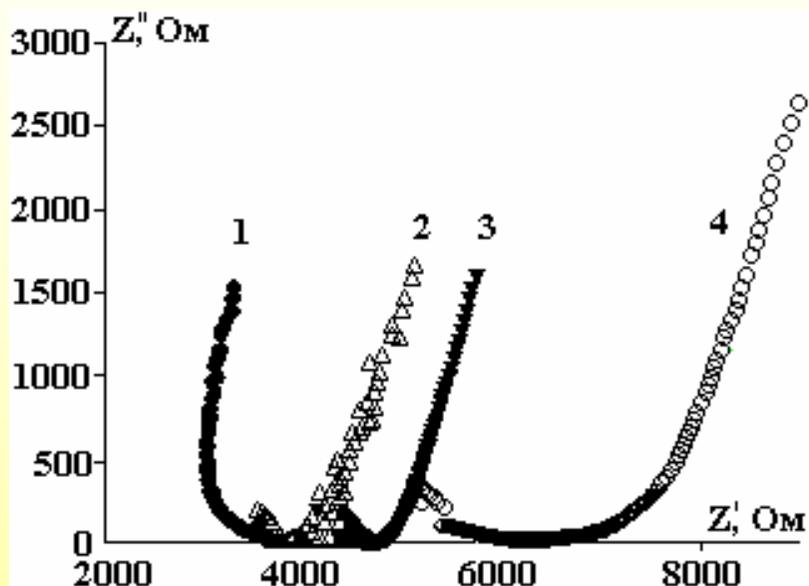
Таблица 1. Параметры элементов модельной эквивалентной схемы (Рис. 1 г)

Элемент	Сопротивление, Ом	Ошибка, %
R_1	728,4	0,57
C	$4,28 \cdot 10^{-3}$	6,23
L	-0,015	3,21
R_2	-37,74	1,16

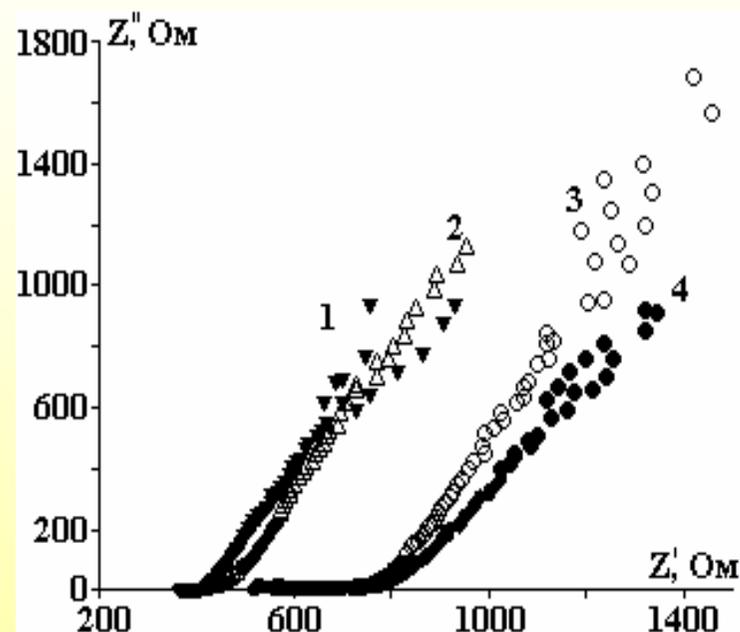


Модельный и измеренный спектр импеданса 0,5 % суспензии природного бентонита (а) $t=20$ °С, рН 7.8, и эквивалентные схемы импеданса ионизации кислорода в условиях лимитирующей диффузии (б и в), в условиях обратимой диссоциативной адсорбции (г)

Температурные зависимости спектров импеданса суспензий бентонита

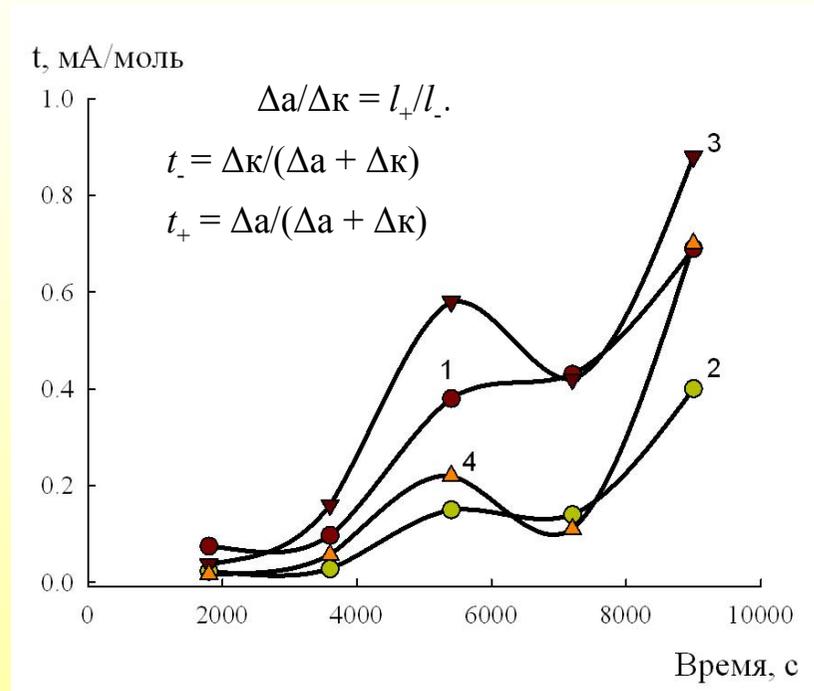
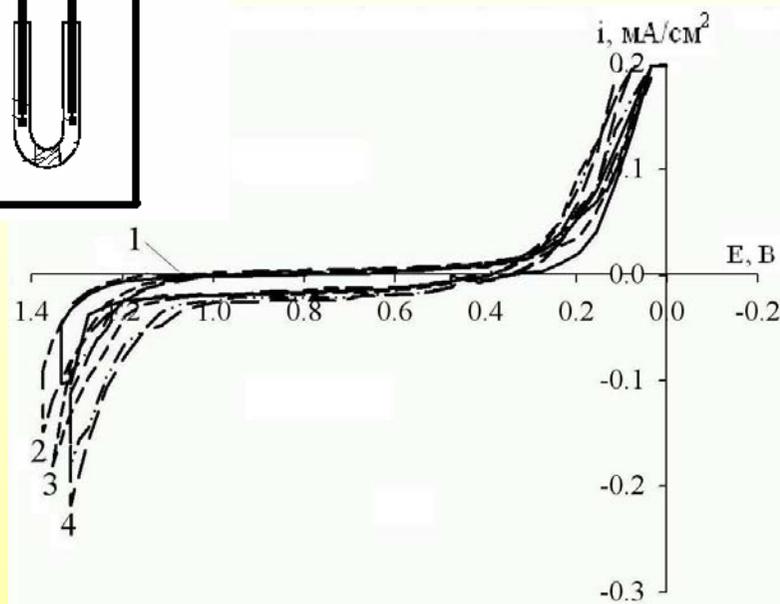
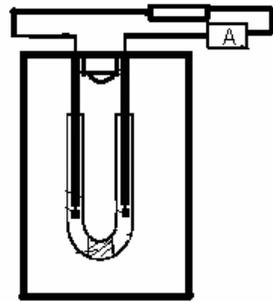


Спектр импеданса 0,5% суспензии природного бентонита при различных температурах t , °С: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 35



Спектр импеданса 0,5% суспензии фосфатированного бентонита при различных температурах t , °С: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 35

Подвижность протонов и гидроксид-ионов в водных суспензиях



Циклические вольтамперограммы 0.5% суспензии алюмосиликата С4Т2К рН 7.8 при температурах (0С): 1 – 10; 2- 20; 3 – 30; 4 – 35.

Кинетика изменения чисел переноса протонов и гидроксил ионов в суспензиях природного и модифицированного бентонита: 1– протоны в природном бентоните, 2– гидроксил ионы в природном бентоните; 3– протоны в модифицированном образце, 4–гидроксил- ионы в модифицированном образце

Схема формирования суспензионного электрода в суспензиях природного минерала

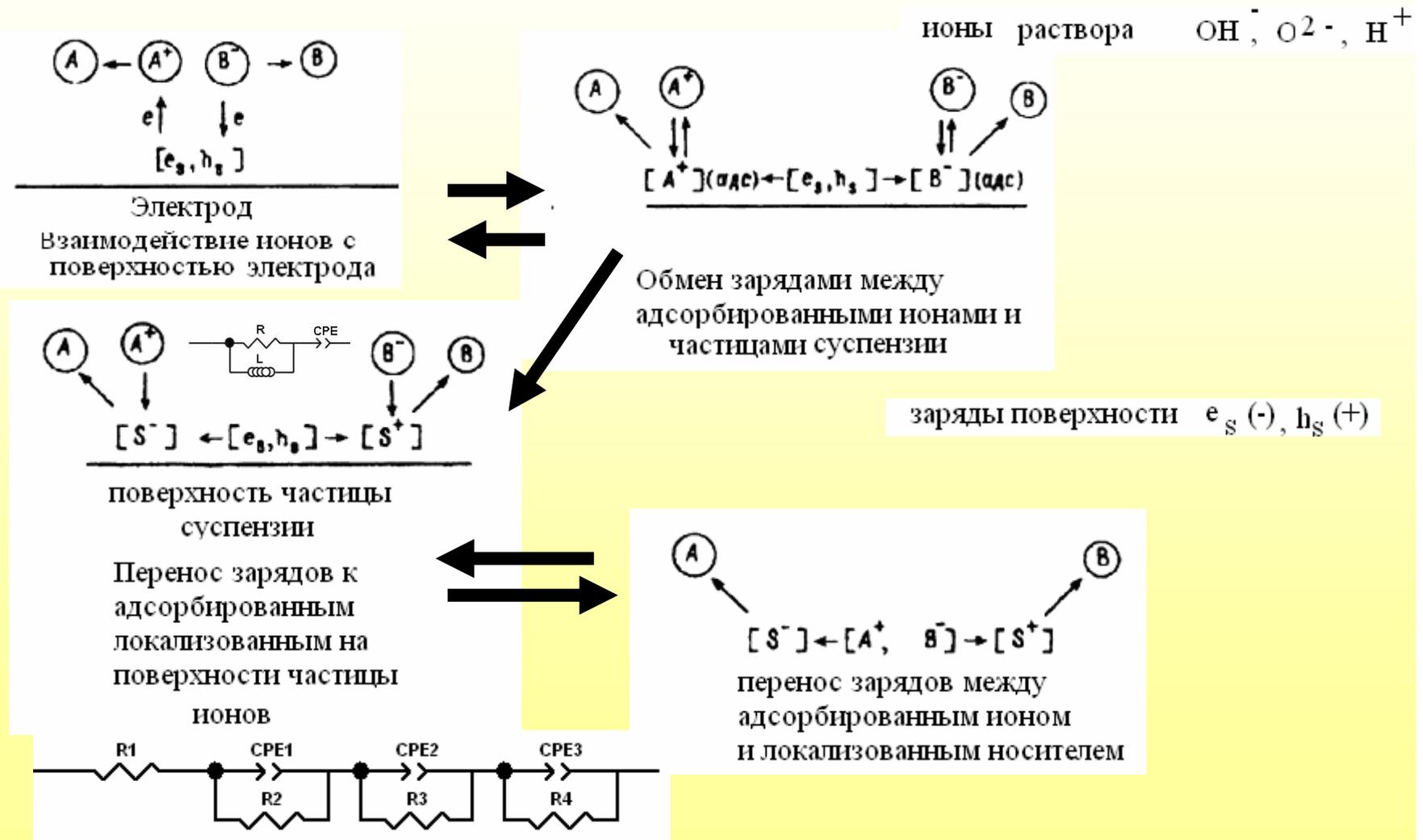
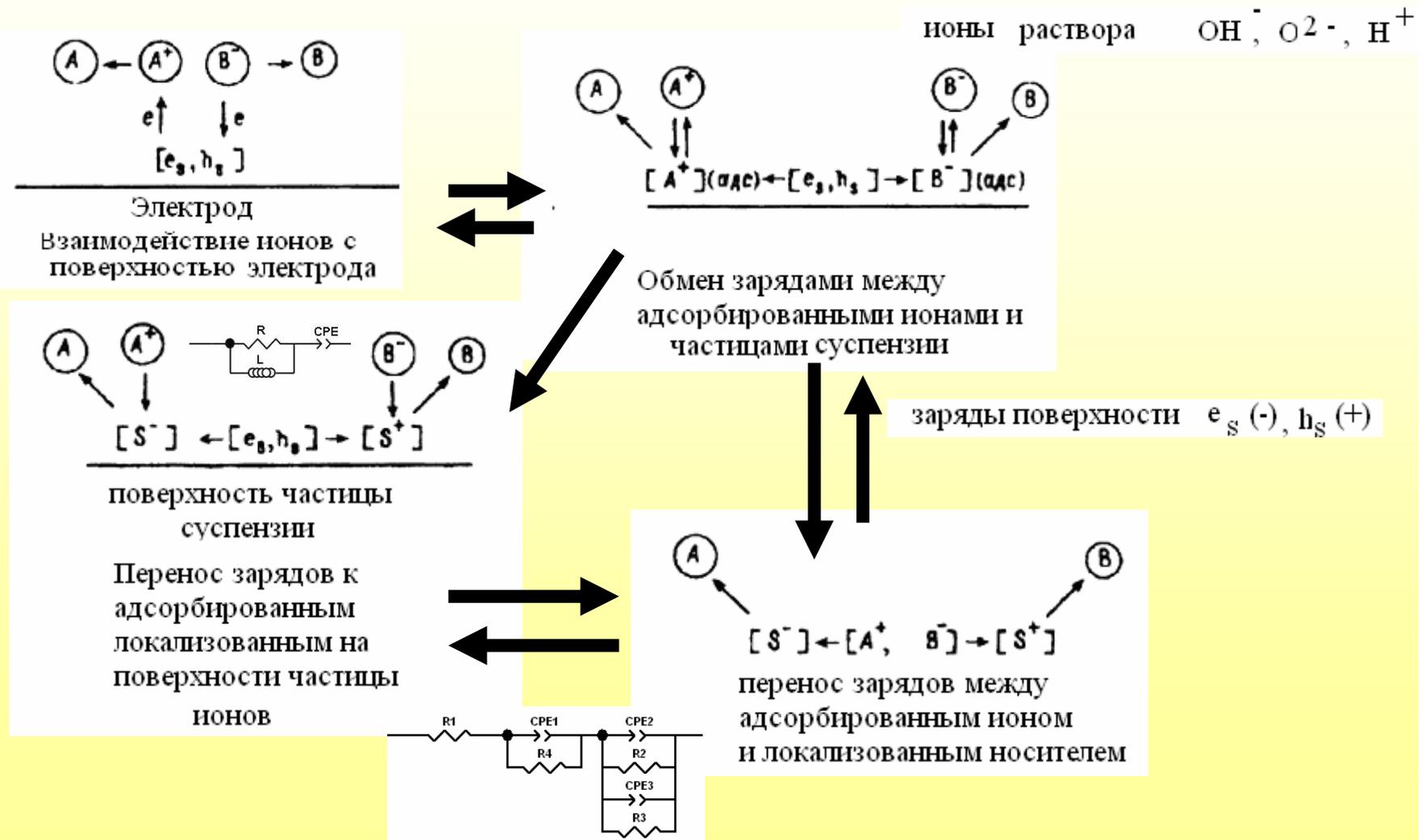
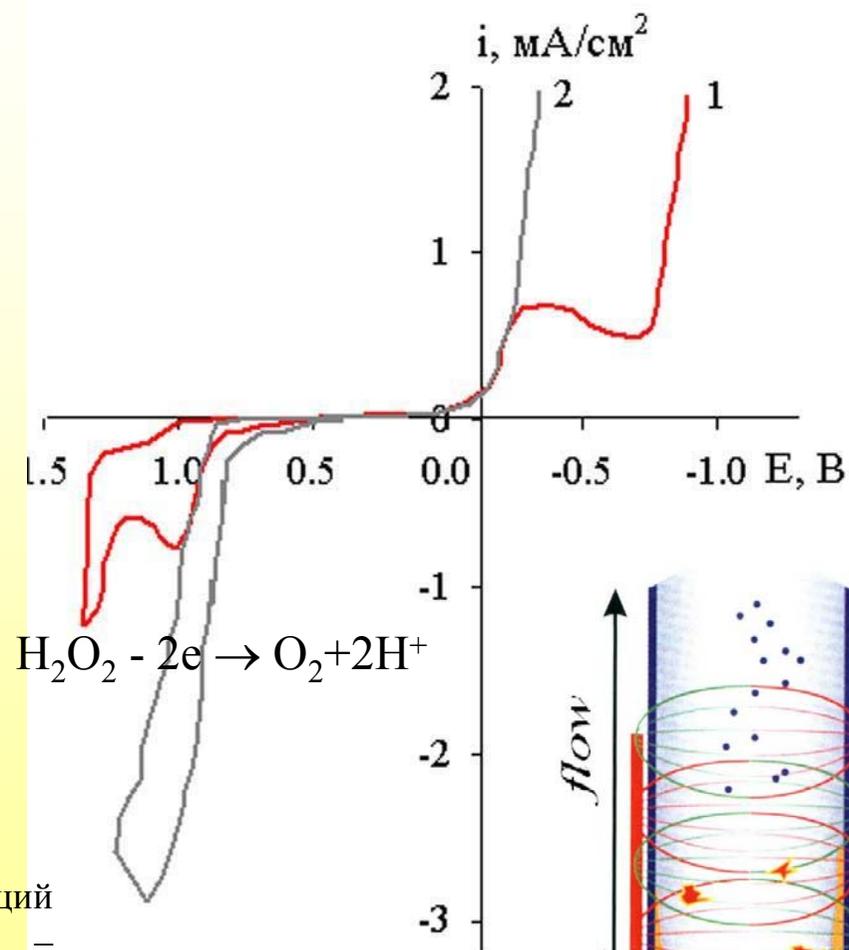
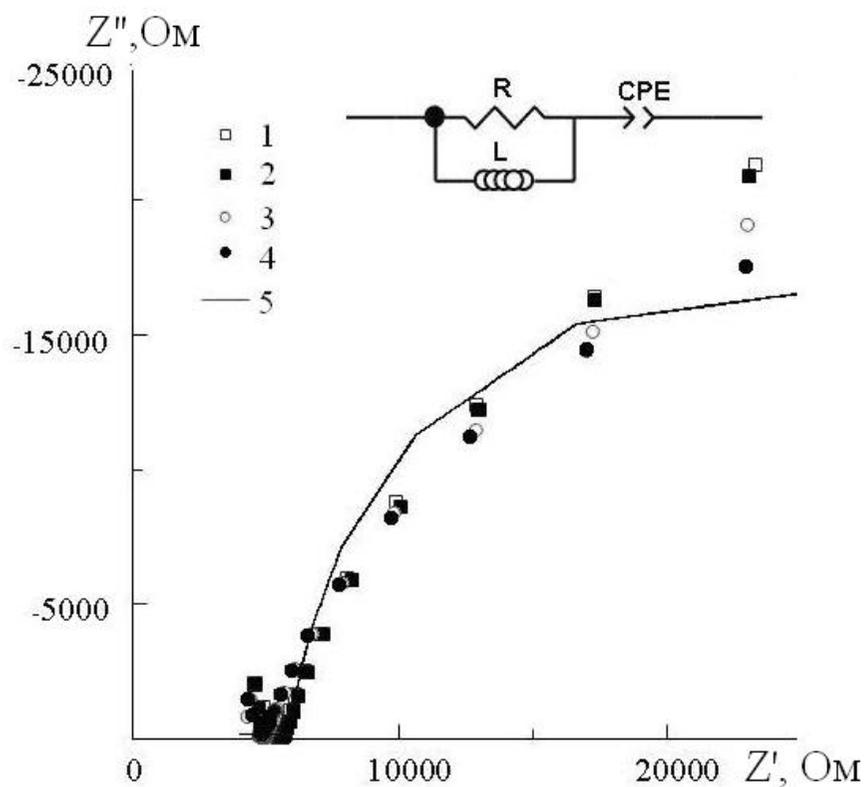


