

На правах рукописи

УДК 651.574.041

Потапов Александр Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ АБСОРБЦИИ
КСЕНОНА И КРИПТОНА ВОДНО-ЭМУЛЬСИОННЫМИ
РАСТВОРАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЖИРНОСТИ
И ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРИТЕЛЯ**

05.04.03 – Машины и аппараты, процессы холодильной техники, криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011 г.

Диссертация выполнена на кафедре «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» Московского Государственного Технического Университета им. Н.Э.Баумана

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Архаров Иван Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Иванов Борис Александрович

кандидат технических наук
Гончарова Галина Юрьевна

Ведущая организация: Государственный научный центр РФ
Институт медико-биологических проблем
Российской Академии Наук
(ГНЦ РФ ИМБП РАН)

Защита состоится «22» июня 2011 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.16 в МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Ваши отзывы в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим высылать по указанному адресу.

Автореферат разослан «_____» мая 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Колосов М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение абсорбции газов представляет собой большое как теоретическое, так и практическое значение для понимания различных физических, биологических, океанографических и геохимических процессов, а также при изучении структуры и свойств исследуемых веществ.

В последние годы инертные газы начали активно использоваться в медицине, причем не только в традиционной газообразной форме, но и в качестве компонентов различных жидких растворов.

Ксенон уже более 50-ти лет известен своими наркотическими свойствами, однако, ученым до сих пор не удалось объяснить механизм его воздействия на организм человека. Отличительные наркотические свойства ксенона, такие как сильнодействие и способность к быстрому выводу из организма объясняются его высокой растворимостью в жирах и одновременно самым низким среди анестетиков коэффициентом растворимости в крови.

За пятнадцать лет использования ксенона для наркоза, этот газ проявил себя не только как прекрасный анестетик, но и как многоцелевой лекарственный препарат, обладающий целым спектром защитных для организма человека свойств. Основной причиной, препятствующей широкому внедрению ксенона в лечебную терапевтическую практику, является сложность процедуры ингаляции и обязательное присутствие врача-анестезиолога. Основываясь на данных по растворимости ксенона, полученных в ходе настоящей работы, врачи-онкологи предложили альтернативный способ введения ксенона в организм человека - перорально в качестве компонента жиросодержащих пищевых жидких сред: растительных масел или молокосодержащих продуктов. Ксенон при этом оказывает противорвотное, обезболивающее и успокаивающее действие при проведении сложнейших процедур химио-, радио- и лучевой терапии.

Известны попытки внутривенного введения ксенона в организм больного в составе специальных физиологических растворов для достижения местного или общего обезболивания, а также при изучении механизма действия ксенона на различные системы организма.

Представляется перспективным также использование ксенона и криптона для консервирования жидких сред, путем насыщения последних одним из газов или смесью на их основе. Вследствие высокой плотности, ксенон и криптон при абсорбции жидкостью вытесняют растворенный в ней кислород, тем самым замедляя или исключая вовсе окислительные процессы, приводящие к ускоренной порче продукта.

В большинстве работ, посвященных исследованию абсорбции инертных газов, изучалось влияние температуры жидкости на их растворимость в воде. Ввиду применения ксенона в медицине, встречаются также публикации о его растворимости в крови, маслах, биологических жидкостях и тканях. Проведенный обзор показал, что абсорбция ксенона очень выборочно зависит от химического состава абсорбента: значения для воды и растительного масла

отличаются почти в 20 раз. Однако, данные о том, какой именно характер носит зависимость абсорбции ксенона от жирности среды, в литературе отсутствуют.

Полученные в ходе лабораторных исследований данные о наркотических свойствах криптона, послужили предпосылкой для изучения растворимости криптона как в маслах, так и в других жидкостях с целью сравнения имеющихся результатов для ксенона и вывода корреляций между абсорбционными и наркотическими свойствами этих газов.

Большой практический интерес к применению ксенона и криптона в качестве компонента газонасыщенных растворов в медицине и пищевой промышленности, а также факт полного отсутствия в литературе данных о влиянии на абсорбцию этих газов такой характеристики жидкой среды, как ее жирность, обуславливает необходимость продолжения исследования в данном направлении.

Цель работы. Целью работы является экспериментальное исследование равновесной абсорбции ксенона и криптона в водно-эмульсионных растворах, применяемых в пищевых и медико-биологических технологиях, в зависимости от жирности и температуры растворителя.

Научная новизна.

1. Впервые получены и систематизированы экспериментальные данные по равновесной абсорбции ксенона и криптона в водно-эмульсионных растворах различной жирности (2,5, 10, 22, 33 и 100 %) при различных температурах (0, 24, 37, 50, 60 и 70 °С).

2. Установлены обобщающие эмпирические зависимости для расчета величины равновесной абсорбции ксенона и криптона для жидкостей с массовым содержанием жира от 0 до 100 % при температуре от 0 до 70 °С.

3. Исследованы изменения энтропии и свободной энергии Гиббса в процессе равновесной абсорбции ксенона и криптона в ранее неизученных водно-эмульсионных растворах в широком диапазоне температур и составов.

4. Отработана методика выполнения измерений массовых концентраций ксенона и криптона, растворенных в жидких средах, методом парофазного газохроматографического анализа.

Практическая значимость работы. Результаты работы представляют интерес не только для развития теории жидкого состояния многокомпонентных систем и понимания свойств исследованных веществ, но и расширяют практическое использование редких инертных газов в различных областях науки и техники. Полученные экспериментальные данные, рассчитанные характеристики и установленные закономерности в их изменении под влиянием различных факторов (температуры, природы газа и состава растворителя) могут быть использованы в практике физико-химического анализа, создании новых жидкофазных систем с заданными свойствами, при разработке и оптимизации технологических процессов в жидких средах.

Развитые модельные представления и установленные корреляции между различными параметрами могут быть использованы в прогнозировании физико-химических и биологических свойств различных систем. Сопоставляя данные по растворимости ксенона, криптона и других газов в жирах, плазме и

других биологических жидкостях, ученые-медики получили возможность гипотетического прогнозирования механизмов влияния и действия указанных газов на организм человека.

Отработанная в работе методика выполнения измерений массовой концентрации инертных газов в жидких средах методом парофазного газохроматографического анализа была зарегистрирована в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии РФ - №242/135-07.

Достоверность полученных результатов обеспечивается четкой воспроизводимостью экспериментальных результатов, сходимостью исследованных аналитических функций и хорошим соответствием с результатами различных авторов. Проведен анализ погрешности измерительного канала и аналитических методик.

Внедрение результатов работы. Полученные в рамках работы данные по растворимости ксенона в жиросодержащих жидких пищевых продуктах были использованы для создания технических условий на серию оригинальных лекарственных препаратов, прошедших клиническую апробацию в Радиологической клинике РМАПО и защищенных автором диссертации патентом на изобретение РФ.

На защиту выносятся.

1. Результаты экспериментального исследования равновесной абсорбции ксенона и криптона в водно-эмульсионных растворах различной жирности (2,5, 10, 22, 33 и 100 %) при различных температурах (0, 24, 37, 50, 60 и 70 °С) и обобщающие их эмпирические зависимости.

2. Гипотеза механизма абсорбции ксенона и криптона водно-эмульсионными жиросодержащими растворами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных докладов на следующих конференциях: на конференции анестезиологов-реаниматологов «Ксенон и инертные газы в медицине» (Москва, 2008 г.), на международной конференции «Промышленные газы» (Москва, 2009 г.), на международной научной конференции «Экологически безопасные ресурсосберегающие технологии и средства переработки сельскохозяйственного сырья и производства продуктов питания» (Москва, 2009 г.), на международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Инновационные разработки в области техники и физики низких температур» (Москва, 2010 г.), на секции Ученого совета МГТУ им. Н.Э.Баумана (Москва, 2010 г.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 4 научные статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 7 тезисов докладов, получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 153 страницах текста, содержит 50 рисунков, 19 таблиц и список литературы из 125 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведен краткий обзор областей применения редких инертных газов в растворенной форме, показана актуальность исследования абсорбционных свойств ксенона и криптона, а также необходимость создания и отработки унифицированной методики количественного анализа жидких сред на содержание в них растворенных газов, намечены цель и задачи исследования, перечислены основные результаты работы, дана оценка их научной новизны и практической значимости.

В первой главе рассмотрены факторы, влияющие на растворимость газов в жидкостях, и основные соотношения для определения абсорбции. Выполнен обзор экспериментальных исследований по изучению растворимости инертных газов в жидких средах. Рассмотрены известные методы и аппараты, позволяющие количественно определить величину абсорбции газов, проанализированы их основные достоинства и недостатки применительно к задачам работы.

Проведенный анализ показал, что на растворимость газов в жидкостях оказывают значительное влияние такие физические свойства участвующих в массообмене фаз, как температура, давление, плотность и вязкость взаимодействующих веществ. Величина абсорбции прямо пропорциональна величине парциального давления газа и обратно пропорциональна абсолютной температуре. Влияние плотности и вязкости на растворимость газов исследовалось мало, и достаточной ясности в этом вопросе нет.

Среди общепризнанных и наиболее часто используемых способов выражения растворимости можно выделить коэффициент абсорбции Оствальда, представляющий собой отношение объемов растворенного газа и абсорбента при температуре эксперимента, и коэффициент Бунзена, который определяется как отношение объема газа, приведенного к нормальным условиям, к объему абсорбента, измеренному при температуре эксперимента.

Проведенный библиографический обзор показал, что к настоящему времени накоплен весьма обширный экспериментальный материал по растворимости благородных газов в воде при различных температурах. Исследователями предложены эмпирические зависимости, позволяющие вычислить величину равновесной абсорбции любого из инертных газов в воде в определенных температурных интервалах.

Проведенный литературный обзор показал, что все известные методы количественного анализа растворенных газов, в основном, состоят из двух этапов: выделения из исследуемой жидкости растворенного газа и анализа полученной газовой фазы на целевые газовые компоненты. При этом, основное различие между ними заключается в способе экстракции растворенного газа, в то время как для анализа газовой фазы применяются стандартные аналитические методы: хроматографический, масс-спектрометрический или их комбинация.

Описанные в литературе методы могут быть систематизированы следующим образом: метод полной экстракции растворенного газа, метод частичной

экстракции растворенного газа, применение полупроницаемых материалов и методы без экстракции растворенного газа. Анализ работ по абсорбции газов показал, что наиболее изученным, эффективным и доступным является метод, сочетающий извлечение абсорбированных газов путем контакта насыщенной жидкости с нейтральным газом и последующий хроматографический анализ образовавшейся газовой фазы. Данный метод определения летучих веществ является общепризнанным по своей точности и простоте реализации и носит название парофазного газохроматографического анализа.

На основании проведенного анализа описанных в литературе устройств и методов, а также экспериментальных исследований абсорбции газов, была поставлена цель работы, сформулированы задачи исследования, выбраны и обоснованы методы решения поставленных задач.

Задачи исследования:

1. Разработать методику определения концентраций растворенных в жидких средах редких инертных газов, в частности ксенона и криптона.

2. Создать экспериментальный измерительный стенд для количественного анализа жидкостей на наличие в них растворенных газов.

3. Провести комплексное экспериментальное исследование зависимости равновесной абсорбции ксенона и криптона от жирности и температуры жидкой среды.

4. Обработать полученные экспериментальные данные и установить обобщающие эмпирические зависимости, позволяющие производить расчет величины равновесной абсорбции ксенона и криптона для сред с массовым содержанием жира от 0 до 100 % при температуре от 0 до 70 °С.

5. Провести расчет и теоретический анализ изменений энтропии и свободной энергии Гиббса в процессе абсорбции ксенона и криптона в выбранных средах и сформулировать гипотезу о механизме растворения ксенона и криптона в жиросодержащих водно-эмульсионных растворах на основе современных представлений о строении растворов.

Во второй главе изложена методика определения растворимости инертных газов в жидких средах методом парофазного газохроматографического анализа, представлена лабораторная установка для проведения исследования, описан эксперимент.

Суть парофазного анализа (ПФА) заключается в том, что информацию о газовом составе жидкости получают путем анализа находящейся с ней в парожидкостном термодинамическом равновесии газовой фазы. К отличительным особенностям ПФА, относится, прежде всего, возможность определения летучих компонентов в объектах, прямой ввод которых в газовый хроматограф невозможен или нецелесообразен из-за недостаточной чувствительности детектирующих устройств, присутствия легко разлагающихся веществ, нежелательности загрязнения колонки нелетучим остатком или опасности нарушения в системе химического равновесия. Другой особенностью следует считать относительную простоту его практической реализации, так как для проведения количественного анализа раствора на

наличие в нем газа требуется стандартное и относительно не дорогое оборудование.

