

УДК 544.726: 546.[722+723]: 544.323.2

Мільович С.С., ст.викл.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Фізер М.М., к.х.н., доц.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ІОНООБМІННОЇ СОРБЦІЇ ІОНІВ ФЕРУМУ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Якісна питна вода є базовою складовою внутрішнього і зовнішнього середовища людини. Тому забезпечення населення якісною питною водою виступає стратегічним і національним інтересом будь-якої держави.

Погіршення якості води може бути викликано забруднювальними речовинами органічної та неорганічної природи. Серед неорганічних забруднювальних речовин, є й такі, наявність яких у водах часто не пов'язана з господарською діяльністю людини. Так, наприклад, підвищений вміст Феруму спостерігається у природних водах багатьох регіонів України та інших країн. Хоча Ферум і є важливим елементом для життєдіяльності людини, його надлишок в організмі може викликати важкі захворювання [1].

Для вирішення проблеми завищеного вмісту Феруму у водах існує багато методів, які за типом дії діляться на реагентні та безреагентні [2]. Одним з безреагентних методів є іонний обмін. Поряд з перевагами (можливість регенерації сорбенту, ефективність, тощо) іонний обмін має і ряд недоліків, головним з яких є використання дорогих іонообмінників [3-7]. Для усунення недоліків даного методу і збереження його переваг, потрібно замінити дорогі іонообмінні смоли на іонообмінники нижчої вартості. Дане завдання можливо реалізувати через використання природних цеолітів.

Одним з найпоширеніших цеолітів, що має технологічне використання є клиноптилоліт.

Метою даної роботи було провести квантово-хімічні розрахунки процесів іонного обміну іонів Феруму на клиноптилоліті (структурний тип HEU) та його модифікованих формах.

Методика експерименту

Для моделювання процесу іонного обміну було обрано фрагмент більшої порожнини, із локалізацією атома Алюмінію у положенні T1, так як було згідно [8], саме це положення є енергетично більш вигідним у цеолітах структурного типу HEU. Обмінні катіони Кальцію або Натрію розміщували поблизу тетраедру $[AlO_4]$ у більшій порожнині. Координація обмінного іону – через три атомам Оксигену аніонного каркасу клиноптилоліту (рис. 1).

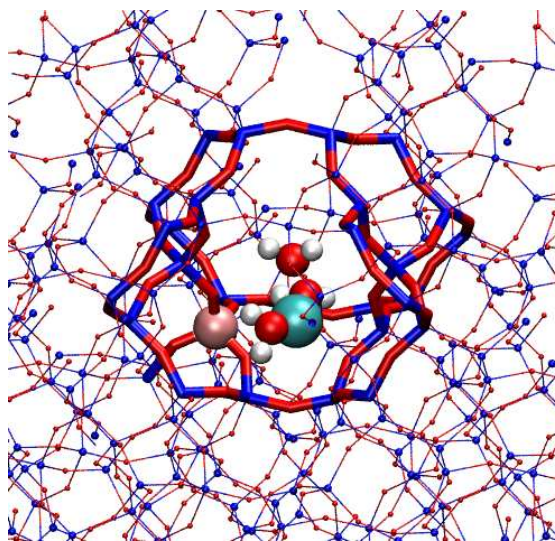


Рис. 1. Фрагмент клиноптилоліту з обмінним іоном Натрію.

Молекули води додавали з урахуванням геометричних обмежень комірки клиноптилоліту. Максимальне гідратаційне число першої сольватної оболонки складало 4. Також, було розглянуто варіант із трьома молекулами води, що також реалізує координаційне число металу рівне шести, за рахунок координації на Оксиген цеолітного каркасу (рис. 2).

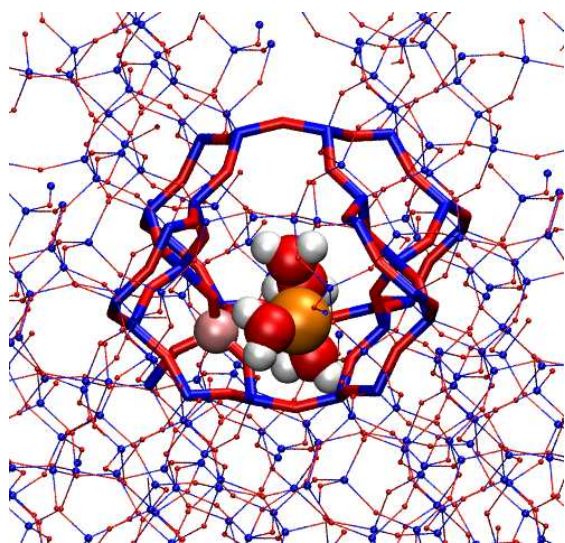


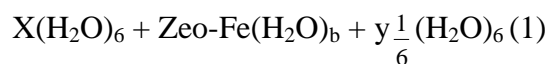
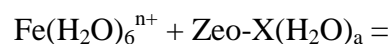
Рис. 2. Фрагмент клиноптилоліту з іоном Феруму координуваним 4-ма молекулами води.

