

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КАЛЬЦИЯ И МАРГАНЦА НА ФРАГМЕНТАХ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

А.А. Лымарь, А.В. Батист, С.О. Соколова

Сорбционные свойства оксигидратов циркония определяются соотношением полимерных цепей разного строения. Сорбцию изучали экспериментально и методами компьютерного моделирования, которое производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G. Выявлены механизмы сорбции ионов марганца и кальция на фрагментах геля оксигидратов циркония.

Введение

Оксигидраты циркония являются неорганическими сорбентами, применяемыми для доочистки от тяжёлых металлов природных и сточных вод [1]. Данные соединения состоят из областей с различной степенью полимеризации, гидратации и надмолекулярной организацией. Свойства оксигидратных гелей зависят от соотношения различных видов полимерных областей, которое определяется процессами структурообразования, протекающими на стадии синтеза. В работе представлены результаты компьютерного моделирования и экспериментального исследования процессов сорбции ионов марганца и кальция на оксигидратах циркония.

Эксперимент

Сорбция во многом определяется возможностью взаимного расположения активных взаимодействующих фрагментов и энергией взаимодействия. Компьютерное моделирование сорбционных процессов производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G [2]. В качестве модельных объектов были выбраны ионы марганца (II) и кальция. Марганец при pH, близком к нейтральному, может длительное время находиться в воде в двухвалентном состоянии [3]. Константы диссоциации гидроксидов Ca(OH)₂ и Mn(OH)₂ соответственно равны $4,3 \cdot 10^{-2}$ и $5,0 \cdot 10^{-4}$ [4], то есть значительная их доля находится в недиссоциированном состоянии. Поэтому моделировали сорбцию не ионов, а соответствующих гидроксидов. Моделирование сорбции проводилось на частицах [ZrO(OH)₂]_n, n = 3–10.

Экспериментально сорбция исследовалась на оксигидратах циркония, которые получали медленным осаждением раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония по методике, изложенной в работе [5]. Параметры синтеза образцов: pH = 9,15, количество соли в реакторе – 0,06 моль, время перемешивания после достижения pH – 1 ч, объём реактора – 5 л. Гель выдерживали в маточном растворе в течение суток, затем декантировали, отфильтровывали и высушивали на фильтре до воздушно-сухого состояния в течение трёх месяцев.

Сорбцию ионов кальция и марганца (II) изучали в динамическом режиме с использованием сорбционной колонки (сечение – 1 см², масса загрузки – 10 г) с движением сорбата снизу вверх. Концентрации ионов Ca²⁺ и Mn²⁺ определяли по стандартным методикам [6] – титрованием трилоном Б с индикатором мурексидом. Сорбционные свойства исследовали в природной воде, в которой концентрации этих ионов были скорректированы до значений, наблюдающихся в подземных водах [3]. Концентрации ионов Ca²⁺ и Mn²⁺ в модельной воде составляли соответственно 2,02 ммоль/л и 0,018 ммоль/л, pH = 7,2. Регенерацию сорбента проводили соляной кислотой (1:100).

Результаты и их обсуждение

В геле оксигидрата циркония, как и в любой термодинамически незамкнутой системе, могут присутствовать частицы с разными степенями полимеризации и гидратации [7]. Преобладание одних над другими обуславливается как внешними условиями, так и параметрами синтеза.

Структура гидроксида марганца Mn(OH)₂ представлена на рис. 1. Атом марганца имеет радиус 1,30 Å, он меньше атома циркония, радиус которого равен 1,60 Å [8]. Таким образом, марганец может встраиваться в структуру матрицы (рис. 2, 3).

При моделировании сорбции на различных фрагментах оксигидрата циркония, было обнаружено, что марганец образует 2-3 связи порядка $\sim 0,3$ с сорбционными центрами геля (ОН-группы). Кроме того, образуются 1-2 связи порядка $\sim 0,5$ между ОН-группами сорбируемого гидроксида и атомами циркония гелевой матрицы. Теплоты сорбции гидроксида марганца олигомерами оксигидрата циркония составляют в среднем -470 кДж/моль.

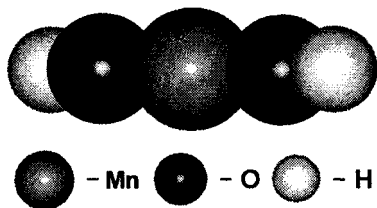


Рис. 1. Молекула гидроксида марганца

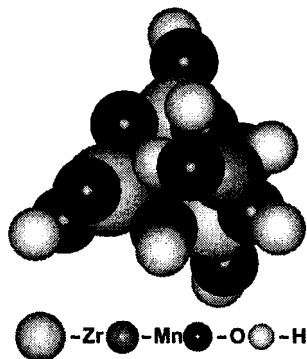


Рис. 2. Марганец, сорбированный тримером оксигидрата циркония

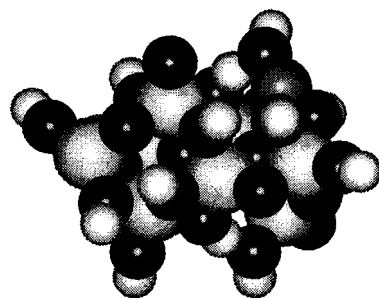


Рис. 3. Марганец, сорбированный октамером оксигидрата циркония

Таким образом, при сорбции марганца образуются химические связи, то есть идёт процесс хемосорбции. Следовательно, оксигидраты циркония должны обладать высокими сорбционными свойствами в отношении ионов марганца.

Радиус атома кальция равен $1,97 \text{ \AA}$ [8], что больше радиуса атома циркония, поэтому встраивание ионов кальция в матрицу цирконогеля сталкивается со стерическими трудностями. Удержание ионов кальция на поверхности обуславливается лишь наличием нескольких слабых связей с ОН-группами матрицы цирконогеля (рис. 4). Порядки связей кальция с сорбционными центрами геля варьируются в пределах $0,054-0,099$, что больше соответствует ван-дер-ваальсовому, а не координационному взаимодействию, то есть кальций практически не связан с матрицей. Одна из ОН-групп, принадлежащая гидроксиду кальция, имеет связь порядка $\sim 0,6$ с атомом циркония. Согласно [9] произведение растворимости (ПР) гидроксида кальция по первой ступени составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$, а гидроксида марганца (II) - $1,5 \cdot 10^{-9}$. То есть в нейтральной среде диссоциация гидроксида кальция невелика, поэтому в реальных условиях связь ОН-группы гидроксида кальция с матрицей цирконогеля будет оказывать незначительное

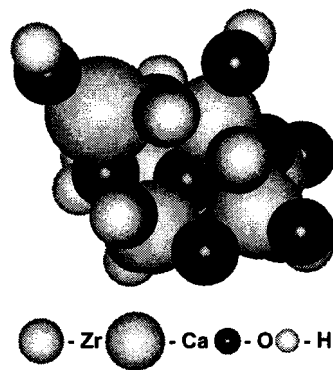


Рис. 4. Кальций, сорбированный пентамером оксигидрата циркония

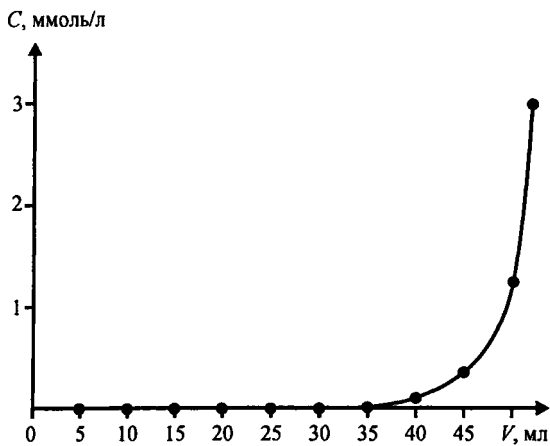


Рис. 5. Кинетика сорбционного извлечения ионов кальция сорбентами (на основе цирконогеля) в динамических условиях

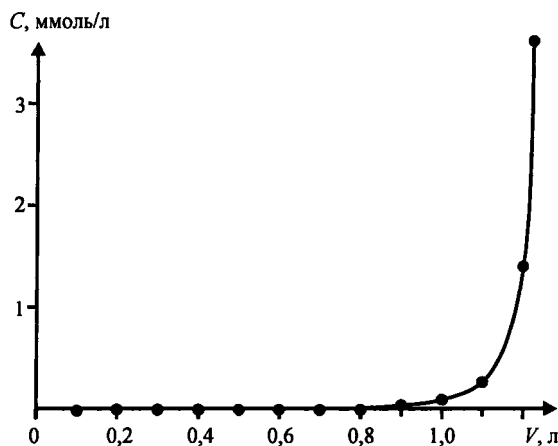


Рис. 6. Кинетика сорбционного извлечения ионов марганца сорбентами (на основе цирконогеля) в динамических условиях

влияние на общую прочность сорбционного комплекса. Таким образом, сорбция кальция на цирконогеле в основном имеет физический характер.

Для проверки адекватности модели были проведены эксперименты по изучению сорбционных свойств оксигидратов циркония. Кинетика извлечения кальция и марганца (II) показана на рисунках 5, 6. Зависимости имеют аналогичный характер, но сорбционная ёмкость исследуемых сорбентов по кальцию оказалась невысока и составила 0,008 ммоль/г. Сорбционная ёмкость сорбента по отношению к ионам Mn^{2+} составила 0,27 ммоль/г. Десятикратное использование сорбента с регенерацией соляной кислотой (1:100) не позволило выявить снижение сорбционной ёмкости к ионам марганца.

Заключение

При сорбции марганца фрагментами геля оксигидрата циркония образуются химические связи, то есть идёт процесс хемосорбции. Сорбированный кальций практически не связан с матрицей. Таким образом, сорбция кальция в основном имеет физический характер. Следовательно, оксигидраты циркония, согласно расчётам, должны обладать высокими сорбционными свойствами в отношении ионов марганца и небольшими - в отношении кальция.

Экспериментально определённая сорбционная ёмкость цирконогеля по отношению к ионам Mn^{2+} составила 0,27 ммоль/г, а по кальцию оказалась невысока и составила 0,008 ммоль/г.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_a).

Литература

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б.Г. Линсена; пер. с англ. - М.: Мир, 1973.-654 с.
2. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski etc. - Amsterdam: Elsevier, 1984. - 324 p.
3. Селюков, А.В. Новая технология обезжелезивания и деманганации природных вод / А.В. Селюков, Н.П. Куранов, В.Ф. Карасюк // Очистка и кондиционирование природных вод: сборник трудов НИИ ВОДГЕО, 2004. - Вып. 5. - С. 56-60.
4. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. - Л.: Химия, 1978.-392 с.
5. Сухарев, Ю.И. Направления структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь и др.// Журнал структурной химии, 2006. - Т. 47, № 1. - С. 146-151.
6. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1992.-400 с.
7. Прозоровская, З.Н. О гидроокисях циркония и гафния / З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев, Л.Н. Комиссарова и др. // Журнал неорганической химии. - 1972. - Т. 17. - С. 1524-1528.
8. Справочник химика / Гл. ред. Б.П. Никольский. - М.: Химия, 1966. - Т. 1. - С. 380.
9. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1971. - 456 с.

Поступила в редакцию 10 января 2008 г.