

УДК 541.183:546.766.

О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. ГузенкоОдеський національний університет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ГІДРОДИНАМІЧНІ ТА МАСООБМІННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСУ ХРОМУ (VI) З ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ КАТІОНІТОМ КУ-2-8

З обробки отриманих експериментальних даних знайдено, напівкритеріальну залежність гідравлічного опору шару катіоніту КУ-2-8, та критерію Кірпічова від гідродинамічного критерію подібності Рейнольдса.

Отримані дані можуть бути використані при розробці індикаторних трубок для експрес-аналізу природних вод на вміст хрому (VI) у вигляді його комплексу з дифенілкарбазидом.

Ключові слова: гідродинаміка, масообмін, сорбція, хром (VI), дифенілкарбазид.

Одним із перспективних напрямлень розвитку та створення простих і надійних методів контролю за вмістом мікрокілківностей елементів у водах різних категорій є створення експресних та вибіркокових тест-методів, які об'єднують сорбційне концентрування з прямим твердофазно-спектрометричним або візуально-колориметричним визначенням [1,2].

Простота та економічність не є єдиними перевагами тестових методів. Особливо зручні, так звані, індикаторні трубки, з межею визначення по цільовому компоненту на рівні гранично дозволених концентрацій (ГДК) та нижче. У цьому випадку, як позитивний так і негативний результати дають інформацію про вміст речовини - токсиканту, що в свою чергу дозволяє включати такі індикаторні трубки як оптичні сенсори в систему автоматичного контролю і регулювання.

З високотоксичних елементів, що вимагають суворого контролю за вмістом в природних і промислових водах, хром (VI) займає одне з ведучих місць. Для цього найчастіше використовується досить вибіркова і чутлива реакція хрому (VI) з 1,5-дифенілкарбазидом (ДФК), що дозволяє визначати хром (VI) спектрофотометричним методом на рівні ГДК (0,05 мг/л). Однак, у зв'язку з виявленням нових аспектів мутагенної та канцерогенної дії виникає необхідність перегляду значень ГДК хрому (VI) у бік їх зменшення.

При розробці індикаторних трубок, працюючих в динамічному режимі, важливе місце займають їх гідродинамічні та масообмінні характеристики. Специфіка гідродинаміки таких індикаторних трубок полягає в тому, що: а) масообмін протікає з рідкої фази, що відповідає великим значенням чисел Прандтля ($Pr = 10^2 - 10^3$); б) швидкості течії рідини в шарі сорбенту звичайно невеликі, а режим потоку близький до ламінарного, що відповідає малим числам Рейнольдса ($Re < 50$).

Враховуючи вищесказане в даній роботі вивчено гідродинамічні та масообмінні процеси, які протікають у скляних колонках, при проходженні розчину комплексу $\text{Cr(VI)} \cdot \text{ДФК}$ через шар сильноокислотного катіоніту КУ-2-8.

Експериментальна частина

Для визначення залежності гідравлічного опору нерухомого шару КУ-2-8 і коефіцієнта масовіддачі під час сорбції комплексу $\text{Cr(VI)} \cdot \text{ДФК}$ скляні колонки діаметром $d_{\text{колон}} = 10$ мм заповнювалися попередньо просіяним та переведеним в Н-форму катіонітом з діаметром зерен $d = 0,3; 0,5; 1,0$ мм [6]. Висота шару сорбенту в колонці змінювалася від $0,45 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ м. В якості рідини був використаний водний розчин комплексу $\text{Cr(VI)} \cdot \text{ДФК}$ із вмістом $0,1$ мг/л у воді. Швидкість подачі розчину фіксувалася ротаметром і, для контролю, визначалася по кількості розчину, який пройшов через шар сорбенту за одиницю часу (об'ємометрично). Гідравлічний опір шару катіоніта вимірювався мікроманометром.

Лінійні швидкості розчину в шарі КУ-2-8 змінювалися в слідуючих межах $w = 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ м/с, що забезпечувало варіацію критерію Рейнольдса (Re) від 10^{-7} до 10^{-4} . При таких значеннях Re режим протікання розчину через зернистий шар чисто ламінарний [3, 4, 5].

При визначенні масообмінних характеристик катіоніту КУ-2-8 лінійні швидкості розчину змінювалися у вищенаведених межах, концентрації комплексу $\text{Cr(VI)} \cdot \text{ДФК}$ на виході з сорбційної колонки фіксувалися спектрофотометричним методом з допомогою концентраційного фотоколориметру КФК-2 [6].

Результати і їх обговорення

Результати по визначенню гідравлічного опору шару катіоніту від витрати розчину, що містить комплекс $\text{Cr(VI)} \cdot \text{ДФК}$, наведені на рис.1, які оброблені у вигляді полукритеріальної залежності ($\Delta P/L = f(Re)$).

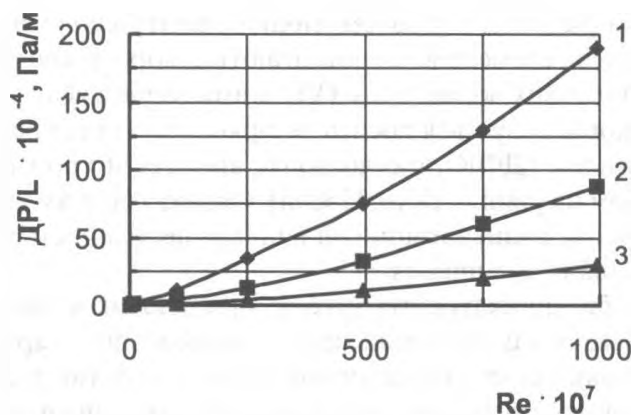


Рис. 1. Залежність гідравлічного опору шару катіоніту, що припадає на одиницю висоти шару від критерію Рейнольдса. Діаметр зерна КУ-2-8: 1- 0,3 мм; 2- 0,5 мм; 3- 1,0 мм.

Як впливає з цього рисунка, із зростанням значення критерію Рейнольдса спостерігається зростання гідравлічного опору шару КУ-2-8, що припадає на одиницю висоти шару. Отримані залежності апроксимовані рівняннями слідуєчого виду:

$$\Delta P/L = a + b \cdot Re^c \quad (1)$$

де $Re = \frac{\omega \cdot d}{\mu}$ – критерій Рейнольдсу;

ω – лінійна швидкість розчину;

μ – динамічна в'язкість розчину;

d – діаметр зерна КУ-2-8;

a, b і c – константи.

Для апроксимації була використана програма "TABLE CURVE». Дані по розрахованих константах для рівняння (1) наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів a, b, c для рівняння (1)

$d, \text{мм}$	a	b	c
0,3	8058,847	$1,020 \cdot 10^{12}$	1,432
0,5	2954,477	$4,065 \cdot 10^{11}$	1,416
1,0	902,268	$1,849 \cdot 10^{11}$	1,447

Для зручності використання даних наведених в табл. 1 залежності коефіцієнтів a, b, c від діаметра зерна КУ-2-8 були апроксимовані слідуєчими рівняннями:

$$a = 161,016 + 709,606/d^2 \quad (2)$$

$$b = 9,001 \cdot 10^{10} + 8,326 \cdot 10^{10}/d^2 \quad (3)$$

$$c = 1,448 + 0,175 \cdot d^2 \cdot \ln d, \quad (4)$$

де d – діаметр зерна катіоніту КУ-2-8, мм.

Коефіцієнт регресії при обробці отриманих експериментальних даних (r^2) був не менш 0,973, що говорить про високу точність апроксимації.

При реалізації процесів, які супроводяться переходом маси з однієї фази в іншу, основною масообмінною характеристикою є коефіцієнт масовіддачі або, інакше, кінетичний коефіцієнт процесу сорбції.

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі при сорбції комплексу $\text{Cr(VI)}\text{-ДФК}$ катіонітом КУ-2-8 було використане основне рівняння масовіддачі у слідуєчому вигляді:

$$\beta = \frac{dM}{H \cdot F \cdot \Delta C(1 - \varepsilon)\tau}, 1/c \quad (5)$$

де dM – величина сорбції в кг за 1 с;

ΔC – середня рушійна сила процесу, кг/м^3 ;

F – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м^2 ;

H – висота шару катіоніту, м;

ϵ – пористість шару катіоніту (для КУ-2-8 $\epsilon=0,4$).

Рушійна сила процесу сорбції може бути знайдена слідуючим чином:

$$\Delta C = C - C_{\text{рівн}} \quad (6)$$

де C – концентрація сорбуємого комплексу в ядрі потоку, кг/м^3 ;

$C_{\text{рівн}}$ – концентрація рівноважна з кількістю речовини, яка сорбована кг/м^3 .

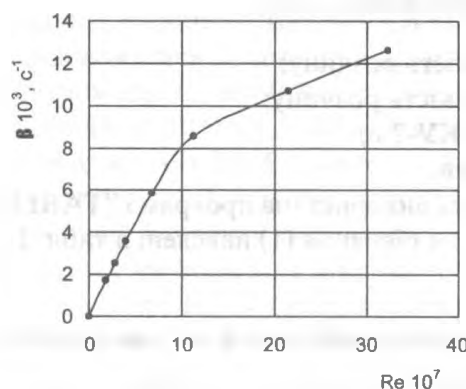


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масовіддачі від критерію Re.

На рис. 2 наведена графічна залежність $b = f(\text{Re})$, з якої витикає, що із зростанням швидкості речовини, яка поступає в шар катіоніту, спостерігається зростання коефіцієнта масовіддачі. При $\text{Re} < 1,2 \cdot 10^7$ спостерігається практично лінійне зростання коефіцієнта β .

Для ведення процесу сорбції комплексу Cr(VI) -ДФК катіонітом КУ-2-8 в області досить далекої від рівноваги рушійна сила процесу може бути прийнята приблизно рівною концентрації розчину, що аналізується.

Значення коефіцієнта β в ході проведення експериментів можна вважати практично постійними у часі, так як ступінь насичення катіоніту під час дослідів не перевищувала 60%.

Експериментальні дані по визначенню коефіцієнтів масовіддачі в процесі сорбції комплексу Cr(VI) -ДФК катіонітом КУ-2-8 ($d = 1 \text{ мм}$; $H = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $d_{\text{колонки}} = 10 \text{ мм}$) наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність коефіцієнта масовіддачі при сорбції комплексу Cr(VI) -ДФК КУ-2-8 від критерію Re ($C_{\text{вх}} = 0,1 \text{ мг/л}$)

Воб, мл/мін	Re · 10 ⁷	$\beta \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	Ki/Pr · 10 ⁹
0,86	1,774	1,733	1,724
1,36	2,806	2,557	2,544
1,89	3,899	3,549	3,531
3,27	6,747	5,878	5,849
5,45	11,243	8,683	8,640
15,65	32,291	12,650	12,587

Найбільш точно залежність $\beta = f(Re)$ описується слідуючим рівнянням:

$$\beta = 4,2505 \cdot 10^{-3} + 1,7218 \cdot Re^{0,3632} \quad (7)$$

Для узагальнення даних залежність $\beta = f(Re)$ потрібно обробити в критеріальній формі:

$$Nu = A \cdot Re^a \cdot Pr^b \cdot \Gamma^c \cdot C^d, \quad (8)$$

де $Nu = \frac{\beta \cdot d}{D}$ – дифузійний критерій Нусельта;

D – коефіцієнт зовнішньої дифузії для комплексу $Cr(VI) \cdot ДФК$;

Re – критерій Рейнольдса;

$Pr = \frac{\nu}{D}$ – дифузійний критерій Прандтля;

ν – кінематична в'язкість розчину;

Γ і C – симплекси геометричної і концентраційної подібності.

a, b, c, d – константи.

Однак, відсутність табличних даних по значенню коефіцієнта зовнішньої дифузії D для комплексу $Cr(VI) \cdot ДФК$ затрудняє використання критеріальних рівнянь вигляду (8). Враховуючи це, значення коефіцієнтів масообміну можуть визначатися з безрозмірних співвідношень вигляду:

$$\frac{Ki}{Pr} = \frac{\beta \cdot d^2 \cdot \rho}{\mu}, \quad (9)$$

де $Ki = \frac{\beta \cdot d^2}{D}$ – критерій Кірпічова;

Дані по розрахунку відношення Ki/Pr для різних об'ємних швидкостей розчину приведені в табл. 2.

Апроксимація залежності $Ki/Pr = f(Re)$ зроблена у вигляді слідуючого рівняння:

$$Ki/Pr = -4,231 \cdot 10^{-9} + 1,712 \cdot Re^{0,363} \quad (10)$$

Рівняння (10) може використовуватися для розрахунку процесів масообміну у разі сорбції комплексу $Cr(VI) \cdot ДФК$ катіонітом КУ-2-8 при вмісті комплексу $Cr(VI) \cdot ДФК$ в розчині порядку 0,1 мг/л.

Література

1. Брыкина Г. Д., Крысина Л. С., Иванов В. М. Твёрдофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. — 1988. — Т. 43, Вып. 9. — С. 1547-1560.
2. Запорожець О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. — 1997. — Т. 66, № 7. — С. 702-712.
3. Корольков Н. М., Михайлов Ю. А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. Рига.: Наука, 1976. — 246 с.
4. Никольский Б. П., Романков П. Г. Иониты в химической технологии. — Л.: Химия, 1982. — 415 с.
5. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Венаццианова Е. В., Галкина Н. К., Комарова И. В., Никашина В. А. Основы расчёта и оптимизации ионообменных процессов. — М.: Наука, 1972. — 170с.
6. Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д. Хроматография неорганических веществ (практическое руководство): Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1986. — 207 с., ил.

Чеботарёв А. Н., Щербакова Т. М., Гузенко Е. М.

Одесский национальный университет, кафедра аналитической химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРОЦЕССА СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА ХРОМА (VI) С
ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ КАТИОНИТОМ КУ-2-8**

Резюме

Обработкой полученных экспериментальных данных найдены, полукритериальная зависимость гидравлического сопротивления слоя катионита КУ-2-8 и критерия Кирпичева от гидродинамического критерия подобия Рейнольдса.

Полученные данные могут быть использованы при разработке индикаторных трубок для экспресс-анализа природных вод на содержание хрома (VI) в виде его комплекса с дифенилкарбазидом.

Ключевые слова: гидродинамика, массообмен, сорбция, хром (VI), дифенилкарбазид.

Chebotaryov A. N., Scherbacova T. M., Guzenko E. M.

Odessa National University, Department of analytical chemistry
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**HYDRODYNAMIC AND MASS TRANSFER OF THE CHARACTERISTIC OF
PROCESS OF SORPTION OF A COMPLEX CHROMIUM (VI)
DIPHENYLCARBAZIDE BY CATION EXCHANGE RESIN KU-2-8**

Summary

By processing of the obtained experimental data are retrieved, half-criteria relation of hydraulic resistance of a layer of cation exchange resin KU-2-8 and yardstick Kirpichyova from a hydrodynamic similarity parameter of the Reynolds.

The obtained data can be utilised at mining indicator pipes for proximate analysis natural of waters on the contents chromium (VI) kind of its complex with diphenylcarbazide.

Key words: hydrodynamic, mass transfer, sorption, chromium (VI), diphenylcarbazide.