Схема формирования суспензионного электрода в суспензиях модифицированного минерала

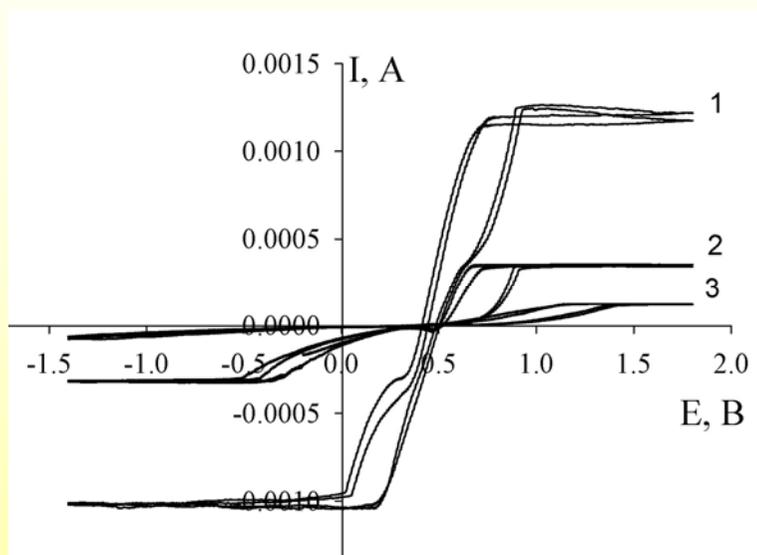


Генерация активного кислорода в суспензионной системе



Спектр импеданса 0.5% суспензий различных фракций природного бентонита при 20 ± 2 °C. 1 – свежеприготовленная легкая фракция; 2 – оседающая легкая фракция; 3 – свежеприготовленная тяжелая фракция; 4 – оседающая тяжелая фракция; 5 – результат моделирования.

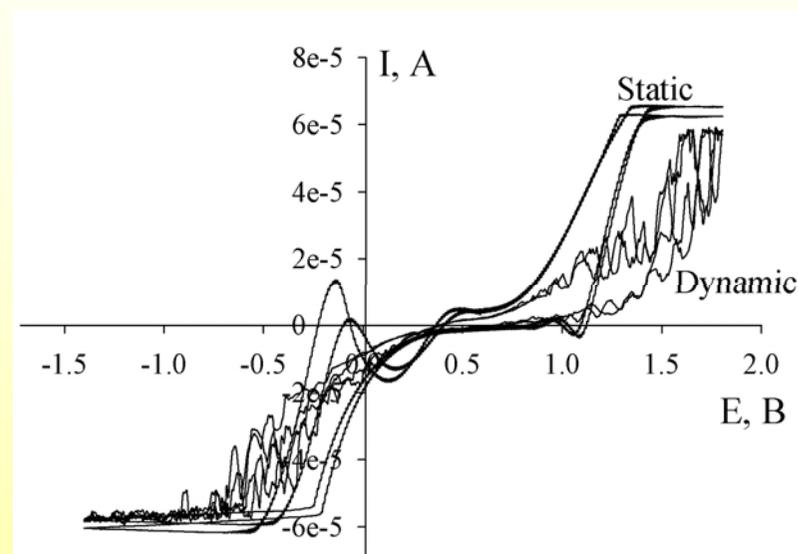
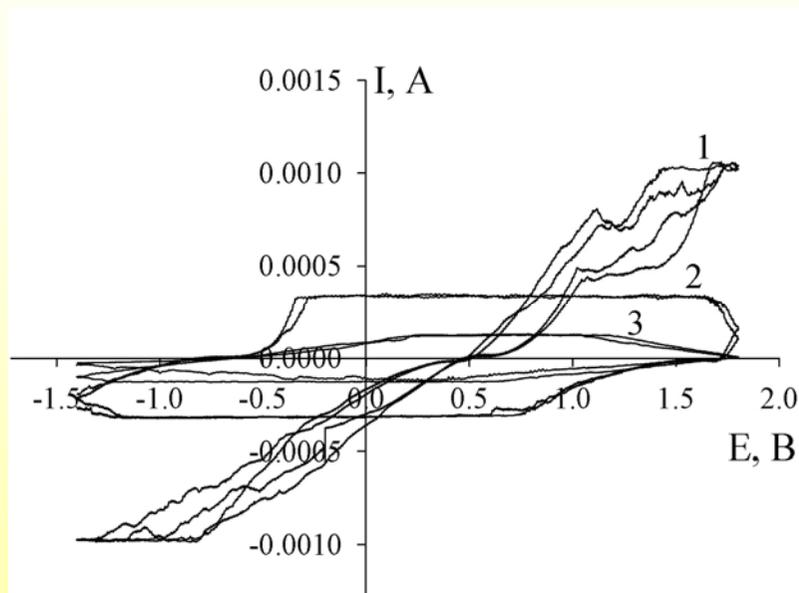
Оценка содержания H_2O_2 в исследованных системах при 20 °С



Номер образца	Концентрация H_2O_2 , М	Предельный ток, А/см ²
1	1	3,16
2	0,1	0,32
3	0,01	0,033

Система	Скорость движения, см/с	Предельный ток, мА/см ²	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, М
Дистиллированная вода	6	0.019	1.7×10^{-6}
0.01 М раствор Na_2SO_4	0	0.004	$\approx 10^{-8}$
0.01 М раствор Na_2SO_4	6	8×10^{-7}	
0.5% суспензия бентонита С4Т2К в 0,01 М Na_2SO_4	6	0.4	6×10^{-5}
0.5% суспензия бентонита С4Т2К модифицированного в 0,01 М Na_2SO_4	6	2.86	1.2×10^{-4}

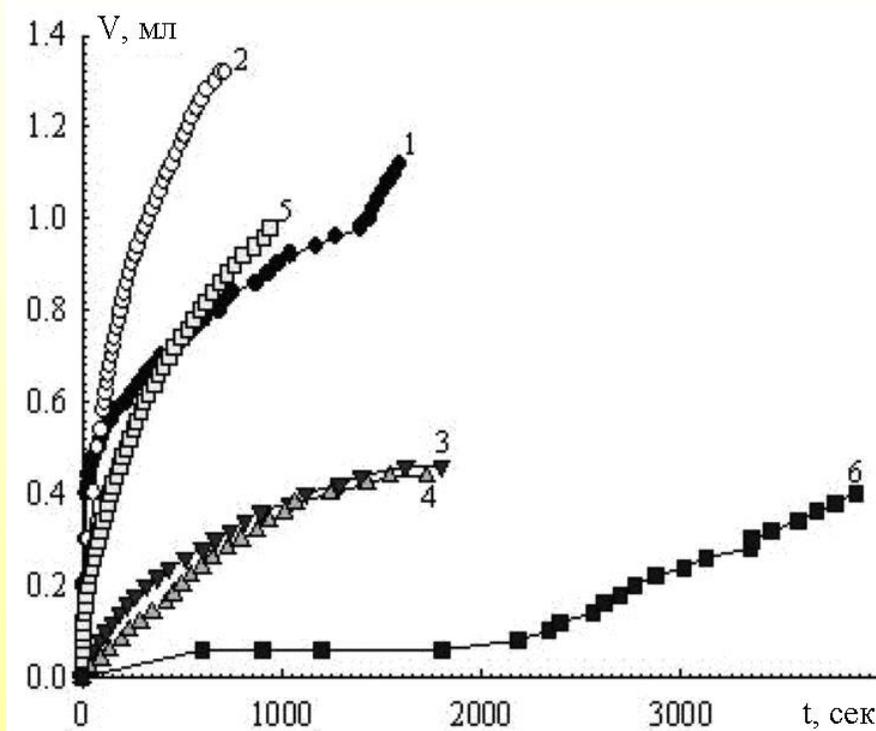
Динамические системы с пероксидом водорода



Номер образца	Концентрация H ₂ O ₂ , М	Предельный ток, А
1	1	$1,2 \cdot 10^{-2}$
2	0,1	$1,25 \cdot 10^{-3}$
3	0,01	$1,2 \cdot 10^{-3}$

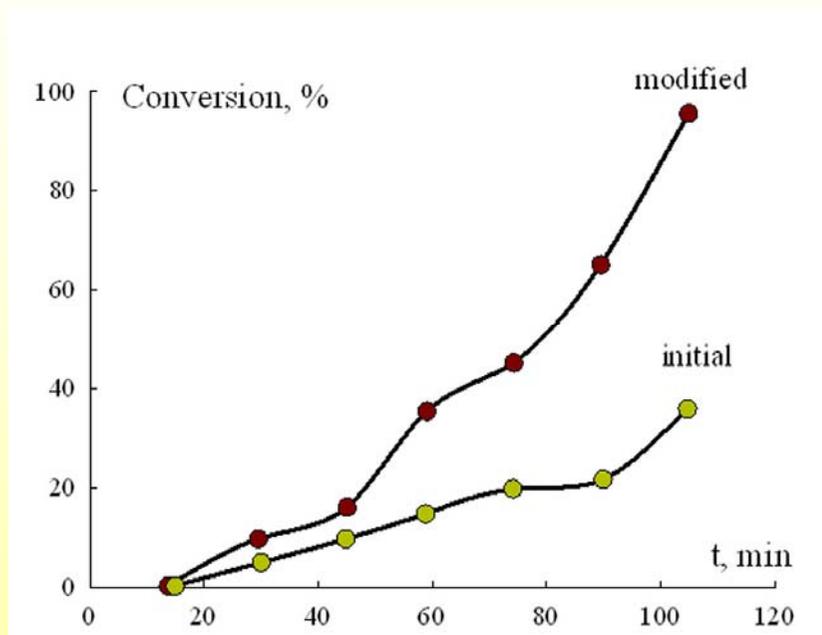
Статическая и динамическая вольтамперная кривая для $1 \cdot 10^{-6}$ М раствора H₂O₂

УФ – активация с участием пероксида водорода



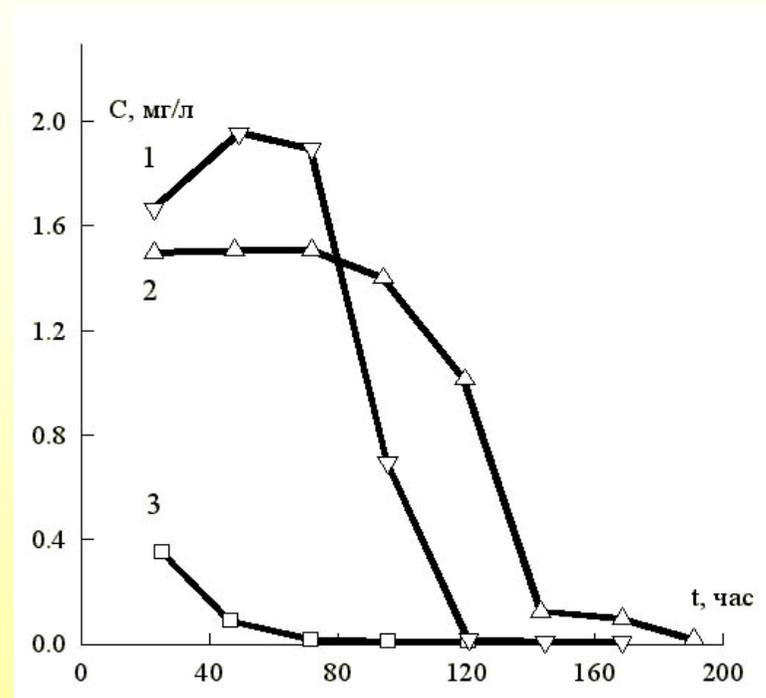
Разложение 3% раствора H_2O_2 под действием УФ лучей. 1- природный алюмосиликат, $C=0,5\%$;
2 - природный алюмосиликат $C=1\%$;
3- модифицированный алюмосиликат $C=0,5\%$;
4- модифицированный алюмосиликат $C=1\%$;
5- разложение H_2O_2 под действием УФ лучей;
6- разложение H_2O_2 без доступа УФ лучей.

Фотоэлектрокаталитическое окисление



Степень деградации мочевины на исходном и модифицированном минерале.

$C=40 \text{ mg/l}$

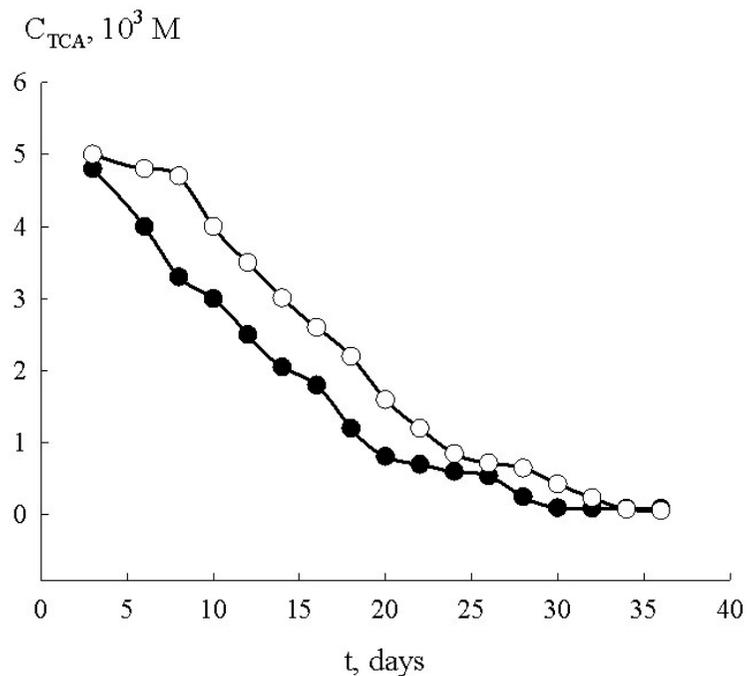


Кинетика деградации производных фенола в открытом бассейне:

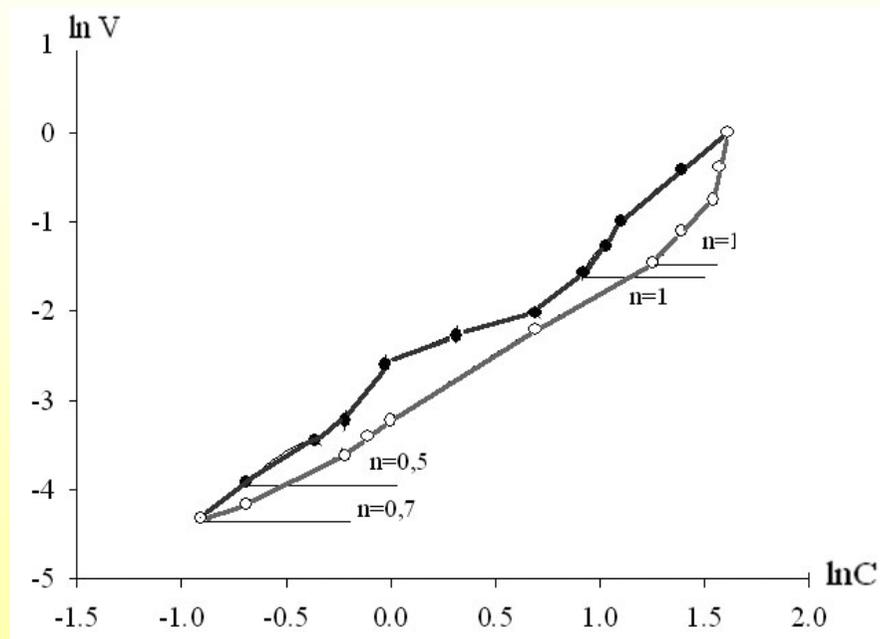
1 – Rezorcine, 2- Pyrocatechin,

3- Hydroquinon

Окисление трихлоруксусной кислоты

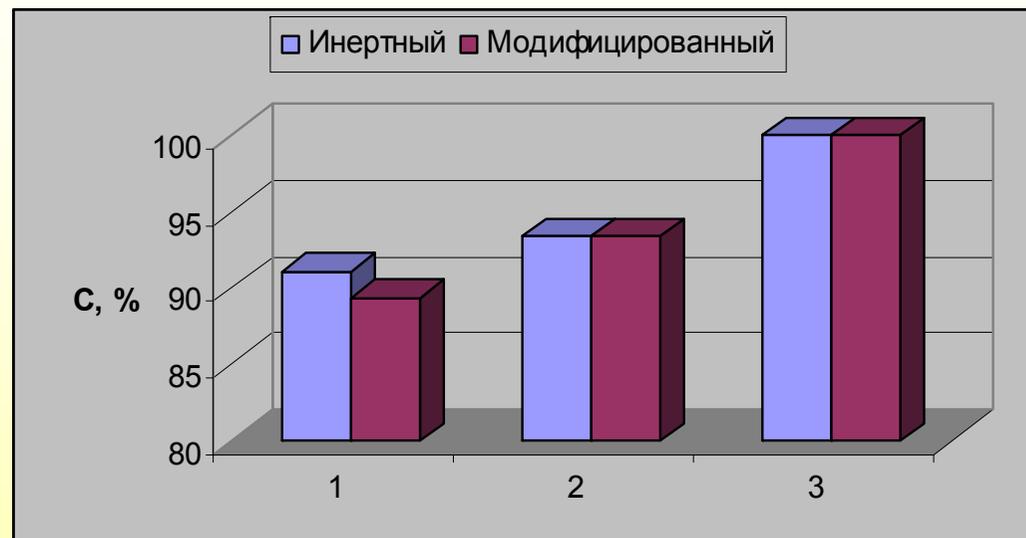


Окисление трихлоруксусной кислоты
во времени



Зависимость скорости окисления ТХУ
от концентрации

Извлечение ионов железа из технической воды



Образец	Исходное содержание железа, мг/дм ³	Время в минутах	Концентрация ионов железа в пробе, мг/дм ³	Степень конверсии, %
Инертный	375,33	15	4,260	98,87
Модифицированный	375,33	15	4,260	98,87

ВЫВОДЫ

1. Установлены принципы управления окислительно - восстановительными реакциями на гидратированных межфазных границах различной природы проводимости: металлических, полупроводниковых и диэлектрических. Показано, что эффективность трансформации энергии является следствием формирования межфазных границ с участием воды. Исследования направлены на создание научных основ использования альтернативных источников энергии, электрохимически управляемых процессов получения активных окислителей в разбавленных и многокомпонентных водных растворах.
2. Предложена модель строения межфазной границы раствор электролита/кислород, которая количественно описывает влияние положительной и отрицательной гидратации на формирование сложного движения зарядов и энергетических неоднородностей в электрохимической системе, содержащей кислород. Модель имеет экспериментальное подтверждение и позволяет получить оптимальные расчетные параметры эквивалентных электрохимических цепей получения активных окислителей.

3. На основе метода СЭИ предложена методология оценки и расчета энергетических неоднородностей в электрохимических системах. Показано, что причина трансформации энергии на гидратированных межфазных границах – это наличие дуальной природы ДЭС и гальваномагнитных явлений, а основным источником энергии в природной воде являются межфазные границы вода – кислород – минеральная компонента, которые аккумулируют и трансформируют все виды природной энергии - механическую, фотохимическую, электрохимическую для реакций образования и распада активных окислителей.

4. Установлена корреляция структуры межфазной границы со способностью демпфирования электрона в область жесткой структурной ориентации молекул воды, которая усиливает неоднородность в поверхности электрода и предопределяет обратимую адсорбцию активного кислорода за счет изменения степени и условий переноса заряда в созданных водой каналах проводимости. Это позволяет прогнозировать поведение суспензионных систем в реакциях генерации активных форм кислорода .

5. Предложена модель формирования алюмосиликатного суспензионного электрода, которая описывает особенности проводимости суспензий в присутствии кислорода при избытке и недостатке протонов, и формируется в результате последовательно – параллельных взаимодействий ионов с поверхностью электрода и обмена зарядами между адсорбированными и локализованными ионами на частицах суспензии и адсорбированным ионом и локализованным носителем.

6. Установлена роль механохимической активации электролитной и суспензионной системы в генерации активных форм кислорода (АК). Предложено повышать эффективность электрохимической генерации АК введением динамических режимов.

7. Показана возможность управления процессами генерации АК и обратимой адсорбции кислорода в суспензионных системах как путем химической модификации природных минералов, повышающей концентрацию протонов в системе, так и использованием динамических режимов активации системы.

8. Показано, что наличие избытка протонов на гидрофильной поверхности алюмосиликата повышает выход активных окислителей, а гидрофобная поверхность переводит движение протонов в турбулентный режим, что снижает выход активных окислителей.

9. Предложена концепция аналитического контроля сложных электролитных и биохимических систем с использованием метода спектроскопии электрохимического импеданса, использующая модели дуальности и структурно-энергетических неоднородностей.

10. Разработаны технологии:

- низкотемпературной модификации природных минералов, повышающая концентрацию протонов в суспензионных системах;
- очистки воды от красителей, фенолов, мочевины;
- очистки воды от железа с использованием механохимической активации;
- технологические основы водосберегающих технологий для водного хозяйства.

Список публикаций

Монографии

1. *Трансформация структуры водного баланса в Крыму в XX веке начале XXI века и ее оптимизация* /под общ. ред. В.А.Бокова.- Симферополь: Крымский научный центр, 2011, 193 с. (гл.3, 5)
2. Першина К.Д., Каздобін К.О. *Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів* // К: Освіта України, 2012, 224 с.

Статьи:

1. Шадрин Г.Н., Першина Е.Д., Хентов В.Я., Грошенко Н.А., Крымова В.В. Влияние адсорбции дибензо-18-краун-6 на границе раздела раствор электролита – воздух на межфазный электрический потенциал //Укр..Хим. Журн. 1996. **62**, № 10, С.86-89.
2. Шадрин Г.Н., Таримов О.Е., Першина Е.Д., Хентов В.Я., Грошенко Н.А., Электрические свойства нерастворимых пленок ароматических углеводов на поверхности воды // Укр..Хим. Журн. 1996. **62**, № 15, С.42-43.

3. Костык С.В., Першина Е.Д., Грошенко Н.А. Электроповерхностные свойства гидрозолей диоксида марганца //Вопросы химии и химической технологии. 1999, вып.1, с 187-189 .
4. I.A. Aleksashkin, V.N. Berzhanskii, S. N. Polulyakh, K.D. Pershina, M.V. Turishchev. Nuclear Spin Echo in Magnetic Fluids // Technical Physics Letters. 2001, Vol. 27. № 1, . pp. 84-85.
5. Бержанский В.Н., Першина Е.Д., Алексахин И.В.,Полулях С.Н.,Турищева М.В. Ядерное спиновое эхо в магнитных жидкостях //Письма в ЖТФ, 2001.- 27.-вып.2.-С.90-94.
6. Вяткина О.В., Першина Е.Д.Влияние степени дисперсности бентонита на кинетику распада пероксида водорода в водных средах //Учёные записки ТНУ, серия "Биология. Химия".-2002.-Том 15(54).- №1.-С.81-85.
7. Вяткина О.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. Природа кислотно - основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде //Укр. Хим. Журн., 2006, 72, №7, с.19 –24.

8. Першина Е.Д., Костык С.В. Проблемы питьевой воды и современные способы ее очистки / Ж. Госстандрта .- № 6. 2006. С. 28-36.
9. Першина Е.Д., Вяткина О.В., Каздобин К.А. Моделирование кинетики превращения фенолов и продуктов их окисления в слабоминерализованных водах природных водоемов //, Укр. Хим. Журн., 2007, Т -73, №2, с.87 –94.
10. Першина Е.Д. Использование фильтров Nerox на основе трековых мембран в биологической активации воды //Нові технології, 2008, №1, с. 62-67.
11. Першина Е.Д. Некоторые аспекты биологической активности и структуры воды после физико-химической активации трековыми мембранами //Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2008. № 3. с.48-52.
12. Pershina K.D., Kazdobin K.A. Conductivity of water media as an alternative of electronic and ionic transfer // *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2008, **30**, No. 6, pp. 358–367.

13. Каздобін К.О., Першина К.Д., Коханенко Є.В., Дума В.Ю. Електрохімічні властивості води в технології та екології //Вісник Чернівецького Державного університету.2008 . вип.399/400, с.109-112.
14. К.А. Kazdobin, E.D.Pershina, E.V. Kokhanenko, and V.Yu.Duma. Electrochemical Behavior of Diluted Aqueous Electrolytes Containing Oxygen after Superimposition of Mechanical Effects //J.Water Chem.&Techn2009, V.31, №3, pp. 177-185.
15. Вяткина О.В., Першина Е.Д., Алексашкин И.В., Ботнарь О.С. Адсорбционная и каталитическая составляющая окислительных процессов в фенолсодержащей природной воде//Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2009, - Т 23(62.),- С.177-187
16. Першина Е.Д., Толстенко Д.П., Бурда В.Е. Использование криоконцентратов при производстве шампанских вин // Виноделие и виноградарство.- 2009,- № 5, - С.24-27.
17. Коханенко Е.В., Коханенко В.В., Першина Е.Д., Карпушин Н.А., Каздобин К.А. Окислительно-восстановительные и электропроводящие свойства природного алюмосиликата, модифицированного фосфат-ионами// Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». - 2010, - Т 23(62.),- С.177-187.

18. E. D. Pershina, N. A. Karpushin, K. A. Kazdobin. Aluminosilicate Conductivity at the Presence of Water//Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2010, Vol. 46, No. 4, pp. 339–347.
19. Алексашкин И.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. Оптимизация условий синтеза магнитной жидкости // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». - 2010, Т 23(62.), №3, с.227-236
20. Е.Д. Першина, Е.В. Коханенко, В.В. Коханенко, О.С. Кляшторная, К.А. Каздобин, А.И. Герасимчук, Л.Н. Маслюк Редокс – реакции на гидратированных межфазных границах / // Вісник НТУ ХПІ, 2010.- № 47, С. 75-81.
21. Коханенко Е.В., Кляшторная Е.С., Першина Е.Д., Брановицкая Т.Ю. Фотохимические эффекты в системе бентонит-арагонит-вода// Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». - 2010, Т 23(62.), № 3, с.250-255.
22. Pershina K.D., Kokhanenko V.V., Masluk L.N., Kazdobin K.A. Conductivity of aqueous Suspensions of Aluminosilicates //Surface Engineering and Applied Electrochemistry.- 2011 .-47, No. 5 pp 441-445.

23. Першина Е.Д., Алексахин И.В. Микроструктурные свойства и агрегативная устойчивость наночастиц магнетита //Укр. Хим. Журнал.- 2011,- Т 77, № 2 , 99-105 с.

24. Е.Д. Першина, В.В. Коханенко, Л.Н. Маслюк, К.А. Каздобин. Проводимость водных суспензий алюмосиликатов //Электронная обработка материалов.- 2011,- Т- 47, № 5, С.442–447

25. Е.Д. Першина, В.В. Коханенко, О.В. Быстрик, К.А. Каздобин. Условия формирования активных окислителей в природной воде // Вопросы химии и химической технологии.- 2011,- Т -2, №4, С. 119 – 123.

26. Коханенко Е.В., Першина Е.Д., Коханенко В.В., Каздобин К.А. Физико-химические и каталитические свойства систем вода-бентонит-фосфат-ион //Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2011, - Т 24(63). №3. С.11-16.

27. Журавлева Е.С. Коханенко Е.В., Першина Е.Д. Факторы, влияющие на электропроводность системы глина-вода//Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия».-2011,- Т 24(63). №3. С.197-202.

28. Алексашкін І.В., Першина К.Д. Застосування магнетиту для очищення нафтовмісних сточних вод //Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». -2011,- Т 24 (63) №1,- С.175-180.

29. И.В. Алексашкин, Е.Д. Першина, К.А. Каздобин. Моделирование кинетики изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в аэрированной воде // Геодинамика, 2011,

30. K. D. Pershina, V. V. Kokhanenko, L. N. Masliuk, K. A. Kazdobin Energy Transformation in Water and Oxygen_Containing Electrolytes //Surface Engineering and Applied Electrochemistry.- 2012,- Vol. 48, No. 1, pp. 90–96.

31. Першина Е.Д., Каздобин К.А Роль процессов механохимического образования пероксида водорода в экологии водоема//Укр. Хим. Журнал.- 2012,- Т 78, № 6, с.103-117.

32. Першина К., К. Журавльова, Є. Коханенко. Фактори, що впливають на провідність системи бентоніт-вода.//Вісник Львівського університету.- 2012,- Серія хімічна. Вип.53, С. 425-429.

33. Першина Е.Д., Коханенко В.В., Маслюк Л.Н., Каздобин К.А. Трансформация энергии в воде и электролитах, содержащих кислород //Электронная обработка материалов.- 2012,- №1 с.106-113
34. Першина Е.Д., Астахова Е.И., Мельник Ю.В., Милюкова Е.Т. Влияние кислотно-основных и редокс свойств карбонатных пород на их устойчивость в гравитационных процессах//Ученые записки ТНУ Сер. «Биология, химия».- 2012,- 23 (62) . № 3 , С. 244-249.

Патенты:

1. Костик С.В., Краснощочкая Е.А., Першина К.Д., Грошенко М.О. Адсорбция поливинилового спирта в водных золях диоксида марганца Патент на винахід 99052737, МКИ 5 С 02 G 45/02
2. Першина К.Д., Каздобін К.О., Чирва В.Я., Карпушин М.О. Спосіб обробки харчових матеріалів Патент на винахід № 84334. 2008. Бюл. №19, МПК С 12Н 1/02.
3. К.Д. Першина, О.В. Вяткіна, Н.В. Толкачова Спосіб визначення обмінної ємності глини: ; № 27980; Пат. U20070652 UA, МПК(2006) G 01N31/16 G 01 N33/38. Заявл. 04.06.2007; Опубл. 26.11.2007. Бюл. № 19. – 4 с.
4. Першина К.Д., Коханенко Є.В. Способ получения фотокатализатора с окислительной активностью Патент на корисну модель. 37356.25.11. 2008 МПК 2006 С 02 F 1/72 С 01 В 3/04.
5. Першина Е.Д. Устройство для измерения фотоокислительной активности минеральных и биологических веществ в присутствии воды Патент на корисну модель