Іони металів не зв'язаних з каркасом клиноптилоліту розглядались у вигляді гексагідратів. Молекули води, які додатково сорбуються або навпаки виділяються у процесі іонного обміну розглядалась у

вигляді гексамеру. Такий вибір обумовлений необхідністю врахування кластерної структури рідкої води за стандартних умов.

Іони Феруму розглядались у двох ступенях окиснення (2 та 3). Крім того, розглянуто можливі електронні стани кожного із іонів Феруму до та після сорбції (низькоспіновий стан – мультиплетність 1 у випадку Fe^{2+} та мультиплетність 2 у випадку Fe^{3+} ; високоспіновий стан – мультиплетність 5 у випадку Fe^{2+} та мультиплетність 6 у випадку Fe^{3+}).

Іонообмінні реакції використані для розрахунків можна представити схемою:



де n рівне 2 або 3,
 X обмінний іон (Na або Ca),
 a рівне 3 або 4,
 b рівне 3 або 4,
 y рівне – 1, 0 або 1.

Таблиця 1. Зміна енергії Гіббса при іонообмінній сорбції іонів Феруму при обміні на іон Na^+

Обмінний іон Na^+				
Кількість молекул H_2O , іон Na^+	Кількість молекул H_2O , іон Fe	Заряд Fe	Мультиплетність	ΔG , ккал/моль
3	3	2	1	-99.1291
3	3	2	5	-116.893
3	3	3	2	-276.768
3	3	3	6	-311.212
4	4	2	1	-94.9183
4	4	2	5	-120.114
4	4	3	2	-271.525
4	4	3	6	-314.938
3	4	2	1	-101.2
3	4	2	5	-126.396
3	4	3	2	-277.806
3	4	3	6	-321.22
4	3	2	1	-92.8475
4	3	2	5	-110.611
4	3	3	2	-270.486
4	3	3	6	-304.93

Для термодинамічних розрахунків використовували програму xTB (Version 6.0.1 SAW181210) [9, 10]. Як базовий метод

обрано напівемпіричний метод GFN2-xTB, в основі якого лежить модифікована теорія функціоналу густини, а саме – підхід DFTB

(Density Functional based Tight Binding). Даний підхід має перевагу при моделюванні систем за участю перехідних металів у порівняно, наприклад, із методами Стюарта PM7 та PM6. Візуалізація проведена за допомогою програми VMD [11].

Одержані результати та їх обговорення

Розраховані значення зміни енергії Гіббса реакції іонного обміну наведено у

табл. 1-2. Слід відмітити, що у випадку, коли обмінними є іони Натрію, іонний обмін можливий як у випадку Феруму(II) так і у випадку Феруму(III). Тоді як, при обміні з катіонами Кальцію, енергетично вигідним є тільки процес за участю Fe^{3+} . Також, незалежно від обмінного іону, іонний обмін за участю Fe^{3+} є набагато більш вигідним у порівнянні із Fe^{2+} .

Таблиця 2. Зміна енергії Гіббса при іонообмінній сорбції іонів Феруму при обміні на іон Ca^{2+}

Обмінний іон Ca^{2+}				
Кількість молекул H_2O , іон Ca^{2+}	Кількість молекул H_2O , іон Fe	Заряд Fe	Мульти-плетність	ΔG , ккал/моль
3	3	2	1	27.29597
3	3	2	5	9.53239
3	3	3	2	-150.343
3	3	3	6	-184.787
4	4	2	1	40.92262
4	4	2	5	15.72679
4	4	3	2	-135.684
4	4	3	6	-179.097
3	4	2	1	25.22516
3	4	2	5	0.029326
3	4	3	2	-151.381
3	4	3	6	-194.795
4	3	2	1	42.99343
4	3	2	5	25.22986
4	3	3	2	-134.645
4	3	3	6	-169.089

Висновки

Квантово-хімічні розрахунки реакції обміну Феруму на клиноптилоліті вказують на можливість самовільного перебігу процесу ($\Delta G < 0$). При одновалентних обмінних іонах, іонний обмін можливий як Fe^{2+} так і Fe^{3+} . При двозарядних обмінних іонах, іонний обмін можливий для іонів Fe^{3+} . Іонний обмін за участю іонів Fe^{3+} є набагато більш вигідним у порівнянні із іонами Fe^{2+} , про що свідчать більші величини значень зміни енергії Гіббса.

Список використаних джерел

1. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія. Вінниця: Нова книга, 2016. С. 672.
2. Khatra N, Tyagia S., Rawtanib D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2017, 19, 291–304. Doi: 10.1016/j.jwpe.2017.08.015.
3. Shkolnikov V., Bahga S.S., Santiago J.G. Desalination and hydrogen, chlorine, and sodium hydroxide production via electrophoretic ion exchange and precipitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14(32), 11534–11545. Doi: 10.1039/c2cp42121f.
4. Rollmann L.D., Valyocsik E.W. Zeolite molecular sieves. *Inorg. Synth.* 1995, 30, 227–234.

