

Очистка воды от анилина			
Источник воды	Исходная концентрация, мг/дм ³	После сорбции, мг/дм ³	Степень очистки, %
Н ₂ О дист.	0	0	0
	1,86	0,08	95,7
	3,72	0,17	95,43
	5,58	0,27	95,16
	7,44	0,39	94,76
	9,3	0,55	94,09
Очистка воды от анилина гидрохлорида			
Источник воды	Исходная концентрация, мг/дм ³	После сорбции, мг/дм ³	Степень очистки, %
Н ₂ О дист.	0	0	0
	2,58	0,13	94,96
	5,16	0,25	95,16
	7,74	0,40	94,83
	10,32	0,56	94,57
	12,9	0,75	94,2

Разработан эффективный и надежный способ удаления ароматических аминов и нефти из воды.

Библиографический список

1. *Алыков Н. М.* Опои Астраханской области : монография / под ред. проф. Н. М. Алыкова. – Астрахань : Изд. дом «Астраханский университет», 2005. – 140 с.
2. *Новиков Ю. В.* Экология, окружающая среда и человек : учеб. пос. / Ю. В. Новиков. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Фаир-Пресс, 1999. – 560 с.
3. *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наук. Думка, 1981. – 208 с.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОЛЬВОФОБНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЕНООБРАЗОВАНИЕ АМИНОВЫХ РАСТВОРОВ

М.Н. Котельникова, аспирант

*Астраханский государственный университет,
тел.: (8512) 44-00-96 *129, e-mail: geologi2007@yandex.ru*

Рецензент: Быстрова И.В.

Проведено математическое моделирование оценки влияния сольвофобных процессов на пенообразование. Установлена взаимосвязь между дипольным моментом различных соединений, поляризуемостью веществ, полярностью растворителей, потенциалом Леннарда-Джонса со способностью образования устойчивой пены и временем ее жизни.

Mathematic modeling of estimation of influence of salt-phobing processes on foam formation was done. Correlation between dipole moment of different compounds, polarizability of substances, polarity of solvents, Lennard-Johns's potential with the ability of formation of steady foam and its life period was determined.

Ключевые слова: математическое моделирование, сольвофобные процессы, пенообразование.

Key words: mathematic modeling, salt-phobing processes, foam formation.

Вспенивание растворов алканоламинов – одна из главных проблем эксплуатации установок очистки газа. Вспенивание происходит чаще всего в абсорберах, реже – в десорберах и проявляется в резком увеличении объема пены на контактных тарелках, увеличении перепада давления в аппарате, появлении уровня жидкости в сепараторе очищенного или кислого газов. Следствием этого является повышенный унос абсорбента с газом, снижение производительности установки по газу.

Существующие теоретические положения, объясняющие причину возникновения и разрушения пены в водных растворах, основываются на трех главных положениях:

- пены возникают в водных растворах веществ, снижающих поверхностное натяжение воды (поверхностно-активные вещества, ПАВ);
- добавление в такие системы электролитов вызывает, в большинстве случаев, гашение пены;
- формирование пен связано с образованием в воде в присутствии ПАВ границы раздела фаз.

Во всех трех положениях явно просматриваются эффекты, которые получили название сольвофобных. Причиной их формирования является взаимодействие пространственной сетки воды, которая сформирована за счет образования водородных связей.

Пространственная сетка водородных связей определяет особенности физико-химических свойств растворителей. Это растворители, молекулы которых обладают двумя центрами донорности и двумя центрами акцепторности протонов. К ним относятся вода, спирты, кислоты, диамины, диолы, аминокпирты, пероксид водорода, гидразин и др.

Свойства пространственной сетки Н-связей объясняют ряд процессов, происходящих в растворах растворителей, обладающих такой сеткой. Такое свойство сетки, как устойчивость, объясняет явление отрицательной сольватации, то есть увеличение подвижности молекул растворителя вблизи достаточно больших однозарядных ионов по сравнению с чистым растворителем.

Отрицательная сольватация, связанная с устойчивостью структуры растворителя, проявляется не только в растворителях с пространственной сеткой Н-связей, но и в других, где нарушается хорошо выраженная структура. Явления сольвофобных эффектов были обнаружены только в растворителях с трехмерной сеткой Н-связей. Эти явления связаны с такими свойствами сетки, как лабильность и упругость.

Сольвофобные эффекты состоят из двух этапов: сольвофобной сольватации и сольвофобных взаимодействий.

Существует много моделей и теорий обоих этапов сольвофобных явлений. Все они, так или иначе, построены на реорганизации структуры растворителя. Первый этап: сольвофобную сольватацию связывают с лабильностью пространственной сетки водородных связей, с широким распределением по углам и расстояниям водородной связи без ее разрыва, возможностью легко образовывать достаточно большую полость, способную принять сольвофобную частицу или сольвофобную часть молекулы.

Второй этап сольвофобных эффектов: сольвофобные взаимодействия связаны с упругостью пространственной сетки Н-связей.

Сольвофобные взаимодействия, например, агрегация неполярных частиц в достаточно разбавленных растворах неэлектролитов, связаны с упругостью пространственной сетки Н-связей, стремлением сетки сохранить первоначальную конфигурацию и вытолкнуть примеси к местам дефектов сетки, заставляя примеси объединиться так, чтобы уменьшить сольвофобную поверхность [4].

Целью данной работы явилось математическое моделирование оценки вклада сольвофобных взаимодействий, а также наличия пространственной сетки водородных связей у растворителя в процесс пенообразования соединений, содержащих моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), N-оксиэтил – α – азолон, N – оксиэтилпиперазин, N,N – бис – оксиэтилимидазолин, триоксиэтилэтилендиамин, триоксиэтилэтилендиамин, N,N/ – бис (2-оксиэтил) – пиперазин, N – оксиэтилимидазолон, бисоксиэтиламиноэтиловый эфир.

Наиболее распространенными видами взаимодействий, которые происходят между любыми частицами, являются ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия, которые объединяют под название вандерваальсовы взаимодействия.

Количественной характеристикой энергии вандерваальсова взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса:

$$E = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (1)$$

где E – потенциал Леннарда-Джонса, C – константа дисперсионного притяжения, B – константа отталкивания, r – расстояние между центрами взаимодействующих групп.

Наличие пространственной сетки водородных связей обуславливает большое поверхностное натяжение растворителя. Поверхностное натяжение тем выше, чем сильнее взаимодействия между молекулами или другими частицами, формирующими фазу. Процесс формирования пен идет при низких значениях поверхностного натяжения, следовательно, и при низких значениях потенциала Леннарда-Джонса.

Потенциал Леннарда-Джонса имеет минимум для значений r, при которых производная $\frac{dE}{dr}$ обращается в нуль [1]:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{6C}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}} = 0 \quad (2)$$

Равновесное расстояние равно:

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2B}{C}} \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3) и заменяя в полученном выражении B через C и r₀, получаем для энергии в точке минимума:

$$E = -\frac{C}{2r_0^6} \quad (4)$$

Константа дисперсионного притяжения для многоэлектронных систем может быть выражена с использованием различных приближенных квантово-химических формул, однако лучшие результаты дает выражение C через

электрические и магнитные свойства взаимодействующих частиц (атомов, простейших молекул или групп атомов в структуре сложных молекул) по формуле Кирквуда-Мюллера:

$$\tilde{N} = -6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 / \chi_1 + \alpha_2 / \chi_2}, \quad (5)$$

где m – масса электрона, c – скорость света, α_1, α_2 – поляризуемости, χ_1, χ_2 – диамагнитные восприимчивости взаимодействующих частиц. Таким образом, константа S рассчитывается из свойств отдельных частиц.

Дипольные моменты молекул вычисляются по методу молекулярных орбиталей.

Поляризуемость α может быть найдена из формулы:

$$D_y = 4\pi \frac{\rho \cdot N_A}{M_r} \alpha \epsilon_0 \epsilon_r$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ_r может быть оценена из закона Кулона:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2}, \quad (6)$$

где q_1 и q_2 – заряды частиц, r – расстояние между частицами, F – сила взаимодействия двух частиц.

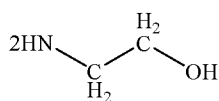
Диамагнитную восприимчивость χ молекулы принимают равной сумме атомных восприимчивостей, так что:

$$\chi_D = \sum n_i \chi_i + \lambda, \quad (7)$$

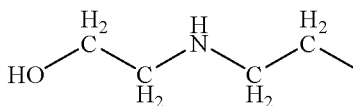
где n_i – число атомов в молекуле; χ_i – атомная восприимчивость; λ – инкремент группы [3].

Таким образом, с использованием формул (1)–(7) может быть рассчитан потенциал Леннарда-Джонса и произведена оценка способности к пенообразованию компонентов раствора.

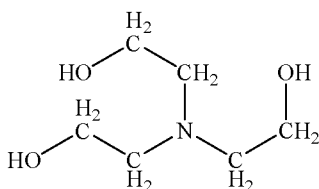
В процессе аминовой очистки кислых газов от H_2S и CO_2 происходит взаимодействие молекул ДЭА и ТЭА с ингибиторами кислотной коррозии, как в исходном состоянии, так и в виде продуктов их деструкции.



Моноэтаноламин (1)

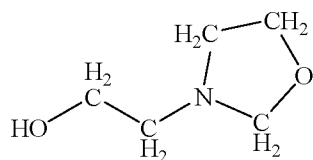


Диэтаноламин (ДЭА) (2)

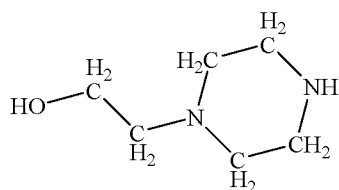


Триэтаноламин (ТЭА) (3)

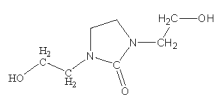
В результате деструкции соединений 1–3 и ингибиторов кислотной коррозии формируются следующие полярные вещества, которые были выделены методом тонкослойной хроматографии и идентифицированы с использованием ЯМР-спектроскопии (соединения 4–10).



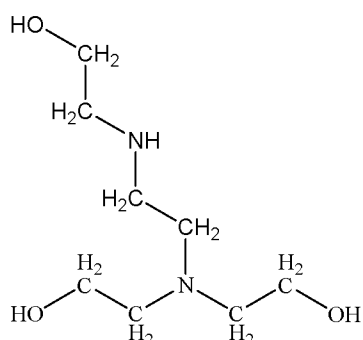
HEOZD, N-оксиэтил – α – азолизон (4)



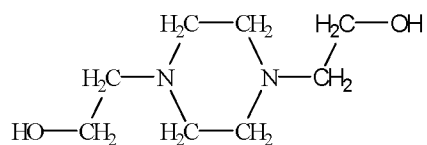
NEP, N – оксиэтилпиперазин (5)



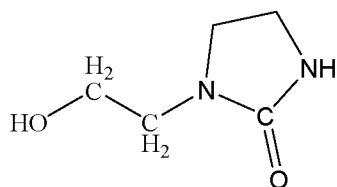
VNEI, N,N – бис – оксиэтилимидазолин (6)



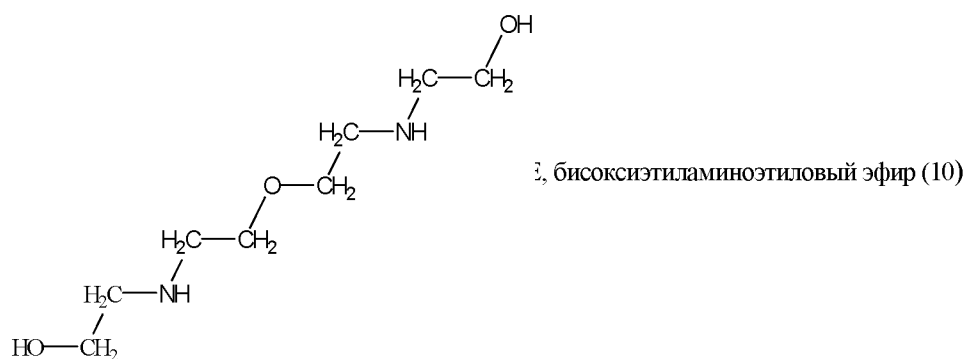
THEED, триоксиэтилэтилендиамин (7)



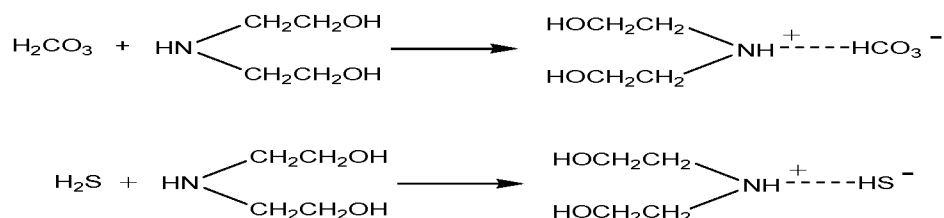
DEP, N,N/ – бис (2 – оксиэтил) – пиперазин (8)



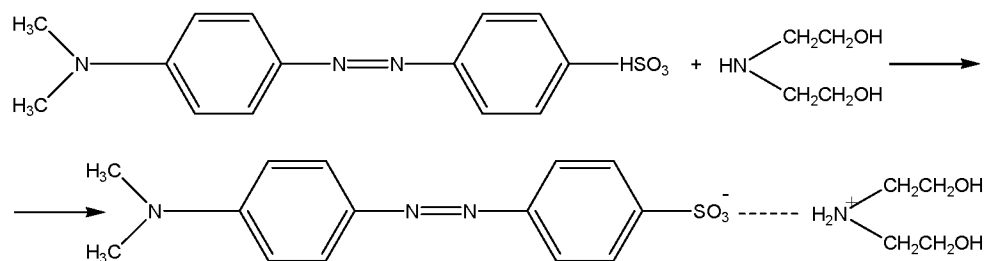
HEI, N – оксиэтилимидазолидон (9)



Особой практической значимостью в процессах аминной очистки газа обладает диэтаноламин. В системах аминной очистки газа присутствуют углекислый газ и сероводород, которые в водных растворах находятся в виде H_2CO_3 и H_2S , при взаимодействии которых с ДЭА (МЭА, ТЭА) образуются ионные пары.



Также можно записать и схему образования ионного ассоциата с общеизвестным индикатором метиловым оранжевым:



Для моделирования пенообразования нами были использованы реакции образования ионного ассоциата с метиловым оранжевым.

Поскольку соединения 4–10 относятся к классу спиртов, но эти вещества не являются общедоступными, то нами было решено исследовать следующие системы, в состав которых входят наиболее распространенные и доступные вещества:

- ДЭА – вода – метиловый оранжевый – метанол;
- ДЭА – вода – метиловый оранжевый – этанол;
- ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пропанол;
- ДЭА – вода – метиловый оранжевый – бутанол;
- ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пентанол.

Для оценки возможности формирования пены в системах «вода – диэтанол-амин – метиловый оранжевый – спирты» были рассчитаны с использованием уравнений (1)–(10) такие характеристики, как поляризуемость и потенциал Леннарда-Джонса.

Расчет потенциала Леннарда-Джонса проводили по энергетическим индексам, полученным с использованием квантово-химических расчетов, которые были проведены в нескольких программных пакетах. В Chem Office-2004 проводилось построение молекул, а последующая оптимизация и минимизация энергии, а также уточнение геометрических составляющих и тепловых характеристик были проведены в Gamess. Основным методом расчета был полуэмпирический PM3 в приближении Хартри-Фока.

Все рассчитанные физико-химические характеристики приведены в таблицах 1–2.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений 1–10

Энтальпия образования, $-\Delta H^\circ$, кДж/моль	P_e , суммарный дипольный момент молекулы	Поляризуемость, $\alpha \cdot 10^{-45}$, Дж/м ⁶
215.17	1,334	1,169
418.65	1,140	0,353
623.65	2,387	5,413
374.03	1,477	94,490
216.98	2,403	9,790
580.27	1,749	1,719
622.43	2,100	423,530
379.88	2,019	0,128
416.43	2,986	0,920
601.96	2,244	0,006

В таблице 2 приведены характеристики изучаемых систем и значения высот образования пены.

Таблица 2

Рассчитанные значения потенциала Леннарда-Джонса для систем «ДЭА – вода – метиловый оранжевый – спирт»

Спирт	P_e , суммарный дипольный момент молекулы спирта	Поляризуемость молекулы спирта, $\alpha \cdot 10^{45}$, Дж/м ⁶	Потенциал Леннарда-Джонса для системы «ДЭА – вода – метиловый оранжевый – спирт», $E \cdot 10^{17}$, Дж	Потенциал Леннарда-Джонса для системы «ДЭА – вода – метиловый оранжевый – спирт», E, эВ
метанол	1,946	2,90	13,77	859
этанол	2,182	3,60	8,20	513
пропанол	1,538	4,60	4,10	256
бутанол	2,000	5,44	2,61	162
пентанол	1,979	7,02	1,32	81

Данные по физико-химическим характеристикам, приведенные в таблицах 1–2, были использованы для оценки способности пенообразования систем 1–5.

В 10 см³ воды вносили по 0,5 см³ ДЭА, по 4 см³ 10⁻³ М метилового оранжевого и по 1 см³ одного из растворителей. Раствор помещали в лабораторную установку (рис.). Пропускали воздух при скорости 2 дм³/мин. в течение 1 мин. Фиксировали высоту пены.

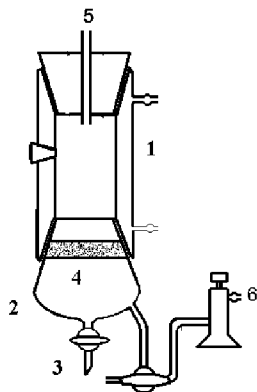


Рис. Лабораторная установка для оценки пенообразующей способности раствора: 1 – стеклянная ячейка для изучаемого раствора, 2 – нижняя пробка, 3 – кран, 4 – пористый фильтр, служащий для получения пены, 5 – верхняя пробка, 6 – микрокран для подачи воздуха

Таблица 3

Значения высот образования пены в системах 1–5

Система	Высота столба пены, см
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – метанол	2
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – этанол	7,5–8
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пропанол	8–10
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – бутанол	20–25
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пентанол	25–40

Экспериментальные значения хорошо подтверждают теоретически найденную зависимость пенообразующей способности раствора от величины потенциала Леннарда-Джонса.

Таким образом, предлагается модель формирования пены, основой которой является зависимость пенообразования от потенциала Леннарда-Джонса. Впервые вводится обоснованная характеристика для объяснения возможности формирования пены. Величина потенциала Леннарда-Джонса может быть определена из величин дипольных моментов молекул веществ, составляющих раствор, которые рассчитываются квантово-механическими методами. Ряд составляющих вспомогательных характеристик (диамагнитная восприимчивость, поляризуемость молекул) рассчитываются с использованием обычных численных методов. Теоретические расчеты подтверждены экспериментальными данными.

Библиографический список

1. Герасимов Я. И. Курс физической химии / Я. И. Герасимов. – М. : Химия, 1970. – 592 с.
2. Кнорре Д. Г. Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М. : Высшая школа, 1990. – 416 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Радвеля и А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 231 с.
4. Цивадзе А. Ю. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / А. Ю. Цивадзе. – М. : Изд-во ЛКИ, 2008. – 544 с.