

УДК 544.421/.03

Кинетика окисления раствора индигокармина в виброакустическом поле

<i>Зоткин Александр Павлович^(*)</i>	zotkin.working@gmail.com SPIN-код: 7027-5890
<i>Богатов Никита Алексеевич</i>	nikitabogatov@list.ru SPIN-код: 5809-8601
<i>Халаджан Евгения Арменовна</i>	khaladzhan.e.a@muctr.ru SPIN-код: 4312-5229
<i>Савина Анастасия Сергеевна</i>	savina_bmstu@inbox.ru SPIN-код: 7227-9820
<i>Кокорин Никита Алексеевич</i>	nkokorin074@gmail.com SPIN-код: 3762-3239

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. В настоящей статье рассмотрен процесс окисления восстановленной формы красителя Индигокармина в водной среде под действием виброакустического поля. Приведены кинетические кривые восстановления цветности красителя за счет поглощения из воздуха кислорода при виброакустическом воздействии. Приведено сравнение кинетики изучаемого процесса с барботированием воздухом при помощи компрессора. Показаны различия в протекании реакции.

Ключевые слова: вибрационные массообменные аппараты, формальная кинетика, индигокармин, поглощение газа, окислительно-восстановительные процессы, массообмен

Kinetics of oxidation of indigocarmine solution in a vibroacoustic field

<i>Zotkin Alexander Pavlovich^(*)</i>	zotkin.working@gmail.com SPIN-code: 7027-5890
<i>Bogatov Nikita Alekseevich</i>	nikitabogatov@list.ru SPIN-код: 5809-8601
<i>Khaladzhan Evgeniia Armenovna</i>	khaladzhan.e.a@muctr.ru SPIN-код: 4312-5229
<i>Savina Anastasia Sergeevna</i>	savina_bmstu@inbox.ru SPIN-код: 7227-9820
<i>Kokorin Nikita Alekseevich</i>	nkokorin074@gmail.com SPIN-код: 3762-3239

Dmitrii Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract. This article examines the oxidation of the reduced form of indigocarmine dye in an aqueous medium under the influence of a vibroacoustic field. Kinetic curves for dye color recovery due to oxygen absorption from air under vibroacoustic influence are presented. The kinetics of this process are compared with those of air bubbling using a compressor. Differences in the reaction course are demonstrated.

Keywords: vibration mass transfer apparatus, formal kinetics, indigo carmine, gas absorption, oxidation-reduction processes, mass transfer

Введение. Процессы массопереноса в системах газ — жидкость лежат в основе многих технологических операций. Эффективность таких процессов определяется величиной удельной поверхности раздела фаз, которая в решающей степени зависит от гидродинамики аппарата. Классические барботажные методы обладают принципиальными ограничениями, поэтому поиск альтернативных способов интенсификации массопереноса на основе иных физических принципов подвода энергии в зону реакции остается актуальной задачей. Одним из перспективных направлений является использование низкочастотных виброакустических воздействий для создания развитой межфазной поверхности и ускорения массообмена. Настоящая работа продолжает исследования [1, 2] окислительно-восстановительных процессов в водной среде с участием кислорода воздуха и красителя-индикатора. Ее цель — экспериментальное изучение кинетики окисления восстановленной формы индигокармина под действием виброакустического поля и сравнительный анализ полученных закономерностей с результатами традиционного барботажа воздуха с контролируемым расходом.

Материалы и методы. Дитионит натрия в водном растворе быстро окисляется кислородом до гидросульфита, который затем претерпевает цепочку окислительных превращений [3–6]. Для снижения энергозатрат предложено использовать вибрационный массообменный аппарат, реализованный согласно патенту [7] на полезную модель, но с модификацией поршня-волновода в виде грибка-брызгоотбойника, минимизирующего потери жидкой фазы при сохранении газообмена. Параметры вибрационного воздействия: частота 15 Гц, амплитуда колебаний поршня 7,5 мм, внутренний диаметр сосуда 26 мм, зазор между поршнем и стенкой ~2 мм по диаметру. Для сравнения проведена серия экспериментов с барботажом воздуха компрессором SONIC 108 при расходе 1,40 л/мин (расчет по максимальному рабочему давлению 18 кПа и паспортному расходу 1,5 л/мин для высоты водяного столба 0,12 м и подачи газа со дна).

