

УДК 541.183:628.515

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЛАУКОНИТА УРАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ю.И. Сухарев (1), В.А. Потёмкин (2), Е.А. Григорьева (1)
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru (1)

(1) Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

(2) Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 12 октября 2003 г.

Введение

Для глауконита уральского месторождения авторами проведено комплексное физико-химическое исследование сорбционных свойств. Экспериментальным путем получены сорбционные параметры для ряда химических элементов, таких как ионы жесткости, тяжелые металлы, редкоземельные элементы, ионы аммония. Математическое моделирование структуры слоистых силикатов на примере глауконита позволяет реально оценить не только геометрические факторы сорбции (преимущественную локализацию ионов), но и произвести ряд термодинамических расчетов, объясняющих природу, химизм сорбции, а также сопоставить теоретические и экспериментальные данные. Моделирование структуры веществ является одним из новых и современных способов прогнозирования процессов, происходящих на поверхности сорбента. Математическая модель сорбента позволяет производить расчет энергетических факторов, что при обычном эксперименте невозможно. Результаты математических расчетов могут объяснить полученный эффект сверх стехиометрической сорбции редкоземельных элементов минералом.

1. Экспериментальная часть

Для моделирования и расчетов сорбционных характеристик — параметров изначально был произведен расчет геометрических координат каждого из атомов фрагмента структуры глауконита $(K(R_{1,33}^{3+}R_{0,67}^{2+})(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2)_3$, где R — Fe, Al в программе MathCad 6.0, на основании полученных экспериментальных данных. В рамках программы DENSON/MERA for Solutions [1—4] произведено моделирование взаимодействий в системе «глауконит — вода — катион металла — противоион». Для сорбционной системы были заданы реальные концентрации компонентов. Масса моделируемой структурной единицы составляет 1110,06 а. е. м. или г/моль. При плотности глауконита, равной 1,796 г/см³ [5], моль таких фрагментов занимает объем 618,1 см³. Минимальная пористость глауконита, согласно [6] составляет 0,129 по объему, максимальная — 0,247. Тогда объем воды в порах глауконита может составлять величину от 79,73 см³ до 152,66 см³ на моль структурных единиц. При плотности воды 0,9971 г/см³ (при 25 °С) ее масса в порах глауконита составит от 79,96 г до 153,10 г на моль структурных единиц глауконита, что соответствует величинам от 4,44 моль до 8,50 моль воды на моль структурных единиц глауконита. Концентрация солей металлов принималась равной 0,1 моль/л. Поскольку объем воды в порах моля структурных единиц составляет от 79,73 см³ до 152,66 см³, то количество солей в этом объеме составит от 0,007973 моль до 0,015266 моль. Таким образом сорбционная

система моделировалась, исходя из мольных соотношений глауконит: вода : соль, равных 1: 4,44 : 0,007973 и 1 : 8,50 : 0,015266. Для учета влияния соседних ячеек использованы периодические граничные условия и приближение Борна.

2. Результаты и их обсуждение

Полученные в DENSON/MERA результаты расчетов сопоставлены с экспериментально измеренными характеристиками сорбции [6]. В качестве опорной характеристики сорбции принято значение Γ (ммоль/г) при равновесной концентрации катиона $C_{\text{рав}} = 0,10$ моль/л, поскольку значение сорбции определено для всех исследованных катионов. Очевидно, что величина адсорбции при постоянной равновесной концентрации является отражением константы равновесия «раствор — поверхность» и, таким образом, должна зависеть экспоненциально от энергетических характеристик модельной системы или логарифм величины адсорбции должен зависеть линейно от энергетических характеристик модельной системы. Последнее утверждение не противоречит и классическим принципам термодинамики, поскольку согласно уравнению изохоры Вант–Гоффа логарифм константы равновесия линейно связан с изменением свободной энергии системы. Действительно, как видно из рис. 1 наблюдается существенная линейная взаимосвязь логарифма величины адсорбции с полной энергией взаимодействия катиона металла с компонентами системы.

Полная энергия взаимодействия в системе в рамках модели MERA представляется в виде суммы вкладов кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При этом особую роль в адсорбции катионов металлов играют ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Зависимость величины логарифма адсорбции (Γ , ммоль/г) от энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий (E_{VDW}) катиона металла с компонентами системы приведена на рис. 2.