ПФА подразделяется на статический и динамический, а газовая экстракция, позволяющая реализовать метод, различается на «дискретную газовую экстракцию» и «непрерывную газовую экстракцию». Для описания экстракционных процессов в работе был использован подход, основанный на допущении о равновесном или стационарном распределении летучих веществ в гетерогенной системе, которое характеризуется коэффициентом распределения:

$$K = \frac{C_L}{C_G}, \quad (1)$$

где C_L и C_G – равновесные концентрации веществ в жидкой и газовой фазах соответственно.

Процедура газовой экстракции в статических условиях схематично представлена на рис.1.

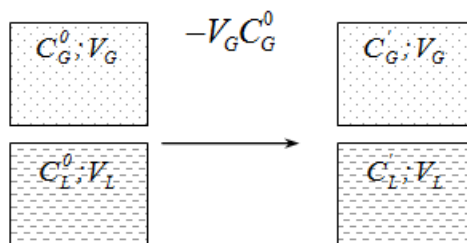


Рис.1. Однократная газовая экстракция с полной заменой равновесного газа на чистый газ

В замкнутой гетерогенной системе с концентрациями летучего вещества C_L в жидкой фазе объема V_L и C_G в газовой фазе объема V_G достигается состояние парожидкостного термодинамического равновесия. Для определения коэффициента распределения системы и, как следствие, количества растворенного в исследуемой жидкой среде газа, необходимо произвести замену всего объема равновесного газа на чистый нейтральный газ того же объема. После достижения нового фазового равновесия, в системе жидкость-газ установятся новые значения концентраций вещества в жидкой (C_L') и газовой (C_G') фазах:

$$V_L C_L^0 = V_L C_L' + V_G C_G' \quad (2)$$

Однократная газовая экстракция может быть использована только для систем с известными коэффициентами распределения, в этом случае первоначальная концентрация газа в растворе определяется по следующему уравнению:

$$C_L^0 = C_G' \left(K + \frac{V_G}{V_L} \right) \quad (3)$$

Для ПФА систем с неизвестными параметрами фазового распределения используется повторная или многократная газовая экстракция, после проведения которой коэффициент распределения может быть рассчитан по формуле:

$$K = \frac{C_G''}{C_G' - C_G''} \cdot \frac{V_G}{V_L}, \quad (4)$$

где C_G' и C_G'' – концентрации целевого компонента в равновесной газовой фазе после первой и второй экстракции, соответственно.

Экспериментальная установка (рис.2), спроектированная для проведения настоящего исследования, состояла из следующих основных элементов: источников исследуемого (ИИГ) и нейтрального газов (ИНГ), сосуда переменного объема – шприца (СПО), в который помещался образец исследуемой жидкости (ОИЖ), термостатирующего устройства (ТУ), перемешивающего устройства (УИ), ускоряющего процесс установления парожидкостного равновесия, и измерительного устройства (ИУ) – газового хроматографа. Данная конструкция экспериментального стенда компактна, обеспечивает удобство в эксплуатации и позволяет с высокой степенью точности проводить требуемые измерения.

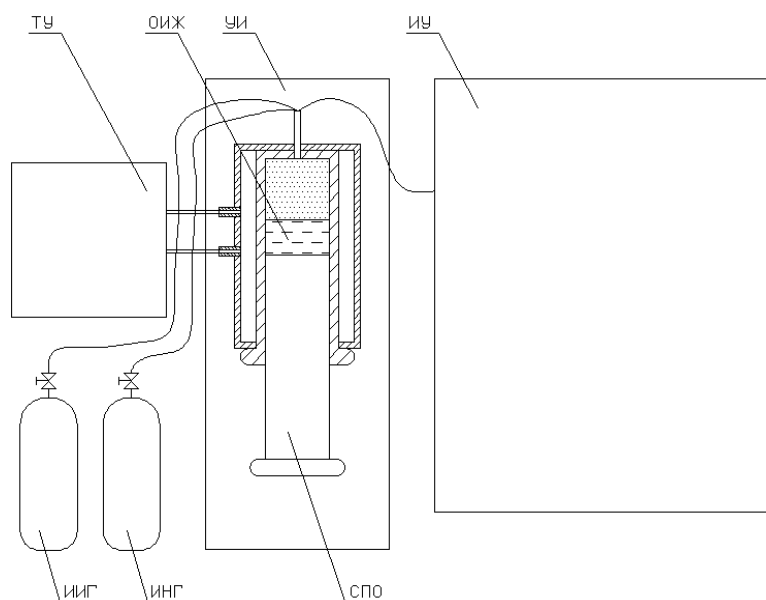


Рис.2. Схема экспериментальной установки

В качестве сред с различным содержанием жира для исследования были выбраны следующие жидкости: вода как среда с нулевым значением жирности, молоко 2,5%, сливки 10, 22 и 33% жирности. Данный выбор обусловлен, прежде всего, распространенностью молочных продуктов, практической важностью результатов при их дальнейшем использовании в пищевой промышленности, а также однородностью молока и сливок с точки зрения растворенного в них жира. В качестве среды с максимальным значением жирности было выбрано растительное (подсолнечное) масло, массовая концентрация жира в котором составляла 99,99 г на 100 мл.

Ввиду того, что для выбранных систем константы фазового распределения известны не были, для определения коэффициентов абсорбции была проведена многократная газовая экстракция с полной заменой равновесного газа на чистый газ.

Для построения температурных зависимостей значения коэффициентов абсорбции для выбранных систем были получены автором работы при температурах 0, 37, 50, 60 и 70 °С.

В третьей главе представлены результаты исследования, проведена систематизация полученных экспериментальных данных, получены эмпирические температурные зависимости абсорбции ксенона и криптона для исследованных сред, выведена обобщающая эмпирическая зависимость величины равновесной абсорбции ксенона и криптона от жирности и температуры растворителя, выполнено сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными, приведен расчет погрешности разработанной методики измерений, сделаны выводы.

Результаты исследования температурных зависимостей коэффициента абсорбции Оствальда (L) для ксенона и криптона для воды, молока 2,5 %, сливок 10 и 22 % жирности и масла, представлены на рис. 3 и 4.

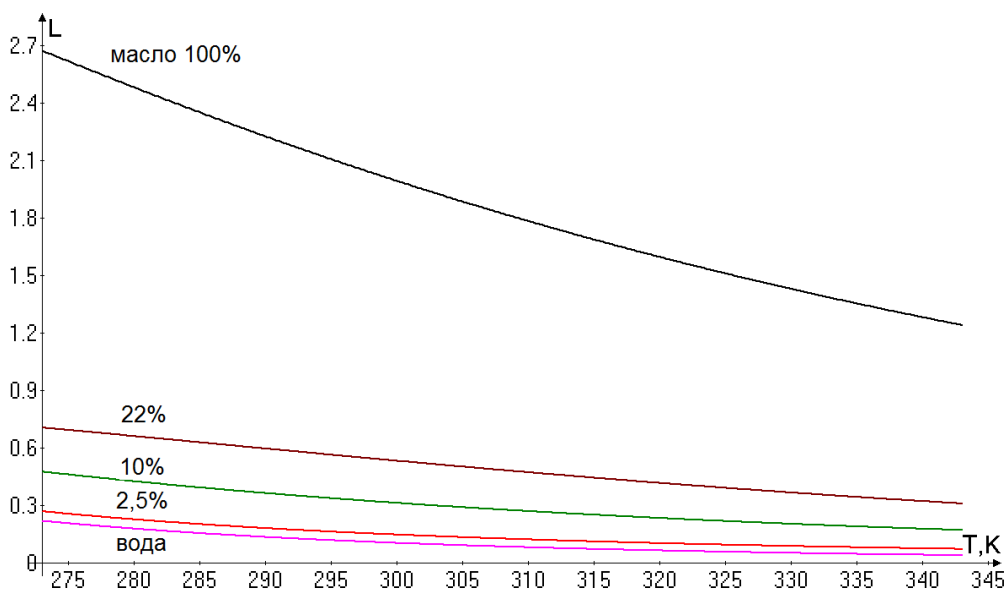


Рис. 3. Растворимость ксенона в воде, молоке 2.5%, сливках 10% и 22% жирности и масле: зависимость коэффициента Оствальда от температуры

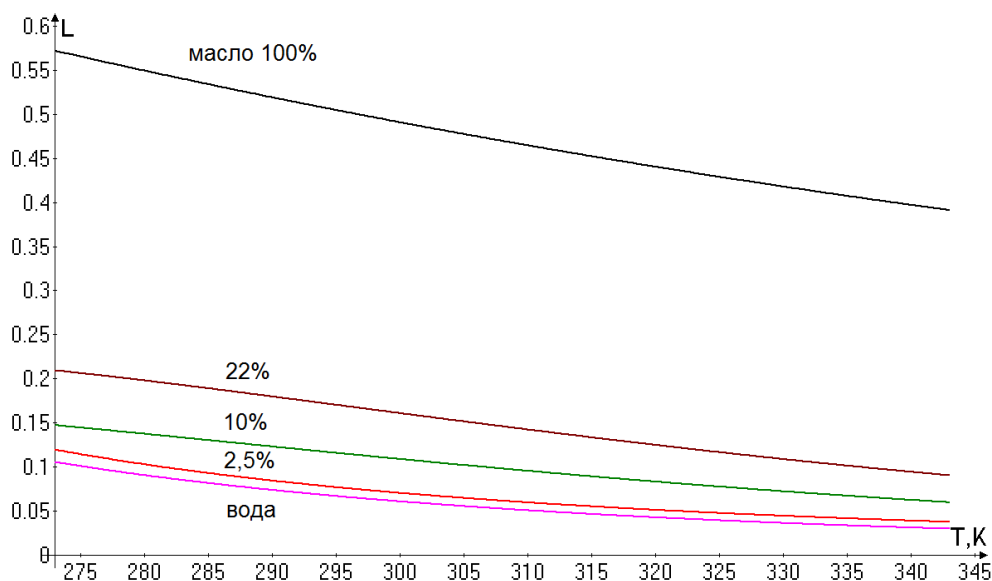


Рис. 4. Растворимость криптона в воде, молоке 2.5%, сливках 10% и 22% жирности и масле: зависимость коэффициента Оствальда от температуры

Полученные в работе экспериментальные данные с высокой степенью точности аппроксимируются предложенными в литературе математическими моделями Кларка-Глу-Вейса:

$$\ln(L) = A_1 + A_2 \cdot (100/T) + A_3 \cdot \ln(T/100) \quad (5)$$

и Бенсона и Краузе:

$$\ln(L) = A_1 + A_2/T + A_3 \cdot /T^2, \quad (6)$$

где L – коэффициент абсорбции Оствальда, A_1, A_2, A_3 – коэффициенты уравнения, T – абсолютная температура.

Среднее отклонение экспериментальных значений от аппроксимационных во всем диапазоне измерений не превышает 1%. Различие значений, полученных по уравнениям (5) и (6), не существенно и проявляется лишь в четвертом знаке после запятой, однако, для расчетов коэффициентов абсорбции более удобной является форма уравнения (6).

Полученные автором коэффициенты аппроксимации для уравнения (6) для ксенона и криптона при различных значениях жирности растворителя приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1.

Коэффициенты аппроксимации в уравнении (6) для ксенона

Жирность, %	A1	A2	A3
0	- 10,46	2628	- 51125
2,5	- 5,91	623	172397
10	- 8,18	2859	- 226336
22	- 10,75	5021	- 595665
100	- 6,25	3166	- 325132

Таблица 2.

Коэффициенты аппроксимации в уравнении (6) для криптона

Жирность, %	A1	A2	A3
0	- 5,01	- 464	334048
2,5	- 9,16	2305	- 109183
10	- 12,95	5244	- 615432
22	- 6,13	1661	- 119693
100	- 2,49	525	- 5275

Результаты проделанного исследования влияния жирности растворителя на равновесную абсорбцию ксенона и криптона представлены на рис.5 и 6.