Рабочая окислительно-восстановительная композиция включала дитионит натрия (восстановитель), кислород воздуха (окислитель) и индигокармин (индикатор присутствия кислорода). Механизм процесса предполагает, что дитионит сначала восстанавливает индикатор до бесцветной лейко-формы и весь растворенный кислород, после чего избыток восстановителя сохраняется до подачи воздуха. Поступающий кислород окисляет сначала дитионит, затем гидросульфит до гидросульфата, и лишь после исчерпания восстановительной емкости окисляет лейко-форму красителя, возвращая окраску. Оптическую плотность измеряли при 610 нм (спектрофотометр КФК-3-«ЗОМЗ», кюветы 10 мм) и пересчитывали в относительную величину (% от начальной), используя линейность закона Бера.

Эксперименты выполнены по следующей методике: готовили 56 мл раствора красителя, отбирали 6 мл для определения начальной оптической плотности ($D_{610} \sim 2,2-2,3$), оставшиеся 50 мл обесцвечивали 0,5 мл 5 % раствора дитионита натрия. Обесцвеченный раствор подвергали вибрационному либо барботажному воздействию с экспозицией 1, 3, 5, 7 и 9 минут, после чего регистрировали оптическую плотность ежеминутно до 25 минут от начала воздействия. Во второй серии при фиксированной экспозиции 5 мин варьировали объем добавляемого 5 % раствора дитионита: 0,5; 1; 2 и 3 мл. Все эксперименты выполнялись с пятикратным повторением.

Результаты. Зависимости оптической плотности от времени для различной длительности вибрационного и барботажного воздействий представлены на рис. 1 и 2. Кривые аппроксимированы функцией

$$y = \frac{A_1}{1 + e^{bx+c}},$$

где y — относительная оптическая плотность, x — время, мин. Коэффициент детерминации R^2 получался не ниже 0,972. Для барботажа серия с 1 мин не позволила построить адекватную аппроксимацию (возврат окраски практически отсутствовал).

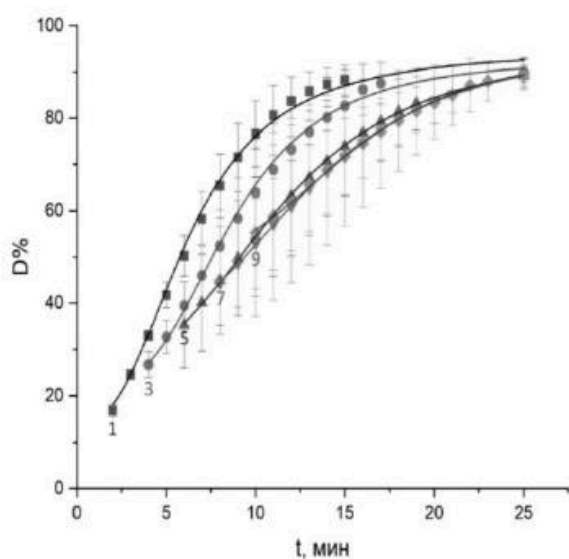


Рис. 1. Кривые зависимости оптической плотности от времени при вибрационном воздействии. Подписи кривых — время экспозиции в эксперименте в минутах. Для барботажной серии в 1 минуту аппроксимационная линия не построена. Переменное условие — время экспозиции

