

ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Е.Д. Першина*, В.В. Коханенко**, Л.Н. Маслюк**, К.А. Каздобин**

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина

** Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, kazdobin@ionc.kiev.ua

Загрязнение водоемов относится к наиболее ощутимым факторам нарушения экологического равновесия. С каждым годом тратится все больше средств на очищение природной среды от загрязнений, созданных деятельностью человека. Разрабатываются интенсивные технологии локального и общего очищения выбросов и стоков, которые нуждаются во все больших капитальных и эксплуатационных затратах. При этом в природе имеются отработанные тысячелетиями собственные механизмы самоочищения, обусловленные действием энергии солнца и ветра, то есть фото- и механохимическими факторами [1, 2].

Основная доля процессов самоочищения протекает на границе раздела вода–минералы, где происходит диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием перекисных 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 в воде. С учетом сложного гетерогенного строения природной воды можно сказать, что подобные реакции будут протекать без броуновского движения, то есть в условиях низкой энтропии. При этом возникает вопрос энергетической «дотации» подобных систем, необходимой для самопроизвольных редокс-реакций и генерации сильных окислителей. Нахождение источников энергии, позволяющих осуществлять такие реакции, даст возможность проконтролировать и усилить природные механизмы без существенных материальных затрат.

Ранее нами показано, что в условиях перемешивания (механохимическая активация) в воде и разбавленном электролите, содержащих кислород, возможно возникновение активных окислителей [4]. Настоящая задача моделирования редокс-реакций усложнена присутствием суспензий природных алюмосиликатов.

Цель работы – исследование возможности генерации активных окислителей в системе вода–кислород–разбавленная суспензия алюмосиликата в условиях воздействия переменных электромагнитных полей.

Методика эксперимента

Моделирование природных водных сред проведено на примере разбавленных водных суспензий природного и модифицированного бентонита в дистиллированной воде. В качестве основного компонента использовали материал Дашуковского месторождения (Украина): глина бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89, размер частиц менее 100 мкм. Модификацию бентонита проводили фосфорной кислотой до достижения pH≈3. Из бентонита готовили водные суспензии с содержанием 0,1 и 0,5% вес. дисперсной фазы. Изготовление и поддержание стабильности суспензий проводились на орбитальном микшере IKA MS 3 basic (Германия). Состав исследованных образцов приведен в табл. 1.

Исследования водных суспензий бентонита в условиях воздействия электромагнитных полей проводили с использованием циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса на инертных платиновых электродах.

Вольтамперные характеристики суспензий снимали на потенциостате ПИ-50-1 при скорости развертки 10 мВ/с перемешиванием электролита со скоростью движения вдоль индикаторной сферы 6 см/с. Поток такой скорости моделировал проточный водоем. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +1В 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%. Рабочим электродом служил микрозонд для сканирования суспензионных систем

[4]. Он представлял собой Pt-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. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода. Истинная поверхность платинового электрода рассчитывалась после стабилизации цикла в фоновом растворе 0,1 М Na₂SO₄ по площади кислородной области потенциодинамической *E-I* кривой. Расчет проводился в предположении, что поверхность платины при обратимом водородном потенциале покрыта монослоем водорода, для снятия которого с 1 см² поверхности требуются затраты электричества в количестве 218 мкКл. Величина истинной поверхности Pt-сферы составила 4,6×10⁻⁵ см².

Таблица 1. Компонентный химический состав природного (1) и модифицированного (2) бентонита (%)

№	Влажн. (110°C)	Потери при прокал. (1000°C)	Na ₂ O + K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	(P)
1	9,3	9,1	0,5	58,3	12,8	1,6	1,45	6,8	–	1,07
2	Без высуш.	16,4	0,28	52,2	11,4	1,2	1,0	6,0	2,3	1,0

Расчет степени заполнения поверхности Θ_0 электрода адсорбированным кислородом проводился интегральным методом по площади пиков адсорбции кислорода в анодной области потенциалов.

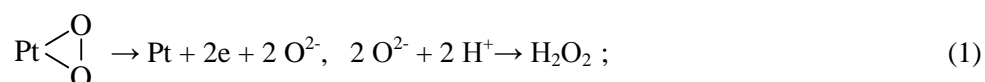
Электродные реакции в присутствии суспензий с разным размером частиц исследовались путем моделирования эквивалентных схем спектров импеданса 0,5% суспензий природного бентонита. Снятие спектров осуществлялось в двух режимах: 1 – непосредственно после перемешивания взвеси; 2 – при оседании в течение 15 мин.

Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см² на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30, Eкоchemie BV (Нидерланды), оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer), в интервале 10⁻³–10⁶ Гц. Управление модулем осуществляли с помощью программы Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ±5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.1.

Результаты и обсуждение

Известно, что адсорбция кислорода на платине носит необратимый характер и приводит к снижению активности кислорода как окислителя [5, 6]. Это обусловлено увеличением прочности связи кислорода с поверхностью платины с увеличением анодного потенциала, а также времени экспозиции. При снятии вольт-амперных характеристик суспензий бентонита (рис. 1, 2) зафиксировано увеличение пика адсорбции кислорода при повышении концентрации бентонита (табл. 2), что указывает на возможность участия суспензии в генерировании обратимо адсорбирующегося кислорода на электроде [7]. Увеличение количества кислорода на электроде в кислой среде свидетельствует о появлении окислителя, стабилизирующегося протонами. Наиболее вероятным окислителем в данном случае является пероксид водорода [10].

Образование H₂O₂ в приэлектродном пространстве в этом случае может быть вызвано обратимой диссоциативной адсорбцией кислорода на платине в присутствии суспензионного электрода, устраняющего лимитирующую стадию диффузии протонов к электроду:



Формирование суспензионного электрода обусловлено следующими факторами [8]: 1 – при перемешивании суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы, и можно считать, что электродный потенциал ее частиц одинаков в различных точках; 2 – вероятность столкновения частицы с электродом – токосборником – не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, и обменом зарядами между сталкивающимися частицами практически

можно пренебречь. Кроме того, суспензии алюмосиликатов имеют протонную проводимость, что является отличительной особенностью данного суспензионного электрода. Таким образом, в рассматриваемых системах формируются условия интенсификации процесса генерирования кислорода в условиях его обратимой адсорбции [8, 9].

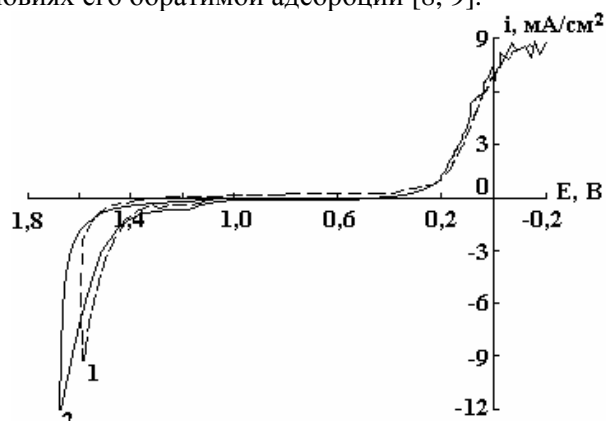


Рис. 1. Вольтамперометрия суспензии природного бентонита при перемешивании (скорость потока 6 см/с, рН 7,5). 1 – 0,1%, 2 – 0,5%

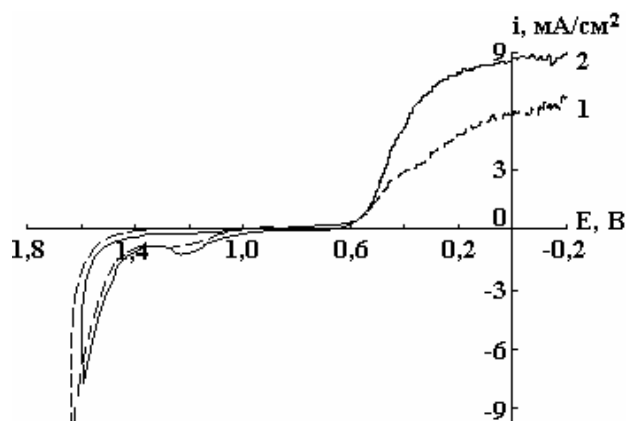


Рис. 2. Вольтамперометрия суспензии модифицированного бентонита при перемешивании (скорость потока 6 см/с, рН 3). 1 – 0,1%, 2 – 0,5%

Таблица 2. Степень заполнения кислородом поверхности платинового зонда в суспензиях бентонитов

Материал	Конц., вес. %	Потенциал, E, В	Степень заполнения кислородом Θ , %
Природный бентонит	0,1	1,2–1,5	30±0,04
–“–	0,5	1,2–1,6	40±0,04
Модифицированный бентонит	0,1	1,0–1,5	53±0,04
–“–	0,5	1,0–1,6	60±0,04

Анализ спектров импеданса суспензий различного фракционного состава подтвердил возможность реализации обратимой адсорбции кислорода на электроде и образование H_2O_2 . Проведены расчет и моделирование 10 эквивалентных схем, содержащих следующие элементы: сопротивление, конденсатор, элемент Варбурга (открытый и закрытый), элемент постоянной фазы. Наибольшую сходимость дала модель, представленная на рис. 3. Эквивалентная схема этого спектра состоит из последовательного омического сопротивления электрода и элемента постоянной фазы, которые указывают на неидеальность емкости двойного слоя, вызванную неоднородностью его состава (не столько фазового, сколько компонентного) (рис. 3), потому что фазовый состав не изменил вид спектра. Интересно появление параллельного сопротивления катушки индуктивности в эквивалентной схеме (рис. 3).

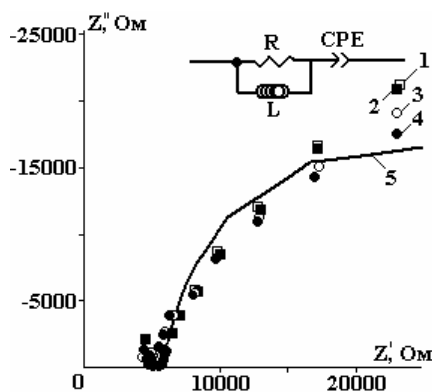


Рис. 3. Спектр импеданса 0,5% суспензий различных фракций природного бентонита при $20 \pm 2^{\circ}C$. 1 – свежеприготовленная легкая фракция; 2 – оседающая легкая фракция; 3 – свежеприготовленная тяжелая фракция; 4 – оседающая тяжелая фракция; 5 – результат моделирования

Такое сопротивление является аналогом сопротивления сердечника катушки. Этими свойствами обладают либо оксиды Fe^{3+} (табл. 1), либо активные кислородсодержащие радикалы. Однако с

учетом отсутствия специфической адсорбции оксидов Fe^{3+} на платине в силу их малой растворимости в широком диапазоне рН [11] можно заключить, что основной вклад в формирование сопротивления «сердечника катушки» будут вносить активные формы кислорода, образующиеся в результате обратимой диссоциативной адсорбции кислорода, а также распада пероксида водорода. Роль растворенного кислорода в такой системе оценивалась исходя из соображений, что растворимость кислорода значительно уменьшается с ростом температуры [12]. Следовательно, изменение значений сопротивления индуктивности системы с температурой дает возможность оценить содержание активных окислителей в системе.

Спектры импеданса 0,5% суспензий природного и модифицированного бентонита при различных температурах (рис. 4, 5) показали, что при увеличении частоты сопротивление суспензии можно аппроксимировать прямой с некоторым пороговым значением при постоянном токе, а при повышении температуры наблюдается повышение проводимости при одновременном уменьшении индуктивности системы. Параметр сопротивления индуктивности находится в зависимости от концентрации кислорода в данном температурном диапазоне. Из спектров импеданса рассчитаны проводимости систем (табл. 3).

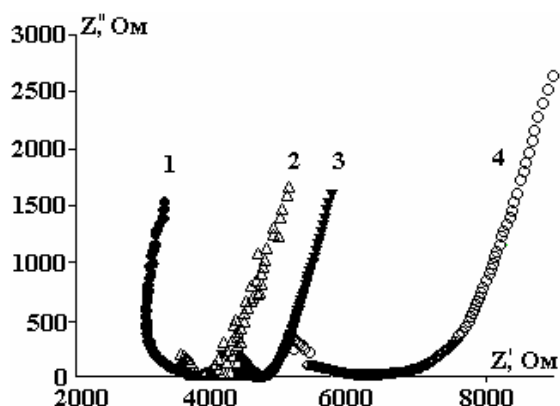


Рис. 4. Спектр импеданса 0,5% суспензии природного бентонита при различных температурах $t, ^\circ C$: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 35

