

Необратимая диссоциация молекул воды способствует электрохимической регенерации лидокаина в мембранах, так как водородные ионы в катионообменной и гидроксильные ионы в анионообменной мембране вытесняют из мембран лидокаин при электромиграции.

Проведенные эксперименты позволили сделать предварительный вывод о возможности ионофоретического переноса катиона лидокаина через живую кожу, представляющую собой в первом приближении катионообменную мембрану малой емкости и селективности, подобно большинству природных мембран и ионообменников. На основании полученных результатов можно рекомендовать для эффективного ионофореза прикладывать тампон с лидокаином на границу контакта кожи с анодом с целью создания оптимальных условий электромиграции лидокаина по направлению к катоду.

Список литературы

1. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956.
2. Адамова Е.М., Чернова Р.К. Некоторые подходы к экстракционно-фотометрическому определению местно анестезирующих веществ // Известия Саратовского университета. 2007. Т.7. Серия. Химия. Биология. Экология. Вып.1. С. 7-10.
3. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадрова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.

Ватутина Марина Вячеславовна – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

Рыжкова Оксана Анатольевна – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Бульнин Виктор Викторович – д.м.н., профессор Воронежской медицинской академии, Воронеж

Май Зуй Хань – студент Воронежского государственного университета, Воронеж

Vatutina Marina V. – student of Voronezh State University, Voronezh

Ryzhkova Oxana A. – student of Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – Dr. Sci, professor of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: sh@sh.vrn.ru

Bulynin Victor V. – Dr. Sc., professor of Voronezh State Medical Academie, Voronezh

Mai Zui Han – student of Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.183.12

Влияние внутридиффузионного сопротивления на кинетику сорбции

Гапеев А.А., Корниенко Т.С., Загоруйко Е.А., Бондарева Л.П.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 18.06.2010 г.

Аннотация

Приведен анализ решения сорбционной задачи, учитывающий влияние частных диффузионных сопротивлений на скорость процесса сорбции Me^+ в колонне с неподвижным слоем ионообменника. Установлен интервал значений коэффициентов диффузии в зернах ионообменника, исключающих применение известной модели Томаса. Показана возможность использования модели одномерного капиллярного течения для оценки диффузионного сопротивления при движении жидкости в каналах слоя ионита.

Ключевые слова: ионный обмен, массоотдача, константа равновесия, коэффициент диффузии.

The decision analysis problem of sorption, considering influence private diffusion resistance for speed of sorption process by Me^+ in a column with a motionless layer ion-exchanger is resulted. The interval of values of factors of diffusion in ion-exchanger grains, excluding application of model of Thomas is established. Possibility of using one-dimensional capillary current model for an estimation diffusion resistance is shown at liquid movement in layer channels of ion-exchanger.

Keywords: ion exchange, mass transfer, constant of equilibrium, diffusion factor

Введение

Динамика ионообменной сорбции при смешанно-диффузионной кинетике описывается системой интегро-дифференциальных уравнений, включающей кинетические коэффициенты, характеризующие внутри- и внешнедиффузионные сопротивления, и параметры изотермы сорбции. Возможности прогнозирования скорости ионообменной сорбции обусловлены надежностью количественной оценки интенсивности каждого из этапов процесса. К сожалению, измерение концентрационных полей в зерне ионообменника, на основе которых было бы возможным непосредственное определение значений соответствующих коэффициентов переноса, представляет сложную техническую задачу.

Теоретическая часть

В [1] для оценки влияния на процесс сорбции аминокислот гидродинамических условий его проведения использовано асимптотическое уравнение динамики сорбции. В [2] предложено математическое описание динамики ионообменной сорбции, основанное на использовании внешнедиффузионной модели без учета продольной диффузии. Авторы отмечают, что полученное ими решение позволяет успешно описать ряд экспериментальных кривых сорбции, хотя во многих случаях значителен вклад внутренней диффузии.

Задача настоящей работы состояла в исследовании влияния внутренней диффузии на динамику сорбции однозарядных катионов B^+



для которой условие равновесия описывается формулой

$$k = \frac{q_{B^+} c_{A^+}}{c_{B^+} q_{A^+}},$$

где $c_{A^+}, c_{B^+}, q_{A^+}, q_{B^+}$ – равновесные концентрации ионов в растворе и в фазе ионообменника.