5. Bulai P., Cioanca E. Iron removal from wastewater using chelating resin purolite s930. *Tehnomus J.* 2011, 18, 63–68.
6. Abdel-Ghani N.T., Hefny M., El-Chagbaby G.A.F. Removal of Lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2007, 4(1), 67–73.
7. Al-Anber M., Al-Anber Z.A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination.* 2008, 225, 70–81.
8. Rabdel Ruiz-Salvador A., Ariel Gomez, Dewi W. Lewis, Richard C.A. Catlow, Marleny Rodriguez-Albelo L., Luis Montero, Gerardo Rodriguez-Fuentes. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 1803–1813.
9. Grimme S., Bannwarth C., Shushkov P., Comput J. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements (Z = 1–86). *Theory Chem.* 2017, 13, 1989–2009. Doi: 10.1021/acs.jctc.7b00118.
10. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB – an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, 15, 1652–1671. Doi: 10.1021/acs.jctc.8b01176.
11. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *J. Molec. Graphics.* 1996, 14, 33–38.

Стаття надійшла до редакції: 07.02.2020.

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF ION-EXCHANGE SORBATION OF IRON IONS ON CLINOPTYLOLITE

Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M.

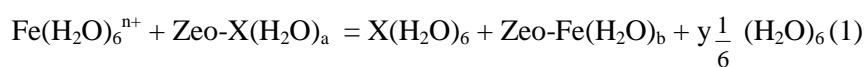
*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua*

Increased content of iron in water, impairs its quality and, in many cases, makes it impossible to use such water for home and industrial needs. Although iron is the basis of many biochemical processes in the human body, its excess content can have many negative effects. According to WHO standards, the permissible content of iron in drinking water is 0.3 mg/l. The high iron content is observed in the natural waters of many regions of Ukraine and other countries. This phenomenon is often not connected with anthropogenic influence but caused by the peculiarity of the geomorphological structure of the area. Therefore, the development of new and improvement of the existing methods of water desalination (iron removal) is a pressing issue.

The methods of water desalination can be divided into four different categories: traditional techniques, biological methods, processes based on membrane technologies, and methods based on nanotechnologies. Among the traditional methods, one of the main approaches is ion-exchange.

In this work, quantum-chemical calculations of iron ion exchange processes on clinoptilolite (structural type HEU) and its modified forms are carried out. The calculations used the software xTB. The semi-empirical GFN2-xTB method was chosen as the primary method, based on a modified density functional theory, namely the Density Functional based Tight Binding (DFTB) approach.

Iron atoms were considered in oxidation states 2 and 3. Also, they considered the possible electronic states of each of the ions and sorption products (low spin state - multiplicity 1 and 2 in the case of Fe²⁺ and Fe³⁺, respectively, and high spin state - multiplicity 5 and 6 in the case of Fe²⁺ and Fe³⁺, respectively).



The thermodynamic calculations of the ion exchange (1) indicate the possibility of the forward reaction run ($\Delta G < 0$). In the case of monovalent sodium exchange ions, ion exchange is possible both Fe^{2+} and Fe^{3+} . In the case of double-charge calcium exchange ions, ion exchange is possible for Fe^{3+} ions. Ion exchange involving Fe^{3+} ions is much more energetically favorable than Fe^{2+} ions.

Keywords: clinoptilolite; iron; ion exchange; thermodynamic calculations.

References

1. Homonai V.I., Milovych S.S. Medychna khimii. Vinnytsia: *Nova knyha*, 2016. S. 672 (in Ukr.).
2. Khatria N, Tyagia S., Rawtanib D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2017, 19. 291–304. Doi: 10.1016/j.jwpe.2017.08.015.
3. Shkolnikov V., Bahga S.S., Santiago J.G. Desalination and hydrogen, chlorine, and sodium hydroxide production via electrophoretic ion exchange and precipitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14(32). 11534–11545. Doi: 10.1039/c2cp42121f.
4. Rollmann L.D., Valyocsik E.W. Zeolite molecular sieves. *Inorg. Synth.* 1995, 30. 227–234.
5. Bulai P., Cioanca E. Iron removal from wastewater using chelating resin purolite s930. *Tehnomus J.* 2011, 18. 63–68.
6. Abdel-Ghani N.T., Hefny M., El-Chagbaby G.A.F. Removal of Lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2007, 4(1). 67–73.
7. Al-Anber M., Al-Anber Z.A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination*. 2008, 225. 70–81.
8. Rabdel Ruiz-Salvador A., Ariel Gomez, Dewi W. Lewis, Richard C.A. Catlow, Marleny Rodriguez-Albelo L., Luis Montero, Gerardo Rodriguez-Fuentes. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2. 1803–1813.
9. Grimme S., Bannwarth C., Shushkov P., Comput J. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements ($Z = 1-86$). *Theory Chem.* 2017, 13. 1989–2009. Doi: 10.1021/acs.jctc.7b00118.
10. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB – an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, 15. 1652–1671. Doi: 10.1021/acs.jctc.8b01176.
11. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD - Visual Molecular Dynamics. *J. Molec. Graphics*. 1996, 14. 33–38.