



## К вопросу о химизме сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов

Зеленин В.И., Сагалова М.С., Сухарев С.Б., Денисова Э.И.

*Уральский государственный технический университет, Екатеринбург*

### Аннотация

В работе представлен анализ сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов на основе сопоставления экспериментальных результатов и теоретических и эмпирических моделей

### Введение

Отсутствие теории сорбции, способной описать всю совокупность элементарных актов этого процесса, вызывает необходимость создания полуколичественных моделей сорбционного взаимодействия, которые помогают делать прогнозы поведения сорбентов в определенных условиях, являясь при этом промежуточным этапом на пути создания теоретической базы для более совершенных моделей. Одним из направлений моделирования является обобщение экспериментального материала на основе анализа корреляционных зависимостей сорбции с характеристиками состояния сорбированных форм в фазе сорбента.

### Анализ закономерностей сорбционного взаимодействия

В наших исследованиях подтверждается также отмеченная в литературе [1, 2] зависимость сорбируемости от прочности гидрокомплексов ионов металлов сорбата, что свидетельствует о возможности их образования в начальной стадии сорбции, например, за счет водородных связей. Свойства гидросоединений характеризуются константами ионизации ( $pK_f$ ) акваионов и энергией образования ( $\Delta G_{гк}$ , ккал/моль) нейтрального гидрокомплекса. Для сорбции ионов на гидроксиде железа наблюдаются следующие зависимости:

	Fe	Cr	Al	Cu	Zn	Co	Ni
$pK_f$	2,2	3,8	5,1	6,8	8,8	8,9	10,6
$\Delta G_{гк}$	167,2	207,3	229,9	59,5	131,5	123,5	86,1
S	2,95	2,26	1,5	0,99	0,88	0,51	0,38

S - величина сорбции ( $\Gamma$ , мг-ат/г) этих ионов на гидроксиде железа из стехиометрических фторидных растворов. Сравнивая приведенные значения для двух- и трехвалентных металлов внутри групп и между ними, можно сделать вывод - сорбционное взаимодействие идет через образование гидрокомплексов (гидросоединений), и величина сорбции зависит от их свойств ( $\Delta G_{гк}$ ,  $pK_f$ ). С увеличением прочности связей растет сорбционная емкость. Логичным представляется предположение о связи прочности других

соединений, образующихся в процессе сорбции на гидроксидах, с величиной сорбируемости ионов металлов, их образующих. Это подтверждается результатами исследований сорбции ванадия и молибдена, селена и теллура, находящихся в растворе в анионной форме. Сорбируемость в данных системах выше в условиях, способствующих образованию соединений сорбата с металлом гидроксида. На хемосорбцию этих ионов указывает значительное превышение сорбируемости над обменной емкостью гидроксидов при высокой концентрации сорбата, положительное влияние на сорбцию добавок аммонийных или натриевых солей, оказывающих высаливающее действие при фазообразовании и стабилизирующих состояние полимеризованных ионов. Растворимость образующихся соединений металлов также определяет величину их сорбции. Например, сорбируемость селенит-, теллуригит- и теллуригит-ионов, способных образовывать нерастворимые соединения с металлом гидроксида, существенно выше сорбируемости селенат-ионов, соединения с которыми растворимы. Аналогичный эффект наблюдается при сорбции мышьяка на гидроксидах металлов.

О характере установленных зависимостей можно судить, рассматривая известные теоретические и эмпирические модели сорбционного взаимодействия. Равновесную сорбцию обычно характеризуют коэффициентом распределения [3].

$$K = (V_f c N_A)^{-1} \sum_j O_j n_j \varphi(\chi_f, t) d\chi_j,$$

где  $V_f$  - объем сорбирующей фазы,  $N_A$  - число Авогадро.

При приближении к равновесию функция  $\varphi(\chi_f, t)$  сужается, величины  $O_j$  и  $n_j$  (доля заполненных центров сорбции и число центров) становятся независимыми от  $\chi_f$  (параметр состояния сорбирующей частицы в фазе сорбента), число всех центров, кроме наиболее устойчивых, уменьшается, а коэффициент  $K$  стремится к значению

$$K_e = K_o \exp - \left( \frac{\Delta F}{kT} \right) \quad (1),$$

где  $K_o$  - отношение коэффициентов термодинамической активности сорбата в фазе сорбента и в среде,  $\Delta F$  - стандартное изменение свободной энергии сорбата в процессе сорбции, которое в случае образования в процессе сорбции гидроксиокомплексов или других соединений в фазе сорбента связано с изменением свободной энергии образования этих соединений -  $\Delta G$ . Последнюю можно определить по справочным данным и используя различные эмпирические зависимости. Одна из таких зависимостей приведена в [4].

$$\Delta F_{R_{ij}}^0 = -4,184 \frac{c_{ij}}{b_{ij}} (K_i - A_j)^{n_j} \quad (2)$$

где  $\Delta F_{R_{ij}}^0$  - расчетная энтальпия реакции образования оксидного соединения  $b_{ij}B_i c_{ij}C_j$ ;  $c_{ij}/b_{ij}$  - отношение стехиометрических коэффициентов;  $K_i$  - параметр  $i$ -го катиона, характеризующий основность оксида  $B_i$  или стабильность образующегося катиона;  $A_j$  - параметр  $j$ -го аниона, характеризующий кислотность оксида  $C_j$ ;  $n_j$  - характеристический параметр аниона.

