

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СОРБЦИИ АММИАКА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКНАХ

© 2012 С. И. Нифталиев, А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, Ю. В. Бакаева

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр-т. Революции 19, 394007 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 28.11.2011 г.

Аннотация. Полуэмпирическим методом проведен расчет и предложены структуры комплексов, образующихся на хемосорбционных волокнах ВИОН КН-1 и ФИБАН Х-1 с участием ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} и молекул аммиака.

Ключевые слова: аммиак, комплексы, ионообменные волокна, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Аммиак по физиологическому воздействию относится к группе удушающего и нейротропного действия, способного при ингаляционном поражении вызвать токсический отек легких и тяжелое поражение нервной системы. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет 20 мг/м^3 . Поэтому очистка воздуха от аммиака в производственных помещениях является актуальной задачей. Снижение концентрации аммиака в воздухе может быть достигнуто путем фильтрации через слой ионообменного материала. В настоящее время для сорбции оснований Льюиса (аммиака, аминов, пиридина) часто применяют протонированную форму слабокислотных катионитов [1]. Эффективность удаления аммиака в значительной степени зависит от физической формы ионообменника (гранулы, волокно, мембрана), ионной формы сорбента, а также от состава и свойств соединений, образующихся в фазе ионита.

Целью работы являлось квантово-химическое моделирование состава комплексов с участием аммиака и ионов металлов, образующихся на модифицированных ионообменных волокнах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

В качестве объектов исследования были использованы ионообменные волокна ФИБАН Х-1 и ВИОН КН-1. Данные ионообменники содержат в своем составе карбоксильные (ВИОН КН-1) и

иминодиуксусные (ФИБАН Х-1) функциональные группы. Для проведения эксперимента выбранные волокна, обладающие высокой способностью образовывать аммиачные комплексы. Предельная емкость волокон по данным ионам определялась экспериментально (табл. 1). Методика эксперимента подробно описана в работе [2]. Предельные емкости для волокнистых сорбентов имеют более низкие значения, чем для гранулированных аналогов [3, 4], однако достигаются при более низких концентрациях ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Таблица 1. Предельная емкость волокон по ионам Cu^{2+} и Ni^{2+}

Волокно	Предельная емкость по Cu^{2+} , ммоль/г	Предельная емкость по Ni^{2+} , ммоль/г
ФИБАН Х-1	1,5	0,9
ВИОН КН-1	2,0	1,8

Преимущество волокнистых материалов перед гранульными заключается в исключительно высокой скорости сорбционных процессов и более эффективной регенерации. Более высокая скорость достигается за счет короткого диффузионного пути поглощаемого иона внутрь ионообменного волокна. Благодаря высокой скорости работы волокнистые иониты могут применяться в виде тонких фильтрующих слоев при высоких скоростях потока раствора или газа [5].

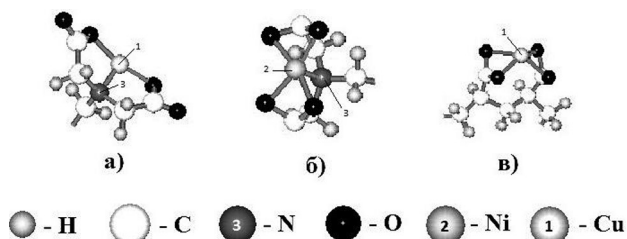


Рис. 1. Фрагменты волокон ФИБАН X-1, насыщенных ионами меди (а) и никеля (б), и ВИОН КН-1, насыщенных ионами меди (в)

В программном модуле HyperChem, были проведены квантово-химические расчеты комплексов, которые предположительно образуются в фазе волокна. Расчеты проводили с помощью метода РМЗ, который является одним из наиболее точных полупирических методов и параметризован для расчета структур, содержащих атомы переходных металлов.

Расчеты показали, что сорбция на ФИБАН X-1 ионов Cu^{2+} (рис. 1 а) и Ni^{2+} (рис. 1 б) протекает с участием одной иминодиуксусной группы ионита. Взаимодействие с двумя функциональными группами расположенными рядом на одной цепи невозможно из-за стерических затруднений. Вероятность взаимодействия с группами на различных полимерных цепях незначительна, поэтому такие структуры в дальнейших расчетах не рассматривались. Сорбция Cu^{2+} и Ni^{2+} на волокне ВИОН КН-1 сопровождается образованием однотипных комплексов с двумя близлежащими карбоксильными группами. Пример комплекса с ионом меди приведен на рис. 1 в.

В присутствии аммиака на иминодиуксусных функциональных группах, насыщенных ионами меди, образуются комплексы с участием от 1 до 4 молекул аммиака. Для групп насыщенных ионами никеля — от 1 до 3 молекул аммиака. Примеры комплексов приведены на рис. 2.

На карбоксильном волокне, содержащем как медь, так и никель, образуются комплексы, в состав которых входят от 1 до 3 молекул аммиака (рис. 3).

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что насыщение сорбентов

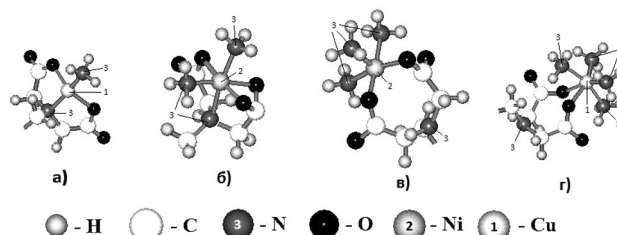


Рис. 2. Аммиачные комплексы на иминодиуксусном волокне ФИБАН X-1, насыщенном ионами меди (а, г) и никеля (б, в)

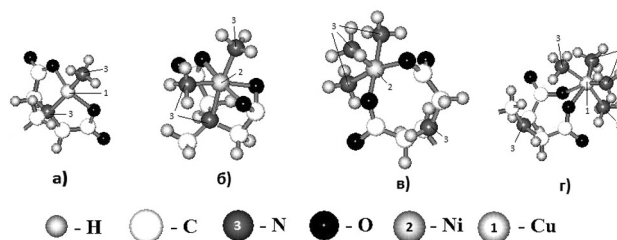


Рис. 3. Аммиачные комплексы на карбоксильном волокне ВИОН КН-1, насыщенном ионами меди (а, б) и никеля (в)

ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} , предположительно увеличит их емкость по аммиаку в 1,5—2 раза.

ВЫВОДЫ

Предложены структуры комплексов, которые могут образоваться с аммиаком на ионитах, модифицированных ионами переходных металлов.

Установлено, что насыщение волокнистых ионообменников ионами металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} положительно влияет на их сорбционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никольский Б. П., Романов П. Г. Иониты в химической технологии. Л.: Химия, 1982. 416 с.
2. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
3. Салдадзе К. М., Копылова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
4. Астапов А. В. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж.: ВГУ, 2004. 137 с.
5. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.

Нифталиев Сабухи Илч-оглы — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (4732) 553887, e-mail: sabukhi@gmail.com

Niftaliev Sabuchi I. — grand PhD (Chem.), professor, chief of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (4732) 553887, e-mail: sabukhi@gmail.com

Перегудов Юрий Семенович — к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Астапов Алексей Владимирович — к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (951) 8617287, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Бакаева Юлия Викторовна — аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (908) 1418370, e-mail: bjuv87@rambler.ru

Peregudov Yuriy S. — PhD (Chem.), associate professor of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Astapov Alex V — PhD (Chem.), associate professor of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (951) 8617287, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Bakaeva Yulia V — the post graduate student of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (908) 1418370, e-mail: bjuv87@rambler.ru