

ДИНАМИКА ФРОНТАЛЬНОГО ИОНООБМЕНА В СМЕШАННО-ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Рассмотрены модельное феноменологическое уравнение смешанно-диффузионной кинетики, полученное специальной комбинацией линейных кинетических уравнений внешне- и внутридиффузионного типа, и возможность его приложения к анализу экспериментальных радиохроматографических данных о динамике фронтального обмена некоторых двухзарядных катионов при различных условиях.

В рамках концепции лимитирующей стадии межфазного массообмена принято считать, что наиболее медленная кинетическая стадия определяет скорость процесса в целом. Основными кинетическими механизмами, влияющими на межфазный массообмен в ионообменной хроматографии, считаются 2 типа диффузии — внешняя (или пленочная), определяющая поток вещества из жидкой фазы к поверхности твердой, и внутренняя (или гелевая), определяющая распространение молекул или ионов от поверхности гранул сорбента к активным местам по объему этих гранул [2, 5, 7]. В указанных работах приводятся критерии, позволяющие оценить области преимущественного влияния того или другого кинетич. механизма, когда поток вещества можно описать приближенными модельными уравнениями кинетики соответственно внешне- и внутридиффузионного типа:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta_f(n - n_p); \quad \frac{\partial N}{\partial t} = \beta_g(N_p - N), \quad (1)$$

отражающими представления о линейном характере движущих сил диффузии при постоянстве кинетических коэффициентов феноменологического характера β_f и β_g , что также является упрощающим допущением.

В уравнении (1) N и n — линейные неравновесные концентрации сорбируемого вещества в твердой и жидкой фазах; $N_p = f(n)$ и $n_p = F(N)$ — равновесные концентрации, определяемые уравнениями соответствующих изотерм сорбции или обмена.

В общем случае, подтвержденном практикой ионообменной хроматографии, варианты «чистых» кинетик встречаются не так уж часто. Кроме того, нередко случаи перехода лимитирующей стадии от одного типа массопередачи к другому в процессе динамического поглощения сорбируемых компонентов — таким образом, необходимо учитывать смешанно-диффузионный тип массообмена для более адекватного описания закономерностей неравновесной динамики сорбции.

Существуют различные подходы к решению этой проблемы [1, 2,

5, 7, 8]: использующие закономерности массопередачи в самих гранулах сорбента с учетом их формы; рассматривающие хроматографическую колонку как совокупность слоев («тарелок»), где и анализируются процессы установления межфазного равновесия; использующие различные физические аналогии (сопротивление электрическому току) и т. п., причем некоторые из этих моделей могут реализоваться только при расчетах на ЭВМ.

В сообщениях [3, 4] мы рассматривали возможность моделирования процесса смешанно-диффузионного массообмена при помощи «комбинированного» уравнения кинетики, которое позволяет получить в аналитическом виде уравнение распределения концентраций сорбируемого вещества вдоль колонки в виде выходной $z(n)$ или колоночной $z(N)$ кривых. На этих кривых видны характерные особенности, свойственные динамике сорбции при действии каждого из рассматриваемых кинетических механизмов, на них также можно проследить деформацию профиля концентрационного фронта в зависимости от величин параметров, входящих в начальные условия данной задачи.

Поскольку движущие силы диффузии «пленочного» и «гелевого» типов (1) обусловлены градиентами концентраций различной природы ($n - n_p$) в жидкой и ($N_p - N$) в твердой фазах, то вообще и особенно при действии изотерм высокой крутизны аддитивный учет кинетических констант β_i по принципу последовательных сопротивлений [8] не может считаться корректным, так как последние в общем случае не обладают свойством аддитивности в отличие от времени протекания стадий суммарного процесса, которое таким свойством обладает независимо от конкрет-

ного физического механизма каждой стадии.

В основе предлагаемой модели лежат следующие соображения. Представляем сорбент как квазигомогенную пористую среду, в которой равномерно распределены места, межфазное равновесие в которых достигается либо по внешне-, либо по внутридиффузионному механизму, причем кинетика парциального массообмена описывается уравнениями (1).

В процессе динамики сорбции вещество движущегося концентрационного фронта вступает во взаимодействие с твердой фазой и приходит к состоянию равновесия в соответствии с влиянием той или иной лимитирующей стадии и в зависимости от степени сроства к твердой фазе (крутизна изотермы).

Если скоростьопределяющую стадию нельзя выделить из-за соизмеримого вклада различных механизмов в кинетику суммарного процесса, то форма и длина выходной кривой профиля сорбционного фронта отражают их влияния в комбинации, причем форма и длина могут изменяться. По характерным признакам выходной кривой динамики сорбции можно судить о степени влияния каждого из парциальных механизмов на скорость межфазного массообмена.

На основании принципа аддитивности времени в общем случае можно записать $dt = \sum_i k_i dt_i$, а применяя его к данной задаче смешанной кинетики (пленочная и гелевая), можно получить модельное феноменологическое уравнение в таком виде:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial N_f}{k_1 \partial t} + \frac{\partial N_g}{k_2 \partial t} \left(\frac{\partial N_f}{k_1 \partial t} + \frac{\partial N_g}{k_2 \partial t} \right)^{-1} =$$

$$= \beta_g \frac{(n - n_p)(N_p - N)}{k_2(n - n_p) + k_1 \beta_g \beta_f^{-1}(N_p - N)}, \quad (2)$$

где k_i — феноменологические коэффициенты, учитывающие, что в среднем по всему потоку время установления равновесия меньше простой суммы времен протекания каждой стадии одной сорбирующейся частицы вещества.

Рассматривая процесс фронтальной динамики сорбции в квазистационарном режиме ($t \rightarrow \infty$), когда возможен переход к движущейся с фронтом координате $z = x - vt$, $v = uh(1+h)^{-1}$, уравнение (2) перепишем через полные производные:

$$\frac{\partial N}{\partial z} = \frac{\beta_g}{v} \cdot \frac{(n_p - n)(N - N_p)}{k_2(n_p - n) + k_1 \beta_g \beta_f^{-1}(N - N_p)}, \quad (3)$$

где v — скорость перемещения стационарного фронта: $h = n_p N_o^{-1}$ — распределительное отношение.

Практический интерес представляет случай динамической сорбции или ионообмена, когда вклад обоих диффузионных механизмов соизмерим и стационарный фронт концентрации подвергается размытию как в результате влияния внешнедиффузионной кинетики в зоне малых концентраций, так и в результате действия внутридиффузионной кинетики в области больших концентраций, близких к насыщению сорбента.

Рассмотрим в данном сообщении неравновесную динамику сорбции одного вещества или случаи ионного обмена, которые можно свести к таковой [2] при отсутствии продольных эффектов. Вводя безраз-

мерные концентрации $\varphi = n/n_o$, $\vartheta = N/N_o$, преобразуем уравнение (3)

$$\frac{dv}{dz} = \frac{\beta_g}{v} \cdot \frac{(\varphi_p - \varphi)(v - v_p)}{k_2(\varphi_p - \varphi) + k_1 \eta(v - v_p)}, \quad (4)$$

где $\eta = \beta_g/\beta_f h$ — безразмерный кинетический параметр. В качестве уравнения статики возьмем изотерму ленгмюровского типа в единичном квадрате

$$\vartheta = p\varphi(1+q\varphi)^{-1}, \quad \varphi_p = \vartheta(p-q\vartheta)^{-1}, \quad p-q=1, \quad (5)$$

откуда с учетом соотношения Зельдовича $\varphi = \vartheta$ в зоне концентрационного фронта после преобразований и интегрирования получим выражение для профиля стационарного фронта $z(\varphi) = z(\vartheta)$

$$z = \frac{v}{\beta_g q} \ln [(1-\varphi)^{\eta k_1 + p k_2} / \varphi^{p \eta k_1 + k_2}] + \text{const.} \quad (6)$$