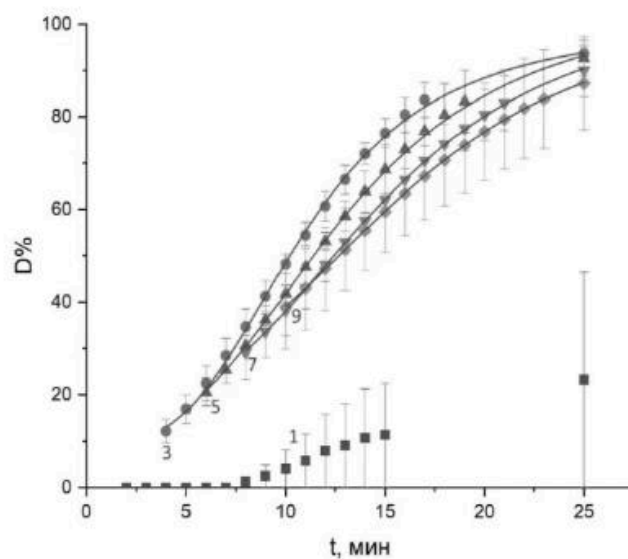


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности от времени при барботажном воздействии. Подписи кривых — время экспозиции в эксперименте в минутах. Для барботажной серии в 1 минуту аппроксимационная линия не построена. Переменное условие — время экспозиции

Влияние количества восстановителя при пятиминутном воздействии представлено на рис. 3 и 4. С увеличением объема добавленного раствора дитионита возрастает крутизна сигмоид и снижается конечная оптическая плотность (верхнее «плато»).

Для оценки начала реакции строили касательные к линейному участку сигмоид и определяли точки пересечения с осью времени (рис. 5). Для вибрационного воздействия часть значений оказалась в отрицательной области, тогда как для барботажного все они положительны и растут с увеличением количества восстановителя.

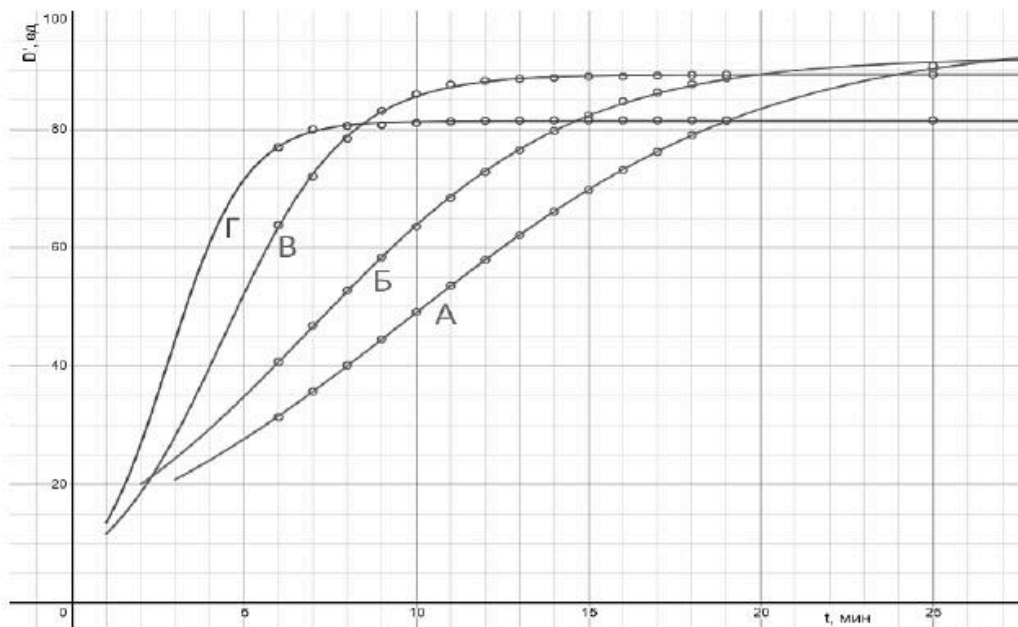


Рис. 3. Кривые зависимости оптической плотности от времени при пятиминутном вибрационном воздействии. Подписи серий: А — добавлено 0.5 мл восстановителя, Б — 1 мл, В — 2 мл, Г — 3 мл. переменное условие — объем добавленного восстановителя

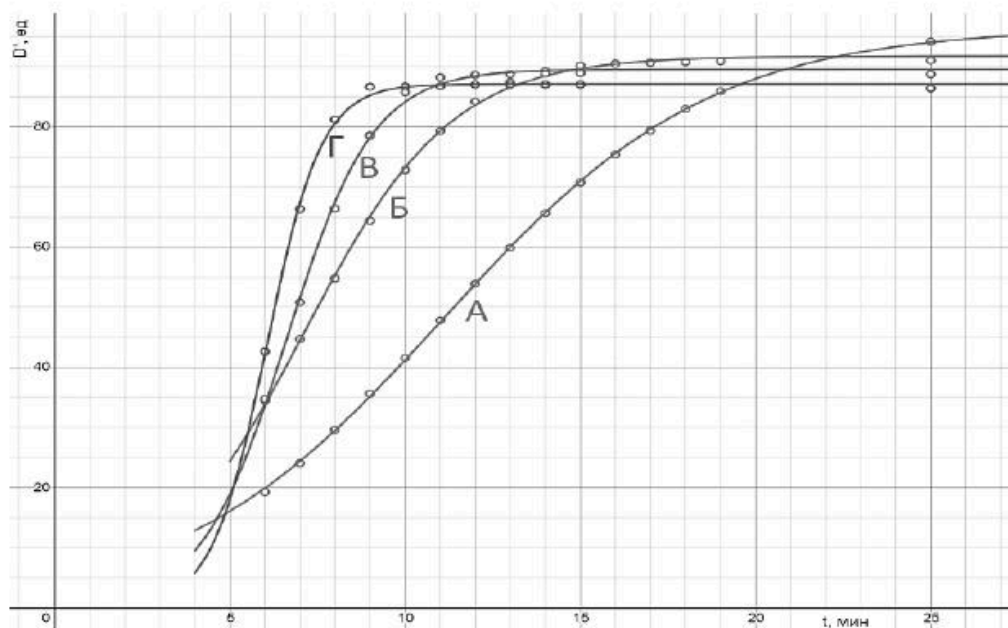


Рис. 4. Кривые зависимости оптической плотности от времени при пятиминутном барботажном воздействии. Подписи серий: А — добавлено 0.5 мл восстановителя, Б — 1 мл, В — 2 мл, Г — 3 мл. переменное условие — объем добавленного растворителя