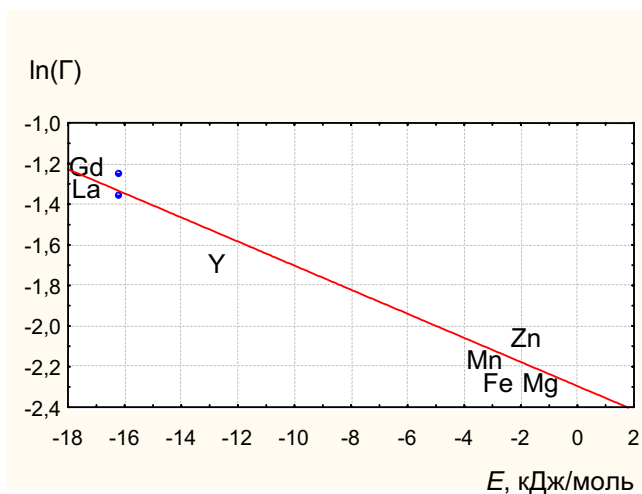


Рис. 1. Зависимость величины логарифма адсорбции (Γ , ммоль/г) от полной энергии взаимодействия (E) катиона металла с компонентами системы.

Коэффициент корреляции $R = 0,975$;
коэффициент Фишера $F = 94,6$;
стандартное отклонение $S = 0,11$

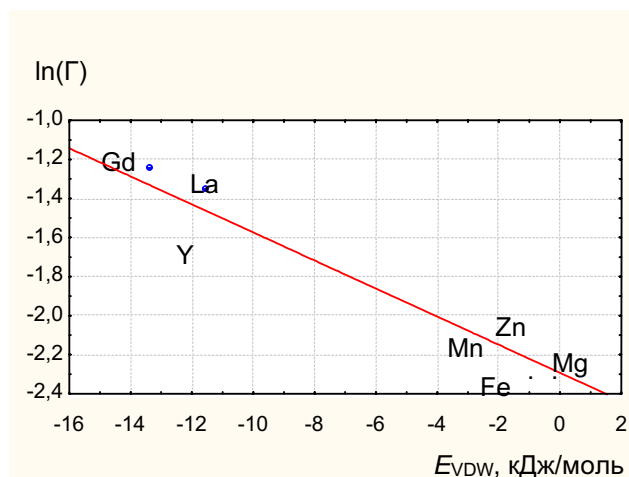


Рис. 2. Зависимость величины логарифма адсорбции (Γ , ммоль/г) от энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий (E_{VDW}) катиона металла с компонентами системы.

Коэффициент корреляции $R = 0,956$;
коэффициент Фишера $F = 53,1$;
стандартное отклонение $S = 0,14$

Значительно меньшую роль в адсорбции катионов металлов играют кулоновские взаимодействия. Зависимость величины логарифма адсорбции (Γ , ммоль/г) от энергии кулоновских взаимодействий (E_Q) катиона металла с компонентами системы приведена на рис. 3.

При расчете на минимальную пористость характер закономерностей практически не изменяется. Происходит увеличение коэффициентов при энергии в уравнениях (1)–(3), что объяснимо, поскольку понижение удельной поверхности при снижении пористости приводит к необходимости увеличения вклада поверхностной энергии для достижения равной величины адсорбции.

Из анализа полученных закономерностей можно отметить довольно резкое влияние кулоновских взаимодействий на величину адсорбции. Так, абсолютное значение коэффициента при энергии кулоновских взаимодействий в уравнении (3) почти втрое выше, чем абсолютное значение коэффициента при энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в уравнении (2). Полученный факт достаточно очевиден, поскольку хорошо известно увеличение способности к сорбции с увеличением заряда катиона. Однако в данном случае увеличение не является вполне закономерным. Так катион трехвалентного железа (рис. 3) обладает крайне низкой способностью к сорбции. Последнее связано с тем, что малый (по сравнению с La^{3+} и Gd^{3+}) катион трехвалентного железа хорошо сольватируется. Большой же размер гидратного комплекса катиона железа способствует снижению эффективного заряда частицы, что и приводит к понижению способности к сорбции.

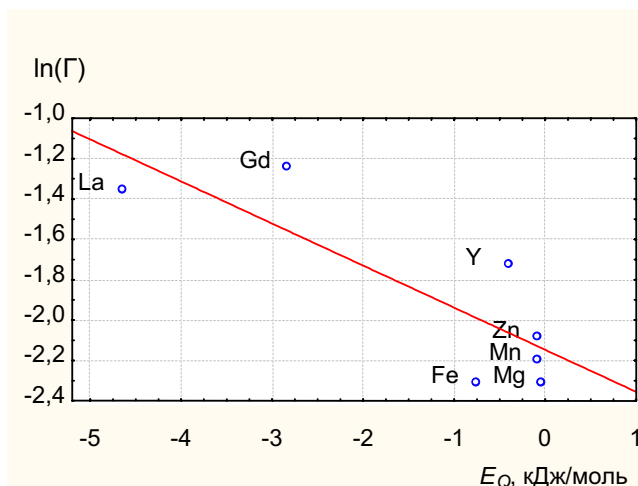


Рис. 3. Зависимость величины логарифма адсорбции (Γ , ммоль/г) от энергии кулоновских взаимодействий (E_Q) катиона металла с компонентами системы.

Коэффициент корреляции $R = 0,828$; коэффициент Фишера $F = 10,9$; стандартное отклонение $S = 0,28$

Расчет для максимальной пористости проводили с использованием следующих соотношений:

$$\ln(\Gamma) = -2,296 - 0,0593E, \quad (1)$$

$$\ln(\Gamma) = -2,292 - 0,0719E_{VDW}, \quad (2)$$

$$\ln(\Gamma) = -2,292 - 0,0719E_{VDW}, \quad (3)$$

$$\ln(\Gamma) = 1800 + 810E_W. \quad (4)$$

Достаточно важной является существенная зависимость способности к адсорбции от энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Действительно, катионы La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} обладают крупной электронной оболочкой с хорошо поляризуемыми d (а гадолиний и f) электронными уровнями. Последнее, в соответствии с формулой Лондона и соотношением Клаузиуса–Моссотти, приводит к наличию высокого потенциала дисперсионных взаимодействий, являющихся важнейшей составляющей ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Это и обеспечивает лучшую сорбируемость данных катионов на глауконите. В пользу данного предположения говорит и тот факт, что в случае сорбции по ионному механизму величина обменной емкости глауконитов как неорганических ионообменников определялась бы только зарядом катиона, что не соответствует наблюдаемым закономерностям (рис. 2–4). Вариация состава элементарного фрагмента в пределах общей формулы $(K(R_{1,33}^{3+}R_{0,67}^{2+})(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)_3$ путем изменения элементов R не приводит к существенному изменению энергий взаимодействий в ряду катионов редко-земельных элементов, что говорит о неспецифичности участков сорбции. В отличие от них, энергии взаимодействий катионов элементов низших периодов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) весьма существенно зависят от характера элементов R и минимальны в случае меньших

по катионному радиусу элементов ($R^{3+} = Al^{3+}$; $R^{2+} = Mg^{2+}$). Это говорит о преимущественно ионообменном механизме сорбции катионов элементов низших периодов путем замещения протонов во фрагментах $-R-OH$ или $>R-OH$.

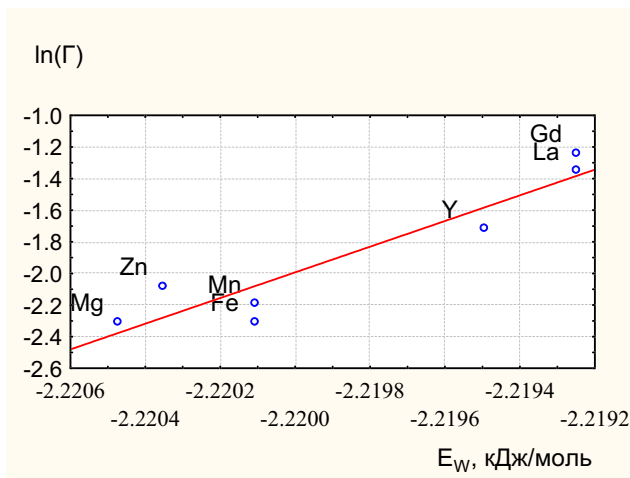
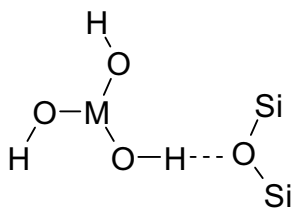


Рис. 4. Зависимость величины логарифма адсорбции (Γ , ммоль/г) от полной энергии взаимодействия (E_W) воды с компонентами системы

Коэффициент корреляции $R = 0,938$; коэффициент Фишера $F = 36,3$; стандартное отклонение $S = 0,17$

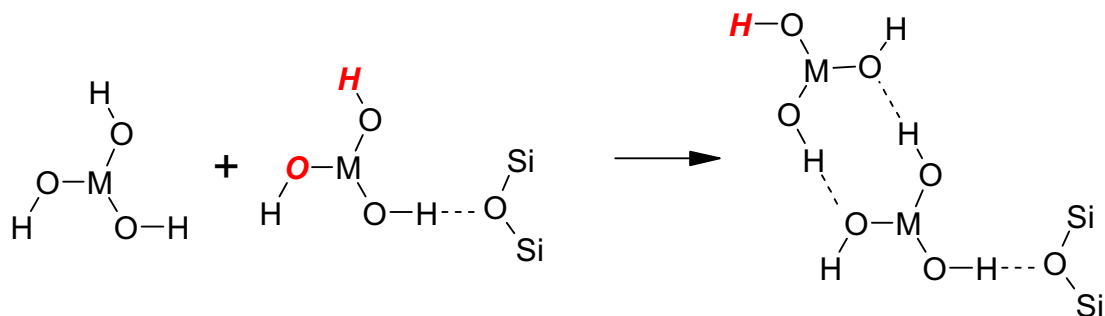
Следует отметить, что энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий катионов редкоземельных элементов весьма велики по абсолютной величине (см. табл.) и имеют порядок сходный с энергиями специфических взаимодействий, таких как водородная связь или контакты галоген — галоген. Следовательно, взаимодействие в сорбционном комплексе «катион редкоземельного элемента — глауконит» может иметь специфический характер. Последнее может быть обусловлено либо непосредственным специфическим взаимодействием катиона редкоземельного элемента с атомами кислорода глауконита, либо образованием водородных связей оксигидратной формы редкоземельного элемента с атомами кислорода глауконита:



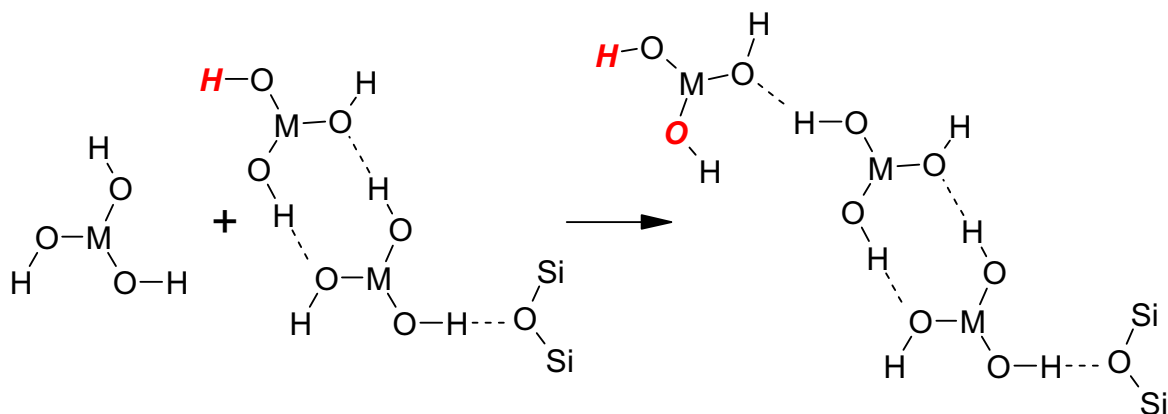
Энергии взаимодействия катионов с компонентами системы
«глауконит — вода — катион металла — противоион»

Катион	E , кДж/моль	E_{VDW} , кДж/моль	E_Q , кДж/моль
La^{3+}	-16,3	-11,6	-4,7
Fe^{3+}	-1,7	-0,9	-0,8
Gd^{3+}	-16,3	-13,4	-2,9
Y^{3+}	-11,5	-11,1	-0,4
Mg^{2+}	-0,2	-0,1	-0,1
Mn^{2+}	-2,2	-2,1	-0,1
Zn^{2+}	-0,8	-0,7	-0,1

В этом случае, оставшаяся свободная пара гидроксильных групп может инициировать последующий рост цепочки полимерного оксигидрата:



Выделены атомы, способные к дальнейшему образованию водородных связей. Данный процесс может обуславливать вид кривых, наблюдаемых при многократной веерной адсорбции, поскольку сорбция второй частицы $M(OH)_3$ на изоструктурной частице с образованием двух водородных связей имеет преимущество. Сорбция третьей частицы должна протекать несколько хуже, поскольку свободной для водородной связи у внешней частицы остается только один атом водорода, образование же бифуркатных водородных связей представляется маловероятным. Сорбция четвертой частицы вновь должна протекать лучше вследствие двух потенциальных центров образования водородных связей и т. д. Поскольку рост цепей при многократной веерной адсорбции начинается происходить асинхронно и в адсорбционном слое одновременно начинают присутствовать цепочки с одним и двумя концевыми центрами образования водородных связей:



Следует отметить также конкурирующее влияние воды на данный процесс. Очевидно, что для сорбции, оксигидратная частица должна во-первых освободиться от собственной сольватной оболочки; во-вторых, вытеснить воду с поверхности глауконита. Действительно, в соответствии с рис. 4 наблюдается снижение величины сорбции при понижении энергии взаимодействий воды с компонентами системы.

Таким образом, сорбция редкоземельных элементов на глауконите обеспечивается водородными связями и включает в себя периодическое образование одной или двух таких связей. Конкурирующее влияние на процесс оказывают молекулы воды. Сорбция элементов низших периодов имеет ионообменный характер.

Заключение

Полученные экспериментальные данные по сорбции тяжелых металлов, редкоземельных элементов находят подтверждение при математических расчетах в виде взаимосвязей величины адсорбции и энергетических характеристик модельной системы.

Специфичность глауконита к редкоземельным элементам обусловлена образованием водородных связей оксигидратной формы редкоземельного элемента с атомами кислорода глауконита. Процесс включает в себя периодическое образование одной или двух водородных связей, что также подтверждается высокой энергией ван-дер-ваальсовых взаимодействий катионов редкоземельных элементов.

В отличие от редкоземельных элементов, сорбция тяжелых металлов, ионов аммония имеет ионообменный характер.

Список литературы

1. Потемкин В.А., Барташевич Е.В., Белик А.В. Расчет атомных радиусов с поправкой на электростатические взаимодействия // Журн. физ. химии, 1995. Т. 69. № 1. С. 106—109.
2. Потемкин В.А., Барташевич Е.В., Белик А.В. Новые представления об объемной форме молекул // Журн. общ. химии, 1995. Т. 65. № 2. С. 205—208.
3. Потемкин В.А., Белик А.В., Красильников В.Б. Модель расчета плотности растворов по структурным данным их компонентов // Журн. структ. химии, 1995. Т. 36. № 3. С. 564—567.
4. Потемкин В.А., Барташевич Е.В., Белик А.В. Новые подходы к прогнозу термодинамических параметров веществ по молекулярным данным // Журн. физ. химии, 1996. Т. 70. № 3. С. 448—452.
5. Сухарев Ю.И., Ходоровская Н.И., Кувыкина Е.А. Использование глауконита в процессах водоподготовки // Сырьевая база для керамической, стекольной и огнеупорной промышленности Урала. Проблемы. Решения.: Сборник докладов научно-практической конференции.: Челябинск: Правительство города Челябинска, 23—25 сентября 2002. 2002. С. 95—99.
6. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Неорганические иониты и возможности их применения для очистки окружающей водной среды от техногенных загрязнений // Труды Международного Форума по проблемам науки, техники и образования, 2001. Т. 3. С. 85—88.