Длину фронта выражаем как $L = Z_{\varphi^*} - Z_{1-q\varphi^*}$, где φ^* — минимальная, надежно определяемая экспериментально по выходной кривой концентрация, тогда

$$L = \frac{v}{\beta_g q} (p+1) (\eta k_1 + k_2) \ln \frac{1-\varphi^*}{\varphi^*}, \quad (7)$$

откуда, зная экспериментальную длину фронта $L_{\text{экс}}$ в пределах от φ^* до $(1-\varphi^*)$, вычисляем параметр β_g . Из вида выходной кривой определяются коэффициенты k_1 , k_2 и величина η , после чего нетрудно найти β_f .

Данная кинетическая модель проверялась на примере фронтальной ионообменной хроматографии 2 и 3

обменивающихся равнозарядных ионов, одним из которых (с наименьшим сродством к обменнику в данной группе) заряжалась смола. Таким образом выполнялось условие, приводящее к образованию стационарных концентрационных фронтов, анализ которых производили на основании полученных выше решений.

В качестве ионообменного материала использовали сульфополистирольные катиониты Амберлит CG-120×8, Дауэкс 50W×12 и Био-Рад AG-50×2 из фасовок зернением 20—50, 50—100 и 100—200 меш, из которых методом отмучивания и оседания [5] были выделены образцы гранул со средним диаметром $d=0,10\pm 0,02, 0,30\pm 0,03$ и $0,60\pm 0,04$ мм (для смолы типа Амберлит — 100—200 меш — с гранулами неправильной формы это весьма условно). Смола Био-Рад (100—200 меш) сепарировалась в Zn-форме, остальные иониты — в Na-форме.

Ионообменные системы состояли из двухвалентных катионов бария, марганца и цинка, меченных радионуклидами ^{133}Ba , ^{54}Mn , ^{65}Zn , излучающими гамма-излучение с основными линиями спектра соответственно $E_\gamma=0,361$ (80%), $E_\gamma=0,84$ (100%) и $E_\gamma=1,12$ МэВ (45%). Выбор именно этих ионов диктовался удобством разделения гамм-линий при совместной регистрации излучения соответствующих меток, а также различными коэффициентами селективности, позволяющими изучать радиохромограммы в системах $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, $(\text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ и $(\text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) \rightleftharpoons \text{Na}^+$ (ионы, заряжающие смолу, подчеркнуты) при различных входных концентрациях компонентов $n_{o,i}$ и различных скоростях движения исходного раствора и.

Изотерма ионного обмена (Б. П. Никольского)

$$N_i^{1/Z_i} N_j^{-1/Z_j} = K_{i,j} n_i^{1/Z_i} n_j^{-1/Z_j}, \quad (8)$$

где $K_{i,j}$ — концентрационная константа обменного равновесия (Z_i, Z_j — величины зарядов) в случае равнозарядных ионов может быть для одного, наиболее сорбируемого компонента представлена в единичном квадрате ($\varphi = n/n_0, v = N/N_\infty, N_\infty$ — максимальная обменная емкость ионита) в лентгмюровском виде (5) [2, 7]. При этом если считать Z_k заряжающим колонку ионом с наименьшим сродством, то в случае динамики обмена при условии поступления на вход промытой колонки однокомпонентного раствора, содержащего ионы Z_i или Z_j , исходной концентрации $n_{o,i}$ или $n_{o,j}$ — статический параметр крутизны изотермы (5) равен $p = K_{i,k}$ или $K_{j,k}$, $h = n_{o,i}/N_\infty$. При $Z_i = Z_j$ константа обмена $K_{i,j}$ — безразмерная величина.

Если на вход такой колонки подается двухкомпонентная смесь этих же ионов, вытесняющая вперед по колонке ион k , то для задней смешанной зоны и более сродственного иона (i) имеем

$$N_i = K_{i,j} N_\infty n_i [n_{o,i} + n_{o,j} + (K_{i,j} - 1) n_j]^{-1} \quad (9)$$

или при $v = N_i/N_{o,i}$ в изотерме (5) $p = K_{i,j} N_\infty h_i (n_{o,i} + n_{o,j})^{-1}$, $q = p - 1$, $h_i = (n_{o,i} + K_{i,j} n_{o,i}) / K_{i,j} N_\infty$.

Для трехкомпонентной смеси (i, j, k), вытесняющей вперед ион r , при условии наибольшего сродства i -го и наименьшего сродства k -го иона ($K_{i,k} > K_{i,j} > K_{j,k}$) к обменнику уравнение изотермы для зоны 3 компонентов примет вид

$$N_i = K_{i,k} N_\infty n_i [n_{o,\Sigma} + (K_{i,k} - 1) n_i + (K_{j,k} - 1) n_j]^{-1}, \quad (10)$$

Таблица 1

Константы ионообменного равновесия, обменная емкость N_{∞} и доля свободного пространства x (погрешности эксперимента представлены в 68 % доверительном интервале)

Тип смолы	Ион	Mn^{2+}	Zn^{2+}	N_{∞} , мг·экв/мл слоя	x
Амберлит	Ba^{2+}	$7,7 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,7$	1,50	0,41
CG-120×8	Mn^{2+}	—	$1,18 \pm 0,31$	$\pm 0,13$	$\pm 0,03$
Дауэкс	Ba^{2+}	$9,1 \pm 0,8$	$11,0 \pm 0,8$	2,6	0,41
50W×12	Mn^{2+}	—	$1,27 \pm 0,42$	$\pm 0,2$	$\pm 0,03$
Био-Рад	Ba^{2+}	$4,5 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,5$	0,75	0,31
AG50×2	Mn^{2+}	—	—	$\pm 0,15$	$\pm 0,02$

где $n_{o,\Sigma} = n_{o,i} + n_{o,j} + n_{o,k}$. При переходе к единичному квадрату для i -го компонента можем выразить параметр крутизны изотермы (5) в виде

$$p = K_{i,k} N_{\infty} h_i [n_{o,\Sigma} + (K_{j,k} - 1) n_j^*]^{-1}, \quad (11)$$

где n_j^* — величина скачка концентрации j -го компонента при полном поглощении i -го, вычисляемая из условия Гюгионо: [2]

$$h_i = \frac{n_{o,i}}{N_{o,i}} = \frac{n_j^* - n_{o,j}}{N_j^* - N_{o,j}} = \frac{n_k^* - n_{o,k}}{N_k^* - N_{o,k}}, \quad (12)$$

$$h_i = (K_{i,k} n_{o,i} + K_{j,k} n_{o,j} + n_{o,k}) / K_{i,k} N_{\infty},$$

что приводит к уравнению

$$A n_j^{*2} - B n_j^* - C = 0, \quad (13)$$

$$\text{где } A = (K_{j,k} - 1) K_{i,j}; \quad B = n_{o,j} + n_{o,k} + K_{i,k} (n_{o,i} + n_{o,j}) - K_{i,j} (n_{o,\Sigma} + n_{o,j}); \quad C = n_{o,\Sigma} n_{o,j} (K_{i,j} - 1),$$

которое решается в радикалах.

Таким образом, при более или менее постоянном значении коэффициента селективности в системах с различными концентрациями компонентов [5, 10] параметр крутизны изотермы сорбции наиболее сред-

ственного компонента может при этом меняться в широких пределах, что оказывает существенное влияние на форму и ширину стационарного фронта смешанной зоны.

Константы ионообменного равновесия бионных обменов $K_{i,j}$ определялись как в статическом, так и в колоночном режиме при различных концентрациях компонентов и скоростях потока для всех используемых в эксперименте смол. Измерения проводили по 2 и 3 меткам в условиях двух- и трехионного обмена [10], результаты, выбранные из 5 повторностей, усредняли (табл. 1). При помощи калиброванных растворов определяли величину полной обменной емкости ионитов N_{∞} и долю свободного пространства x по известным методикам [5].

Все реактивы использовали в форме хлоридов квалификации «ЧДА», взвешивали на весах Сарториус — R160D (3 значащих цифры после запятой), рабочие растворы готовили на деионизованном бидистилляте.

Колонки представляли собой стеклянные трубки, куда на вибростенде вводили суспензию соответствующих смол, полученный слой затем 2—3 раза перезаряжали до

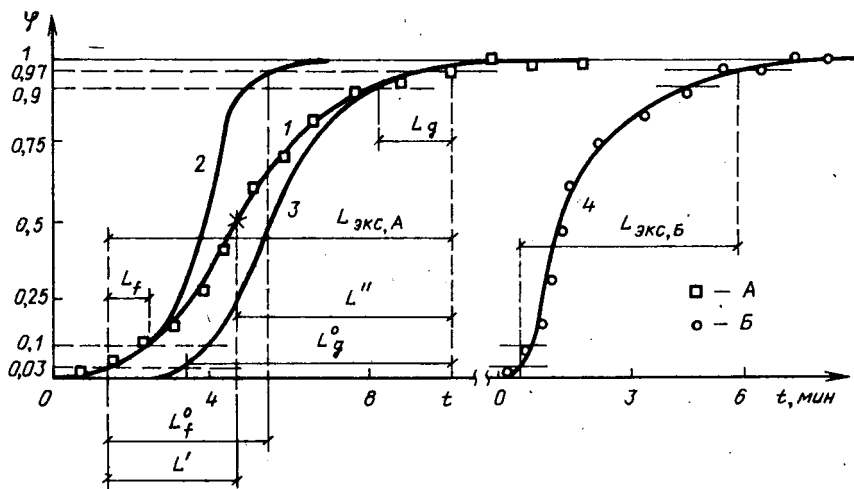


Рис. 1. Выходные кривые динамики обмена $Ba^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$ при $U=4,3$ см/мин, Даужк $50w \times 12$, $\bar{d}=0,01$ см.

A — $C=1$ Co, $p=11$, $\eta=0,67$ (смешанно-диффузионная кинетика, пример обработки данных); B — $C=7$ Co, $\eta < 0,05$ (практически внутридиффузионная кинетика).

1, 4 — экспериментальные точки и теоретические кривые по комбинированному уравнению (7), (16); 2, 3 — теоретические кривые для парциальных кинетик по формулам (15), (14).

полной усадки, после чего окончательно переводили в нужную форму и промывали водой. Степень перезарядки и чистоты промывки контролировали радиометрически.

Скорость потока раствора задавалась линейным дозатором жидкостного хроматографа НРР-4001 (ЧСФР) и контролировалась по указателю скорости потока (мл/мин), а также измерением объема вытекающего раствора за определенные интервалы времени. Скорость перемещения стационарных фронтов, а также наличие квазистационарного режима определяли путем снятия колоночной кривой при помощи перемещающегося вдоль колонки заколимированного сцинтилляционного детектора.

Выходные кривые z (φ) получали путем измерения активности радиоиндикаторов, соответствующих данной ионообменной системе, во фрак-

циях, отбираемых коллектором по фиксированному времени или объему, на гамма-спектрометре Компьютергамма-1282 (ЛКБ Валлак, Финляндия), позволяющем вести измерения одновременно по нескольким (до 4) меткам и предварительно нами откалиброванным. После каждого опыта колонку переводили в исходную форму и измерения повторяли (3—5 повторностей) для набора статистики.

Результаты эксперимента приведены на рис. 1—3. На рис. 1 дан пример обработки полученного профиля распределения концентраций наиболее сродственного компонента в жидкой фазе. Принцип обработки состоит в том, что при лимитировании межфазного массообмена каким-либо одним типом кинетики из формулы (7) можно получить 2 выражения в качестве частных решений

$$\beta_g = \frac{v}{qL_{\text{экс}}} \left(p \ln \frac{1-\varphi_1}{1-\varphi_2} - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right), \quad (14)$$

$$\beta_f h = \frac{v}{qL_{\text{экс}}} \left(\ln \frac{1-\varphi_1}{1-\varphi_2} - p \ln \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right), \quad (15)$$

которые должны давать одинаковые величины β_g или β_f при любых значениях φ_1 и φ_2 , т. е. на любом отрезке выходной кривой. Если это не так, то возможно влияние продольных эффектов, нарушающих соотношение Зельдовича $\varphi = \vartheta$ в зоне фронта; если же продольный квазидиффузионный массоперенос не является лимитирующим фактором [7], то $\beta_g^0(\varphi_1=0,9, \varphi_2=0,97)$ больше, чем $\beta_g^0(\varphi_1=0,03, \varphi_2=0,97)$ и $\beta_f^0(\varphi_1=0,03, \varphi_2=0,1)$ больше, чем $\beta_f^0(\varphi_1=0,03, \varphi_2=0,97)$ при определенном значении $\eta = \beta_g^0/\beta_f^0 h$ в силу дополнительного размытия фронта при совместной диффузии в зависимости от величины η (рис. 1).

Если внутренняя диффузия при данных входных концентрациях может лимитировать межфазный массообмен, то это будет иметь место скорее всего в области фронта, близкой к насыщению, при достаточно больших концентрациях, т. е. условно в интервале $\varphi = \vartheta(0,9-0,97)$, в котором по формуле (14) и определяем β_g^0 . При малых относительных концентрациях в зоне фронта $\varphi(0,03-0,1)$ считаем, что при тех же условиях доминирует внешнедиффузионный массообмен, и определяем $\beta_f^0 h$ по формуле (15), после чего строим две теоретические кривые, соответствующие по длине и форме двум отдельным типам кинетики с уже найденными значениями констант β_g^0 и

$\beta_f^0 h$ (рис. 1). Очевидно, что при средних величинах φ лимитирующий механизм выделить нельзя, так как вклад каждого из них в большей или меньшей степени соизмерим с другим. Относительный кинетический параметр $\eta = \beta_g^0/\beta_f^0 h$ определяется, таким образом, по «чистым» частям фронта, а решение сшивается в равностоящей точке, исходя из условий $k_1 = L'/L_f^0$, $k_2 = L''/L_g^0$ (рис. 1), и по формуле (7) строится уравнение профиля концентрационного фронта при совместной кинетике.

Анализ экспериментального материала, часть которого проиллюстрирована на рисунках, показывает, что весьма хорошей аппроксимацией для формулы (7) будет $k_1 = k_2 \approx (1+\eta)^{-1/2}$ при $\eta \leq 1$. Тогда для внутридиффузионного коэффициента имеем выражение

$$\beta_g^0 = \frac{v(p+1)(1+h)^{1/2}}{(p-1)L_{\text{экс}}} \ln \frac{1-\varphi^*}{\varphi^*};$$

$$\beta_f^0 = \frac{\beta_g^0}{h\eta}. \quad (16)$$

При $\eta \geq 1$ удобно ввести параметр $\eta^* = 1/\eta \leq 1$ и записать выражение для определения внешнедиффузионного коэффициента

$$\beta_f^0 = \frac{v(p+1)(1+\eta^*)^{1/2}}{(p-1)hL_{\text{экс}}} \ln \frac{1-\varphi^*}{\varphi^*};$$

$$\beta_g^0 = \frac{\beta_f^0 h}{\eta^*}, \quad (17)$$

откуда вытекают известные частные решения, если допустимо считать, что лимитирует какой-либо один из рассматриваемых кинетических механизмов межфазного массообмена. Последнее обстоятельство легко проверить, как указано выше.

Таблица 2

Кинетические константы для некоторых ионообменных систем в режиме фронтальной хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике на смоле Дауэкс 50W×12 % ДВБ при $\bar{u}=0,2$ мл/мин=4,3 см/мин, $d \approx 0,01$ см, $C_0=0,3$ н, $\varphi^* = 0,03$

Доля от C_0	p (5)	$h_{\text{экс}}$	$V_{\text{экс}}$ см/мин	$L_{\text{экс}}$ см	$t_{\text{вых}}$ мин	$\eta_{\text{экс}}$	β_g^0 с ⁻¹	β_f^0/h	β_f^0
								с ⁻¹	
$(\text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$									
По 1*	5,05	0,060	0,12	1,0	8,6	0,82	0,014	0,017	0,285
» 1	5,05	0,059	0,24	1,7	7,0	0,6	0,0158	0,023	0,38
3 Ва 1 Мп	7,08	0,14	0,53	2,8	5,3	0,23	0,016	0,07	0,49
1 Ва 3 Мп	3,05	0,07	0,28	2,5	9,0	0,95	0,018	0,019	0,28
По 3	5,05	0,14	0,53	3,0	5,7	0,25	0,017	0,068	0,49
» 1**	5,05	0,06	0,60	3,8	6,3	0,46	0,0167	0,036	0,6
» 1***	2,75	0,10	0,40	1,9	4,7	3,0	0,10	0,03	0,30
» 1****	4,65	0,062	0,25	1,5	6,0	0,67	0,0195	0,03	0,47
» 3***	2,75	0,28	0,94	1,5	1,7	0,60	0,093	0,16	0,53
$\Sigma^2 + \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$									
1 Ва 5 Мп, Zn	1,79	0,11	0,44	6,6	15,0	0,96	0,019	0,02	0,18
По 1	3,9	0,067	0,27	2,2	8,2	1,0	0,017	0,017	0,25
$\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$									
1	11,0	0,050	0,21	1,8	9,0	0,67	0,010	0,015	0,30
1**	11,0	0,05	0,51	3,6	7,1	0,52	0,012	0,023	0,46
7	11,0	0,36	1,14	7,4	6,5	<0,05	0,011	>0,22	>0,6
$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$									
1	1,27	0,063	0,25	2,1	8,3	1,58	0,12	0,0756	1,20
1***	1,2	0,067	0,27	1,8	9,5	1,55	0,13	0,086	1,25
1**	1,27	0,063	0,63	2,15	6,5	0,85	0,14	0,10	1,60
3	1,27	0,14	0,53	2,65	5,0	0,48	0,12	0,25	1,80
3****	1,2	0,15	0,57	3,4	6,0	0,45	0,13	0,29	1,93

* $u=2,1$ см/мин.** $u=10,7$ см/мин.*** u = Смола Био-Рад АГ-50W×2 % ДВБ.

**** Смола Амберлит СГ-120×8 % ДВБ.

Если величины β_g^0 и β_f^0/h определять в равных интервалах относительных концентраций $\varphi_1, \rho, \varphi_2, f$ и $\varphi_{2,g}=1-\varphi_1, \rho, \varphi_{1,g}=1-\varphi_2, f$ с обоих концов фронта, то $\eta = L_f/L_g$ легко находится по экспериментальному профилю распределения концентраций (рис. 1), а все дальнейшие вычисления производятся по формулам (16) или (17).

Некоторые экспериментальные результаты, ограниченные постав-

ленной задачей и рамками статьи, после обработки по нашей модели представлены в табл. 2. Надежно определяемыми радиохроматографическим методом концентрациями считалось $\varphi_1=0,03, \varphi_2=0,97$. Анализ табличного материала показывает, что для данной обменной пары феноменологический коэффициент межфазного массообмена внутридиффузионного типа β_g^0 в пределах ошибок эксперимента практи-