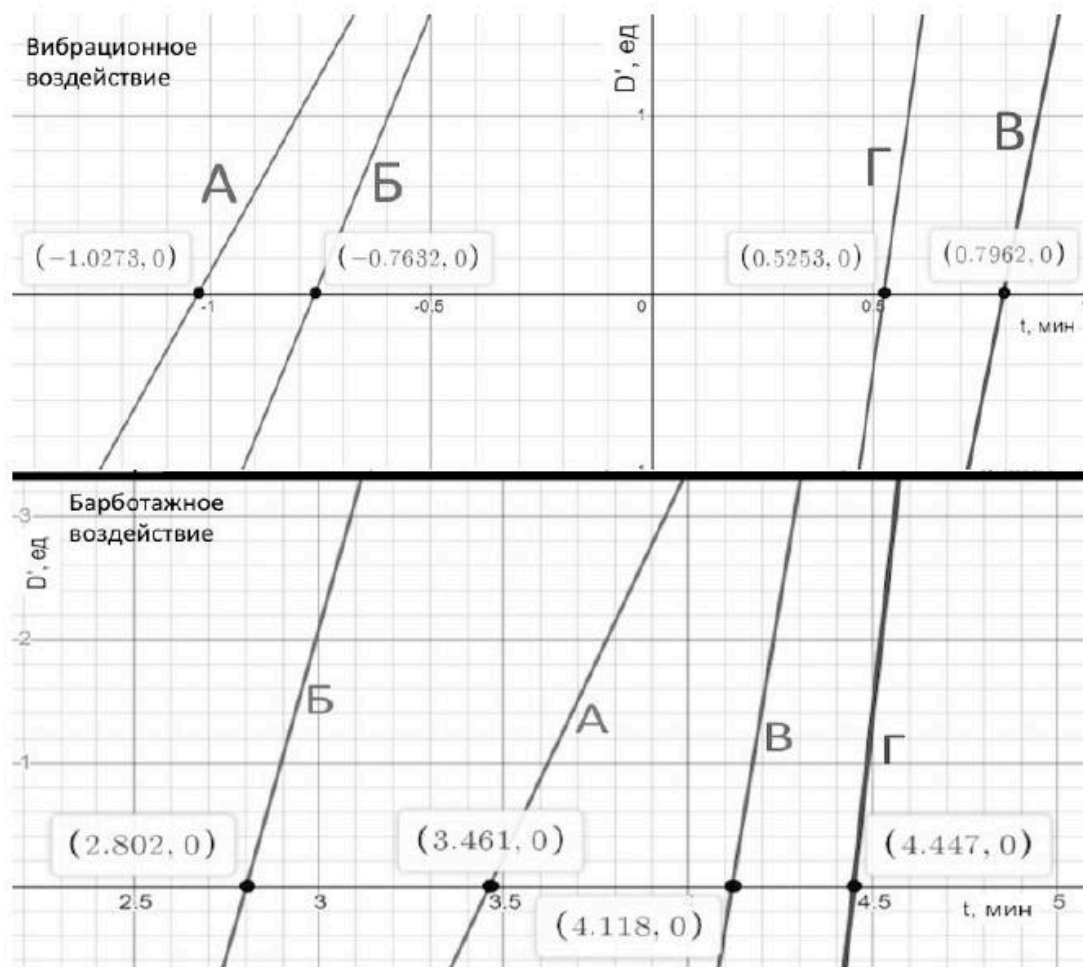


Рис. 5. Сверху — положения касательных к графикам внешнего вибрационного воздействия, снизу — для барботажного воздействия. Обозначение серий — аналогично рис. 3 и 4. Значения точек — координаты пересечения с осью времени

Обсуждение. Сравнение кривых при малых экспозициях выявляет заметное различие: после 1 мин вибрационного воздействия уже наблюдается четкое восстановление цвета, тогда как при барботаже с тем же расходом возврат цветности практически отсутствует. Это объясняется гидродинамическими особенностями вибрационного аппарата: пульсации давления и интенсивная турбулизация пристеночного слоя создают высокоразвитую межфазную поверхность микропузырьков и резко интенсифицируют абсорбцию кислорода даже без организованного газового потока. Барботаж при малых временах не успевает обеспечить достаточную площадь контакта фаз; крупные пузыри быстро всплывают, не передав значительного количества кислорода. При увеличении экспозиции до 3–9 мин сигмиды смещаются вправо для обоих методов, но при вибрации уже после 5 мин кривые почти накладываются, указывая на близкое к насыщению поглощение кислорода и практически полное исчерпание восстановителя. Поэтому для исследования концентрации восстановителя выбрана экспозиция 5 мин.

Во всех сериях с одинаковыми добавками дитионита вибрационное воздействие обеспечивает более короткие индукционные периоды и большую кру-

тизну линейного участка, что количественно подтверждает более высокую скорость массопереноса кислорода в виброакустическом поле. Отрицательные времена начала реакции, полученные методом касательных для вибрации, физического смысла не имеют, но интерпретируются как свидетельство чрезвычайно интенсивного окисления непосредственно во время воздействия: к моменту первого измерения реакция уже находится в развитой фазе, и экстраполяция уходит в отрицательную область. Для барботажа все значения пересечений положительны и монотонно зависят от количества восстановителя, отражая менее эффективный массообмен. Снижение конечной оптической плотности при больших добавках восстановителя однозначно не объяснено; возможное влияние ионной силы и специфической адсорбции продуктов окисления на спектральные характеристики индикатора требует дополнительных исследований ионного состава системы.

Заключение. Экспериментально подтверждено, что виброакустическое поле с частотой 15 Гц, амплитудой 7,5 мм в сосуде диаметром 26 мм и кольцевым зазором ~2 мм обеспечивает более интенсивный массоперенос кислорода в водный раствор по сравнению с барботажем с расходом 1,4 л/мин в условиях данных экспериментов. Кинетика окисления лейко-формы индигокармина после прекращения воздействия описывается сигмоидальной функцией, параметры которой закономерно изменяются в зависимости от способа и длительности воздействия, а также от количества восстановителя. Установлено, что при вибрации окислительные процессы протекают столь быстро, что уже в первые минуты экспозиции достигается значительное поглощение кислорода, тогда как барботаж требует более длительного времени для сопоставимого эффекта. Вибрационный метод можно считать предпочтительным для интенсификации газожидкостных реакций в лабораторных и малотоннажных условиях, где требуется высокая эффективность малогабаритных массообменных аппаратов. Проведенное исследование углубляет понимание механизмов виброакустической интенсификации массообмена и открывает перспективы для дальнейшего развития вибрационных аппаратов в химической технологии и смежных областях.

Список источников

- [1] Морозов А.Н., Фадеев Г.Н., Богатов Н.А. и др. Влияние низкочастотных колебаний на процесс восстановления метиленового синего. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2020, № 1 (100), с. 141–156.
- [2] Богатов Н.А., Зоткин А.П., Пентюхин Е.И. и др. Моделирование процесса виброакустического поглощения газа. *Успехи в химии и химической технологии*, 2022, т. 36, № 13 (262), с. 150–153.
- [3] Ковалева А.Е. *Пути управления жидкофазным окислением сульфита и гидросульфита натрия, а также их смесей в концентрированных водных растворах воздухом*. Дис. ... канд. хим. наук. Курск, Курский гос. технический ун-т, 2006.
- [4] Агеева Е.В. *Пути управления жидкофазным окислением сульфита и гидросульфита натрия, а также их смесей в концентрированных водных растворах*

- воздухом. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, Ивановский гос. химико-технологический ун-т, 2010.
- [5] Иванов А.М. *Способ жидкофазного окисления водного раствора гидросульфита натрия*. Патент № RU2425798C1 РФ, МПК C01B017/98, C01D013/02, КурскГТУ, 2011.
- [6] Агеева Е.В., Носова В.П., Иванов А.М. Макрокинетическая оценка влияния природы добавляемой соли переходного металла на жидкофазное окисление гидросульфита натрия воздухом в режиме дробного ввода окисляемого соединения и дробного отбора реакционной смеси. *Актуальные проблемы химической науки, практики и образования. Междунар. науч.-практ. конф.: сб. ст.* Курск, КурскГТУ, 2009, ч. 1, с. 15–18.
- [7] Меньшиков В.В., Болдырев В.С., Богатов Н.А. и др. *Устройство для интенсификации химических процессов в жидкой среде*. Патент № 206891 U1 РФ, МПК B01J 19/08, B08B 3/12, РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2021. EDN: CYWQCY
- [8] Богатов Н.А., Савина А.С., Пентюхин Е.И., Зоткин А.П. Влияние низкочастотных виброакустических воздействий на окислительно-восстановительные процессы. *Акустика среды обитания. X Всерос. конф. молодых ученых и специалистов: матер.* Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2024, с. 45–48. EDN: CXHHRL