

25. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
26. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Горыдынский А.В. // Электрохимия. -1979. -15,

№ 4. -С. 501—506.

27. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.; Л.: Химия, 1964.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.11.2010

УДК 544.018.2: 544.472.3

**В.В. Коханенко, Л.Н. Маслюк, Л.Л. Чмель**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ САМООЧИСТКИ ВОДОЕМА В ПРИСУТСТВИИ СУСПЕНЗИИ АЛЮМОСИЛИКАТА**

При исследовании электрохимических свойств разбавленных суспензий природного и модифицированного бентонита выявлена корреляция между индуктивной составляющей сопротивления системы и температурой. Это служит подтверждением гипотезы о наличии в системе парамагнитных частиц, растворимость которых падает с ростом температуры. Такими частицами могут быть молекулы кислорода. Показано, что в модельных системах перекись водорода образуется вследствие адсорбции кислорода на поверхности материала.

**ВВЕДЕНИЕ.** С каждым годом все больше средств тратится на очищение природной среды от загрязнений, вызванных деятельностью человека. Разрабатываются многочисленные интенсивные технологии локального и общего очищения выбросов и стоков, которые нуждаются во все больших капитальных и эксплуатационных затратах.

В то же время в природе происходят процессы самоочищения, обусловленные действием энергии солнца и ветра, то есть фото- и механическими факторами [1, 2]. Процессы самоочищения протекают на границе раздела вода—минералы. Здесь осуществляется диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием пероксидных соединений, способных в дальнейшем окислять органические загрязнения. Роль минералов сводится к оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций.

В подавляющем большинстве редокс-процессы протекают при участии природных алюмосиликатов [3]. Эти минералы обладают двумя уникальными особенностями: "мягкой" кристаллической структурой и включениями ионов металлов переменной валентности, способных к обмену электрона. Но главным фактором является химическое строение гидратированных ионных каналов в слоистой структуре минерала. Оно регулирует протонную проводимость и через нее — меру хемо-

сорбции кислорода и генерации пероксидных соединений на поверхности минерала.

Принудительно обогатить алюмосиликатами естественные водоемы достаточно просто и дешево. Однако возникает вопрос относительно оптимальной концентрации алюмосиликатов, размеров частиц и т.д., которые необходимы для оптимизации самоочищения водоема.

Алюмосиликаты присутствуют в природных водах преимущественно в виде суспензий. С позиций электрохимии они представляют собой суспензионный электрод (СЭ) — систему взвешенных в электролите токопроводящих частиц, полностью увлекаемых потоком электролита [4]. В СЭ суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы (что осуществляется размешиванием или циркуляцией электролита), электродный потенциал частиц одинаков в различных точках, вероятность столкновения частицы с электродом-токосборником не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, а обмен зарядами между сталкивающимися частицами практически можно пренебречь. В качестве СЭ используют, как правило, порошки Pt, Pd, Ni, углей. СЭ позволяют интенсифицировать электродные процессы, в которых лимитирующей стадией является диффузия реагента к поверхности электрода. Они перспективны для извлечения ме-

© В.В. Коханенко, Л.Н. Маслюк, Л.Л. Чмель, 2011

таллов из разбавленных растворов, ионизации водорода или кислорода, электросинтеза органических соединений. В исследуемом случае СЭ обладают ионной проводимостью. Поэтому определение закономерностей переноса заряда и массы в таких системах представляет несомненный интерес.

Ранее [5—9] показано, что в условиях интенсивного перемешивания (механо-химического воздействия) в воде и разбавленном электролите, содержащих кислород, возможно возникновение активных окислителей. Их концентрация значительно возрастает в присутствии концентрированных суспензий алюмосиликата. Отсюда можно предположить, что чем меньше вес частиц, тем меньше их скорость оседания и тем больше перекиси водорода будет генерироваться на границе раздела. Поэтому при изучении эффективности генерации перекиси водорода для конкретного образца есть смысл рассматривать как один из параметров размер частиц.

Цель настоящей работы — исследование возможности генерации активных окислителей в системе вода—кислород—разбавленная суспензия алюмосиликата.

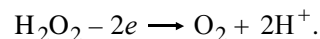
**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.** С целью моделирования реальных водных сред проведены вольт-амперные и импеданс-метрические исследования водных суспензий природного и модифицированного бентонита. Использовали материал Дашукского месторождения (Украина): глина бентонитовая С4Т<sub>2</sub>К, ГОСТ 28177-89, размер частиц менее 100 мкм. Модификацию бентонита проводили фосфорной кислотой до достижения pH≈3. Из бентонита готовили водные суспензии с содержанием 0.5 % вес. материала. Для изготовления и поддержания стабильности суспензий применяли орбитальный встряхиватель ИКА MS 3 basic (Германия).

Вольт-амперные измерения проводили в условиях перемешивания, используя микрозонд для сканирования суспензионных систем [10]. Последний представлял собой платиновую сферу диаметром 1.1 мм на изолированном токоподводе с плотно подведенным капилляром электрода сравнения. Такая конструкция позволила устранить омические потери в разбавленных растворах, характерных для стандартной методики. Вольт-амперные характеристики суспензий в дистиллированной воде снимали на потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развертки 10 мВ/с при перемешивании электролита со скоростью движения вдоль индикаторной сферы 6 см/с. Поток такой скорости моде-

лировал проточный водоем. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +1 В относительно стационарного потенциала  $E_{ст}$ , а затем — в катодную до -0.6 В относительно  $E_{ст}$ . Воспроизводимость измерений достигалась пятикратным снятием кривых с точностью ± 5 %. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода.

Исследования проводимости суспензий материалов и механизмов электродных реакций проводили на основании анализа спектров импеданса и построения эквивалентных схем. Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см<sup>2</sup> на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV (Нидерланды), оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале 10<sup>-3</sup>—10<sup>6</sup> Гц. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.1.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** При анализе вольт-амперных кривых для модифицированного и природного бентонита в условиях перемешивания (рис. 1) установлено, что в анодной области до потенциалов выделения кислорода наблюдается волна, которую можно представить реакцией:



В статических условиях эта волна практически не фиксировалась.

При повышении концентрации бентонита форма кривой в области потенциалов, характерных для разрушения перекиси водорода, значительно не изменялась. Следовательно, перекись водорода образуется за счет адсорбции кислорода из раствора на поверхности материала [11].

Для исследования эффективности генерации перекиси водорода в присутствии суспензий с разным размером частиц проведено измерение спектров импеданса 0.5 %-х суспензий природного бентонита (рис. 2). Эксперимент проводился либо непосредственно после перемешивания взвеси, либо после оседания ее в течение 15 мин.

Полученная эквивалентная схема (рис. 2) состоит из элемента постоянной фазы (описывает неоднородность системы и ее емкостные свойства), активного сопротивления и сопротивления индуктивности. Последнее характеризует наличие в системе магнитных частиц. Такими частицами могут быть молекулы растворенного кислорода (парамагнетик). Также, учитывая, что для данной системы ха-

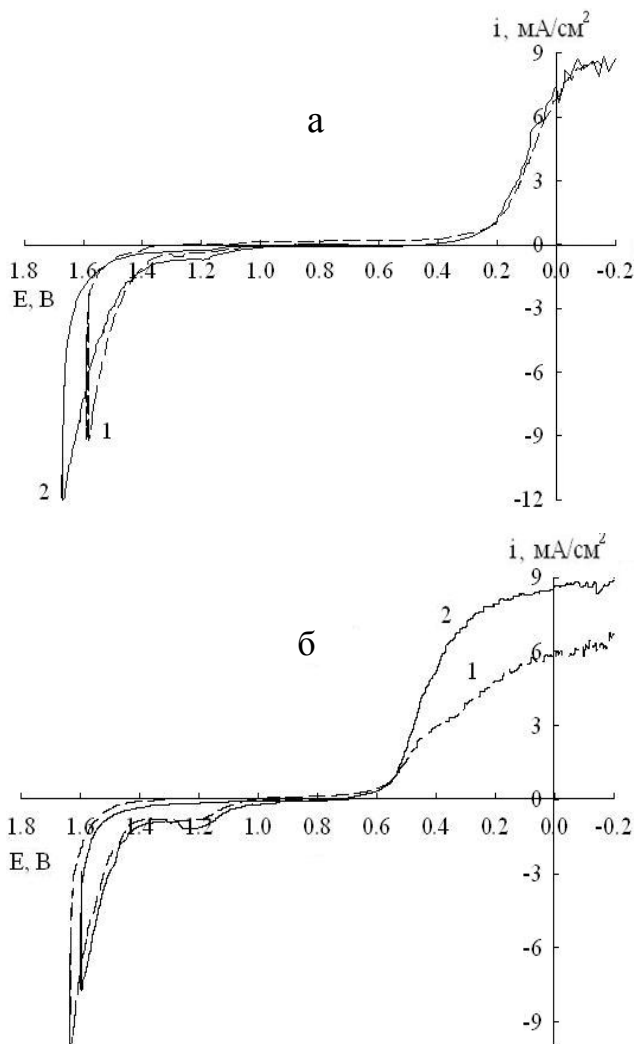


Рис. 1. Вольтамперометрия суспензии природного (а) и модифицированного (б) бентонитов при перемешивании (скорость потока 6 см/с, рН 3): 1 — 0,1, 2 — 0,5 %.

рактен протонный перенос заряда, вклад в индуктивность могут давать протоны (парамагнетик), пока они “перескакивают” между молекулами.

То, что в эквивалентной схеме активное сопротивление и сопротивление индуктивности соединены параллельно, можно объяснить двумя механизмами. Первый — если роль протона в формировании индуктивности достаточно значительна (иначе это можно было бы представить последовательным соединением, что соответствовало бы двум независимым процессам). Второй — электростатическое взаимодействие и формирование кластеров с участием растворенного кислорода, что будет влиять на проводимость системы через

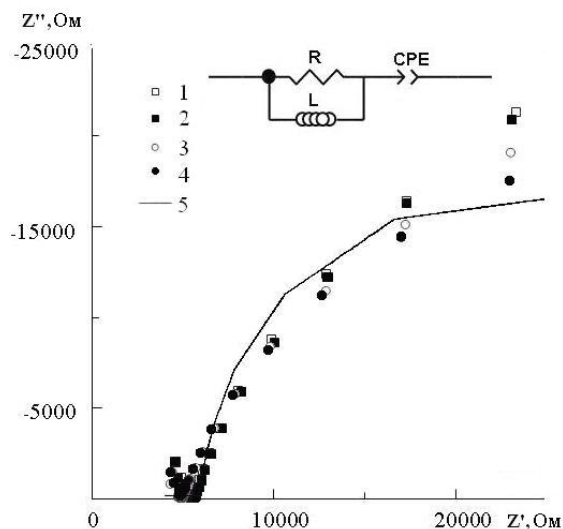


Рис. 2. Спектр импеданса 0,5 %-х суспензий различных фракций природного бентонита: 1 — свежеприготовленная легкая фракция; 2 — оседающая легкая фракция; 3 — свежеприготовленная тяжелая фракция; 4 — оседающая тяжелая фракция; 5 — результат математического моделирования.

траектории переноса протона вдоль кластеров.

Роль растворенного кислорода в системе можно оценить из соображений, что растворимость кислорода значительно уменьшается с ростом температуры [12]. Следовательно, изменение индуктивности системы с температурой дает возможность оценить количество активных окислителей в системе.

Поэтому проведен анализ спектров импеданса 0,5 %-х суспензий природного и модифицированного бентонита при различных температурах (рис. 3). Как видно, при увеличении частоты электропроводность суспензии можно аппроксимировать прямой с некоторым пороговым значением при постоянном токе.

Анализ полученных данных показал, что при возрастании температуры наблюдается повышение проводимости при одновременном уменьшении индуктивности системы. Данные расчета по эквивалентной схеме дают величины сопротивления индуктивности порядка сотен кОм.

Известно, что при повышении температуры способность природных водоемов к самоочищению падает; следовательно, величина сопротивления индуктивности может служить мерой окислительной обстановки в природной системе вода—минерал—растворенный кислород.

Наличие сопротивления индуктивности, вероятнее всего, вызвано тем, что в системе вода—

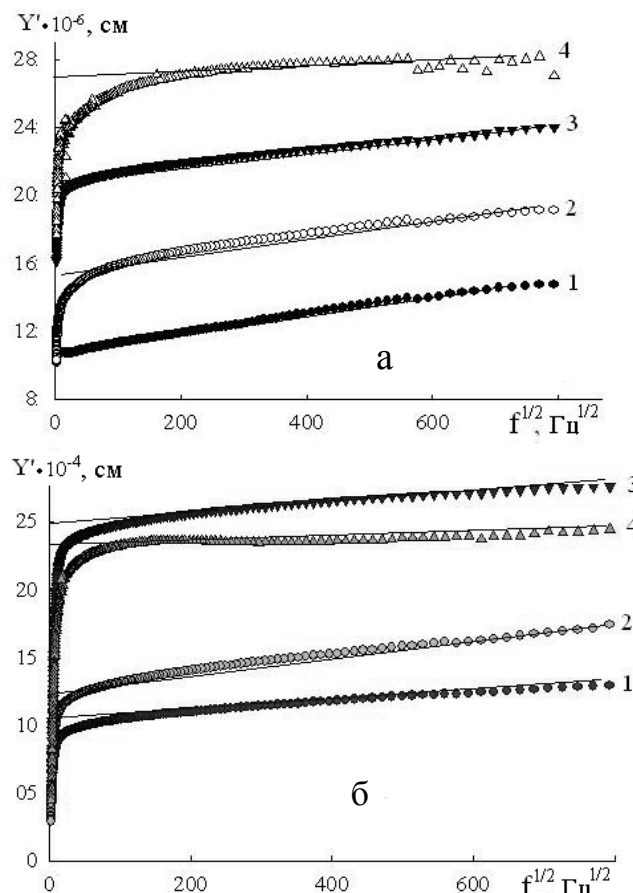


Рис. 3. Зависимость электропроводности 0.5 %-й суспензии природного (а) и фосфатированного (б) бентонита от частоты тока при температуре: 1 — 2; 2 — 8; 3 — 18; 4 — 35 °С.

бентонит—кислород молекулы кислорода достаточно плотно группируются на границе раздела вода—частица бентонита. Такая группировка магнитных частиц невозможна в обычной воде за счет электростатического отталкивания ионов кислорода и компенсации магнитных моментов кислорода и водорода, объединенных в молекулы. Поскольку любая физическая система стремится минимизировать потенциальную энергию, то при достаточно плотном расположении магнитных частиц их магнитные моменты выстраиваются определенным образом. Если сольватная оболочка молекулы кислорода достаточно плотная, вероятно, также происходит выстраивание магнитных моментов, что может дать “катушку-кластер” с сердечником-частицей. Подобные образования, в прин-

ципе, могут вызвать столь высокие величины индуктивности системы.

Наличие индуктивности в сложных водных системах, содержащих кислород, является предметом оживленной дискуссии [13]. Поэтому полученные результаты нуждаются в дальнейшем детальном исследовании.

**РЕЗЮМЕ.** При дослідженні електрохімічних властивостей розведених суспензій природного та модифікованого бентоніту виявлено кореляцію між індуктивною складовою опору системи та температурою. Це служить підтвердженням гіпотези про наявність у системі парамагнітних часток, розчинність яких падає зі зростанням температури. Такими частками можуть бути молекули кисню. Показано, що в модельних системах перекис водню утворюється за рахунок адсорбції кисню на поверхні матеріалу.

**SUMMARY.** At studies of electrochemical properties of the diluted suspensions of natural and modified bentonite the correlation between an inductive component of system resistance and temperature is found. It serves as acknowledging of a hypothesis on presence of paramagnetic particles in system which solubility falls with the propagation of temperature. Such particles can be molecules of oxygen. It is shown, that in studied systems the hydrogen peroxide is formed due to adsorption of oxygen on a surface of a material.

1. Богдановский Г.А. // Сб. статей АН СССР. -М.: Наука, 1975. -С. 35—36.
2. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proc.* / Ed. Gh. Duca. -Cishinau, 2006.
3. *Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, Minerals and Equilibria.* -New-York: Harper & Row, 1965.
4. Лосев А.В., Петрий О.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -1979. -14. -С. 120—167.
5. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -45. -№ 4. -С. 670—677.
6. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>
7. Волков В.И., Беккер В.Н., Катраков И.Б. и др. // Изв. АлтГУ. -2007. -№ 3 (55). -С. 63—71.
8. Каздобин К.А., Першина Е.Д., Дзедолик И.В. и др. // Тр. 3 междунар. конф. "Прикладная физическая химия и нанохимия", Судак, 10—14.10.2009. -С. 24—25.
9. Каздобин К.А., Першина Е.Д., Коханенко Е.В., Дума В.Ю. // Химия и технол. воды. -2009. -№ 3. -С. 177—185.
10. Каздобин К.А. Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 2001.
11. Акоюн М.Е. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 2. -С. 115—120.
12. <http://www.fix.net/surf/salmon/waterqual/do.html>
13. <http://www.consultsr.com/resources/eis/index.htm>