

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ ПОЛУПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

При моделировании процессов сушки для повышения надежности и точности расчета необходимо знать удельную энергию связи высушиваемого материала с водой [1]. Для полупродуктов органических красителей (в дальнейшем ПОК) такие данные отсутствуют, в связи с этим предлагается метод расчета удельной энергии связи на примере ПОК.

Метод основан на расчете взаимодействия ПОК и воды на молекулярном уровне. По данным величин энергии связи строится зависимость количества выделившегося при взаимодействии тепла от числа молекул воды, связанных с ПОК. Дифференцируя зависимость, связывающую энергию гидратации с количеством молекул воды в молекуле ПОК, получаем расчетное уравнение для определения удельной энергии гидратации.

Моделирование процесса гидратации ПОК осуществляется на основе квантово-химического подхода путем виртуального эксперимента, включающего в себя следующие этапы:

- 1) Построение одиночных молекул воды и молекул ПОК;
- 2) Определение геометрии построенных молекул;
- 3) Расчет энергетических характеристик молекул;
- 4) Объединение молекулы ПОК с молекулой воды в положение, наиболее вероятное для гидратации (несколько альтернативных вариантов);
- 5) Определение геометрии системы, состоящей из молекул воды и ПОК;
- 6) Расчет энергетических характеристик системы ПОК–вода;

Этапы 4 – 6 рассчитываются последовательно для систем, включающих одну, две и т.д. молекул воды.

Из геометрических конфигураций систем ПОК–вода с одинаковым количеством молекул воды выбирается конфигурация с наименьшим значением энергии.

По данным энергетических характеристик рассчитывается значение молярной энергии связи ПОК с молекулой воды (Дж/моль) по формуле:

$$E_{mol} = -(E_{sis} - (i \cdot E_a - E_{dof})), \quad (1)$$

где  $i$  – количество молекул воды в системе;  $E_{sis}$  – энергия системы, Дж;  $E_a$  – энергия молекулы воды, Дж;  $E_{dof}$  – энергия молекулы ПОК, Дж.

Молярную энергию связи преобразуем в массовую (Дж/кг) по формуле:

$$E_i = \frac{E_{mol}}{M_{dof} + i \cdot M_a}, \quad (2)$$

где  $M_a$  – молярная масса воды, кг/моль;  $M_{dof}$  – молярная масса ПОК, кг/моль.

При этом влагосодержание материала рассчитывается как:

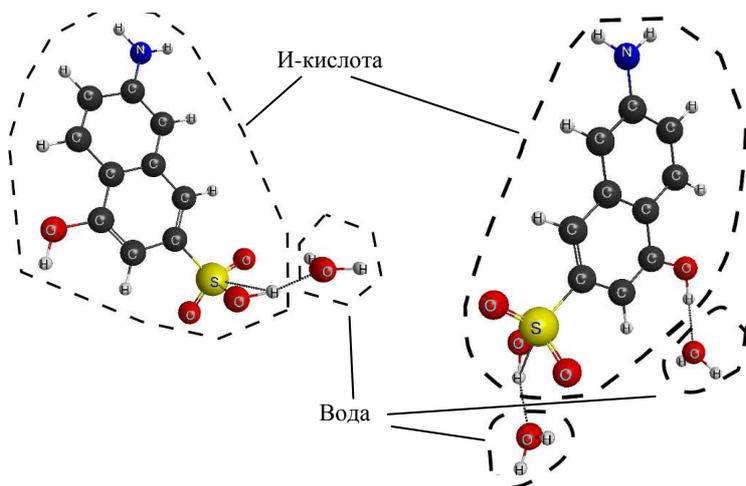
$$u_i = i \cdot M_a / M_{dof}. \quad (3)$$

Уравнение, дающее зависимость энергии воды и материала от его влагосодержания, аппроксимируется численным методом (чаще всего достаточно линейной аппроксимации по методу наименьших квадратов [2]). Проведя дифференцирование, получаем зависимость для расчета удельной энергии связи.

Проверку метода проводили на примере И-кислоты (2-амино-6-нафтол-7-сульфокислоты). Адекватность оценки удельной энергии

---

\* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доц. ТГТУ В.С. Орехова.



**Рис. 1. Система, состоящая из молекулы И-кислоты и молекулы воды**

**Рис. 2. Система, состоящая из молекулы И-кислоты и двух молекул воды**

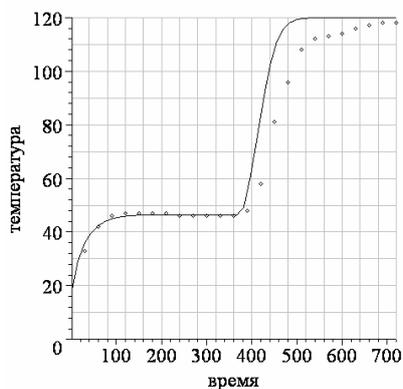
связи воды с материалом проводили путем сопоставления температурных кривых сушки, снятых экспериментально и построенных с использованием значений удельной энергии, рассчитанных по предложенной модели.

Расчет удельной энергии связи проводился двумя методами: полуэмпирическим PM3 и неэмпирическим RHF (ограниченный Хартри-Фока) с использованием базисного набора 3-21G\*\* (по классификации Попла) [3].

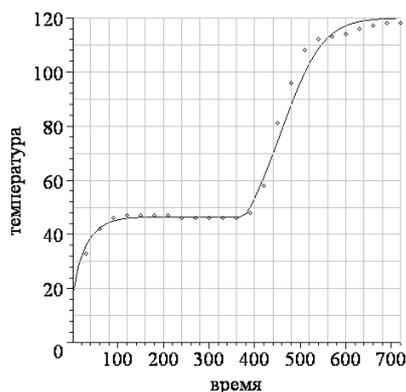
Расчеты показали, что при гидратации И-кислоты происходит образование водородных связей между кислородом воды и сульфо- и гидроксильными группами (см. рис. 1, 2, водородные связи показаны пунктиром).

Экспериментальные данные и расчетные значения температур сушки с учетом энергии гидратации представлены на рис. 3, 4. На рисунке 5 представлены зависимости экспериментальных значений удельной энергии гидратации от влагосодержания и их аппроксимация. Оценка точности значений удельной энергии гидратации, полученных различными методами расчета, представлена в табл. 1.

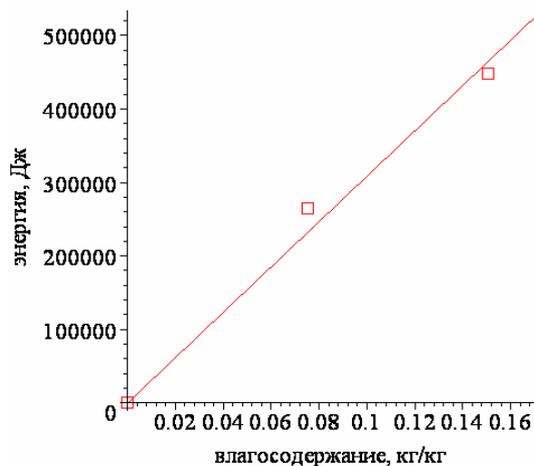
На основании полученных результатов можно сделать вывод о целесообразности учета энергии гидратации при моделировании процессов сушки предложенным методом, причем неэмпирические методы дают более точные результаты.



**Рис. 3. Экспериментальные и расчетные значения температуры сушки И-кислоты без учета энергии гидратации**



**Рис. 4. Экспериментальные и расчетные значения температуры сушки И-кислоты с учетом энергии гидратации  $E = 3,08 \cdot 10^6$**



**Рис. 5. Удельная энергии гидратации в зависимости от влагосодержания И-кислоты**

**Таблица 1**

Применяемый метод расчета	Значение энергии гидратации, Дж/кг	Среднее квадратичное отклонение температуры	Максимальное отклонение температуры
Без учета энергии гидратации	0	9,5	27
Полуэмпирический	$8,92 \cdot 10^5$	5,9	14
Неэмпирический	$3,08 \cdot 10^6$	3,1	8

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков, А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. – 2-е изд. – М. : Энергия, 1968. – 471 с.
2. Вержбицкий, В.М. Основы численных методов / В.М. Вержбицкий. – М. : Высшая школа, 2002. – 840 с.
3. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах : учебное пособие / Г.И. Кобзев. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с.