Предлагаемое макрокинетическое описание процесса основано на кинетическом уравнении

$$\frac{\partial q}{\partial \Theta} = \chi a F(c, q), \quad (1)$$

где Θ – продолжительность контакта слоя ионообменника с раствором, $\Theta = t - x/v$; t – время от начала поступления раствора в колонну, с; x – расстояние от входа в колонну, м; v – средняя скорость течения раствора в каналах слоя, м/с; χ – аналог коэффициента массопередачи; a – площадь поверхности частиц в единице объема слоя, м²/м³; $F(c, q)$ – движущая сила процесса.

Решение уравнения (1), полученное Томасом [3] в допущении формирования стационарного концентрационного фронта, имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(n, \frac{nT}{k}\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]},$$

где n – безразмерная высота слоя, $n = \frac{\chi a x}{x \varepsilon}$; ε – порозность слоя; T – безразмерное время контакта ионообменника с раствором, $T = \frac{v \varepsilon c_0}{x q_m} I$; c_0 – начальная концентрация В⁺, моль/дм³; q_m – концентрация В⁺ в ионообменнике в состоянии насыщения, моль/дм³; значения функции $J(\alpha, \beta) = 1 - e^{-\beta} \int_0^{\alpha} e^{-\zeta} I_0(2\sqrt{\beta \zeta}) d\zeta$ для разных α и β и ее математические свойства приведены в [4]; I_0 – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Коэффициенты массопередачи χ и массоотдачи в каналах слоя $\beta_{\text{ж}}$ связаны соотношением

$$\chi = \frac{4\beta_{\text{ж}}(c_0/2 - c_i)}{c_0(1 - 1/k)}, \quad (2)$$

в котором $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи в каналах слоя, м/с; c_i – концентрация сорбируемого компонента у поверхности раздела со стороны жидкой фазы, равновесная с соответствующей концентрацией q_i со стороны твердой фазы.

Зависимость (2) получена с учетом диффузионных сопротивлений во взаимодействующих фазах:

$$\beta_{\text{ж}} a \left(\frac{c_0}{2} - c_i \right) = \beta_{\text{т}} a \left(q_i - \frac{q_m}{2} \right),$$

где $\beta_{\text{т}}$ – коэффициент массоотдачи в зернах ионообменника, м/с.

Для расчета $\beta_{\text{ж}}$ использована модель одномерного капиллярного течения [5]. В соответствии с нею зернистый слой рассматривается как пористое тело с периодически расширяющимися и сужающимися проходными каналами. В качестве определяющего размера в числах Рейнольдса $Re = u d_{\text{г}} / \nu$ и Шервуда $Sh = \beta_{\text{ж}} d_{\text{г}} / D_{\text{ж}}$ используется гидравлический диаметр $d_{\text{г}}$ самого узкого живого сечения каналов, u – скорость в этом сечении [6]:

$$d_{\text{г}} = \frac{0,423 \varepsilon^{1,25}}{1 - \varepsilon} d_3,$$

$$u = \frac{u_0}{0,95 \varepsilon^{1,75}}.$$

Соответствующее выражение для числа Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{0,45}{(1-\varepsilon)\varepsilon^{0,5}} \frac{u_0 d_3}{\nu},$$

где ν – кинематический коэффициент вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; u_0 – скорость, отнесенная к полному сечению колонны, $\text{м}/\text{с}$; d_3 – диаметр зерен ионообменника, м .

Капиллярная модель массоотдачи применима к системам, для которых число Шмидта $\text{Sc} = \nu/D_{\text{ж}} \gg 1$. В этом случае толщина диффузионного пограничного слоя, перенос в котором лимитирует процесс, мала, вследствие чего массоотдача не зависит от возмущений в ядре потока. Поэтому массоотдачу в каналах слоя рассматривают как перенос вещества в трубах.

При ламинарном режиме течения коэффициент массоотдачи вычисляют по формуле

$$\text{Sh} = \frac{\beta_{\text{ж}} d_{\text{т}}}{D_{\text{ж}}} = -\frac{1}{2x_+} \ln \left[8 \sum_{n=0}^{\infty} (G_n / \lambda_n^2) \exp(-x_+ \lambda_n^2) \right]$$

где x_+ – безразмерная координата вдоль течения, $x_+ = \frac{2x}{d_{\text{т}} \text{Re Sc}}$; G_n и λ_n – постоянные

и собственные значения ряда [7].

