

УДК 536.423+532.528

Проведено моделювання процесів гідратації і структурування етанолу. Розглянуто механізм змішування води та спирту при отриманні водно-спиртових сумішей в умовах обробки ДИВЭ. Визначені оптимальні умови утворення водневих зв'язків у водно-спиртових сумішах

Ключові слова: дискретно-імпульсне введення енергії (ДИВЭ), водно-спиртові суміші

Проведено моделирование процессов гидратации и структурирования этанола. Рассмотрен механизм смешивания воды и спирта при получении водно-спиртовых смесей в условиях обработки ДИВЭ. Определены оптимальные условия образования водородных связей в водно-спиртовых смесях

Ключевые слова: дискретно-импульсный ввод энергии (ДИВЭ), водно-спиртовые смеси

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА В УСЛОВИЯХ ОБРАБОТКИ ДИВЭ

И. А. Дубовкина

Докторант, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Отдел тепломассообмена в дисперсных системах
Институт технической теплофизики НАН Украины
ул. Булаховского, 2, г. Киев, Украина, 03164

Контактный тел.: 097-674-36-72

E-mail: idubovkina@yandex.ru

1. Введение

Вследствие интенсивного развития технологий получения различных веществ и усовершенствования уже существующих водно-спиртовые смеси получили широкое распространение в различных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, косметической.

При интенсификации производства особое внимание уделяется внедрению инновационных разработок, позволяющих снизить энергозатратность и повысить качество получаемого продукта.

2. Постановка проблемы

На сегодняшний день многие технологии энергозатратны и, следовательно, должны осуществляться эффективно. В традиционных аппаратах энергия, как правило, равномерно распределена по всему объему и поэтому ее основная доля идет на технологически бесполезную циркуляцию взаимодействующих компонентов. Применение процессов и аппаратов, основанных на принципе ДИВЭ лишено этих недостатков и позволяет значительно повысить технологические показатели процесса, например, существенно уменьшить удельное энергопотребление произведенной продукции по сравнению с традиционными устройствами.

Суть метода ДИВЭ заключается в том, чтобы предельно стационарно введенную и произвольным образом распределенную в рабочем объеме энергию сконцентрировать в локальных дискретных точках системы и в дальнейшем импульсно реализовать для достижения необходимых физических эффектов [1].

В институте технической теплофизики НАН Украины было разработано оборудование, которое реали-

зует основные механизмы ДИВЭ, путем реализации действий или комбинации действий следующих теплофизических эффектов: сброса или нагнетания давления над газо(паро) – жидкостной средой, адиабатного вскипания, гидравлического удара, ударной волны давления или разрежения, сдвигового напряжения, локальной турбулентности, кавитации [2].

Отдельным совершенно новым и особенно актуальным направлением метода ДИВЭ является изучение его наномасштабных аспектов, заключающееся в постановке задач и физическом исследовании нанометровых и наносекундных явлений, определяющих как динамику рабочих элементов, так и нанопроцессы гидродинамики, что особенно существенно, эффекты структурообразования систем на жидкостной основе.

Особенность нанопроцессов принципа ДИВЭ заключается в том, что в качестве технологических сред применяются главным образом жидкостные системы, кроме того, помимо эффектов собственно структурообразования, активно используются процессы деформации, разрушения и последующего восстановления структуры [3].

3. Формирование целей

Цель данной работы – изучение процессов гидратации и структурирования этанола в условиях обработки ДИВЭ, для оптимизации и углубления процесса смешивания и предупреждения образования вредных примесей, получение новых знаний о топологии физических свойств сетки водородных связей, обусловленных скоростью протекания процесса гидратации в водно-спиртовых смесях.

4. Изложение основного материала

При приготовлении водно-спиртовых смесей их качество определяется двумя основными технологическими параметрами:

- качество воды и спирта;
- способ смешивания компонентов.

Вода – сложная система, которая нелинейным образом может изменять свойства и структуру без изменения состава. В середине прошлого века М.В. Вукс и Л.В. Шурупова обратили внимание на особенность разбавленных водных растворов этилового спирта. Результаты проведенных исследований термодинамических свойств, светорассеяния и поглощения ультразвука указывали на формальное сходство данного раствора с кристаллическими бинарными сплавами, а именно, на способность этих растворов перейти из состояния с неупорядоченной структурой в состояние с упорядоченной структурой [4].

Смешение жидкостей – хорошо используемая операция во многих технологиях. Принцип образования смесей состоит в равномерном смешении жидкости мешалками различного типа (пропеллерного, турбинного и т.д.), которые вследствие инициирования центробежных сил создают импульсы как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях и распределяют частицы жидкости по всему объему. Перемешивание эффективно, когда течение становится турбулентным во всем объеме аппарата. Чтобы получить смешение требуемого качества, применяют смесители периодического и непрерывного действия.

Энергозатраты на осуществление аналогичных технологических процессов и получение готового продукта при применении принципа ДИВЭ в несколько раз меньше, чем при использовании традиционных методов смешивания.

Суть процесса смешивания спирта с водой состоит в передаче протона от спирта к воде с образованием иона гидроксония H_3O^+ . При смешивании спирта с водой выделяется теплота, обусловленная образованием водородных связей смешанных ассоциатов – водно-спиртовых растворов с образованием кристаллогидратов [5].

Одним из определяющих процессов при смешивании воды и спирта является – процесс гидратации, обусловленный скоростью образования водородных связей. Межмолекулярные связи в водно-спиртовых растворах носят сложный характер. В чистой воде и в разбавленных растворах существует непрерывная трехмерная сетка водородных связей. Каждая молекула спирта может образовать две водородные связи, а каждая молекула воды – четыре, поскольку имеет два некомпенсированных положительных заряда у атомов водорода и два отрицательных заряда на кислородном атоме [6, 7].

Распространенным инструментальным методом исследования структуры воды и водно-спиртовых смесей является спектроскопия, но, главная проблема, возникающая при этом – интерпретация спектров системы. Для решения поставленной задачи могут использоваться хемометрические подходы (например, метод независимых компонентов) и квантово-химические расчеты. Кроме этого широко используются методы квантовой химии, молекулярной механики,

молекулярной динамики, компьютерной химии и компьютерного моделирования. Следует отметить, что на сегодняшний день методы компьютерного моделирования достигли значительных результатов в исследовании процессов гидратации и клатратообразования. Для определения условий образования водородных связей в бинарных системах спирт-вода был создан трехмерный бокс в котором основным веществом был спирт, а в качестве растворителя использовалась вода рис.1. Методами молекулярной динамики и квантово-химических расчетов проводилось моделирование скорости протекания процесса гидратации с образованием вокруг молекулы спирта гидратной оболочки из молекул воды, связанных между собой при помощи трехмерной сетки водородных связей рис 2.

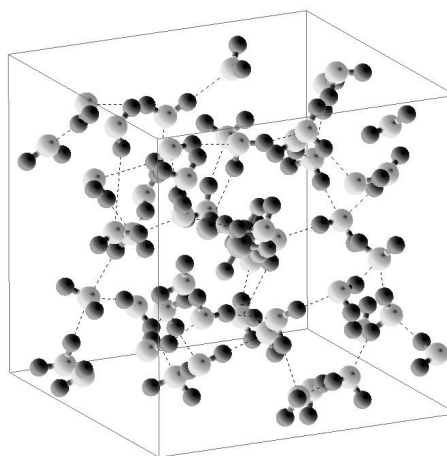
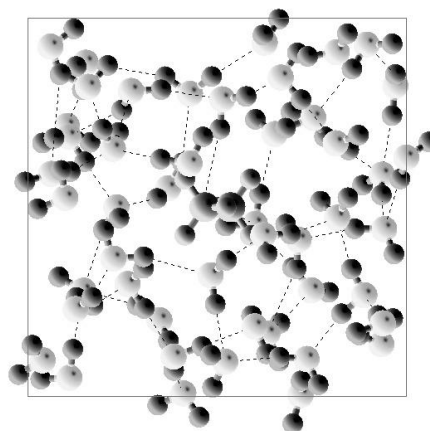


Рис. 1. Моделирование образования водородных связей в периодическом боксе

Для исследования механизма взаимодействия спирта с водой в условиях дискретно-импульсного ввода энергии было проведено моделирование методами компьютерной химии (молекулярной динамики). Полученная структура водно-спиртовой смеси была оптимизирована методами молекулярной динамики.

Молекулярная динамика была выполнена в боксе с периодическими граничными условиями:

- 1) шаг 2фс;
- 2) время оптимизации 550 пс;

- 3) постоянное количество частиц;
- 4) постоянное давление;
- 5) постоянная температура.

Бокс содержал бинарную систему спирт-вода.

Равновесие системы было достигнуто после 400 пс. С периодом в 5 пс выполнялась процедура минимизации энергии без остановки молекулярной динамики.

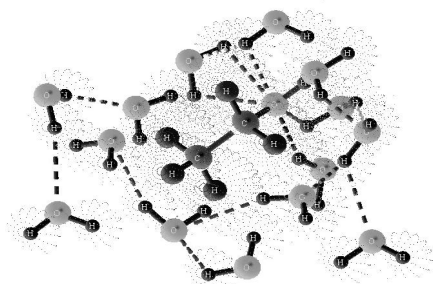


Рис. 2. Моделирование процесса гидратации этанола молекулами воды. Образование гидратной оболочки у молекулы спирта

5. Выводы

1. При помощи метода компьютерной химии и моделирования было установлено, что водородная связь в водно-спиртовых смесях формируется:

- если расстояние до водородного донора меньше чем 3,2 Å;
- угол ковалентной связи донора и акцептора меньше 120°.

2. Применение метода ДИВЭ позволяет снизить энергозатратность, длительность проведения процесса смешивания в сравнении с традиционными техническими решениями при одновременном повышении эффективности основного технологического процесса получения водно-спиртовых смесей.

3. Водно-спиртовая смесь в процессе обработки поддается влиянию высокочастотных гидродинамических колебаний, угловых скоростей и значительных напряжений сдвига, что позволяет получать смеси с высокой степенью гидратации.

Литература

1. Долинский А.А. Дискретно-импульсный ввод энергии / Долинский А.А., Басок Б.И., Накорчевский А.И., Шурчкова Ю.А. – К.: ИТТФ НАНУ, 1996.–196с.
2. Долинский А.А. Теплофизические процессы в эмульсиях (получение, использование, утилизация) Долинский А.А., Павленко А.М., Басок Б.И. – К.: Наукова думка, 2005. – 264 с.
3. Накорчевский А. И. Гидродинамика и теломассоперенос в гетерогенных системах и пульсирующих потоках / А. И. Накорчевский, Б. И. Басок. – К.: Наукова думка, 2001. – 346 с.
4. Вукс М.Ф., Шурупова Л.В. Молекулярная физика и биофизика водных систем / Журнал структурной химии. – 1971. – 12, № 4. С. 712-713, с. 730-731.
5. И.А. Дубовкина / Исследование влияния эффектов ДИВЭ при обработке воды и водно-этанольных смесей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 1/8 (55). - С. 4-6
6. Nose A., Hojo M. Hydrogen bonding of water-ethanol in alcoholic beverages // J. of Bioscience and Bioengineering. 2006. V. 102. N 4. P. 269–280.
7. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. Structure and Dynamics of Liquid Ethanol // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 1. P. 78–86.

Abstract

Due to the development of technologies the production of various substances and improvement of existing water-alcohol mixtures are widely used in various industries.

In conventional devices energy is uniformly distributed throughout the size and that is why the main part of it falls on the technologically useless circulation of interacting components. The application of processes and devices, based on the principle of discrete input of energy, is devoid of these deficiencies and allows to enhance significantly the technological parameters of the process, for example, to reduce the energy intensity of output compared to conventional devices. This article describes the mechanism of mixing of water and alcohol in obtaining water-alcohol mixtures under processing conditions of discrete input of energy.

The article represents the results of modeling of hydration processes and structuring of ethanol by the methods of computational chemistry (molecular dynamics). The modeling showed that the hydrogen bond in water-alcohol mixtures is formed:

- *If the distance to the hydrogen donor is less than 3,2 Å;*
- *The angle of the covalent bond of donor and acceptor is less than 1200.*

It was found that the water-alcohol mixture in processing yields to the influence of high-frequency hydrodynamic vibrations, angular velocities and large transverse strains, which allow obtaining mixtures with a high degree of hydration.

Keywords: *discrete input of energy, water-alcohol mixtures, hydration, method of computational chemistry.*