

УДК 628.168:66.081.63:544.18

**ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МІЮЧОГО РОЗЧИНУ
ДЛЯ МЕМБРАН УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ
ЗА ДОПОМОГОЮ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ**

Нечитайло М. П. канд. техн. наук, доц.; **Нагорна О. К.**, канд. техн. наук, доц.;
Нестерова О. В., канд. техн. наук, доц.; **Шарков В. В.**, канд. техн. наук, доц.

Державний вищий навчальний заклад

«Придніпровська державна академія будівництва та архітектури»

Постановка проблеми. Забруднення на поверхні мембран при очищенні поверхневих вод носять складний комплексний характер органіномінерального походження, що ускладнює технологічний процес їх видалення та суттєво впливає на склад миючих розчинів. Такі осади містять продукти хімічної та біотрансформації гумінових речовин. Гумінові речовини мають складний фракційний склад структурних фрагментів. Загальним для більшості моделей є наявність двох складових: каркасної (ароматичний вуглеродний скелет, заміщений функціональними групами, з домінуванням карбоксильних, гідроксильних та метоксильних груп) та неупорядкованої периферійної, що включає полісахаридно-поліпептидний та інші фрагменти. Гумінові речовини в основному містять фракцію гумінових фульвокислот [1]. Враховуючи велику кількість комплексоутворюючих груп, гумінові речовини мають високу реакційну спроможність з катіонами різних металів та формування на поверхні мембран стійкого шару забруднень. На сьогоднішній день не існує універсального експериментального методу, що дозволить оцінити вплив всіх можливих функціональних груп та структурних фрагментів у зв'язуванні металів та стійкості цих комплексних сполук.

Мета дослідження. Теоретична оцінка комплексоутворюючої спроможності структурних компонентів гумінових речовин, стійкості сформованих комплексів та вибір миючого розчину для мембран ультрафільтрації на підставі результатів квантово-хімічних розрахунків.

Результати дослідження. Прогнозна оцінка реакційної (комплексоутворюючої або солеутворюючої) здатності структурних фрагментів заснована на квантово-хімічно розрахованих термодинамічних (енергетичних) параметрах і структурних характеристиках молекул або їх фрагментів. Раніше метод квантово-хімічних розрахунків використовувався авторами для оцінки утворення гелевого шару на поверхні мембран при її обробці оксихлоридом алюмінію та полігексометілгуанідіном гідрохлоридом [2].

З використанням запропонованої методики на основі енергетичних параметрів розраховані наступні параметри: хімічний потенціал, абсолютна електронегативність і жорсткість, м'якість структурних фрагментів, індекс електрофільності і нуклеофільності. Також розрахована сила взаємодії ΔN реакційних структурних фрагментів з катіонами металів (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}), що дає можливість теоретично спрогнозувати які з комплексних сполук будуть більш стійкі і менш схильні до дестабілізуючої дії при використанні миючих агентів на етапах очистки.

Використання квантово-хімічної оцінки енергетичних параметрів компонент комплексів розглядається з точки зору, як донорно-акцепторного типу формування комплексної сполуки, так і кислотно-основної взаємодії (карбоксильні групи виступають «кислими» центрами). До основних параметрів, які необхідно враховувати, відносяться електронні заряди на атомах; розподіл хвильової функції енергій верхньої

зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) і загальної функціональної щільності по структурному фрагменту; енергетичні параметри вищої зайнятої та нижньої вакантної молекулярних орбіталей (НВМО).

Квантово-хімічні параметри реакційної спроможності основних структурних фрагментів гумінових речовин розраховані за допомогою програми HyperChem™ [3]. Аналіз досліджуваних структур свідчить, що всі розглянуті структурні фрагменти внаслідок великого набору донорних груп є моно-, бі- або полідентатні ліганди, і реакція комплексоутворення протікає по типу лігандного обміну. Аналіз зарядів атомів функціональних груп вказує, що в силу стеричних і групових особливостей структурні фрагменти здатні виявляти кілька типів взаємодій: іонний обмін, окислювально-відновлювальні властивості і донорно-акцепторні.

Вивчення таких показників як індекс абсолютної електронегативності, жорсткості, індексу електрофільності і нуклеофільності вказує, що всі розглянуті структурні фрагменти володіють необхідними енергетичними та фізико-хімічними параметрами для формування комплексних сполук.

Аналіз зарядів на реакційних центрах і розподіл енергії ВЗМО свідчать, що координація молекули буде відбуватися, більш імовірно, через атоми кисню карбонільної групи. Реакційні центри, які не беруть участь в координації з катіонами, метала, і формуванні комплексних сполук, такі як гідроксильні (на них не сконцентрована енергія ВЗМО і НВМО та загальний електростатичний потенціал), при зміні рН можуть циклюватися. Отримані результати узгоджуються [4–6] з літературними даними, що фульвокислоти ще більшою мірою, ніж гумінові, здатні давати з залізом і алюмінієм внутрішньокмплесні хелатні сполуки.

Значення сили взаємодії ΔN розглянутих структурних фрагментів з катіонами металів зменшуються в ряду: Fe^{2+} Al^{3+} Mg^{2+} Ca^{2+} , що в істотному ступені повторює ряд добутоків розчинності відповідних гідроксидів.

При розробці ефективного миючого засобу необхідно враховувати складний компонентний склад шару обростання. У теоретичну основу розробки складу покладена гіпотеза ефективного застосування поліфункціонального миючого розчину, в якому окремі компоненти з селективною дією на різні структурні фрагменти гумінових сполук і їх солей, органо- і комплексні класи сполук, з катіонами металів, в суміші проявляли б високу миючу здатність. Так, комплекси здатні руйнувати органічні комплекси гумінових кислот і солей жорсткості, а поверхнево-активні речовини (ПАР) здатні відмивати органічні речовини за рахунок процесу солюбілізації.

В якості комплексонів для розробки миючих розчинів використовували органічну сполуку з полідентатними властивостями – етилідиметилтетрауксусну кислоту (ЕДТА); в якості поверхнево активної речовини – додецилсульфат натрію (SDS). Також оцінено реакційну спроможність триполіфосфата натрію. Наявність атомів фосфору забезпечує високі реакційні донорно-акцепторні властивості, позитивно впливає на можливість іонного обміну за участю інших атомів кисню. Потенційно реакційними є всі атоми кисню в молекулі.

Оцінка сили взаємодії миючих агентів (ΔN) щодо різних іонів металів, вказує, що розглянуті реагенти проявляють властивості акцептор електронів, і можуть утворювати з катіонами металів комплексні сполуки.

Висновки. Розглянуті структурні фрагменти гумінових речовин містять реакційно-активні функціональні групи, що зумовлює утворення органо- і комплексних класів сполук, а також солей, що характеризуються високими, але різними значеннями сили взаємодії з різними катіонами металів. В їх утворенні бере участь іонний або координаційний зв'язок. Стійкість вищевказаних сполук буде залежати від фізико-

хімічних, кислотно-основних і окисно-відновлювальних властивостей речовин, що з ними реагують.

Оцінка розміщення реакційних центрів в досліджуваних структурних фрагментах свідчить, що комплексні сполуки гумінових речовин з катіонами металів, які утворюються, можуть бути представлені монодентантними і полідентантними комплексами, тобто катіони металів можуть бути у внутрішній і в зовнішній сфері. Структурні особливості розподілу функціональних груп характеризують здатність деяких фрагментів при різних умовах фізико-хімічних реакцій, таких як гідроліз або окислення, циклюватися або утворювати водневі зв'язки всередині макромолекул гумінових речовин.

ЕДТА має високу комплексоутворюючу спроможність і має більш, ніж один реакційний центр, тобто є органічним комплексоутворювачем полідентатного типу, що має кілька донорних центрів.

Триполифосфат натрію має високі донорно-акцепторні властивості, що також характеризують високі комплексоутворюючі властивості як неорганічного комплексоутворювача з катіонами жорсткості (Mn^{2+} , Ca^{2+}) і здатність їх зв'язувати в хелати.

ПАР має високу розчинність в розчинах з різною полярністю, наявність неполярного гідрофобного вуглеводневого радикала, орієнтованого в напрямку неполярної фази (повітря) і полярної гідрофільної функціональної групи забезпечує молекулі властивості солубізації.

Оптимальні характеристики і експлуатаційні параметри миючих агентів теоретично не можуть бути визначені у зв'язку з складним комплексним характером забруднень на поверхні мембран. Для визначення оптимальних технологічних характеристик необхідно провести експериментальні дослідження процесу відмивання забруднень з поверхні мембрани.

Список використаних джерел

1. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*. 2001. Vol. 166 (11). Pp. 810–832. URL: <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
2. Nechytailo M., Nahorna O., Nesterova O. The grounds for the modification of membranes with the help of quantum mechanical calculation method. *E3S Web of Conferences: II International Conference Essays of Mining Science and Practice*. 2020. Vol. 168. 11 p. UL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016800032>
3. HyperChem™. Hypercube. Inc., Ontario, Canada. 1994.
4. Trout C. C., Kubicki J. D. Deprotonation energies of a model fulvic acid. I. Carboxylic acid groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. Vol. 70 (1). Pp. 44–55. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.08.017>
5. Nuzzo A., Sánchez A., Fontaine B., Piccolo A. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013. Vol. 129. Pp. 1–5. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.010>
6. Kim J. I., Czerwinski K. R. Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model. *Radiochimica Acta*. 1996. Vol. 3 (1). URL: <https://doi.org/10.1524/ract.1996.73.1.5>