

5. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. и др. Алкоксильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих amino- и гидроксильные группы, и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 12. – С. 2111–2121.
6. Yates C. R., Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers // Europ. Polym. J. – 2004. – **40**, No 7. – P. 1257–1281.
7. Zagar E., Zigon M. Molar mass distribution of a commercial aliphatic hyperbranched polyester based on 2, 2-bis(methylol)propionic acid // J. Chromatogr., Part A. – 2004. – **1034**, No 1. – /2. – P. 77–83.
8. Wu F.-I., Shu C.-F. Hyperbranched aromatic poly(ether imide)s: Synthesis, characterization, and modification // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, No 14. – P. 2536–2546.
9. Ornatska M., Bergman K. N., Goodman M. et al. Role of functionalized terminal groups in formation of nanofibrillar morphology of hyperbranched polyesters // Polymer. – 2006. – **47**, No 24. – P. 8137–8146.
10. Kim J. H., Webster O. W. Hyperbranched polyphenylenes // Macromolecules. – 1992. – **25**, No 21. – P. 5561–5572.
11. Zhai X., Peleshanko S., Klimentenko N. S. et al. Amphiphilic dendritic molecules: Hyperbranched polyesters with alkyl-terminated branches // Ibid. – 2003. – **36**, No 9. – P. 3101–3110.
12. Клименко Н. С., Шевчук А. В., Пелешанко С. А. и др. Синтез и свойства модифицированных гиперразветвленных полиэфирполиолов // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 42–46.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 20.03.2007

УДК 628.162

© 2007

И. А. Обертас, член-корреспондент НАН Украины **А. Я. Олейник**

Моделирование процессов умягчения воды на катионитовых фильтрах

We present a mathematical model of the water softening (removal of excessive hardness) using cationite filters by ionic exchange of cation Na, which is contained in the cationite composition, by cation Ca or Mg which is contained in contaminated water. Some particular models of softening are developed.

На практике при умягчении воды (удаления из нее излишней жесткости) широко применяется катионитовый метод. Он основан на способности практически не растворимых в воде материалов — катионитов — обменивать содержащихся в них активных групп катионов на эквивалентное количество некоторых катионов в воде (кальция, магния), которые определяют ее жесткость. Зачастую на практике применяют Na — катионитовый метод, при котором умягчаемую воду фильтруют через слой катионитовой загрузки, в состав которой входит катион Na, при этом катионы кальция или магния из воды переходят в катионит, а в воду переходят катионы натрия, т. е. происходит ионный обмен, согласно следующей упрощенной реакции [1]:



где K означает сложный комплекс катионита, практически не растворимый в воде.

Однако реакция ионного обмена в действительности является сложным многостадийным некаталитическим процессом, на протекание которого влияют многие факторы. В общем случае для описания в статических условиях равновесия ионного обмена между катионами, находящимися в катионите, на катионы из раствора используется известное уравнение изотермы Никольского–Керра, вытекающие из закона действующих масс [2–4]:

$$\frac{\bar{d}_i^{1/z_i}}{\bar{d}_j^{1/z_j}} = K_{ij} \frac{(d_i \gamma_i)^{1/z_i}}{(d_j \gamma_j)^{1/z_j}}, \quad (2)$$

где \bar{d} и d — концентрации обменивающихся катионов i, j соответственно в катионите и в растворе; γ — коэффициент активности катионов i, j в растворе; K — константа ионообменного равновесия; z_i, z_j — валентности обменивающихся катионов. Выполненный анализ показал, что соотношение (2) удовлетворительно описывает ионообменные равновесия в рассматриваемом случае, если считать \bar{d}_i , равным b_i , и полагать $d_i = C_i^*$.

На основе существующих представлений [1, 5] при фильтрации умягчающей воды в катионите в теории ионного обмена принято рассматривать три стадии обмена катионов: а) доставку катиона из раствора катионитового фильтра к поверхности зерна катионита; б) проникновение этого катиона во внутрь зерна катионита; в) химическое взаимодействие катиона с функциональной группой катионита. Все перечисленные стадии обычно протекают одновременно, но скорости их течения различные. В связи с этим уравнения, описывающие течение наиболее медленно протекающей стадии ионного обмена в рассматриваемом случае, будут описываться уравнениями внешне диффузионного переноса (кинетики) в первой стадии и внутри диффузионного переноса (кинетики) во второй стадии.

Таким образом, на основании сказанного выше и с учетом существующих представлений одномерная модель работы катионитового фильтра в условиях неравновесной динамики процесса в общем случае смешанодиффузионной кинетики обмена катиона Na^+ преимущественно на катион Ca^{2+} будет состоять из следующих уравнений.

1. Общее уравнение материального баланса для катионов Na и Ca в растворе, записанные относительно их концентраций C_i ($i = 1, 2$, индекс $i = 1$ относится к Na^+ , индекс 2 — к Ca^{2+}):

$$n_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial b_i}{\partial t}. \quad (3)$$

2. Уравнение внутренней диффузии в зернах катионитового фильтра

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = D_{ai} \left(\frac{\partial^2 a_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial a_i}{\partial r} \right). \quad (4)$$

3. Уравнение внешнедиффузионной кинетики, которое является граничным условием для уравнения внутренней диффузии (на поверхности зерна катионита $r = R$):

$$\frac{\partial b_i}{\partial t} = w D_{ai} \frac{\partial a_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = f_c(C_i, C_i^*). \quad (5)$$

4. Уравнение изотермы (статики) обмена катиона Na^+ на катион Ca^{2+} :

$$\frac{b_1}{\sqrt{b_2}} = K_{1,2} \frac{\gamma_1 C_1^*}{\sqrt{\gamma_2 C_2^*}}. \quad (6)$$

5. Условия сохранения электронейтральности и постоянной емкости поглощения:

$$C_1^* + C_2^* = C_a^*, \quad (7)$$

$$b_1(x, t) + b_2(x, t) = b_a. \quad (8)$$

В приведенных уравнениях C_i — концентрация катионов (ионов) Na и Ca в растворе; b_i — концентрация катионов Na и Ca на поверхности зерен катионита (фильтра); a_i — локальная концентрация сорбируемых катионов в зернах катионита; C_i^* — равновесная концентрация катиона в растворе на границе с поверхностью зерен катионита ($C_i^* < C_i$); D_i — коэффициент конвективной (внешней) диффузии (дисперсии) i -го катиона; D_{ai} — коэффициент внутренней диффузии i -го катиона; w — удельная поверхность зерен катионита; $K_{1,2}$ — константа ионообменного равновесия; n_i — расчетная (средняя) пористость загрузки катионитового фильтра; v — скорость фильтрования, которая принимается постоянной. Здесь концентрации C измеряются в мг · экв/л, т. е. относятся к единице объема раствора, концентрации b и a измеряются в мг · экв/дм³, т. е. относятся к единице объема катионита (фильтра).

При составлении модели приняты следующие предположения, которые, как показал последующий анализ, вполне допустимы и не вносят существенных погрешностей в расчеты: а) взаимодействие катионов в жидкой и твердой фазах отсутствует, в частности, данное вещество присутствует в жидкой и твердой фазах преимущественно в одной форме; б) процесс обмена катионов натрия и кальция идет независимо от присутствия других катионов; в) в каждый момент времени пары катионов, находящиеся в растворе и адсорбированные зернами катионита находятся в равновесии, что позволяет при выводе уравнения (6) полагать $C = C^*$, вводя при этом соответствующую поправку в константу $K_{1,2}$; г) слой (загрузка) катионита состоит из зерен (гранул) сферической формы с условным радиусом R , к которому по известным рекомендациям могут быть приведены зерна (частицы) любой формы. Отметим, что последние имеют микропористое строение, что и обеспечивает отток катионов в их внутривещное пространство.

Для гранул сферической формы величина пористости n и удельной площади w в общем случае определяются по формулам

$$n = 1 - \frac{\pi}{6a_m}, \quad w = \frac{\pi}{2a_m R}, \quad (9)$$

где a_m — коэффициент способа упаковки [6]. В частности, для наиболее распространенной кубической упаковки $a_m = 1$, тогда имеем:

$$n = 1 - \frac{\pi}{6}, \quad w = \frac{\pi}{2R} = \frac{3(1-n)}{R}. \quad (10)$$

Во многих случаях механизмы ионного обмена, имеющие место в реальных условиях, позволяют ограничиться рассмотрением процессов только в условиях или внешне-, или внутренидиффузионной кинетики. Некоторые критерии, характеризующие преимущественное протекание той или иной кинетики, приведены в работах [2, 5]. Так установлено, что при работе с разбавленными растворами, что зачастую имеет место при умягчении пресных природных вод, скорость процесса обычно контролируется внешнедиффузионной кинетикой. В этом случае приведенное уравнение (5) общей модели после некоторых преобразований, полагая $D_a \rightarrow \infty$, можно упростить к виду [5, 7]:

$$\frac{\partial b_i}{\partial t} = \beta(C_i - C_i^*)|_{r=R}, \quad (11)$$

где β — коэффициент скорости обмена.

Кроме того, как показал дополнительный анализ и выполненные оценки [2, 5, 8], диффузионным переносом (дисперсией), т. е. членом $D_i \partial^2 C / \partial x^2$ в уравнении баланса (3) можно пренебречь и в дальнейшем принимать:

$$n \frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial b_i}{\partial t}. \quad (12)$$

Решение приведенной системы уравнений выполняется при следующих начальных и граничных условиях:

на поверхности зерен ($r = R$) граничным условием служит уравнение (5) или уравнение (11);

известном граничном условии симметрии в центре зерна

$$\left. \frac{\partial a(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (13)$$

в начальный момент времени ($t = 0$) содержание катионов в зерне

$$a_i(r, 0) = 0, \quad b_i(x, 0) = b_i^0 \quad (14)$$

и в растворе емкости фильтра

$$C_i(x, 0) = C_i^0; \quad (15)$$

содержание катионов во входном потоке, поступающем на поверхность фильтра ($z = 0$),

$$C_i(0, t) = C_{0i}. \quad (16)$$

Заметим, что ось z направлена по высоте катионитового фильтра сверху вниз.

Кроме того, при решении этой задачи используются следующие полезные соотношения. Разрешив уравнения (6)–(8) относительно b_1 , получим при $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$:

$$b_1 = \frac{K_{1,2}^2 C_1^2}{2(C_a - C_1)} \left\{ \left[1 + \frac{4b_a(C_a - C_1)}{K_{1,2}^2 C_1^2} \right]^{1/2} - 1 \right\}. \quad (17)$$

Для установления вида изотермы ионного обмена (линейная, выпуклая, вогнутая) в общем случае можно воспользоваться анализом соотношения для безразмерной константы обмена, полученного из уравнения (1) [2]:

$$B = K_{ij} \left(\frac{C_a}{b_a} \right)^{1-z_i/z_j}, \quad (18)$$

где z_i, z_j — валентности обменивающихся катионов.

Приведенные модели были реализованы численными и аналитическими методами.

1. Николадзе Г. И., Минц Д. М., Кастальский Я. Э. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – Москва: Высш. шк., 1984. – 368 с.
2. Громогласов А. А., Копылов А. С., Польщикова А. П. Водоподготовка: процессы и аппараты. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
3. Венецианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции. – Москва: Наука, 1983. – 235 с.

4. Кавенин А. А., Николаенко А. Н. К оценке скорости ионообменной сорбции Na^+ и Ca^{2+} в почвах // Почвоведение. – 1981. – № 11. – С. 71–76.
5. Лукнер Л., Шестаков В. М. Моделирование миграции подземных вод. – Москва: Недра, 1986. – 208 с.
6. Taylor S. W., Milly P. C. D., Jaffe P. R. Biofilm Growth and the Related Changes in the Physical Properties of a Porous Medium. 2. Permeability // Water Resour. Res. – 1990. – 26, No 9. – P. 2161–2169.
7. Алексеев В. С., Коммунар Г. М., Шершук Б. С. Массоперенос в водонасыщенных горных породах. Сер. Гидрогеология, инженерная геология. – Москва, ВИНТИ, 1989. – Т. 14. – 143 с.
8. Олійник О. Я., Калугін Ю. І. Деякі результати теоретичних досліджень процесів масообміну в пористих середовищах // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2005. – Вип. 5. – С. 100–112.

Киевский национальный университет
строительства и архитектуры

Поступило в редакцию 15.03.2007

УДК 542.943.7:547.233:546.21:541.49:547.466

© 2007

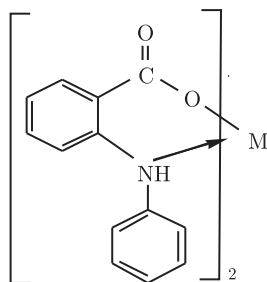
О. В. Суховеев, член-корреспондент НАН України **Г. О. Ковтун**,
В. В. Суховеев

Біс(N-фенілантранілати) металів в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук

It is shown that bis(N-phenylanthranilates) of metals ML_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) terminate the chains of oxidation of organic compounds by the reaction of peroxide radicals with coordinated $> \text{NH}$ - and $> \text{N} \cdot$ -groups. At the oxidation of ethylbenzene (90°C), the rates of the reaction ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3 + \text{ML}_2$) are measured: $(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^4$ (Ba), $(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^4$ (Ca), $(1.2 \pm 1) \cdot 10^4$ (Sr), $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^4$ l/(mol·s)(Mg).

Комплекси перехідних металів — відомі антиоксиданти (інгібітори окиснення) органічних матеріалів [1, 2]. Однак антиоксиданти на основі комплексів неперехідних металів практично не досліджено [1].

Нами вперше показано, що біс(N-фенілантранілати) неперехідних металів формули



(тут $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) є інгібіторами радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук.