

ВЛИЯНИЕ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ДИНАМИКУ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

А. А. Василькевич<sup>1</sup>, Т. В. Кармазина<sup>2</sup>, В. И. Слисенко<sup>1</sup>, В. М. Омельченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев

<sup>2</sup>Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев

Обсуждены результаты исследования влияния пористых и непористых сорбентов, применяемых для очистки воды, на динамику молекул воды. Характеристики динамики рассчитаны по экспериментальным данным спектров квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Количественно оценены: общий коэффициент самодиффузии молекул воды, вклады в него от коллективных (лагранжевых) и одночастичных (френкелевских) движений, время жизни молекул воды в колебательном состоянии вокруг центра равновесия и длина перескока молекул воды из одного центра равновесия в другой центр. Установлено, что в условиях проведения эксперимента непористые сорбенты не влияют на динамику молекул воды, а пористые приводят к уменьшению общего коэффициента самодиффузии при постоянном значении величины вклада от коллективных движений.

*Ключевые слова:* рассеяние нейтронов, жидкости, диффузия, сорбенты.

Для успешного и безопасного функционирования энергетических систем необходима вода. В частности, ядерная энергетика требует больших затрат чистой воды [1]. Главная функция воды состоит в обеспечении протекания технологических процессов, а также жизненно важных реакций в организме человека и в природе. Поэтому острой является проблема получения чистой технической и питьевой воды, в том числе для работы энергетических систем. Это достигается с помощью различных методов очистки, в том числе для очистки от органических соединений используют сорбционную очистку с применением угольных сорбентов [2]. В работе [3] показано, что способ контакта воды с угольным сорбентом влияет на ее молекулярно-динамическое состояние: очищаемую воду фильтруют через неподвижный слой сорбента, или очистка производится ее встряхиванием с сорбентом с последующим отделением жидкой фазы от твердой. Установлено, что в первом случае динамика молекул воды определяется в основном коллективными движениями, а во втором – как коллективными, так и одночастичными. В качестве сорбента была использована графитированная сажа. В последнем случае отношение коэффициентов, отражающих вклады от одночастичных и от коллективных движений, изменялось в пределах исследуемых концентраций извлекаемого органического вещества от 3,8 (для чистой воды) до 24,6. В [4] показано, что применение угольных сорбентов в сочетании с гидрофильным вспученным кремнеземом – аэросилом – способствует увеличению извлечения некоторых органических веществ из водных растворов.

Согласно современным представлениям, структура воды означает трехмерную динамическую сеть водородных связей [5, 6], следовательно, возникает необходимость получения экспери-

ментальных данных о динамике молекул воды и влиянии на нее различных факторов.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния разных угольных сорбентов и их смесей, которые применяются для очистки водных растворов, на динамику молекул воды по данным нейтронной спектроскопии. Аналогичные данные в мировой литературе отсутствуют.

Для достижения поставленной цели в работе использованы два сорбента, традиционно применяемые для очистки воды от органических загрязнителей: активированный угольный сорбент АГ-3 и относительно новый, но уже широко используемый для очистки воды фильтросорб F-400. Структурно-пористые характеристики исследуемых сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики пористых угольных сорбентов

Сорбент	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Эффективная удельная поверхность (по БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г
АГ-3	0.44 - 0.46	720,0	0,29
Фильтросорб F-400	0,42 - 0,43	1050,0	1,34

Подготовка сорбентов к экспериментам была осуществлена следующим образом. Так как неорганические компоненты зольности, содержащиеся на поверхности сорбентов, могут влиять на экспериментальные данные, для их устранения используемые образцы на протяжении 1 ч кипятили в 1 М азотной кислоте, затем в дистиллированной воде и высушивали до постоянной массы при 105 °С [2]. Специальными опытами было установлено, что промывные воды подготовленных таким образом образцов сорбентов содержат лишь следовые количества органических соединений менее 0,05 мас. %. Учитывая

результаты работ [7], можно считать, что такие количества не влияют на динамику молекул воды. В работе использованы сорбенты с размером частиц 0,5 - 1,0 мм. Во всех опытах к 30 мг образца добавляли по 25 мм воды. После подготовки образцы сорбентов встряхивали с бидистиллированной водой на аппарате для встряхивания на протяжении 40 ч, затем отделяли жидкую фазу от твердой. Спустя 24 ч снимали спектры квазиупругого рассеяния медленных нейтронов.

В качестве характеристик динамики молекул воды рассматриваются [1]:

$D$  – общий коэффициент самодиффузии;

$D_l$  – коэффициент, соответствующий вкладу от коллективных (лагранжевых) движений в общую динамику молекул воды;

$D_f$  – коэффициент, соответствующий вкладу от одночастичных или френкелевских движений в общую динамику молекул воды;

$\tau_0$  – время жизни молекул в колебательном состоянии вокруг центра равновесия;

$l_0$  – длина прыжка молекул воды;  
 $D_f/D_l$  – соотношение между одночастичными и коллективными движениями.

