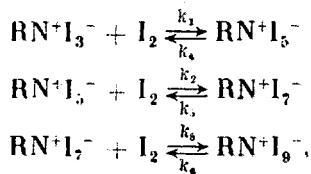


© 1992 г. А. Я. Полищук, А. П. Маслюков, Г. А. Матюшин,
Н. Н. Мадюскин, Л. Ф. Кирьянова, А. Л. Иорданский,
Н. И. Воробьева

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕСОРБИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИЛЬНООСНОВНЫХ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

С целью прогнозирования кинетических закономерностей десорбции иода из анионообменных смол предложена физико-математическая модель, учитывающая кинетику диссоциации олигоиодид-аниона и диффузионный транспорт иода в воде. Разработанная модель качественно и количественно описывает процессы десорбции иода из гранул сильноосновного анионита и позволяет рассчитать скорость потока воды, необходимую для обеспечения требуемого уровня содержания иода в воде.

В последние годы широкое практическое применение в качестве «дено» дезинфектантов портативных автономных водоочистителей нашли сильноосновные йодсодержащие аниониты (СИА) [1, 2]. Возможность такого использования СИА обусловлена их уникальной способностью дозированно выделять молекулярный иод в контактирующую с ними воду [3]. При этом было установлено, что выделение молекулярного иода из СИА в контактирующую воду состоит из трех самостоятельных процессов: диссоциации (деолигомеризации) олигоиодид-аниона и обратной реакции сорбции иода гранулами СИА



а также диффузионного транспорта иода в воде.

В задачу настоящего исследования входила разработка физико-математической модели обсуждаемого процесса и выявление факторов, оказывающих определяющее влияние на концентрацию иода в контактирующей воде.

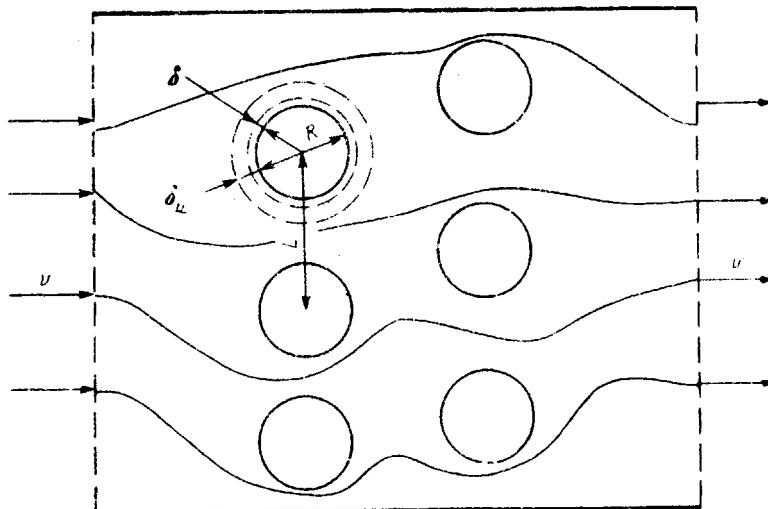
Наиболее перспективное, на наш взгляд, направление теоретического исследования обсуждаемых явлений — создание адекватной модели переноса иода вблизи поверхности гранул сорбента и собственно процесса десорбции. При этом необходимо учитывать неравновесный характер десорбции при экспериментальных скоростях переноса воды через рабочую камеру, скачок концентрации десорбирующегося иода при дискретном режиме работы смолы СИА, вышеуказанные процессы деолигомеризации — ресорбции иода СИА.

Физическая модель десорбции иода из гранул СИА при контакте с водой показана ниже.

Согласно этой модели, образование иода в системе определяет деолигомеризация, а выход иода в воду тормозит его диффузия в пограничном диффузионном слое, возникающем в контактирующей воде вокруг гранулы СИА, а также ресорбция иода.

Указанные процессы описываются уравнением переноса иода в диффузионном слое

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_w (\frac{\partial^2 C_w}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C_w}{\partial r} / r), \quad R < r < R + \delta \quad (1)$$



с краевыми условиями, отражающими равенство концентраций и материальных потоков на границе диффузионного слоя и зоны перемешивания:

$$C_w = \bar{C}_w \\ D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} = - (L \frac{d \bar{C}_w}{dt} + v \bar{C}_w), \quad r = R + \delta;$$

равенство материальных потоков на поверхности гранулы СИА:

$$D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} = R dC_p / dt, \quad r = R;$$

выделение иода за счет деолигомеризации олигоподида-аниона и его ресорбции:

$$dC_p / dt = - (k_1 [I_3] + k_2 [I_5] + k_3 [I_7]) C_p + \\ + (k_4 [I_5] + k_5 [I_7] + k_6 [I_9]);$$

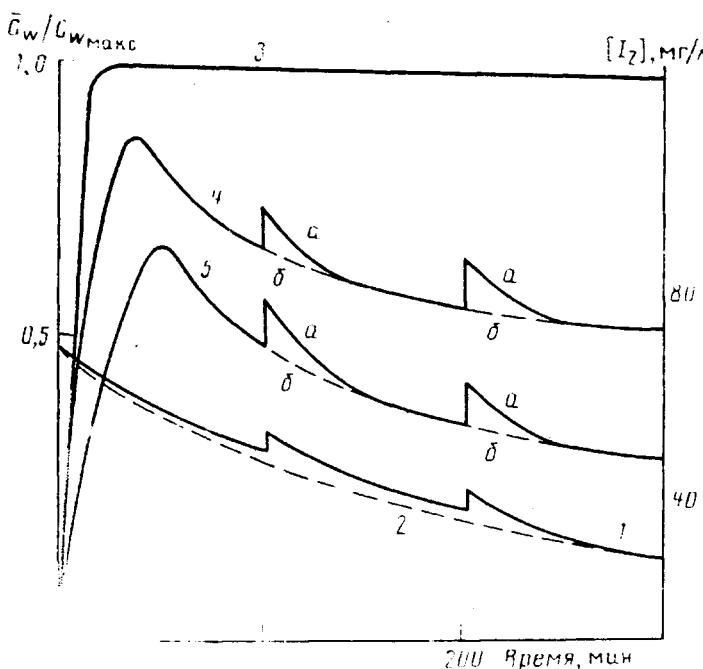
концентрацию иода в системе вода – иод – полимер в начальный момент времени:

$$\bar{C}_w = 0, \quad C_w = 0, \quad dC_p / dt = 0, \quad t = 0,$$

где C_w , C_p , \bar{C}_w – концентрация иода в диффузионном слое, сорбенте и в зоне перемешивания; D_w – коэффициент диффузии; R – эффективный радиус глобулы; L – эффективное межглобулярие расстояние; δ – толщина диффузионного слоя, связанная с толщиной пограничного слоя δ_u соотношением $\delta/\delta_u = (D_w/v)^{1/2}$ (v – кинематическая вязкость).

В свою очередь толщина пограничного слоя определяется гидродинамическими условиями переноса воды, конкретно – является убывающей функцией ее скорости v .

В общем виде система уравнений (1) не имеет аналитического решения; для численного решения разработана программа с использованием персонального компьютера IBM PC/AT. Алгоритм решения системы уравнений (1) аналогичен изложенному в работе [4]. Система уравнений (1) рассчитывалась относительно средней концентрации иода в дистиллированной воде \bar{C}_{w_m} . Результаты моделирования представлены на рисунке, где приведены расчетные и экспериментальные кинетические кривые десорбции иода при различных значениях скоростей потока воды. Сравнение расчетных кинетических кривых с экспериментальными показывает их адекватность, что подтверждает правильность исходных посылок при разработке физико-математической модели десорбции иода из СИА.



Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3-5) кривые десорбции иода с гранул иодсодержащих анионообменных смол. 1, 2: $[I_2]$ — время; 3-5: $\bar{C}_w/C_{w\max}$ — время. Скорость потока воды: 1, 2 ~ 20 см/мин (\bar{t} — перерывы на 3 ч в пропускании воды через 100 и 200 мин после начала пропускания, 2 — без перерывов); 3 ~ 0 см/мин; 4, 5 ~ 1 и 10 см/мин соответственно (а — с перерывом на 3 ч в пропускании воды через 100 и 200 мин после начала пропускания; б — без перерывов)

Исходя из разработанной модели десорбции иода из СИА, качественные закономерности процесса десорбции иода могут быть сформулированы следующим образом.

На первом этапе наблюдается увеличение концентрации иода в воде со скоростью, определяемой значениями констант скоростей реакций деолигомеризации и их соотношением со скоростями потока воды и коэффициентом диффузии D_w . В предельном случае заполнение диффузионного слоя происходит за время, меньшее времени заполнения рабочей камеры водой, при этом максимальная концентрация иода устанавливается скачкообразно.

На втором этапе разбавление раствора, связанное с постоянной подачей воды, приводит к уменьшению концентрации иода до некоторого постоянного значения, которое также определяется соотношением параметров, входящих в систему уравнений (1).

Учитывая заданность кинетических констант, наиболее важным результатом моделирования кинетики десорбции иода из СИА следует считать ее зависимость от скорости потока воды. При больших скоростях потока (диффузия происходит быстро и не влияет на скорость десорбции) наблюдается быстрое уменьшение концентрации иода в воде, а кинетика десорбции описывается уравнением

$$dC_p/dt = (k_1[I_3] + k_3[I_1] + k_6[I_2])$$

Наличие определенного диффузионного сопротивления при переходе иода из гранулы СИА в воду, проявляющегося в преодолении диффу-

ионного слоя, благоприятствует поддержанию концентрации иода на требуемом уровне. В пределе при скорости потока, равной нулю, толщина диффузионного слоя стремится к межглобулярному расстоянию, а концентрация иода в растворе — к своему равновесному значению. Это также подтверждается экспериментальными результатами (рисунок, кривые 1 и 2). Если содержание иода в смоле можно считать постоянным (избыточным), то при остановке потока концентрация иода в водном растворе достигнет первоначального значения за время, необходимое для заполнения диффузионного слоя.

Таким образом, разработанная физико-математическая модель адекватно качественно и количественно описывает процессы десорбции иода из гранул сильноосновного иодсодержащего анионита, позволяет оценить концентрацию иода в растворе в любой момент времени и рассчитать скорость потока воды, необходимую для обеспечения требуемого уровня содержания иода в воде.

Список литературы

1. *Hutch L. G., Lambert L. J., Fina K. L.* // *Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development*. 1980. V. 19. № 2. P. 259.
2. *Воробьева Н. И., Маслюков А. П., Матюшин Г. А.* // Обзор. информ. ЦБНТИ Минмедпрома СССР. М., 1988. № 5. С. 1.
3. *Воробьева Н. И., Маслюков А. П., Гончарова Е. А., Матюшин Г. А.* // Передовой производственный опыт в медицинской промышленности, рекомендуемый для внедрения. М.: ВНИИСИНТИ Минмедрома СССР, 1990. № 6. С. 36.
4. *Полищук А. Я.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984. 187 с.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова Российской Академии наук
Москва

Поступила в редакцию
06.08.91

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. Ю. М. Михайлов, С. М. Батурина, Л. В. Ганина

ВЗАИМОДИФФУЗИЯ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ И ДИИЗОЦИАНОВ

В широком диапазоне температур и составов растворов исследованы фазовое равновесие и взаимодиффузия в бинарных системах на основе олигобутадиен- α,ω -диолов, олигобутадиена и диизоцианата 1,6-гексамилендиизоцианата и 2,4-толуилендиизоцианата. Установлено, что все изученные системы в области температур 290–300 К совмещаются ограниченно, образуя диаграммы фазового состояния с верхней критической температурой смешения. Определены также коэффициенты взаимодиффузии для различных температур и составов растворов изученных бинарных систем олигомер – диизоцианат. При этом значение коэффициента взаимодиффузии мало зависит от содержания диффузанта в растворах, удаленных от критических точек, и уменьшается по мере приближения к области расслоения.

Изучение фазового равновесия и скорости процессов взаиморастворения является одной из актуальных задач физикохимии систем на основе олигомеров. Особое значение такие исследования приобретают в случае растворов химически взаимодействующих компонентов. Подобная информация имеет и фундаментальное, и основополагающее практическое зна-