

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА(VI)

Чеботарёв А. Н., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М., Ефимова И. С.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, alexch@ukr.net

Проблемы мониторинга объектов окружающей среды ставят задачу создания простых, экспрессных и чувствительных методов определения токсичных веществ, хорошо работающих в режимах визуально-колориметрического тестирования и системах автоматического контроля. Удобны тесты с пределом обнаружения лежащем на уровне и если есть необходимость выше предельно допустимых концентраций (ПДК) определяемых веществ. В этом случае как положительный, так и отрицательный результаты дают информацию о содержании исследуемого вещества в пробе. Широкое распространение получили так называемые индикаторные трубки (ИТ) обладающие всеми известными преимуществами экспресс - методов. Так как основным конструкционным и чувствительным элементом ИТ является слой твёрдого носителя на котором сорбируется из раствора определяемый компонент в динамическом режиме, то особый интерес вызывает исследование в области динамики и кинетики процессов, протекающих в такой системе. Данные таких исследований дают возможность смоделировать гетерогенную систему, работающую в динамическом режиме.

Одним из высокотоксичных элементов, требующих строгого контроля в природных и промышленных водах, является хром(VI), для определения которого используют различные органические реагенты (ОР), позволяющие получить окрашенный продукт реакции с последующим использованием его химико-аналитических свойств при разработке визуально-колориметрических экспресс - методов. В настоящей работе в качестве ОР для определения хрома(VI) были использованы 1,5-дифенилкарбазид (ДФК) и кармоазин (КАН). Известно что хром(VI) с ДФК в кислой среде (рН = 1) образует положительнозаряженный, красно-фиолетовый комплекс - дифенилкарбазонат хрома (III) (ДФКАТ-Cr(III)), а с кармоaziном при рН = 2 — отрицательнозаряженный комплекс красно-фиолетового цвета - кармоазонат хрома(III) (КАТ-Cr(III)). В качестве сорбентов указанных выше комплексов использовали сильнокислотный катионит КУ-2-8 и сильноосновный анионит АВ-17-8 соответственно.

С целью разработки ИТ на основе гетерогенной системы типа (I) – КУ-2-8 – ДФКАТ-Cr(III) ранее были изучены кинетические и динамические особенности процесса сорбции в ней и построена соответствующая математическая модель (ММ) [1 - 4]. Для подтверждения адекватности используемой ММ в гетерогенных системах подобных (I), выбрана аналогичная, с химической точки зрения системе (I), система (II) – АВ-17-8 – КАТ-Cr(III). В данной работе использована ММ массопереноса на основании представлений теории пограничного слоя, учитывающая продольную диффузию поглощаемого комплекса по высоте слоя, характерные особенности гидродинамики процесса, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными, а также описывающая процессы в слое ионита во внутри- и внешнедиффузионной областях, и состоящая из [5]:

1) уравнения материального баланса с использованием коэффициента продольной

диффузии $\frac{\partial c_{\text{ост}}}{\partial \tau} + V_{\text{об}} \frac{\partial c_{\text{ост}}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 c_{\text{ост}}}{\partial x^2}$; 2) уравнения кинетики сорбции

$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = \beta(c_{\text{ост}} - c^*)$; 3) уравнения изотермы сорбции $\bar{c} = \frac{c^*}{a + bc^*}$; 4) начальных и граничных

условий, необходимых для решения системы уравнений (1) – (3):

$$\left. \begin{aligned} \tau = 0: c_{\text{ост}} = c_{\text{нач}}; \bar{c} = 0; \\ x = 0: c_{\text{ост}} = c_{\text{нач}}; \\ x = \infty: c_{\text{ост}} = 0; \end{aligned} \right\},$$

где $c_{\text{ост}}$ - остаточная концентрация комплекса в растворе; \bar{c} - концентрация комплекса в фазе ионита; c^* - равновесная концентрация комплекса на границе зерно ионообменника – раствор; $c_{\text{нач}}$ - начальная концентрация комплекса в растворе; D_L - коэффициент продольной диффузии; τ - продолжительность сорбции; $V_{\text{об}}$ – объёмная скорость потока жидкой фазы; x - координата; β - коэффициент массообмена; a, b - константы, определяемые экспериментально.

При изучении динамики сорбции в колонку с внутренним диаметром 10 мм помещали ионит массой 0,50 г, фракцией 0,43÷0,50 мм [1 - 4]. Через колонку пропускали водные растворы, содержащие, предварительно полученные по известным методикам комплексы (ДФКАТ-Cr(III)) и (КАТ-Cr(III)) с фиксированной концентрацией по хрому(VI). В указанных условиях получены выходные кривые сорбции хрома(VI) с объёмными скоростями ($V_{\text{об}}$) пропускания растворов комплексов от 0,3 до 20,0 мл/мин.

Для системы I установлены две группы динамических кривых [1 - 3]. К первой группе относятся кривые с диапазоном объёмных скоростей $V_{\text{об}} = 0,5 \div 6,0$ мл/мин с двумя плато. Первое плато небольших размеров, отвечает мономолекулярной адсорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III) на поверхности катионита за счёт сил кулоновского притяжения и начала формирования монослоя в результате чего поверхность частично гидрофобизируется.

Дополнительное закрепление обусловлено гидрофобными взаимодействиями имеющими место между углеводородными фрагментами комплекса и поверхностью КУ-2-8. Второе продолжительное плато, свидетельствует об образовании полислоев, за счёт дальнедействующих гидрофобных сил. Ко второй группе с диапазоном скоростей $V_{об} = 6,0 \div 20,0$ мл/мин относятся кривые, имеющие классическую форму выходной кривой динамики сорбции с образованием достаточно прочного монослоя, практически по всей высоте слоя сорбента, что и отражается в виде одного продолжительного плато.

В системе II в диапазоне скоростей $V_{об} = 0,5 \div 20,0$ мл/мин получены динамические кривые с одним продолжительным плато. Исходя из изотерм сорбции полученных для обеих систем механизм формирования адсорбционных слоёв на поверхности АВ-17-8 аналогичен предложенному для системы I. Однако соответствующие выходные кривые имеют только одно продолжительное плато, что является следствием достаточно больших геометрических размеров и молекулярной массы комплекса КАТ-Сг(III) по сравнению с ДФКАТ-Сг(III).

На основании полученных данных установлено время ($\tau_{выр}$) достижения условия $c_{нач} \cong c_{ост}$, рассчитан коэффициент массообмена (β) при вариациях объёмных скоростей пропускания раствора комплексов (КАТ-Сг(III)) или (ДФКАТ-Сг(III)) через слой ионита. На рис. 1, 2 приведены экспериментальные и полученные расчётным путём, с помощью приведенной выше ММ. Графические зависимости $\tau_{выр} = f(V_{об})$ и $\beta = f(V_{об})$, позволяют судить об её адекватности к изучаемым системам. Различие экспериментальных значений и полученных расчётным путём с помощью ММ составляет 10 - 15%.

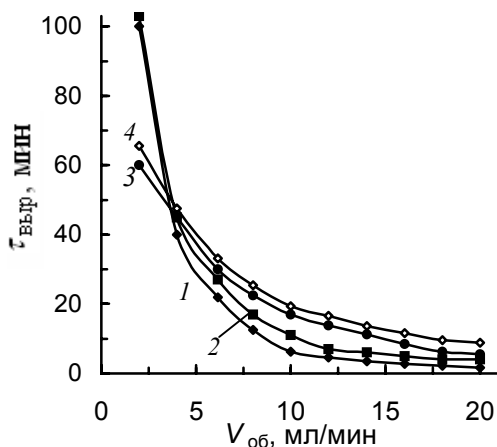


Рис. 1. Зависимость времени выравнивания от объёмной скорости пропускания раствора комплекса через слой ионита.

1, 3 – экспериментальные данные,
2, 4 – полученные с помощью ММ, $d_k = 10$ мм, $m_c = 0,5$ г, $c_{нач} = 0,10$ мкг/мл (система I, кривые 1, 2), $c_{нач} = 0,43$ мкг/мл (система II, кривые 3, 4).

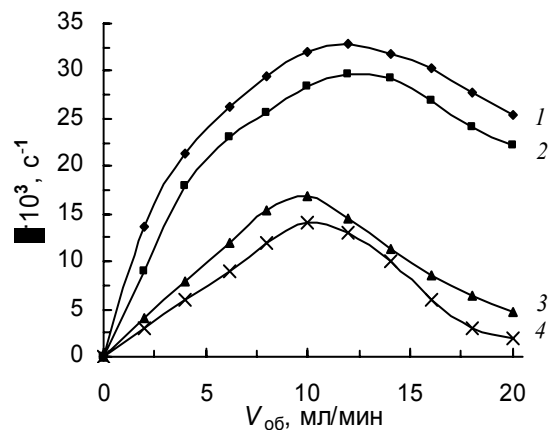


Рис. 2. Зависимость коэффициента массообмена от объёмной скорости пропускания раствора комплекса через слой ионита.

1, 3 – экспериментальные данные,
2, 4 – полученные с помощью ММ, $d_k = 10$ мм, $m_c = 0,5$ г, $c_{нач} = 0,10$ мкг/мл (система I, кривые 3, 4), $c_{нач} = 0,43$ мкг/мл (система II, кривые 1, 2).

Необходимо обратить внимание на форму кривых приведенных на рис. 2. Рост значений коэффициента β по мере достижения диапазона объёмных скоростей от $7,5 \div 12,5$ мл/мин, и дальнейшее уменьшение этих значений при больших $V_{об}$, свидетельствует об определённой смене механизма формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионитов. Как указано выше, при достаточно больших $V_{об}$ невозможно образование полислоев комплекса на поверхности ионита, и как следствие из этого скорость процесса сорбции и коэффициент массообмена резко уменьшается по мере увеличения $V_{об}$. Причём данная закономерность наблюдается в двух исследуемых системах. Этот факт подтверждает сопоставимость систем I и II с химической точки зрения. Однако, на кривых 3, 4 (рис. 2),

отвечающих системе I, при увеличении $V_{об}$ происходит резкое изменение коэффициента β , по сравнению с системой II (кривые 1, 2, рис. 2). Это можно объяснить с точки зрения стериометрии комплексов ДФКАТ-Cr(III) и КАТ-Cr(III) и их стехиометрическом соотношении в растворе, что и обуславливает необходимость различия в продолжительности формирования адсорбционных слоёв. Следовательно, при изучении гетерогенных систем подобных с физико-химической точки зрения, специфика образования адсорбционных слоёв может быть аналогичной предложенному механизму в данной работе.

В заключение следует отметить, что используемая ММ в принципе позволяет учитывать как химико-аналитические и сорбционные свойства исследуемой гетерогенной системы, так и объяснять зависимость метрологических характеристик предлагаемого варианта экспресс-метода определения хрома(VI) от целого ряда факторов. В целом использование подходов математического моделирования позволяет расчётным путём оптимизировать сорбционные процессы извлечения того или иного компонента из раствора, а также существенно сократить объём экспериментальной работы и время внедрения результатов разработки с учётом конструкционных особенностей разрабатываемых ИТ при варьировании таких параметров. Наиболее важными, по нашему мнению, являются объёмная скорость прохождения анализируемого раствора через слой сорбента ИТ, коэффициент массообмена и время достижения динамического равновесия в системе.

- 1) *Чеботарьов О.М., Щербакова Т.М., Гузенко О.М.* Гідродинамічні та масообмінні характеристики процесу сорбції комплексу хрому(VI) з дифенілкарбазидом катіонітом КУ-2-8 // Вісник ОНУ. Серія Хімія - 2000. - Т. 5. - Вип. 2. - С. 45 - 50.
- 2) *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Межд. научно-техн. конф. "Современные проблемы хим. технологии неорг. веществ", Сб. науч. трудов, Одесса, 2001.- Т. 1. - С. 193 - 195.
- 3) *Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М.* Вивчення кінетики сорбції комплексу дифенілкарбазонату хрому(III) на катіоніті КУ-2-8 // Вісник ОНУ. Серія Хімія - 2002. - Т. 6. -Вип.7 - 8. - С. 73 - 78.
- 4) *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* // Моделирование динамического процесса сорбции комплекса хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом на катионите КУ-2-8 // Вест. ОНУ. Серія Хімія - 2004. - Т. 11. - Вып. 9 - 10. - С. 107 - 116.
- 5) Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1982. 416 с.