

УДК 541.128.13

О. В. Вяткина, Е. Д. Першина

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ БЕНТОНИТА НА КИНЕТИКУ РАСПАДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

В связи с тем, что различные минералы, в том числе алюмосиликаты, являются неотъемлемой составляющей природных водных систем, а одним из основополагающих факторов процесса самоочищения природных вод является распад пероксида водорода с образованием активных окислителей, возникла необходимость изучения влияния гетерогенной составляющей на кинетику распада H_2O_2 в водных растворах низких концентраций.

В качестве объекта исследования был выбран бентонит монтмориллонит, состав которого в общем виде можно представить как $(Na, Ca)_{0,33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, образующийся в условиях придонного разложения горных пород [1].

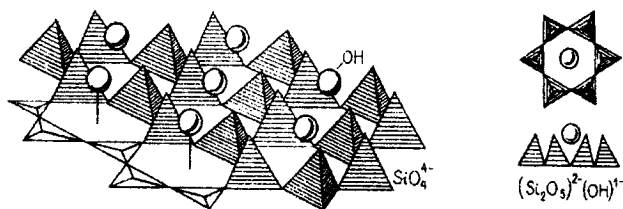
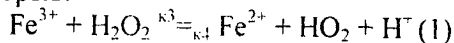


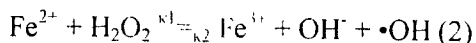
Рис. 1. Структура тетраэдрического слоя монтмориллонита

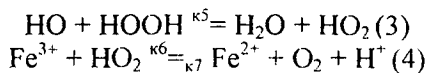
Особенности химического состава слоистой структуры данного бентонита (рис.1), а именно: наличие в межпакетных пространствах обменных катионов (Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Mg^{2+}), возможность изоморфного замещения внутри слоёв, присутствие функциональных групп $=SiOH$ и $=AlOH$ на краях, углах и местах излома элементарных пакетов, обуславливают возможность его каталитической активности в водных растворах H_2O_2 . При этом надо отметить, что при катализе ионами Fe^{3+} концентрация Fe^{2+} больше не является переменной, а определяется концентрацией Fe^{3+} и условиями опыта. Известный механизм гомогенной реакции [2], предложенный Вейссом и Габером, учитывает инициирование и обрыв цепи:

Инициирование и обрыв:

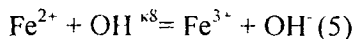


Цепь:





Обрыв:



Как видно из приведенных уравнений на первой стадии химического процесса образуется ион железа (II), дальнейший процесс идет по схеме Фентона незначительными отклонениями.

Основные возможные реакции указаны в таблице 1:

Таблица

Основные реакции взаимодействия пероксида водорода в системах с железом

Реакция	R при 25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot$	$2 \cdot 10^5$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$7,2 \cdot 10^5$
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \cdot\text{OH}$	80
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2\cdot^-$	$5 \cdot 10^3$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	50

Схема имеет упрощенный вид, т.к. в ней пренебрегается процессами комплексообразования ионов.

Отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в реакции распада пероксида водорода почти постоянно, и оно приблизительно равно [3]:

$$\left[\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \right]^2 = k_1 k_4 / k_3 k_6 [(\text{H}^+) + k_6 k_8 \text{Fe}^{3+} / k_5 k_4 \text{H}_2\text{O}_2]$$

Каталитическая способность ионов железа (III) зависит от многих факторов: природы субстрата, концентрации ионов H^+ (рН), природы анионов. Наблюдается зависимость от условий опыта, так не отношение реагирующих масс, а скорость их перемешивания (число столкновений) является решающим фактором для хода реакции; даже порядок смешивания может играть большое значение в ходе эксперимента (наличие параллельно текущих процессов).

Для каждого катализатора зависимость скорости реакции от рН среды проходит через максимум. Это свидетельствует о том, что наибольшей каталитической активностью обладает частично гидролизированный ион металла. Следовательно, гидроксил-ион, координированный металлом, повышает его активность, т.е. действует как активатор. На рис.2 изображены максимумы, полученные экспериментальным путем в системах с преоксидом водорода и без нее.

В процессе эксперимента нами была предпринята попытка установить влияние пероксида водорода на выход ионов железа из монтмориллонита.

Фракционный состав монтмориллонита определяли методом просеивания. В результате были выделены три фракции: первая- с размерами частиц менее 0,5 мм; вторая- от 0,5 до 1 мм; третья- от 1 до 5 мм.

Часть бентонита очистили от Fe^{3+} путём кондиционирования с 2N соляной кислотой и последовательного промывания 4N раствора HCl и 0,2M раствором ЭДТА.

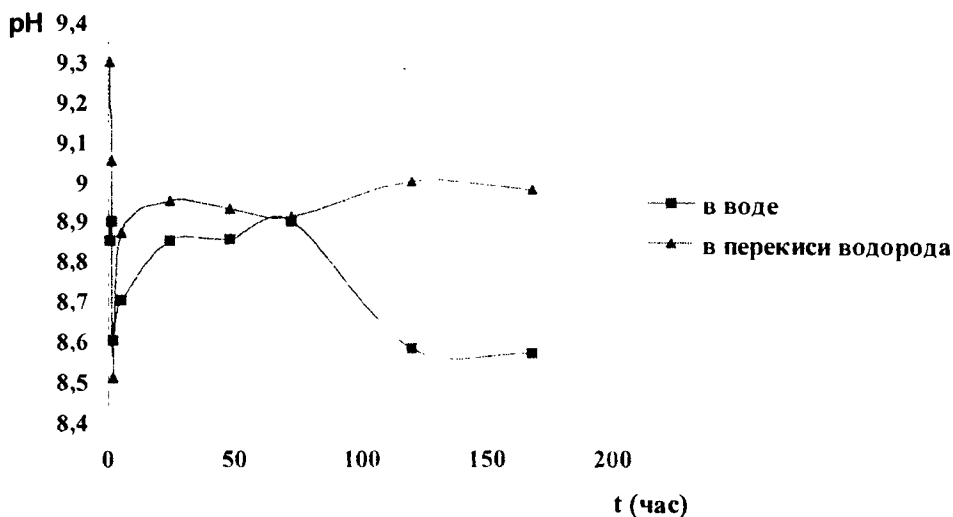


Рис. 2. Кинетика изменения значения pH в растворах с пероксидом водорода и без него на монтмориллоните.

Скорость распада пероксида водорода в присутствии различных фракций модифицированного железом (III) и очищенного бентонита изучали при помощи волюмометрической установки по измерению объема выделившегося газа с течением времени в стандартных условиях [4]. Концентрацию ионов железа в растворе определяли спектрофотометрически.

Было установлено, что бентонит данного состава обладает каталитической активностью в растворах H_2O_2 , которая обусловлена не только химическим строением данного вещества, но и его специфическими поверхностными свойствами.

На рисунке 3 изображены кинетические закономерности распада пероксида водорода в системах, содержащих монтмориллонит.

Кинетические кривые распада H_2O_2 в системах с очищенным и модифицированным монтмориллонитом имеют различия, что предполагает наличие гомогеннокаталитической составляющей за счёт выхода обменных катионов Fe^{3+} из структуры решётки в раствор.

На рисунке 4 изображена зависимость значений pH от концентрации ионов железа (III) в растворе на монтмориллоните. Обращает на себя внимание факт наличия замкнутого цикла, совпадающего во времени с вышеприведенной схемой распада пероксида водорода, где инициатором цепи выступают ионы железа (III), а образование цикла можно связать с поэтапным выходом ионов железа из структуры монтмориллонита. В этом случае усиливается действие гомогеннокаталитической составляющей процесса распада пероксида водорода.

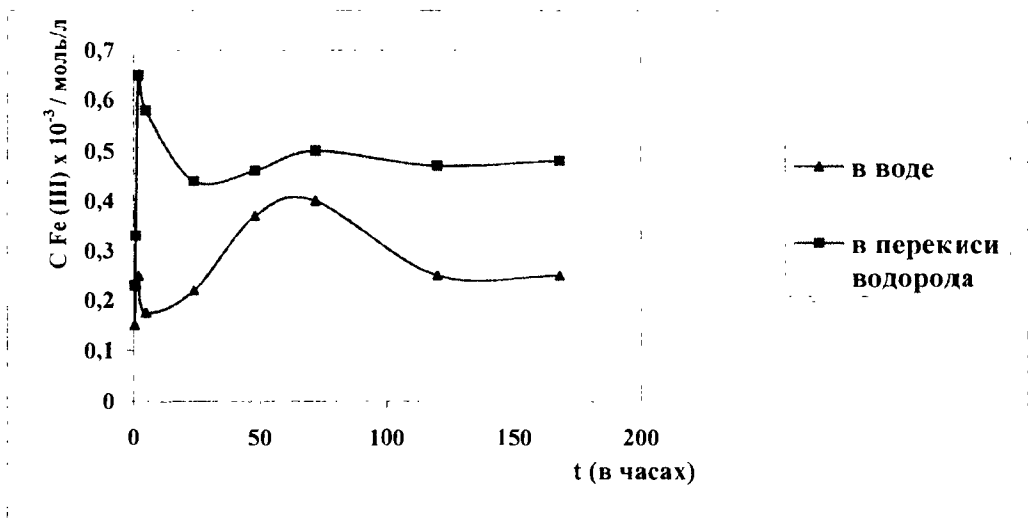


Рис. 3. Кинетические закономерности распада пероксида водорода в системах содержащих монтмориллонит.

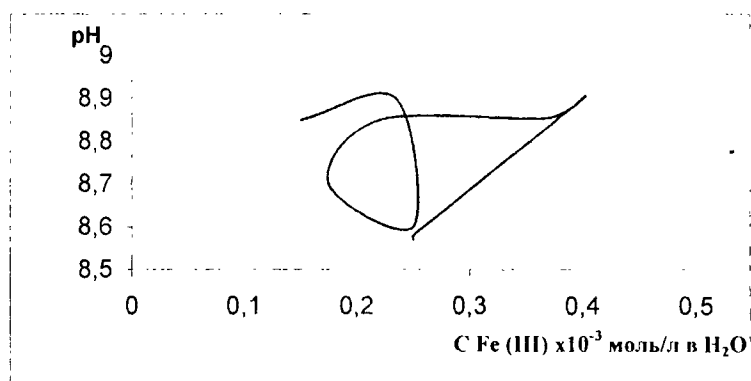


Рис. 4. Зависимость значений pH от концентрации ионов железа (III) в растворе на монтмориллоните.

Дальнейшие исследования обнаружили влияние степени дисперсности очищенного бентонита на скорость распада H_2O_2 , что обусловлено гетерогеннокаталитическими процессами в системе.

В результате проведённых исследований был сделан вывод о сложном механизме каталитического распада пероксида водорода в исследуемых системах, который имеет как гомогенный, так и гетерогенный характер. Причем гомогеннокаталитическая стадия, по-видимому, будет лимитироваться выходом ионов железа (III) из структуры монтмориллонита, и на этапе полной потери слабосвязанных ионов железа характер каталитического влияния полностью изменится.

Список литературы

1. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия /Пер. с англ. В. Б. Александрова и Н. Ф. Пчелинцевой - М.: Мир, 1987.- 591 с.
2. Ganapathisubramanian N., Noies R. M., J.Phys. Chem., 85, 1103-1105 (1981)
3. С. Бенсон Основы химической кинетики под ред. Н.М. Эмануэля МИР, Москва 1964 с.511-512.
4. Пат. 39623 А Україна, МКИ G01F22/00. Установа для виміру обсягу газу, що виділився. / Костик С.В., Алексашкін І.В., Першина К.Д., Трошенко М.А.– № 2000116399; Заявл. 13.11.2000; Опубл. 15.06.2001. Бюл. №5.