Для выяснения влияния коэффициентов диффузии в частицах ионообменника $D_{\text{т}}$ на выходную кривую вычисляли значения коэффициента массоотдачи $\beta_{\text{т}}$ по формуле $\beta_{\text{т}} = \frac{10D_{\text{т}}}{d_3(1-\varepsilon)}$, концентраций c_i , q_i и коэффициента массопередачи χ в

широком интервале изменения $D_{\text{т}}$. При постоянных коэффициенте равновесия, емкости слоя, коэффициенте массоотдачи в жидкости и высоте слоя рассчитывали выходную кривую. Анализ результатов показал, что для ионов Na^+ коэффициент массопередачи χ не чувствителен к изменению $D_{\text{т}}$ в интервале $5 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и составляет $(7,0-6,9) \cdot 10^{-5} \text{ м}/\text{с}$.

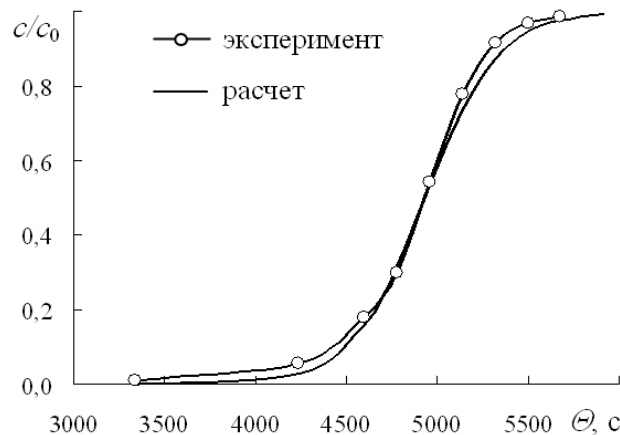


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Na^+ ; расчет при $D_{\text{т}} = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$

Хорошая сходимость с экспериментальным материалом наблюдается при $D_{\text{т}} = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, сопровождающаяся снижением χ до $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}/\text{с}$ (см. рис/ 1). Дальнейшее снижение $D_{\text{т}}$ приводит к резкому падению χ (при $D_{\text{т}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ наблюдается семикратное снижение χ) и отсутствию корреляции экспериментальных и вычисленных значений c/c_0 .

Двукратное увеличение подачи питающего раствора в колонну не повлияло на коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, поэтому кривые сорбции и результаты анализа совпадают с приведенными выше. Единственное различие, наблюдаемое в этих сериях опытов, – естественное сокращение времени протекания и продолжительности работы ионообменника.

Поисковая научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы

- 1.Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н. и др. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // ЖФХ.– 2004, 78.– № 8.– С. 1475-1478.
- 2.Гантман А.И. Математическая модель смешанно-диффузионной динамики ионообменной сорбции // ЖФХ.– 1995, 69,– № 10.– С. 1816-1819.
- 3.Thomas H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system // J. Am. Chem. Soc.– 1944, V. 66. – № 10.– p. 1664-1666.
- 4.Шервуд Т., Пигфорд Р, Уилки Ч. Массопередача. – М. : Химия.– 1982.– 696 с.
- 5.Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Лейкин М.А. Массообмен в неподвижном зернистом слое при малых числах Рейнольдса // Журнал прикладной химии.– 1986, Т. LIX.– № 10.– С. 2167-2169.
- 6.Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. – М.: Машиностроение, 1975.– 559 с.
- 7.Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. – М. : Энергия, 1967.– 412 с.

Гапеев Артем Александрович – Аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-34-71

Корниенко Тамара Сергеевна – д.т.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Бондарева Лариса Петровна – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Загорюлько Елена Александровна – к.т.н., Доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Gapeev Artem A. – the post-graduate student, Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: kratos_1987@mail.ru

Kornienko Tamara S. – Doctor.Tech.Sci., professor, Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh

Bondareva Larissa P. – Cand.Chem.Sci., associate prof., Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh

Zagorulko Yelena A. – Cand.Tech.Sci., associate prof., Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh