

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФРАГМЕНТАХ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

А.А. Лымарь, Е.А. Никитин

Экспериментальными и компьютерными методами изучали сорбционные свойства оксигидрата циркония. Компьютерное моделирование производилось с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией *ab initio*. При этом моделировались сорбционные комплексы фрагментов оксигидрата циркония с ионами Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . В рассчитанных комплексах определялись порядки связей по Малликену. Экспериментально сорбционную ёмкость определяли на гелях, полученных медленным гидролизом раствора оксихлорида циркония. Значения сорбции сопоставляли с суммой порядков связи сорбируемого металла и сорбционными центрами геля. Установлено, что данные величины находятся в линейной зависимости. Таким образом, порядок связи можно использовать для определения сорбции металлов на гелях оксигидрата циркония.

Ключевые слова: оксигидратные гели, компьютерное моделирование, порядок связи, сорбция.

Введение

Гели оксигидрата циркония нашли широкое применение для доочистки сточных вод от тяжелых металлов, а главное - в качестве материалов, используемых для сорбции радиоактивных элементов. На большинстве АЭС России и стран бывшего СССР до сих пор используется сорбент марки «Термоксид-3», созданный на основе цирконогеля, производимый в г. Березники Пермского края.

Разработка сорбционных материалов, способных работать при повышенных уровнях радиации, в данный момент актуальна для Челябинской области, как в связи с прошлыми радиационными катастрофами на ПО «Маяк», так и в связи со строительством Южно-Уральской АЭС. В то же время, создание технологии получения новых сорбентов невозможно без развития теоретических представлений о сорбционных процессах.

Экспериментальная часть

Методы компьютерной химии позволяют прогнозировать характеристики химических соединений с затратой лишь машинного времени. Однако для этого необходимо решить регрессионную задачу «структура-свойство». Поиск количественных соотношений «структура-свойство» основан на применении методов математической статистики для построения моделей, позволяющих по описанию структур химических соединений предсказывать их свойства.

Сорбционные свойства оксигидратов циркония изучали экспериментально и методами компьютерного моделирования. Компьютерное моделирование сорбционных комплексов производили при помощи комбинированной методологии с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G [1, 2]. Моделирование сорбции проводили на частицах $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$, $n = 3-10$. В качестве сорбируемых частиц были выбраны ионы: Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . В рассчитанных комплексах определяли порядки связей по Малликену, заряды на атомах сорбируемого металла по Малликену и теплоты реакции сорбции.

Экспериментально сорбционную ёмкость определяли на оксигидратах циркония, которые получали медленным осаждением раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония по методике, изложенной в работе [3]. Сорбцию изучали стандартным методом изомолярных серий [4] в статических условиях.

Результаты и их обсуждение

Считается, что сорбционными центрами в оксигидратных гелях являются концевые ОН-группы [4]. Однако можно утверждать лишь о наиболее вероятном взаимодействии сорбируемого иона и концевой ОН-группы. Теоретически возможно взаимодействие иона с любым участком геля. При этом в качестве сорбционных центров могут выступать как концевые ОН-группы, так и мостиковые ол- и оксо-связи.

При сорбции двухзарядного иона необязательно образование двух одинарных связей, поскольку электроны не имеют строгой локализованности в пространстве. В большинстве случаев может образовываться несколько связей с порядками менее единицы. Следовательно, важную роль должен играть размер иона, так как слишком маленький или слишком большой ионы будут либо образовывать меньше связей, либо искажать структуру матрицы геля. И то и другое приведёт к уменьшению теплоты реакции и, скорее всего, к уменьшению сорбционной способности.

Рассмотрим взаимодействие иона кальция Ca^{2+} с фрагментами оксигидрата циркония $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$, $n = 3-10$ (рис. 1). Связями, порядок которых менее 0,050, будем пренебрегать ввиду малости их вклада.

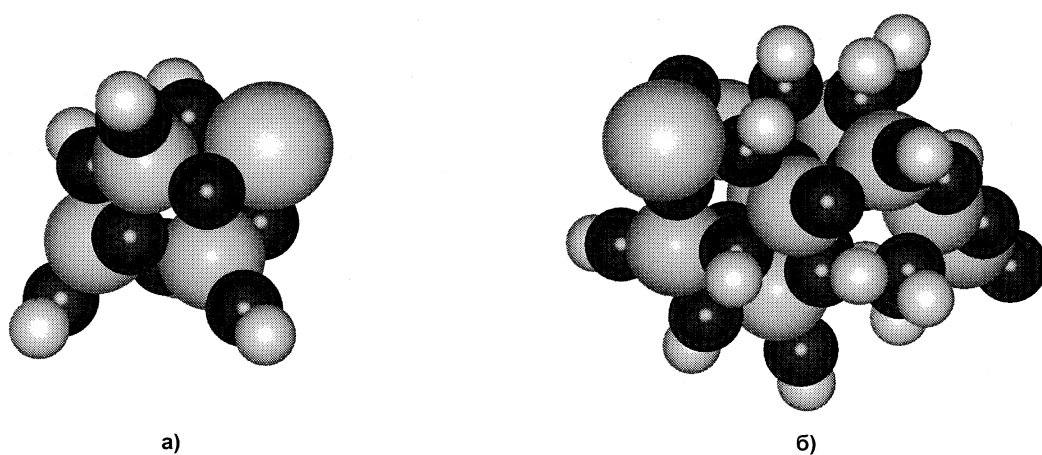
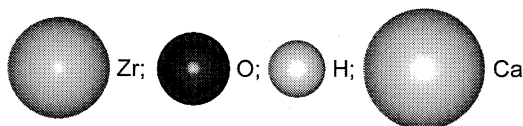


Рис. 1. Сорбционные комплексы тримера (а) и нонамера (б) оксигидрата циркония с ионом кальция:



Тример оксигидрата циркония $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_3$ образует с ионом кальция три связи. Две связи - через атомы кислорода с порядками 0,169 и 0,077 и одну связь - через концевую ОН-группу порядка 0,095. Распределение порядков связей по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 1. В табл. 2 приведены параметры сорбционных комплексов.

Распределение порядков связей иона кальция Ca^{2+} и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации n

Таблица 1

Сорбционные центры	Степени полимеризации (n) сорбционных комплексов $\{[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot \text{Ca}\}^{2+}$							
	3	4	5	6	7	8	9	10
	Порядки связей							
Концевые ОН-группы	0,095	0,100	0,102 0,089 0,094	—	0,130 0,086	0,129	—	0,099 0,063 0,129
Мостиковые ОН-группы	—	0,071	0,053	0,101 0,089	0,057	0,078 0,063	0,090	0,065
Оксо-связи	0,169 0,077	0,099 0,062	—	0,119	0,090	0,138	0,115 0,182	—

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом кальция

n	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона кальция	ΔH, кДж/моль
3	0,095	–	0,246	0,341	1,789	–761,9
4	0,100	0,071	0,161	0,332	1,793	–744,1
5	0,285	0,053	–	0,338	1,771	–689,8
6	–	0,190	0,119	0,309	1,784	–637,7
7	0,216	0,057	0,090	0,363	1,758	–836,6
8	0,129	0,141	0,138	0,408	1,749	–911,1
9	–	0,090	0,297	0,387	1,752	–729,8
10	0,291	0,065	–	0,356	1,752	–919,0

n – степень полимеризации фрагмента оксигидрата циркония $[ZrO(OH)_2]_n$; концевые ОН-группы – сумма порядков связей иона кальция с концевыми ОН-группами; мостиковые ОН-группы - сумма порядков связей иона кальция с мостиковыми ОН-группами; оксо-связи - сумма порядков связей иона кальция с оксо-связями; сумма порядков связей – сумма всех видов порядков связей иона кальция с гелем; заряд иона кальция - заряд на атоме кальция; ΔH - теплота реакции сорбции.

Ион кальция имеет достаточно большой радиус, поэтому образует связи сразу со всеми сорбционными центрами, находящимися рядом с ним. Вероятности взаимодействия с сорбционными центрами различных видов практически одинаковы. Однако порядки связей иона кальция с сорбционными центрами оксигидрата циркония имеют невысокие значения.

Рассмотрим взаимодействие иона марганца Mn^{2+} с фрагментами оксигидрата циркония (рис. 2). Распределение порядков связей иона марганца и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 3. В табл. 4 приведены параметры сорбционных комплексов.

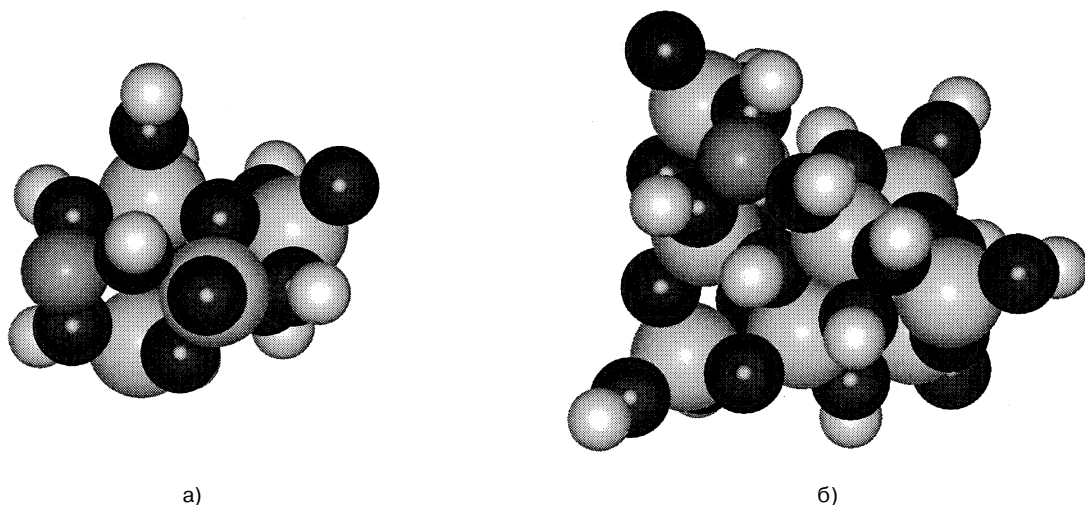


Рис. 2. Сорбционные комплексы пентамера (а) и нонамера (б) оксигидрата циркония с ионом марганца:

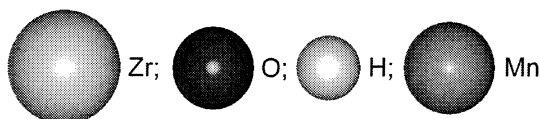


Таблица 3

Распределение порядков связей иона кальция Mn^{2+} и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации n

Сорбционные центры	Степени полимеризации (n) сорбционных комплексов $\{[ZrO(OH)_2]_n \cdot Mn\}^{2+}$							
	3	4	5	6	7	8	9	10
	Порядки связей							
Концевые ОН-группы	0,315	0,498	0,398 0,323	–	–	0,263	0,399 0,387 0,305	0,331 0,271
Мостиковые ОН-группы	–	0,429	0,328	0,319 0,290 0,353	0,283 0,364	0,288 0,218	–	–
Оксо-связи	–	–	–	–	0,456	0,355	–	0,391

Таблица 4

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом марганца

n	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона марганца	ΔH , кДж/моль
3	0,315	–	–	0,315	0,799	–995,2
4	0,498	0,429	–	0,927	1,406	–946,3
5	0,721	0,328	–	1,049	1,391	–1113,3
6	–	0,962	–	0,962	1,376	–1052,2
7	–	0,647	0,456	1,103	1,322	–1070,3
8	0,263	0,506	0,355	1,124	1,337	–1370,7
9	1,091	–	–	1,091	1,357	–1245,2
10	0,602	–	0,391	0,993	1,368	–1144,9

Пояснения см. к табл. 2.

Как видно из табл. 3 и 4, ион марганца преимущественно образует связи с концевыми и мостиковыми ОН-группами.

Рассмотрим взаимодействие иона никеля M^{2+} с фрагментами оксигидрата циркония (рис. 3). Распределение порядков связей иона никеля и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 5. В табл. 6 приведены параметры сорбционных комплексов.

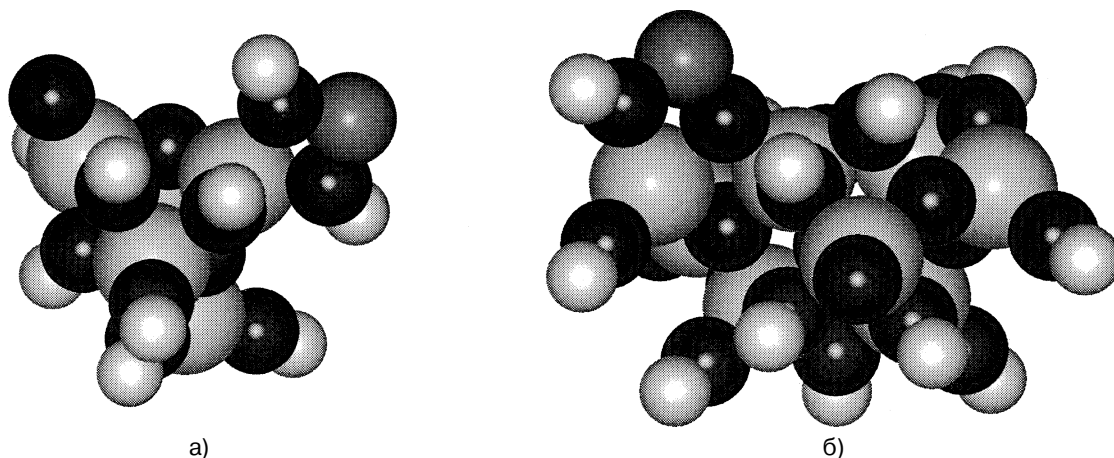
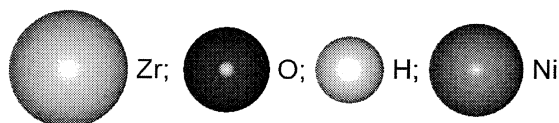


Рис. 3. Сорбционные комплексы пентамера (а) и октамера (б) оксигидрата циркония с ионом никеля:



Распределение порядков связей иона никеля Ni²⁺ и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации n

Сорбционные центры	Степени полимеризации (n) сорбционных комплексов {[ZrO(OH) ₂] _n ·Ni} ²⁺					
	3	4	5	8	9	10
	Порядки связей					
Концевые OH-группы	0,398	0,398 0,689	0,531 0,498	0,466	0,442 0,336 0,241	0,299
Мостиковые OH-группы	–	–	–	–	–	0,228 0,445
Оксо-связи	0,661	–	–	0,657	–	0,067

Таблица 6

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом никеля

n	Концевые OH-группы	Мостиковые OH-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона никеля	ΔH, кДж/моль
3	0,398	–	0,661	1,059	1,301	–1425,7
4	1,087	–	–	1,087	1,282	–1489,7
5	1,029	–	–	1,029	1,360	–1295,4
8	0,466	–	0,657	1,123	1,257	–1460,0
9	1,019	–	–	1,019	1,349	–1553,4
10	0,299	0,673	0,067	1,039	1,332	–1377,4

Пояснения см. к табл. 2.

В отличие от кальция и марганца большинство связей, образованных ионом никеля - это связи с концевыми OH-группами. Вероятности образования связей с мостиковыми OH-группами и с оксо-связями составляют 0,10 и 0,22.

Рассмотрим взаимодействие иона меди Cu²⁺ с фрагментами оксигидрата циркония (рис. 4). Распределение порядков связей иона меди и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 7. В табл. 8 приведены параметры сорбционных комплексов.

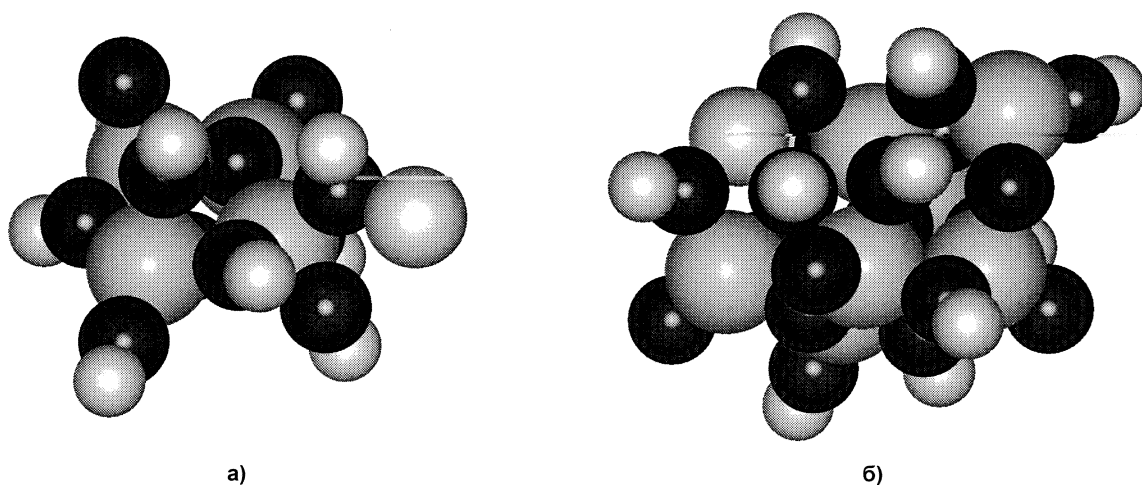


Рис. 4. Сорбционные комплексы тетрамера (а) и гептамера (б) оксигидрата циркония с ионом меди:

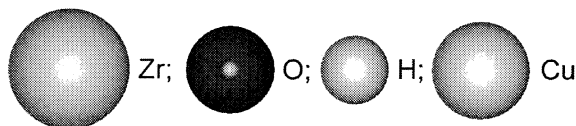


Таблица 7

Распределение порядков связей иона меди Cu^{2+} и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации n

Сорбционные центры	Степени полимеризации (n) сорбционных комплексов $\{[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot \text{Cu}\}^{2+}$					
	3	4	5	6	7	10
Концевые ОН-группы	0,138	0,253	0,281 0,249	0,170	0,251 0,311	0,340
Мостиковые ОН-группы	–	–	–	–	0,250	–
Оксо-связи	0,186	–	0,265	0,242	–	–

Таблица 8

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом меди

n	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона меди	ΔH , кДж/моль
3	0,138	0,186	–	0,324	0,823	–1307,2
4	0,253	–	–	0,253	0,843	–1236,5
5	0,530	–	0,265	0,795	1,462	–1233,3
6	0,170	–	0,242	0,412	0,749	–1349,9
7	0,562	0,250	–	0,812	1,477	–1253,0
10	0,340	–	–	0,340	0,796	–1509,0

Пояснения см. к табл. 2.

Ион меди, аналогично иону никеля, образует связи преимущественно с концевыми ОН-группами.

В реальном геле оксигидрата циркония могут присутствовать частицы с различными степенями полимеризации. Предположим, что вероятность образования всех частиц примерно одинакова, тогда сопоставление экспериментальных данных необходимо производить с усреднёнными по степеням полимеризации величинами.

Экспериментально определённые значения сорбции сопоставляли с суммой порядков связи сорбируемого иона и сорбционными центрами геля (рис. 5).

Все зависимости имеют линейный характер. При этом, если в качестве дескриптора рассматривать порядки связей с концевыми ОН-группами, то значения сорбции можно вычислить по уравнению (1) с коэффициентом корреляции 0,934. Для мостиковых ОН-групп по уравнению (2) с коэффициентом корреляции 0,906. Для оксосвязей по уравнению (3) с коэффициентом корреляции 0,932. Для общей суммы порядков связей по уравнению (4) с коэффициентом корреляции 0,897.

$$\Gamma = -0,19 + 2,31 \cdot \text{end}, \quad (1)$$

$$\Gamma = 0,11 + 1,93 \cdot \text{ol}, \quad (2)$$

$$\Gamma = -0,49 + 4,19 \cdot \text{охо}, \quad (3)$$

$$\Gamma = -0,24 + 1,55 \cdot \text{ВО}, \quad (4)$$

$$\Gamma = -1,26 - 0,002 \cdot \Delta H. \quad (5)$$

Таким образом, лучшим критерием из рассмотренных для определения величины сорбируемости ионов двухвалентных металлов является среднее по степеням полимеризации значение суммы порядков связей иона с концевыми ОН-группами оксигидрата циркония.

С повышением значения сорбционной ёмкости теплоты реакции сорбции возрастают по модулю (рис. 6).

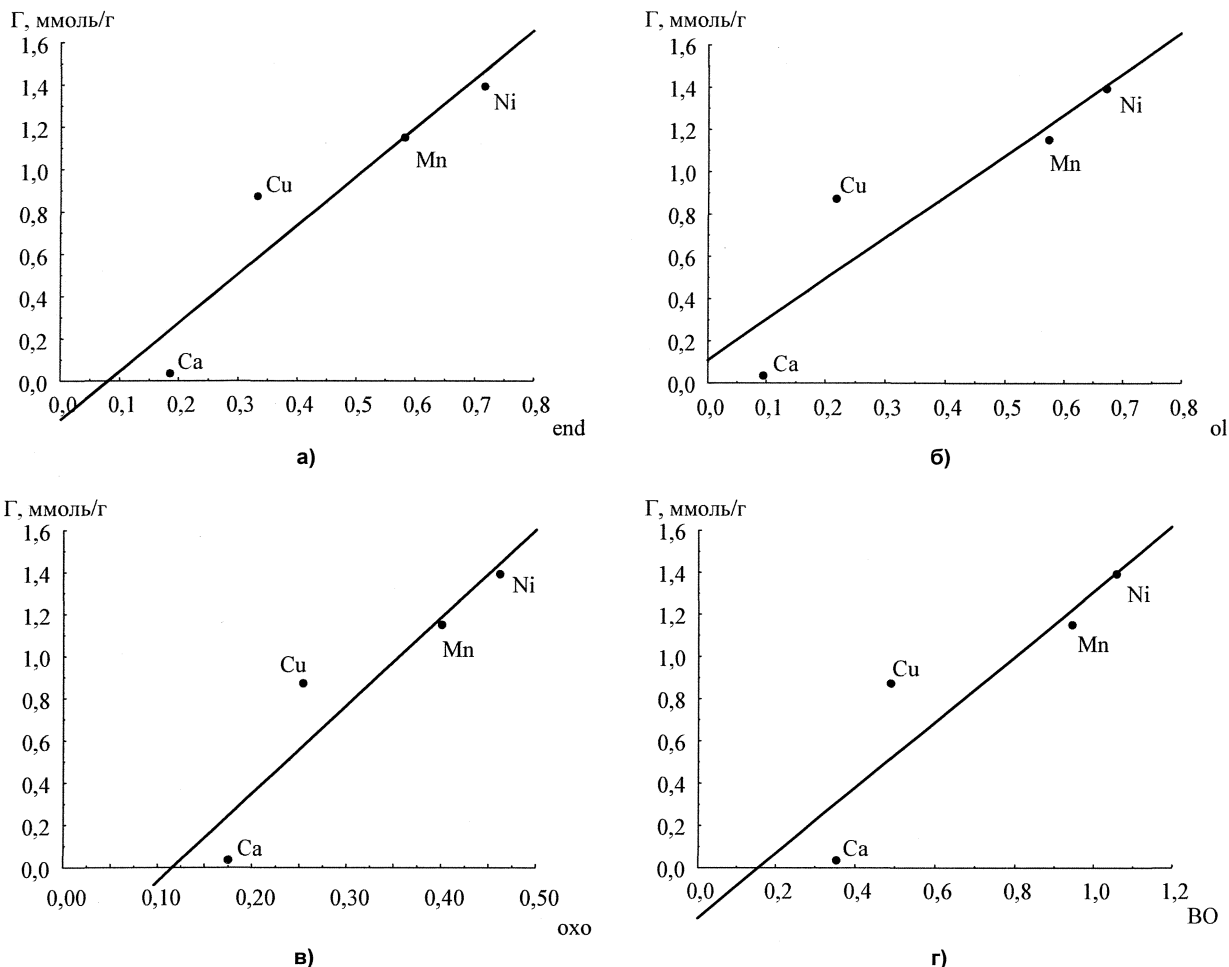


Рис. 5. Зависимость величины сорбции от суммы порядков связи сорбируемого иона с гелем: end – сумма порядков связей иона кальция с концевыми OH-группами; ol – сумма порядков связей иона кальция с мостиковыми OH-группами; охо – сумма порядков связей иона кальция с оксо-связями; ВО – сумма порядков связей иона кальция с гелем; а) взаимодействие с концевыми OH-группами; б) взаимодействие с мостиковыми OH-группами; в) взаимодействие с оксосвязями; г) суммарный порядок связей

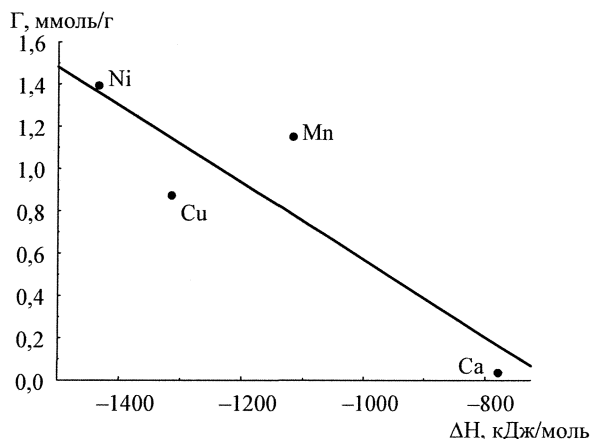


Рис. 6. Зависимость величины сорбции от теплоты реакции

Зависимость описывается уравнением (5) с коэффициентом корреляции 0,885.

Заключение

Экспериментально определённая сорбционная способность оксигидратов циркония по отношению к ионам марганца, никеля, меди и кальция коррелирует с вычисленными при моделировании теплотой реакции сорбции и суммой порядков связей атома сорбируемого металла с ато-

мами, принадлежащими оксигидрату циркония. Порядок связи по Малликену и теплоты реакции сорбции можно использовать в качестве дескриптора для определения сорбируемости металлов на оксигидратных гелях.

Литература

1. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski et al. - Amsterdam: Elsevier, 1984. - 324 p.
2. Granovsky A.A. - <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
3. 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.
4. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. - М.: Мир, 1966. - 188 с.

Поступила в редакцию 24 февраля 2010 г.

SORPTION MODELING FOR SOME DIVALENT METALS IONS ON ZIRCONIUM OXYHYDRATE FRAGMENTS

Sorption properties of zirconium oxyhydrate were studied by experimental and computer methods. Monte-Carlo method and following optimization ab initio were used for computer modeling. At that modeling was carried out for sorption complexes of zirconium oxyhydrate fragments with Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} Ions. Bond orders according to Mulliken in complexes were calculated. Experimentally sorptive capacity was determined for gels produced by slow hydrolysis of zirconium oxychloride solution. Sorption values correlated with the sum of sorbate and gel sorption centers bond orders. It was shown that linear relationship existed between given values. Therefore, the bond order may be used for determination of metal sorption by zirconium oxyhydrates gels.

Keywords: oxyhydrate gels, computer modeling, bond order, sorption.

Lymar Andrey Anatolievich - PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Лымарь Андрей Анатольевич - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: andreylymar@susu.ru

Nikitin Evgeniy Aleksandrovich - PhD (Chemistry), Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Никитин Евгений Александрович - кандидат химических наук, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: nikitin@susu.ru