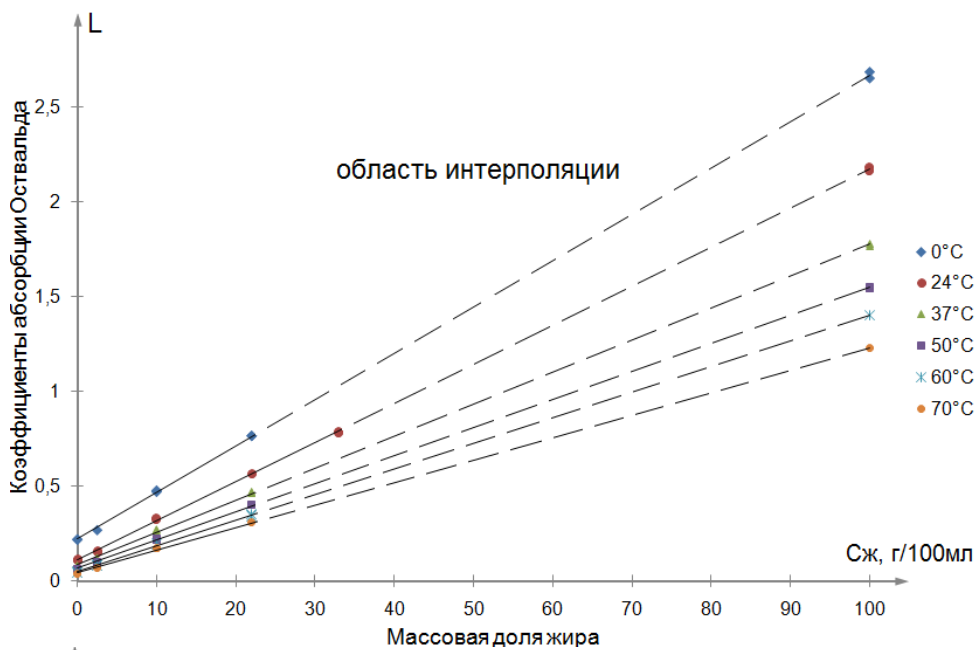


Рис.5.
Растворимость ксенона при температурах 0, 24, 37, 50, 60 и 70 °С: зависимость коэффициента Оствальда от жирности раствора

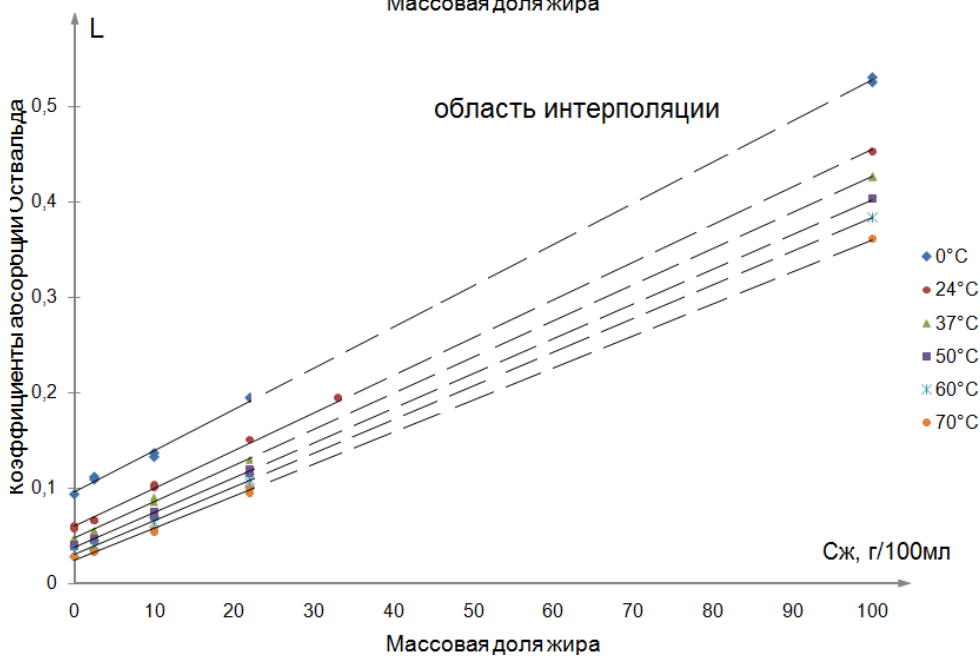


Рис.6.
Растворимость криптона при температурах 0, 24, 37, 50, 60 и 70 °С: зависимость коэффициента Оствальда от жирности раствора

Обработка полученных в работе экспериментальных данных показала, что для воды и молочносодержащих продуктов с массовой долей жира от 2,5 до 33 % зависимость коэффициента Оствальда от жирности абсорбента для ксенона и криптона носит линейный характер во всем исследованном диапазоне температур от 0 до 70 °С. Полученные данные по абсорбции ксенона и криптона в растительном масле также с высокой степенью точности коррелируют с предложенными эмпирическими зависимостями при их интерполяции в области более высоких значений жирности, вплоть до 100 %.

Данный факт позволяет предположить, что величина равновесной абсорбции исследованных газов в диапазоне жирности от 33 до 100 % также носит линейный характер. Более того, растворимость ксенона и криптона зависит не от происхождения растворенного в жидкой среде жира (животного или растительного), а от его количественного содержания в растворе.

Линейный характер зависимости равновесной абсорбции ксенона и криптона от жирности раствора позволил предложить обобщающие эмпирические зависимости, связывающие величины коэффициентов Оствальда как с массовой долей жира в абсорбенте, так и с его температурой.

$$L_{Xe} = \exp\left(-6,25 + \frac{3166}{T} - \frac{325132}{T^2}\right) \cdot \frac{C_{ж}}{100} + \left(1 - \frac{C_{ж}}{100}\right) \exp\left(-10,46 + \frac{2628}{T} - \frac{51125}{T^2}\right), \quad (7)$$

$$L_{Kr} = \exp\left(-2,49 + \frac{525}{T} - \frac{5275}{T^2}\right) \cdot \frac{C_{ж}}{100} + \left(1 - \frac{C_{ж}}{100}\right) \exp\left(-5,01 - \frac{464}{T} + \frac{334048}{T^2}\right), \quad (8)$$

где L_{Xe} и L_{Kr} коэффициенты абсорбции Оствальда для ксенона и криптона; T – температура, К; $C_{ж}$ – массовая доля жира в растворе, г/100 мл.

Полученные зависимости позволяют проводить расчет величины равновесной абсорбции ксенона и криптона для широкого спектра сред без проведения дополнительных исследований.

Основываясь на теоретико-вероятностном подходе, в работе проведен расчет результирующей погрешности разработанной методики измерений, которая составила 2,6 %.

В четвертой главе приведены современные представления о механизмах растворимости инертных газов в воде, проведен расчет и анализ термодинамических характеристик процесса абсорбции ксенона и криптона в исследованных жидких средах, выдвинута гипотеза о механизме абсорбции ксенона и криптона жиросодержащими водно-эмульсионными растворами, приведены практические приложения результатов проделанного исследования.

Вопросу о механизмах растворимости инертных газов в воде, а также изучению структурных и термодинамических эффектов образования насыщенных водных растворов благородных газов посвящено большое количество статей и обзоров. При трактовке данных по растворимости инертных газов в воде лидирующей остается концепция гидрофобной гидратации. Суть концепции состоит в том, что в водной среде происходит не взаимодействие молекул благородного газа с молекулами растворителя, а усиление взаимодействия между молекулами воды, приводящее к изменению ее локальной структуры либо путем стабилизации, либо путем перестройки в клатратоподобную.

Суть механизма абсорбции ксенона и криптона в воде заключается в образовании дополнительных водородных связей и увеличении доли участков упорядоченной структуры воды с полостями, соразмерными с молекулами газа.

Величина абсорбции газов, а также ее изменение под влиянием различных внутренних и внешних факторов является, в конечном итоге, отражением межчастичных взаимодействий между компонентами раствора. К подобным взаимодействиям относятся как энергетические изменения, обусловленные разрушением и образованием связей, так и тесно связанные с ними структурные изменения в системе растворенное вещество - растворитель. С количественной стороны указанные процессы характеризуются

соответствующими термодинамическими функциями. В первом случае это изменение свободной энергии Гиббса, во втором – энтропии.

Общепринятым подходом для определения всех основных термодинамических характеристик растворения является измерение температурной зависимости абсорбции газа. Для вычисления термодинамических характеристик абсорбционного процесса по полученным экспериментальным данным необходимо было построить математическую модель на основании известных физико-химических соотношений, параметры которой обладали бы определенным физическим смыслом. Наиболее полно критерию о сохранении параметрами модели физического смысла соответствует модель Кларка-Глу-Вейса, которая использовалась для аппроксимации полученных экспериментальных данных (5).

При выражении величины абсорбции в единицах молярности, модель будет иметь следующий вид:

$$\ln C_M = A_0 + A_1 \cdot \frac{100}{T} + A_2 \cdot \ln \frac{T}{100} \quad (9)$$

$$C_M = L \frac{273,15}{T \cdot V_m^*}, \quad (10)$$

где L – коэффициент абсорбции Оствальда, C_M – молярная концентрация, моль/л, V_m^* – молярный объем газа при нормальных условиях.

При применении данной математической модели, термодинамические характеристики связаны с коэффициентами уравнения (9) следующим образом.

Изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_{sol}G_2^O = -RA_0T - 100RA_1 - RA_2T \cdot \ln \frac{T}{100} \quad (11)$$

Изменение энтропии:

$$\Delta_{sol}S_2^O = RA_0 + RA_2 + RA_2 \cdot \ln \frac{T}{100} \quad (12)$$

Графическое отображение изменений термодинамических характеристик процесса абсорбции ксенона и криптона в исследованных жидкостях приведено на рис. 7-10.

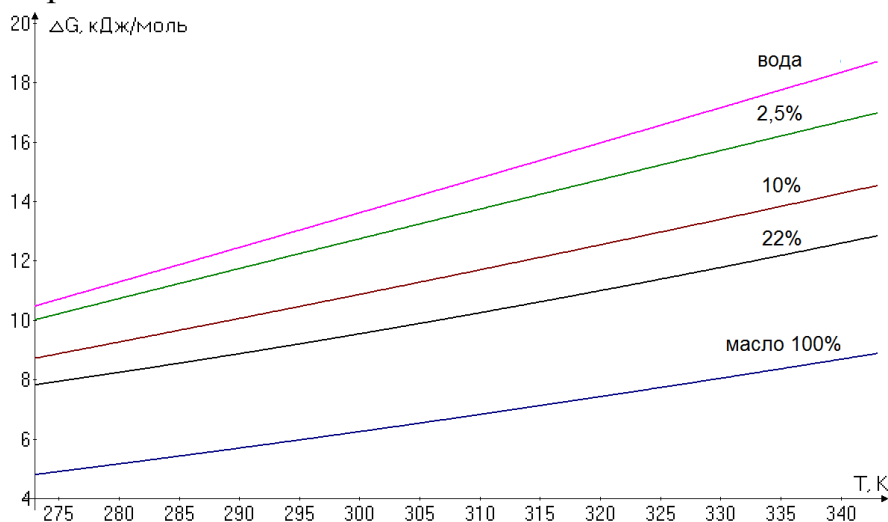


Рис. 7.
Изменение энергии Гиббса в процессе абсорбции ксенона в воде, молоке 2,5%, сливках 10% и 22%, масле 100% жирности

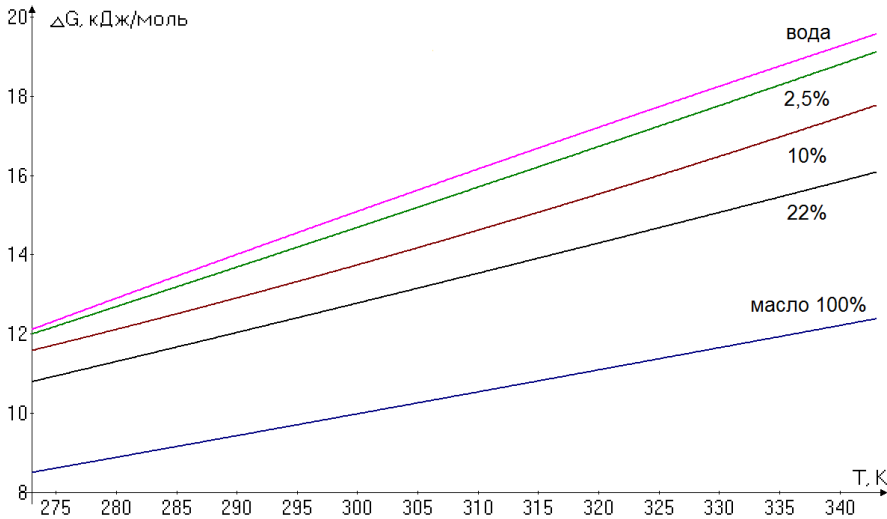


Рис. 8.
Изменение энергии Гиббса в процессе абсорбции криптона в воде, молоке 2,5%, сливках 10% и 22%, масле 100% жирности

Уменьшение значения $\Delta_{sol}G_2^0$ при переходе от воды к растительному маслу говорит о том, что процесс растворения протекает легче с увеличением массовой доли жира в растворе как для ксенона, так и для криптона. В свою очередь, меньшие значения энергии Гиббса для ксенона для всех исследованных систем также свидетельствуют о том, что в случае ксенона сорбционный процесс протекает с меньшими энергетическими затратами.

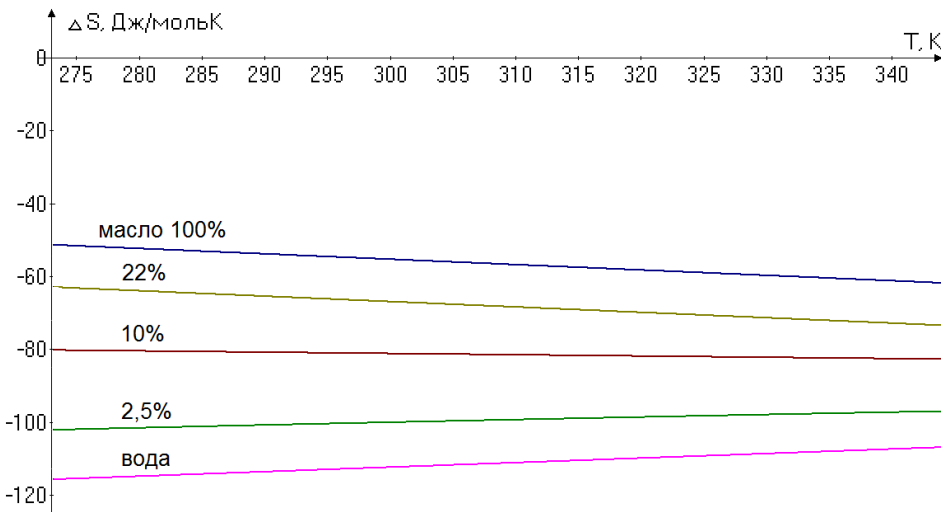


Рис. 9.
Изменение энтропии в процессе абсорбции ксенона в воде, молоке 2,5%, сливках 10% и 22%, масле 100% жирности

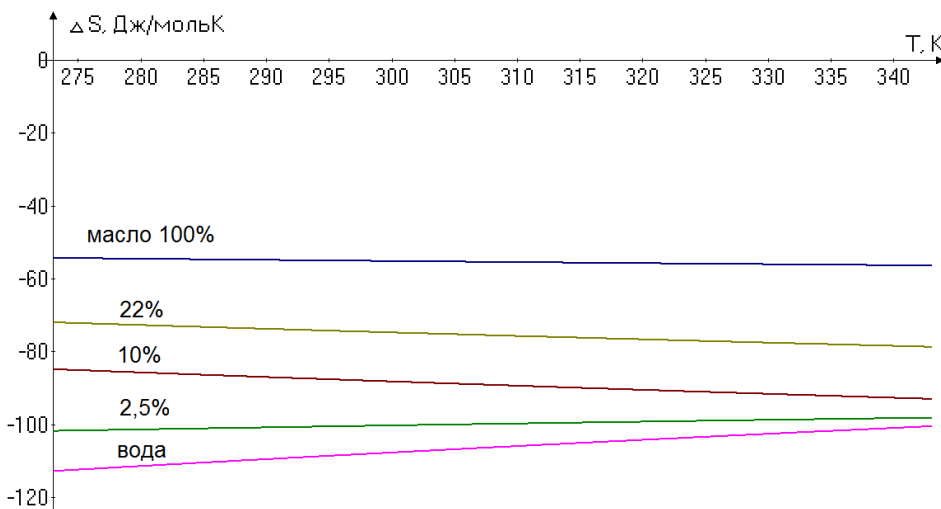


Рис. 10.
Изменение энтропии в процессе абсорбции криптона в воде, молоке 2,5%, сливках 10% и 22%, масле 100% жирности

Согласно современным концепциям сорбционных процессов инертных газов, величина энтропии складывается из изменения (уменьшения) энтропии газа при переносе его молекул из идеальной газовой фазы в раствор за счет ограничения поступательного движения молекул газа в плотной среде растворителя и изменения энтропии растворителя, которое связано с его структурными перестройками под влиянием растворенных частиц газа и взаимодействием молекул газа и растворителя.

Анализ энтропийных характеристик процессов абсорбции ксенона и криптона в исследованных средах позволил установить, что структурирующее действие молекул газов убывает по мере увеличения доли жира в эмульсии. В масле структурирования и взаимодействия газа с жидкостью почти нет, а уменьшение энтропии при растворителе связано в основном с ограничением поступательной составляющей.

Используя термодинамический метод, нам удалось установить некоторые особенности протекания абсорбционного процесса для исследованных систем, а также сделать обоснованные выводы о характере взаимодействий между молекулами газов и рассмотренными жидкими средами. Однако необходимо учитывать, что термодинамические и другие физико-химические характеристики растворов отражают совокупность всех изменений, наблюдаемых при их образовании. Ввиду особой сложности химического состава рассмотренных в работе жидких сред, основываясь только на этих данных, крайне сложно судить о процессах, происходящих на молекулярном уровне. Более того, построить конкретную модель структуры раствора и выработать адекватное представление о механизме сорбционного процесса, только на основе термодинамического подхода невозможно.

В связи с чем, в работе предложена гипотеза о механизме абсорбции ксенона и криптона жиросодержащими водно-эмульсионными растворами, основанная на современных представлениях о строении молокосодержащих продуктах и растительных масел.

Жиры - это органические соединения, растворимые в ряде органических растворителей и нерастворимые в воде, основным компонентом которых являются глицерин, жирные кислоты разной длины углеродной цепочки и степени насыщенности и различные липоидные вещества.

Анализ химического состава рассмотренных в работе жиросодержащих жидких сред – молочных продуктов и растительных масел (рис.11) позволил сделать вывод о том, что выделить какую-либо взаимосвязь между жирно-кислотным составом жидкости и ее абсорбционными свойствами не представляется возможным.

Проведенное в работе экспериментальное исследование показало, что основным фактором, влияющим на величину абсорбции ксенона и криптона жиросодержащими растворами, является не содержание какого-то определенного вещества или группы веществ, входящих в состав жировой фракции жидкой среды, а массовая концентрация суммы всех липидов.

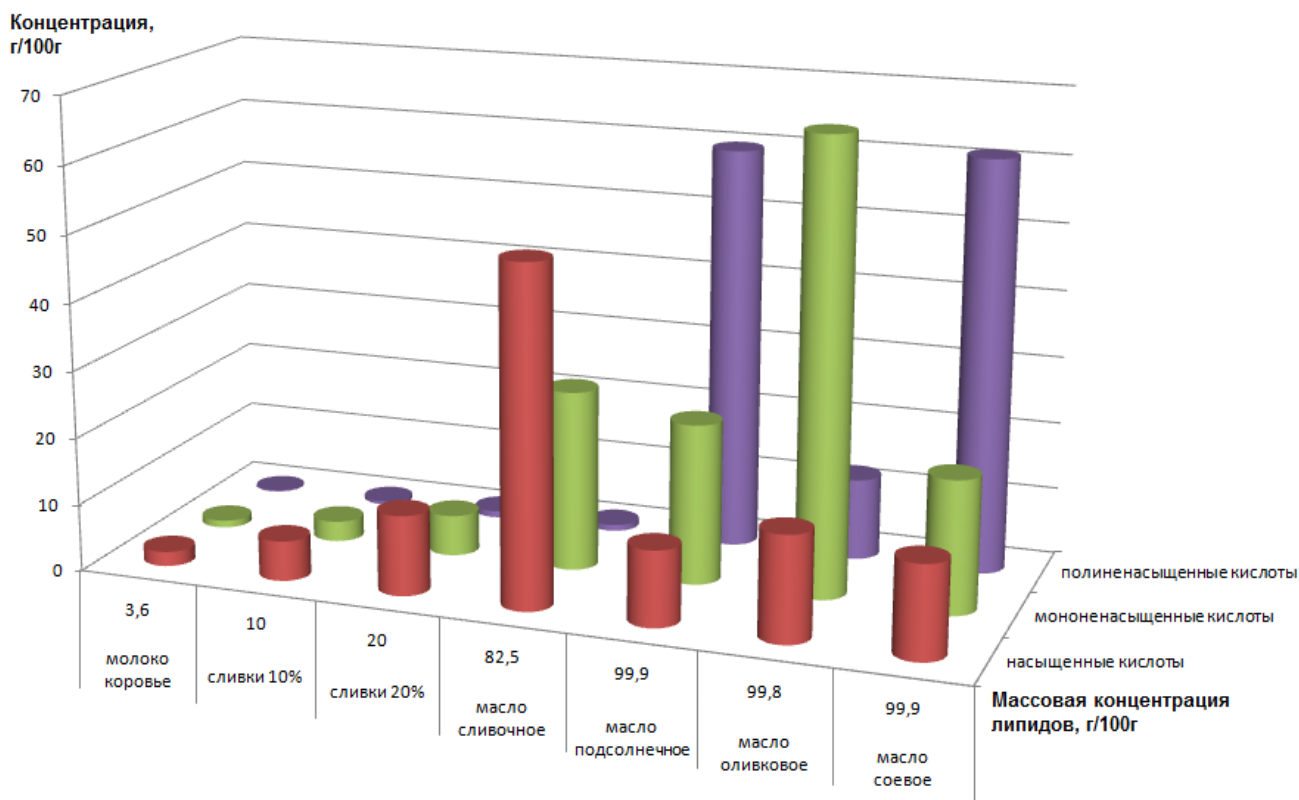


Рис. 11. Жирно-кислотный состав молочных продуктов и растительных масел

Предполагаемый механизм абсорбции ксенона и криптона молокодержащими продуктами может быть связан с модельным представлением о молоке как о полидисперсной системе, согласно которой жировая фаза находится в плазме молока в виде шариков жира, окруженных защитной липопротеидной оболочкой.

В работе было выдвинуто предположение о том, что в процессе абсорбции газа происходит адсорбция его молекул на поверхности жирового шарика. Проведенные расчеты показали, что при рассмотрении предельного случая образования монослоя из молекул абсорбата на поверхности жирового шарика, результаты теоретического расчета отличаются от экспериментальных данных от 2 до 3,5 раз. Для развития данной гипотезы мы считаем необходимым рассмотреть подробно механизм коагуляции микросфер жира, а также механизм взаимодействия молекул газа с молекулами липидов.

Выводы

1. Впервые получена научная информация об абсорбционных свойствах ксенона и криптона для жидких сред с массовым содержанием жира 2,5, 10, 22, 33 и 100 % при температурах 0, 24, 37, 50, 60 и 70 °С.

2. Установлены обобщающие эмпирические зависимости, позволяющие производить расчет величины равновесной абсорбции ксенона и криптона для жидких сред с массовым содержанием жира от 0 до 100 % при температуре от 0 до 70 °С.

3. Проведен расчет и теоретический анализ изменений энтропии и свободной энергии Гиббса в процессе равновесной абсорбции ксенона и криптона в ранее неизученных водно-эмульсионных растворах в широком диапазоне температур и составов и выдвинута гипотеза о механизме растворения ксенона и криптона в исследованных средах.

4. Отработана и впервые официально зарегистрирована в государственном реестре методика измерения концентрации ксенона в жидких растворах методом газохроматографического парофазного анализа. Разработанная методика является простым, технически доступным и универсальным аналитическим инструментом для определения растворимости любых газов, в том числе, инертных.

5. По результатам работы впервые разработана рецептура оригинальных лекарственных средств на основе растворенных инертных газов, защищенная автором диссертации патентом на изобретение, а также проведена их клиническая апробация.

Основные публикации по теме диссертации

1. Потапов А.В., Архаров И.А. Исследование абсорбции ксенона водно-эмульсионными растворами в зависимости от их жирности // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Машиностроение. 2009. №3. С. 96-100.

2. Потапов А.В., Архаров И.А. Исследование зависимости равновесной абсорбции ксенона и криптона в масле от температуры // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. №9. С. 27-29.

3. Потапов А.В., Архаров И.А., Александров А.А. Исследование равновесной абсорбции инертных газов в водно-эмульсионных растворах в зависимости от их жирности // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. №10. С. 26.

4. Потапов А.В., Архаров И.А. Влияние жирности и температуры жидкости на растворимость криптона. Результаты экспериментального исследования // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2010. №8. С. 27-28.

5. Биологически активный молочный продукт: патент РФ № 2341095 / А.В. Потапов [и др.]. Заявл. 29.03.2007; опубл. 20.12.2008.