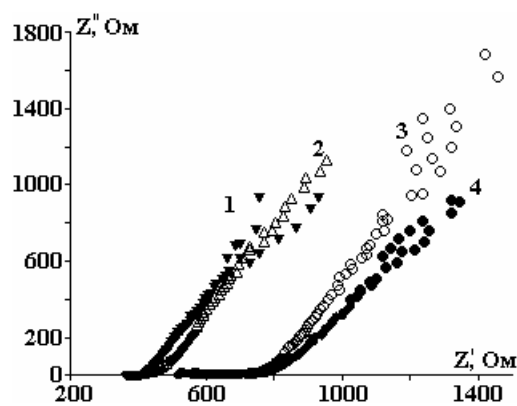


Рис. 5. Спектр импеданса 0,5% суспензии фосфатированного бентонита при различных температурах $t, ^\circ C$: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 35

Таблица 3. Температурная зависимость параметров эквивалентных схем суспензий

Параметры	$t, ^\circ C$			
	2	9	20	35
$R, \text{ Ом}$	-45,6E2	-46,5E2	882,2	735
$\epsilon_R, \%$	4,8	4,9	0,16	0,66
$R_L, \text{ Ом}$	-21,7E2	-17,4E2	-158	-80,21
$\epsilon_L, \%$	9	9	6	5
$R_{CpeT}, \text{ Ом}$	16,8E-5	16,1E-5	4,3E-4	7,7E-4
$\epsilon_{CpeT}, \%$	4,3	4,2	11	9
$R_{CpeP}, \text{ Ом}$	5,8E-3	9,0E-3	0,626	0,37
$\epsilon_{CpeP}, \%$	4,3	4,3	2,8	5
$R_2, \text{ Ом}$			-1114	-822
$\epsilon_{R2}, \%$			1,1	1,3

Наличие сопротивления индуктивности в эквивалентной схеме, вероятнее всего, вызвано тем, что в системе Pt–кислород–вода–алюмосиликат молекулы кислорода достаточно плотно группируются на границе раздела электрод–вода за счет различий в вязкости воды и суспензии, что удерживает активные формы кислорода в приэлектродном пространстве. Такая группировка частиц в объеме воды невозможна в отсутствие внешнего электромагнитного поля и диссоциативной адсорбции кислорода в силу 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. Отрицательные значения сопротивлений индуктивности (см. табл. 3) доказывают это утверждение.

Пороговые значения сопротивления элементов эквивалентных схем перечислены в табл. 3. Таким образом, величину сопротивления индуктивности можно расценивать как меру окислительной обстановки в природной системе вода – минерал – растворенный кислород.

Температурные зависимости спектров импеданса суспензий бентонита (рис. 4, 5) по своему виду напоминают температурные зависимости проводников 1-го рода [6]. С учетом химического состава бентонита (см. табл. 1), который является оксидной системой, такой тип проводимости может быть обусловлен только присутствием свободных протонов в исследуемых образцах. Этим подтверждается формирование суспензионного электрода с протонной проводимостью.

В пользу влияния протонной проводимости на скорость образования активных окислителей свидетельствует корреляция между увеличением проводимости при механическом воздействии на систему и фиксируемыми токами окисления в пересчете на пероксид водорода (см. рис. 1 и 2).

Концентрацию H_2O_2 оценивали как

$$C = \frac{\delta i}{zFD}, \quad (3)$$

где C – концентрация электроактивного компонента; M , δ – толщина приэлектродного диффузионного слоя, равная $1,5 \times 10^{-3}$ см [13, 14]; D – коэффициент диффузии H_2O_2 , равный $8,7 \times 10^{-5}$ см²/с [15]; z – число электронов, участвующих в процессе окисления пероксида водорода; F – постоянная Фарадея.

Данные расчетной концентрации H_2O_2 , образующейся при механохимическом воздействии на водные суспензии бентонитов, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Оценка окислительной способности исследованных суспензионных систем в пересчете на содержание H_2O_2

Система	Предельный ток, мА/см ²	Концентрация H_2O_2 , М
0,1% суспензия бентонита, рН 7,85	0,20	$1,7 \times 10^{-5}$
0,5% суспензия бентонита, рН 7,85	0,16	$1,45 \times 10^{-5}$
0,1% суспензия фосфатированного бентонита, рН 4,5	0,24	$2,10 \times 10^{-5}$
0,5% суспензия фосфатированного бентонита, рН 4,5	0,33	$3,02 \times 10^{-5}$

Выводы

Активные формы кислорода образуются в приэлектродном пространстве водных суспензий бентонита в результате реализации условий протонного суспензионного электрода и фиксируются здесь же благодаря обратимой диссоциативной адсорбции кислорода. Наличие активных форм кислорода – причина появления сопротивления индуктивности в эквивалентной схеме образующейся электрохимической цепи и определяет возможность генерирования пероксида водорода в системе. В этом случае величину сопротивления индуктивности можно расценивать как меру окислительной обстановки в природной системе вода – минерал – растворенный кислород. Поэтому эвристическая модель самоочищения природного водоема в условиях воздействия электромагнитных полей выглядит следующим образом: на поверхности, обладающей способностью к диссоциативной адсорбции кислорода, в суспензиях природных алюмосиликатов происходит интенсивная генерация активных окислителей.

Применение подобной модели позволит не только упростить процедуры мониторинга (создание датчиков сопротивления индуктивности), но и применить более безопасные и недорогие технологии для водных систем, находящихся в зоне экологического риска.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богдановский Г.А. *Химическая экология*. М.: Изд-во МГУ, 1994. 237 с.
2. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings*. Cishinau: Ed. Gh. Duca, 2006. 792 p.
3. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. N.Y.: Harper & Row, 1965. 450 p.
4. Kazdoba K.A., Pershina K.D., Kokhanenko E.V., Duma V.Yu. Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects. *J. Water Chem. & Tech.* 2009, **31**(3), 337–349.

5. Видович Г.Л., Культин Д.Ю., Силаева М.А., Лебедева О.К., Л.М. Кустов. Электрокаталитическое окисление 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина и 2,7-дихлорфлуоресцеина адсорбированным на платине кислородом. *Вестн. Моск. ун-та сер. 2. Химия*. 2007, **48**(2), 115–117.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М., 2001. С. 623.
7. Bogdanovsky G.A., Vidovich G.L., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Zakharov A.N. Chemical model for dioxin destruction in aqueous medium: Electrocatalytic oxidation of dioxin-like substance simulating natural pollutant. *Applied Catalysis. A: General*. 2002, **232**, 137–145.
8. Лосев А.В., Петрий О.А. Суспензионный и псевдооживленный электрод. В сб. *Итоги науки и техники. Электрохимия*. 1979, **14**, 120–67.
9. Kumar B., Rodrigues S.J. Ionic conductivity of colloidal electrolytes. *Solid State Ionics*. 2004, **167**(1), 91–97.
10. Critenden J.C., Hu S., Hand W.D., Creen A.S., A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactors. *Wat. Res.* 1999, **33**(10), 2315–2328.
11. Батлер Дж. *Ионные равновесия*. Л.: Химия, 1973. 448 с.
12. Растворимость кислорода: <http://www.fix.net/surf/salmon/waterqual/do.html> (3/17/98).
13. Городыский А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А. Массоперенос к псевдооживленному электроду. *Электрохимия*. 1986, **22**(2), 147–151.
14. Shvab N., Stefaniak N., Kazdobin K., Wragg A.A. Mass transfer in fluidized beds of inert particles. *J. Appl. Electrochemistry*. 2000, **30**(11), 1285–1292.
15. www.H2O2.com : физико-химические свойства пероксида водорода.

*Поступила 11.03.11
После доработки 03.05.11*

Summary

At studies of electrochemical properties of diluted suspensions of natural and treated bentonite the correlation between the inductive component of system resistance and temperature is found. It serves the confirmation of a hypothesis on presence of paramagnetic species in the system which solubility falls with propagation of temperature. Such species could be active forms of adsorbed oxygen in the near-electrode space. It is shown, that in modeled systems the hydrogen peroxide is formed in near-electrode space due to reversible dissociative adsorption of oxygen on platinum in presence of a suspension electrode with proton conductivity.