Для расчетов использовалась методика, изложенная в [4], по которой энтальпия реакции образования сложного оксидного соединения ( $b_{ij}B_i c_{ij}C_j$ ) из оксидов  $B_i$  и  $C_j$  в стандартных условиях рассчитывается по формуле (2). Параметр  $A_j$  для  $CO_3^{2-}$  был выбран за точку отсчета и приравнен к нулю. Поэтому полученные величины  $A_j$  характеризуют устойчивость  $j$ -го аниона по сравнению с устойчивостью карбонатного аниона. В соответствии с предполагаемым составом исследуемых образцов характеристические коэффициенты для катионов реакций образования сложных веществ из оксидов для ионов  $Ag^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $ZrO_3^{2-}$  рассчитывались, с использованием известных энтальпий образования возможных соединений, энтальпий образования оксидов и уже найденных авторами работы [4] характеристических коэффициентов анионов.

С учетом полученных стандартных энтальпий образования соединений и энтальпий образования оксидов рассчитывались стандартные энтальпии реакций по формуле:

$$\Delta H_{R_{ij}}^0 = \Delta H_{298}^0 (b_{ij} B_i c_{ij} C_j) - b_{ij} \Delta H_{298}^0 (B_i) - c_{ij} \Delta H_{298}^0 (C_j), \quad (3)$$

Подбирая с помощью программного обеспечения MS Excell'97 параметр  $K_i$ , можно приравнять расчетную стандартную энтальпию реакции образования к найденной из табличных данных. Таким образом, находились характеристические параметры для катионов (для каждой реакции). Затем, из набора параметров для каждого катиона, находилось среднее. На основе созданной базы данных по катионам ( $K_i$ ) подобным же образом находились характеристические коэффициенты  $A_j$  и  $n_j$  для анионов. Варьированием данных по коэффициентам ( $A_j$  и  $n_j$ ) так, чтобы энтальпия реакции образования была равна энтальпии, рассчитанной по (3), находились неизвестные характеристические коэффициенты для анионов.

Затем усреднением коэффициентов для одного аниона, найденных из реакций образования различных сложных оксидов, получались табличные характеристические коэффициенты ( $A_j$  и  $n_j$ ). Средняя ошибка, возникающая при расчетах по использованной методике и сравнении с известными термодинамическими параметрами, составляет 3%.

Определение  $\Delta H$  по приведенной методике носит оценочный характер, но оно в определенной степени помогает понять механизм сорбции и прогнозировать ее эффективность. Величина  $(K_i - A_j)^{nj}$  характеризует разницу в кислотно-основных свойствах взаимодействующих веществ и, в итоге, прочность продуктов взаимодействия. Рассчитанные нами значения  $K_i$  и  $A_j$  и приведенные в [4] сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Оценка параметров катионов и анионов

Катион	$K_i$	Анион	$A_j$	$n_j$
$Mn^{2+}$	7,00	Карбонат	0*	1,47
$Ca^{2+}$	11,86	Силикат	3,23	1,39
$Si^{2+}$	16,60	Алюминат	6,48	1,30
$Ba^{2+}$	17,03	Вольфрамат	-2,10	1,39
$Na^+$	19,04	Молибдат	-0,13	1,42
$Y^{3+}$	6,11	Феррит	1,69	1,36
$La^{3+}$	8,54	Цирконат	7,56	1,38
$Ag^+$	6,13			
$Mg^{2+}$	8,20			
$Fe^{2+}$	7,71			
$Co^{2+}$	7,04			
$Ni^{2+}$	7,17			
$Cu^{2+}$	4,80			
$Zn^{2+}$	5,98			
$Cd^{2+}$	7,02			
$Pb^{2+}$	6,17			
$Al^{3+}$	3,98			
$Fe^{3+}$	3,62			
$Zr^{4+}$	5,93			

## Заключение

В результате анализа закономерностей сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов установлена количественная взаимосвязь сорбции ионов с прочностью их гидроксокомплексов и термодинамическими параметрами гипотетических соединений между участниками процесса сорбции.

### Список литературы

1. Пахолков В.С., Марков В.Ф. Сорбция элементов 2 группы периодической системы из растворов фтористого аммония гранулированной окисью железа. //Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. №6. с.19-23.
2. Пахолков В.С., Марков В.Ф. Сорбция ионов некоторых элементов III группы периодической системы их растворов фтористого аммония гранулированной гидроокисью железа. //Изв. вузов. Цветная металлургия. 1977. №2. с.159-162.
3. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах. //Успехи химии, 71(2) 2002, с.159-178.
4. Расчет термодинамических характеристик некоторых оксидных соединений редкоземельных элементов / О.А. Морозова, В.Ф. Корнюшко, С.С. Коровин, Е.М. Авжиева // Химия и технология редких и рассеянных элементов. Сборник трудов. Ленинград. 1990. с.120-126.