

УДК 54-122:628.165

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗДЕЛЬНОГО  
АССОЦИИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ  
ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД**

**Алхасов А.Б., Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А.**

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра  
Российской академии наук, Махачкала, e-mail: ramadan01@mail.ru*

Показана возможность осуществления в водном растворе раздельного ассоциирования молекул растворителя и ионов растворённых веществ. Выяснилось, что для раздельного ассоциирования молекул и ионов в растворе целесообразно предварительно разрушить связи между ионами и молекулами путем приложения к раствору постоянного магнитного поля величиной  $80-120 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$ . Ассоциирование ионов и разделение общей минерализации на ассоциированную и неассоциированную части с различными свойствами являются следствиями образования димерных связей молекул и значительного понижения диэлектрической проницаемости растворителя. Для димерного ассоциирования молекул растворителя следует обеспечить синхронные переходы протонов в локальной области радиуса  $R = 10^{-6}$  м и определить способ распространения димерных ассоциаций, основанный на учёте кооперативной природы водородных связей. Из-за того, что ассоциированная часть общего содержания минералов в растворе не участвует в создании осмотического давления, условие стабильности димерного ассоциирования молекул выполняется практически при самых высоких значениях минерализации раствора. При использовании водного раствора с димерно ассоциированным растворителем избыточная энергия водородных связей используется для стабилизации потока димеров при его прохождении через мембрану. Обычно для определения возможности прохождения димеров через поры мембраны сравнивают длины Н-связей с размерами пор. Такой подход, однако, неверен, так как конфигурация Н-связи зависит от величины её избыточной энергии, которая, в свою очередь, связана с резонансным взаимодействием атомов разных молекул. Благодаря значительной величине резонансных сил стабилизационная энергия Н-связи может стать достаточной для приведения её конфигурации в соответствие с формой пор мембраны. Влияние внешних факторов (температуры, магнитного поля и др.) необходимо еще проверить экспериментально.

**Ключевые слова:** опреснение, минерализация, раздельное ассоциирование молекул и ионов, димеры

**APPLICATION OF SEPARATE ASSOCIATING MOLECULES  
AND IONS FOR WATER DESALINATION**

**Alkhasov A.B., Abdullaev A.A., Rabadanov G.A.**

*Institute for Geothermal Research, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, e-mail: ramadan@mail.ru*

The paper focuses on the separate association of solvent's molecules and ions of dissolved substances in aqueous solutions. H-bonds between ions and molecules is found to be pre-destroyed by applying the constant magnetic field of  $80-100 \text{ kA/m}$ . The dimeric association of the molecules and the significant decrease in the solvent dielectric constant result in the separation of total mineralization into associated and non-associated parts with different properties. To produce the dimeric associations in the solvent, we need to provide synchronous transitions of protons in a local region of  $R = 10^{-6}$  m and to determine the way of propagation for the solvent's molecular dimers based on cooperative nature of the H-bonds. The associated part of the total mineralization of the solution does not participate in the creation of osmotic pressure, therefore the stability condition for the dimers is satisfied practically at the highest mineralization values of the solution. The excessive energy of the hydrogen bonds stabilizes the dimers flow through the membrane when using the aqueous solution with the dimeric associated solvent. To determine the possibility of dimers penetration through the pores, the lengths of H-bonds are usually compared with the dimensions of the membrane pores. But the configuration of the H-bond depends on the magnitude of its excessive energy, which is related to the resonant interaction of atoms of different molecules. The stabilizing energy of the H-bond can become sufficient to adjust its configuration to the shape of the pores due to considerable resonant forces.

**Keywords:** desalination, mineralization, separate associating molecules and ions, dimers

Прикладные аспекты концепции раздельного ассоциирования молекул растворителя и ионов растворённых веществ в значительной мере основаны на преобладании устойчивости Н-связей над разрушительным влиянием на них общей минерализации раствора. Описание взаимного влияния растворителя и растворённых веществ при проведении раздельного ассоциирования молекул и ионов является актуальной проблемой освоения гидроминеральных ресурсов.

Разрушение димерных ассоциаций растворителя может происходить как в результате преобладания осмотического давления над давлением сил резонансного взаимодействия атомов разных молекул, так и путем гидратации ассоциированными ионами. Возможности разрушения димерной структуры растворителя под влиянием высокой общей минерализации удобно исследовать на основе использования представлений о давлениях резонансной и осмотической

сил в растворах [1]. Естественно, что для ассоциирования молекул растворителя необходимо предварительно произвести необратимые разрывы связей между ионами и молекулами [1–3].

В данной работе для осуществления процесса дегидратирования ионов используется постоянное магнитное поле, позволяющее достаточно просто и надёжно описать направленные процессы в водном растворе. В статье значительное внимание уделено также выявлению и обоснованию наиболее устойчивой формы ассоциаций молекул растворителя [3].

При образовании Н-связей в их энергию вносит вклад процесс переноса заряда (протона) от молекулы к молекуле. Из-за отталкивания переносимых зарядов [4] ассоциация молекул становится неустойчивой. Отсюда следует, что чем больше ассоциация молекул, тем она менее устойчива. При температурах  $T \geq T_c = 42,68^\circ\text{C}$  стабильны лишь одиночные связи (димеры).

Наблюдаемые в лабораторных условиях [4, 5] синхронные переходы протонов в локальной области радиуса  $R = 10^{-6}$  м осуществляют синхронное образование Н-связей. В итоге область радиуса  $R$  становится «критической» для образования димерных ассоциаций молекул растворителя во всем растворе.

Вопросы формирования димерной структуры молекул растворителя исследованы авторами, и результаты будут опубликованы.

#### Методика расчёта параметров раздельного ассоциирования молекул и ионов в растворе

Для осуществления раздельного ассоциирования молекул и ионов в водном растворе помимо электрического взаимодействия ионов необходимо внимательно исследовать ещё два типа взаимодействий: резонансное взаимодействие атомов разных молекул, создающее водородные связи между молекулами, и ион-дипольное взаимодействие, связанное с осмотическими силами в растворе.

Расчёт параметров резонансных сил удобно начать с определения числа синхронных переходов протонов (СПП), совершаемых в область с периметром  $L = 2\pi R$ . В этом случае число СПП может быть определено равенством

$$N_H = \frac{2\pi R}{r_n}, \quad (1)$$

где  $r_n$  – радиус ядра атома водорода.

Из-за однородности замкнутого объёма растворителя  $V_R = \frac{H\pi}{3}R^3$  по структуре давление резонансных сил может быть представлено в виде [6]

$$P_{rf} = \frac{E_H}{V_R}, \quad (2)$$

где  $E_H = N_H \cdot \varepsilon_H$ .

В формуле (2) величина  $\varepsilon_H$  определяет избыточную энергию отдельной Н-связи (см. раздел «Результаты исследования и их обсуждение» и работу [7]).

Так как число протонов, перешедших в область СПП через её периметр, предполагается равным числу димеров, образовавшихся за счёт Н-связей между молекулами, то формулу (2) следует заменить на

$$P_{rf} = \frac{E_d}{V_R}, \quad (3)$$

где  $E_d = N_d \cdot \varepsilon_d$ ,  $N_d = N_H(2v^2)$ .

В выражении (3) фактор связи между молекулами димера определяется следующим равенством:

$$v^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} - 1 \right). \quad (4)$$

Важным следствием установления димерной структуры растворителя является значительное усиление взаимодействия ионов раствора, связанное с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Действительно, составляя закон взаимодействия ионов  $a$  и  $b$

$$v_{ab} = \frac{e_a \cdot e_b}{\varepsilon r_{ab}}$$

в растворителях с неассоциированными и димерно ассоциированными молекулами, получаем

$$\frac{V_{ab}(dA)}{V_{ab}(nA)} = \frac{\varepsilon_{nA}}{\varepsilon_{dA}}. \quad (5)$$

На данном этапе разработки концепции раздельного ассоциирования молекул и ионов растворов можно воспользоваться приближительной пропорциональностью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  растворителя общей минерализации раствора, т.е. равенством

$$\frac{\varepsilon_{nA}}{\varepsilon_{dA}} = \frac{C}{C_{nA}}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_{nA}$ ,  $\varepsilon_{dA}$  – диэлектрические проницаемости растворителей соответственно с неассоциированными и димерно ассоцииро-

ванными молекулами, а  $C$  и  $C_{nA}$  – общая минерализация раствора до и после образования ассоциаций ионов.

При определении параметров ассоциации молекул и ионов по равенствам (2) и (3) следует использовать также закон сохранения числа ионов при их ассоциировании, т.е. равенство

$$C = C_{nA} + C_{pA} \quad (7)$$

где  $C_{pA}$  – общая минерализация попарно ассоциированных ионов.

### Результаты исследования и их обсуждение

При ассоциировании молекул в отличие от дегидратации ионов внешнее магнитное поле (МП) не только определяет характер процесса, но и производит необходимое для образования Н-связей локальное сжатие.

Данная роль магнитного поля выявляется, если учесть его влияние через унитарный параметр  $\alpha$  резонансного взаимодействия атомов разных молекул, т.е. с помощью формулы

$$\alpha = \frac{h^2}{1 - 2h^2}, \quad (8)$$

где  $h = \frac{H}{H_0}$  – безразмерная величина напряженности внешнего магнитного поля Н.

Вычисленные на основе формулы (8) и спектра значений унитарного параметра  $\alpha$  величины внешнего магнитного поля приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Характеристики внешнего магнитного поля, создающего димерные ассоциации молекул

$\alpha$	$h = \frac{H}{H_0}$	$H, \frac{\text{кА}}{\text{м}}$
0,72	0,543	325,8
0,75	0,547	328,2
0,78	0,551	330,6
0,80	0,554	332,4

При вычислении параметров табл. 1 использована величина характеристического магнитного поля  $H_0 = \left(\frac{2\sigma}{R}\right)^{\frac{1}{2}}$ ;  $H_0 = 600 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$ , при которой поверхностное натяжение воды  $\sigma$  принимает максимальное значение. Анализ данных табл. 1 показывает, что величина внешнего магнитного поля,

создающего и поддерживающего димерное ассоциирование молекул, значительно превышает его величину, необходимую для придания процессу дегидратации ионов направленного характера. Таким образом, образование димеров молекул происходит при  $H = 325,8 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$ , тогда как для придания направленного характера процессу дегидратации, т.е. для его необратимости, достаточно  $H$  порядка  $80-120 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$ . Исследования показали, что образование Н-связей во всей дегидратированной области раствора происходит при следующих параметрах: температуре  $T_c = 42,68^\circ\text{C}$  и постоянном магнитном поле  $H_c = 325,8 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$ .

В установление димерной структуры молекул растворителя вносит свой вклад также стабилизационная энергия Н-связей. Известно, что при образовании Н-связей выделяется не вся ожидаемая энергия: часть этой энергии сохраняется в структуре Н-связи в виде конфигурационной или стабилизационной энергии. Стабилизационная энергия является избыточной по отношению к энергии Н-связи и служит источником энергии стабилизации движения связанных молекул (димеров), и в модели резонансных сил Н-связей между молекулами она определяется величиной

$$\epsilon_H = \epsilon_0 \alpha(1 - \alpha), \quad (9)$$

где  $\epsilon_0$  – постоянная с размерностью энергии, не зависящая от унитарного параметра  $\alpha$  взаимодействия атомов разных молекул.

Здесь целесообразно отметить, что одиночные Н-связи (димеры) обычно не рассматриваются как объект движения из-за их предполагаемой нестабильности. Однако из-за наличия стабилизационной энергии движение димеров может быть устойчивым в определенном интервале изменения внешних параметров. Определяемые равенствами (5–7) параметры раздельного ассоциирования молекул и ионов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует:

1. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{dA}$  растворителя с димерными ассоциациями молекул значительно меньше диэлектрической проницаемости растворителя с неассоциированными молекулами ( $\epsilon_{dA} = \frac{1}{14} \epsilon$ ).

2. Ассоциированная часть растворенных минералов из-за сильной связи между ионами в растворе с димерным типом ассоциирования молекул не способна гидравлически взаимодействовать с димерами рас-

творителя. Эта гидравлически не активная часть общей минерализации не участвует в создании осмотического давления. Согласно равенствам (2–4), ассоциированная часть общей минерализации составляет 93% от исходной общей минерализации раствора.

3. Гидравлически активная часть растворенных минералов составляет 7% от исходной общей минерализации. Она участвует в создании осмотического давления и влияет на стабильность димерной структуры растворителя. С другой стороны, стабильность ассоциаций молекул растворителя обусловлена резонансными силами взаимодействия атомов разных молекул. Поэтому основные параметры отдельного ассоциирования молекул и ионов раствора удобно исследовать на основе использования представлений о давлениях резонансной и осмотической сил.

Как уже отмечалось, разрушение димерной структуры при фиксированном внешнем параметре связано либо с преобладанием осмотического давления над давлением резонансных сил (7), либо с гидравлическим влиянием молекул растворителя на ассоциированные ионы. В рассматриваемых растворах минералы находятся в ассоциированном и неассоциированном состояниях. По данным табл. 2 ассоциированная часть общего минерального состава представляет собой совокупность электронейтральных пар ионов, доля которых составляет примерно 93% от общей минерализации, а остальная часть существует в виде одиночных ионов. Последняя гидравлически активна, влияет на стабильность димерной структуры растворителя и создаёт осмотическое давление

$$P_{osm} = C_{nA} RT. \quad (10)$$

Ассоциированная часть общей минерализации гидравлически не активна, не влияет на структуру растворителя и поэто-

му не участвует в создании осмотического давления.

При фиксированных значениях внешних параметров стабильность димерной структуры растворителя в основном определяется соотношением давлений  $P_{rf}$  и  $P_{osm}$ , определяемых равенствами (7) и (10).

Судя по свойствам ассоциированной части растворенных минералов, её влияние на структуру растворителя незначительно даже при величинах общей минерализации раствора порядка нескольких сотен г/л.

Однако для определения количественного критерия стабильности димерных ассоциаций молекул следует ещё определить наименьшее значение давления резонансных сил, создающего и поддерживающего димерную структуру растворителя.

Для определения давления  $P_{rf}$  на основе формулы (7) используем следующие данные:  $\alpha = 0,72$ ,  $r = 1,4 \cdot 10^{-15}$  м,  $R = 10^{-6}$  м,  $\epsilon_H = 0,323 \cdot 10^{-19}$  Дж. В итоге получаем  $P_{rf} = 346 \cdot 10^5$  Па.

Из этого следует, что для разрушения димерной структуры растворителя под влиянием общей минерализации необходимо увеличить величину общей минерализации до 500 г/л и осмотическое давление должно превышать  $P_{rf}$ . Таким образом, выяснилось, что общая минерализация  $C$  и осмотическое давление  $P_{osm}$  как факторы разрушения ассоциаций молекул неэффективны. Отсутствие влияния величины общей минерализации на создание ассоциаций молекул обусловлено ассоциированием ионов, которые гидравлически не активны и не участвуют в создании осмотического давления.

Из анализа процесса отдельного ассоциирования молекул и ионов вытекает целесообразность выполнения его двумя этапами: 1) выделение побочного продукта в виде ассоциированной части общего минерального состава и 2) опреснение подготовленных вод [9].

Таблица 2

Оценка параметров отдельного ассоциирования молекул и ионов в растворе

Наименование параметра	Значение параметра
1. Диэлектрическая проницаемость растворителя, $\epsilon$	70
2. Диэлектрическая проницаемость растворителя с димерными ассоциациями, $\epsilon_{dA}$	5
3. Общая минерализация исходного раствора $C$ , г/л	35
4. Общая минерализация с парными ассоциациями ионов $C_{pA}$ , г/л	32,5
5. Общая минерализация раствора с неассоциированными ионами $C_{nA}$ , г/л	2,5

### Заключение

По имеющимся данным одно из условий реализации отдельного ассоциирования молекул и ионов заключается в поддержании их в дегидратированном состоянии во всей области влияния магнитного поля на раствор. Из-за необратимости процесса дегидратации под влиянием магнитного поля можно принять, что молекулы растворителя образуют димерную структуру, если величину внешнего магнитного поля изменить со значения, необходимого для дегидратации ионов  $\left(80 - 120 \frac{\text{кА}}{\text{м}}\right)$ , до значения, поддерживающего ассоциирование молекул растворителя  $\left(325 \frac{\text{кА}}{\text{м}}\right)$ .

Конкретное осуществление процессов отдельного ассоциирования молекул и ионов связано с созданием в растворе локального очага радиуса  $R = 10^{-6}$  м, где по данным наблюдений совершаются синхронные переходы протонов и формируются водородные связи между молекулами.

Установление димерного ассоциирования молекул растворителя существенно меняет его структуру и свойства. По данным расчёта диэлектрическая проницаемость водного растворителя уменьшается примерно в 14 раз. Такое изменение диэлектрической проницаемости приводит к значительному росту взаимодействия ионов и к разделению общего количества растворённых веществ на ассоциированную и неассоциированную части, имеющие разные величины и свойства. Ассоциированная часть общей минерализации представляет собой совокупность электронейтральных ионных пар. Она не влияет на стабильность димерной структуры растворителя. Кроме того, ассоциированная часть гидравлически не активна, а поэтому она не участвует в создании осмотического давления. При этом гидравлически активная неассоциированная часть минералов составляет малую часть общей минерализации раствора. Это обстоятельство позволяет опреснять воду со значительно более высоким уровнем минерализации.

Ясно также, что ассоциированная часть общей минерализации, не влияющая на стабильность димерной структуры и гидравлически не связанная с растворителем, может быть отделена от гидравлически активной части растворителя с помощью магнитного поля.

Приведённые соображения, по нашему мнению, достаточны для постановки экс-

периментов по проверке ряда изложенных выводов, вытекающих из концепции отдельного ассоциирования молекул и ионов водного раствора.

В заключение отметим, что основные выводы статьи предполагается проверить методом обратного осмоса [9].

### Список литературы

1. Цундель Г.Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г.Г. Цундель. – М.: Мир, 1972. – 405 с.
2. Захаров С.Д., Мосягина М.В. Гетерогенная структура воды: эволюция представлений (обзор) // Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах: материалы науч. симп. (Махачкала, 1–7 июля, 2010 г.). – Махачкала, 2013. – С. 8–21.
3. Алхасов А.Б. Результаты исследования водородных связей воды и перспективы их использования в технологиях опреснения и очистки / А.Б. Алхасов, А.А. Абдуллаев, Г.А. Рабаданов // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 6. – С. 9–13.
4. Абдуллаев А.А. Об электрических и магнитных свойствах локальных ассоциаций молекул в жидкой воде / А.А. Абдуллаев, А.М. Гасаналиев // Известия Дагестанского педагогического университета. Естественные и точные науки. – 2014. – № 3. – С. 6–9.
5. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды / Г.Н. Зацепина. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 171 с.
6. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды / Г.Н. Саркисов // Успехи физических наук. – 2006. – № 176. – С. 833–845.
7. Киврин В. Энергетика воды. – СПб.: Вектор, 2007. – 128 с.
8. Абдуллаев А.А. Исследование влияния факторов внешнего воздействия на воду через водородные связи и оценка их эффективности / А.А. Абдуллаев, Г.А. Рабаданов // Сб. науч. тр. по материалам науч.-практ. конф. Ч. 4. – Тамбов, 2014. – С. 9–12.
9. Духин С.С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С.С. Духин, М.П. Сидорова. – Л.: Химия. 1991. – 187 с.

### References

1. Cundel G.G. Gidratacija i mezhmolekuljarnoe vzaimodjestvie / G.G. Cundel. M.: Mir, 1972. 405 p.
2. Zaharov S.D., Mosjagina M.V. Geterogennaja struktura vody: jevoljucija predstavlenij (obzor) // Mehanizmy uchastija vody v biojelektromagnitnyh jeffektah: materialy nauch. simp. (Mahachkala, 1–7 ijulja, 2010 g.). Mahachkala, 2013. pp. 8–21.
3. Alhasov A.B. Rezultaty issledovanija vodorodnyh svjazej vody i perspektivy ih ispolzovanija v tehnologijah opresnenija i ochistki / A.B. Alhasov, A.A. Abdullaev, G.A. Rabadanov // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. 2016. no. 6. pp. 9–13.
4. Abdullaev A.A. Ob jelektricheskikh i magnitnyh svojstvah lokalnyh asociacij molekul v zhidkoj vode / A.A. Abdullaev, A.M. Gasanaliev // Izvestija Dagestanskogo pedagogicheskogo universiteta. Estestvennye i tochnye nauki. 2014. no. 3. pp. 6–9.
5. Zacepina G.N. Fizicheskie svojstva i struktura vody / G.N. Zacepina. M.: Izd-vo MGU, 1967. 171 p.
6. Sarkisov G.N. Strukturnye modeli vody / G.N. Sarkisov // Uspehi fizicheskikh nauk. 2006. no. 176. pp. 833–845.
7. Kivrin V. Jenergetika vody. SPb.: Vektor, 2007. 128 p.
8. Abdullaev A.A. Issledovanie vlijanija faktorov vneshnego vozdejstvija na vodu cherez vodorodnye svjazi i ocenka ih jeffektivnosti / A.A. Abdullaev, G.A. Rabadanov // Sb. nauch. tr. po materialam nauch.-prakt. konf. Ch. 4. Tambov, 2014. pp. 9–12.
9. Duhin S.S. Jelektrohimija membran i obratnyj osmos / S.S. Duhin, M.P. Sidorova. L.: Himija. 1991. 187 p.