Исследование динамики молекул воды проводилось методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов (КРМН). Измерение нейтронных спектров проведены на многодетекторном спектрометре по времени пролета [8] ИЯИ НАН Украины. Энергия падающих на образец нейтронов равнялась 13,2 мэВ. Нейтронные спектры исследовались в интервале углов 25 - 101° при температуре 290 К. Характеристики динамики молекул воды рассчитывались на основе нейтронных спектров КРМН в рамках модели Оскотского - Иванова [9 - 12].

В табл. 2 представлены диффузии молекул воды в исследуемых системах, рассчитанных исходя из экспериментально полученных спектров КРМН.

Таблица 2. Характеристики динамики молекул воды после ее контакта с угольными сорбентами

Система	$D, 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	$D_l, 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	$D_f, 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	$D_f/D_l$	$\tau_0, 10^{-12} \text{ с}$	$l_0, \text{ нм}$
Вода	2,23	0,46	1,77	3,8	2,80	0,07
Вода - графитированная сажа	2,23	0,46	1,77	3,8	2,80	0,07
Вода - АГ-3	2,20	0,43	1,77	4,1	2,35	0,15
Вода - фильтросорб F - 400	1,86	0,45	1,41	3,1	2,40	0,14
Вода - халцедон	1,91	1,91	0	0	-	-
Вода - фильтросорб + халцедон	2,67	0,45	2,21	4,9	2,01	0,16

Пр и м е ч а н и е. Погрешность определения характеристик динамики не превышает 6 %.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что непористый угольный сорбент (графитированная сажа) не влияет на динамику молекул воды в условиях проведения экспериментов, т.е. спустя 24 ч после отделения твердой фазы от жидкой. Сопоставление влияния непористого (сажа) и пористых угольных сорбентов на характеристики динамики молекул воды свидетельствует, что после контакта воды с угольными сорбентами не изменяется величина коэффициента  $D_l$ , отражающего вклад от коллективных движений в динамику молекул воды. И для обычной воды, и после ее контакта с угольными как пористыми, так и непористыми сорбентами  $D_l = (0,46 - 0,43) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет сделать следующие выводы. Увеличение объема пространства пор в структуре угольного сорбента мало влияет на вклад от коллективных движений  $D_l$  в динамику молекул воды, но способствует уменьшению общего коэффициента самодиффузии молекул воды  $D$  за счет уменьшения вклада от одночастичных движений  $D_f$  в об-

щее динамическое состояние молекул воды. Об этом свидетельствует сопоставление характеристик динамики молекул воды после контакта с мезопористым активированным углем АГ-3 и микропористым фильтросорбом F-400. Последний имеет более развитую пористую структуру. Для воды, как и после ее контакта с непористым сорбентом  $D = 2,23 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ; после контакта воды с мезопористым сорбентом  $D = 2,20 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , а после контакта с микропористым сорбентом  $D = 1,86 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Соответственно уменьшается вклад в динамику молекул воды от одночастичных движений: в случае фильтросорба F-400  $D_f = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

В табл. 2 также приведены данные о влиянии природного минерала халцедона на динамику молекул воды. Халцедон не является сорбентом для извлечения органических соединений из воды вследствие отсутствия развитой пористой поверхности. Считается, что природные минералы под названием "кремень" улучшают качество воды. Используемый образец халцедона содержит 95 мас. % оксида кремния, а также оксиды

кальция, натрия, алюминия, концентрация каждого из которых не превышает 0,5 мас. %. С целью устранения случайных примесей перед исследованиями минералы были обработаны раствором соляной кислоты, отмыты, высушены, после чего измельчены. Оказалось, что после контакта халцедона с водой динамика молекул воды длительное время, по крайней мере, в течение 24 ч существенно изменяется, определяясь лишь вкладом от коллективных движений:  $D = D_l = 1,19 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Это довольно неожиданный результат.

После контакта воды одновременно с фильтросорбом и халцедоном (10 мг) общий коэффициент диффузии увеличился до  $D = 2,67 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Удивительно, но при этом вклад от коллективных движений остался таким же, как и после контакта только с фильтросорбом  $D_l = 0,45 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , а вклад от одночастичных движений увеличился от  $D_f = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  до  $D_f = 2,21 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

После контакта воды с халцедоном в водной фазе обнаружены следовые концентрации крем-

невой кислоты, не превышающие  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ . Наибольшее содержание примесей в водной фазе следовало бы ожидать после контакта воды с пористыми активированными угольными сорбентами АГ-3 и F-400. Однако методика подготовки этих сорбентов к эксперименту исключает возможность значительного количества примесей в водной фазе после контакта этих компонентов с водой. Такие примеси не были обнаружены нами с помощью спектральных методов анализа, что не исключает их содержания в водных фазах в микроколичествах, не влияющих существенным образом на динамику молекул воды в ее объеме в условиях проведения эксперимента.

Следовательно, на наш взгляд, полученные по экспериментальным данным нейтронного рассеяния результаты исследований свидетельствуют, что непористый кремнийсодержащий компонент кристаллоподобной структуры халцедон или "кремень" в большей мере влияет на динамику молекул воды в ее объеме, чем пористые и непористые угольные сорбенты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошина А.М.* Технология водоочистки на атомных энергетических установках. - К.: Наук. думка, 1986. - 272 с.
2. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. - К.: Наук. думка, 1977. - 223 с.
3. *Гончарук В.В., Кармазина Т.В., Слисенко В.И. и др.* Влияние адсорбционной очистки на молекулярно-динамическое состояние воды // Химия и технология воды. - 2005. - Т. 27, № 6. - С. 528 - 539.
4. *Гончарук В.В., Кармазина Т.В., Петрачков А.А., Омельченко В.М.* Спосіб очистки води. Пат. 83168. - Опуб. 10.06.08. - Бюл. № 11.
5. *Маленков Г.Г.* Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. - 2006. - Т. 47. - С. 5 - 35.
6. *Volger E.A.* Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces // Advances in Colloid and Interface Sci. - 1998. - Vol. 74, No. 1 - 3. - P. 69 - 117.
7. *Булавін Л.А., Кармазіна Т.В., Клепко В.В., Слісенко В.І.* Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. - К.: Академперіодика, 2005. - 640 с.
8. *Еремеев И.П., Мостовой В.Й., Садилов И.П. и др.* Изучение неупругого рассеяния нейтронов в графите при различных температурах // Neutron thermalization and reactor spectra. - Vienna, 1968. - Vol. - 1. - P. 343 - 360.
9. *Оскотский В.С.* К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости // Физика твердого тела. - 1963. - Т. 5. - С. 1082 - 1085.
10. *Иванов Г.К.* О роли диффузионных процессов при рассеянии медленных нейтронов в жидкостях // ЖЭТФ. - 1966. - Т. 51, № 10. - С. 1120 - 1126.
11. *Кармазина Т.В., Слисенко В.И., Василькевич А.А. и др.* Влияние малых концентраций полиэтиленгликолей 1500 и -4000 на динамику молекул воды по данным нейтроноскопии // Доп. НАН України. - 2008. - № 2. - С. 80 - 85.
12. *Кармазина Т.В., Слисенко В.И., Василькевич А.А. и др.* Влияние числа оксигенных групп в молекулах органических соединений на молекулярно-динамическое состояние воды // Химия и технология воды. - 2002. - Т. 24, № 2. - С. 109 - 119.

#### ВПЛИВ ВУГЛЬНИХ СОРБЕНТІВ НА ДИНАМІКУ МОЛЕКУЛ ВОДИ

**О. А. Василькевич, Т. В. Кармазіна, В. І. Слісенко, В. М. Омельченко**

Обговорюються результати досліджень впливу пористих і непористих сорбентів, що використовуються для очищення води, на динаміку води. Характеристики динаміки розраховано за експериментальними спектрами квазіпружного розсіяння повільних нейтронів. Визначено загальний коефіцієнт самодифузії, його колективну (лагранжеву) та одночастинкову (френкелівську) складові, час осілого життя в коливальному стані, довжину стрибка молекули води. Установлено, що в умовах проведення експерименту непористі сорбенти не впливають на динаміку води, тоді як пористі зумовлюють зменшення загального коефіцієнта самодифузії при незмінній величині його колективної складової.

*Ключові слова:* розсіяння нейтронів, рідини, дифузія, сорбенти.

## INFLUENCE OF COAL SORBENTS ON WATER MOLECULES DYNAMICS

**O. A. Vasilkevich, T. V. Karmazina, V. I. Slisenko, V. M. Omelchenko**

The results of investigations of the effect of non- and porous sorbents on water dynamics have been discussed. Characteristics of dynamics by the spectra was obtained of quasi-elastic slow neutron scattering have been calculated. The total coefficient of self-diffusion of water molecules the contributions to it from collective (Lagrange) motion and single-particle (Frankel) motion; molecule lifetime at oscillation state and length of molecule jump from one to another equilibrium center have been quantitative estimated. Nonporous sorbents don't effect on water dynamics but porous sorbents decrease total coefficient of self-diffusion at the constant value of the contribution from collective motion has been established for the condition of experiment.

*Keywords:* neutron scattering, liquids, diffusion, sorbents.

Поступила в редакцию 15.07.09,  
после доработки - 19.11.09.