чески не зависит от входной концентрации. Процент дивинилбензола оказывает существенное влияние на этот коэффициент как результат большей или меньшей степени набухаемости смолы. При этом «чистый» коэффициент внешнедиффузионного массообмена β_f^0 при средних и больших величинах входных концентраций довольно слабо зависит от остальных условий, хотя и проявляет тенденцию к повышению по мере увеличения входных концентраций, довольно значительно увеличивается при уменьшении зёрнения смолы ($\sim d^{-3/2}$) [2, 7]. Перераспределение лимитирующей стадии зависит от концентрации весьма сильно, т. е. величина β_f^0/h изменяется в самых широких пределах в зависимости от $h=n_0/N_0$, что, в свою очередь, зависит от количества компонентов на входе и их концентрации и особенно проявляется при неравенстве последних (рис. 2, 3).

При различной парциальной подвижности компонентов, как в данном случае, их совместная кинетика приобретает некоторые черты друг друга, причем увеличение концентрации одного из них сдвигает тип лимитирования в его сторону, хотя абсолютная величина подвижности (значения коэффициентов β_g^0 и β_f^0 во фронте определяются компонентом, более родственным к обменнику) и становится несколько выше под воздействием родственного компонента.

При измерении профилей концентрационных фронтов удобно строить кривые в одинаковом временном масштабе (по $t_{\text{вых}}$), поскольку $t=L/v$, входящая в формулы (16), (17), при прочих равных условиях может быть мерой соотношения кинетических констант, например при $p \approx \text{const}$ и $\eta \approx \text{const}$,

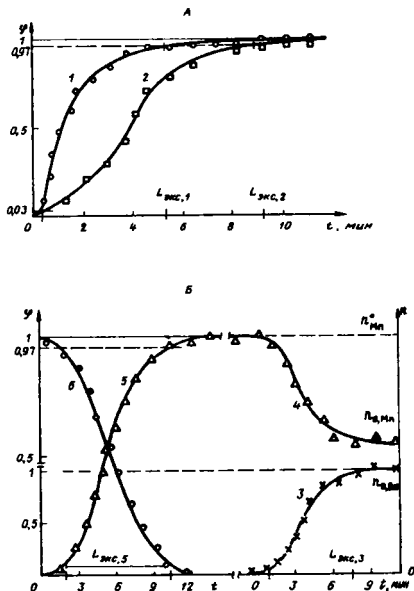
$$\beta_{g,i}/\beta_{g,i} \approx t_j/t_i \quad (18)$$


Рис. 2. Выходные кривые обмена ($\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$) $\rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ при тех же динамических условиях, что и на рис. 1. Различные входные концентрации — А; 1 — $C_{\text{Ba}}=3 \text{ Co}$, $C_{\text{Mn}}=1 \text{ Co}$, $p=7,08$, $\eta=0,23$; 2 — $C_{\text{Ba}}=1 \text{ Co}$, $C_{\text{Mn}}=3 \text{ Co}$, $p=3,05$, $\eta=0,95$ (показано распределение концентраций иона бария).

Одинаковые входные концентрации — Б ($C_{\text{Ba}}=C_{\text{Mn}}=1 \text{ Co}$, $p=5,05$, $\eta=0,6$): 3 — $z(C_{\text{Ba}})$; 4 — $z(C_{\text{Mn}})$ — задний фронт; 5 и 6 — фронт обмена $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ (передний) — соответственно $z(C_{\text{Mn}})$ и $z(C_{\text{Zn}})$, $p=1,27$, $\eta \approx 0,9$, $C_{\text{Mn}} \approx 2 \text{ Co}$.

а поскольку β_g очень слабо зависит от скорости потока u , то в ряде случаев, когда $\beta_i \approx \beta_j$, выполняется соотношение

$$t_i^2/t_j^2 \approx (1+\eta_i)/(1+\eta_j), \quad (19)$$

по которому можно судить о соотношении лимитирующих факторов в данной сорбционной системе.

При других скоростях потока (0,5 и 0,1 мл/мин) величины β_g^0 несколько изменяются, а вели-

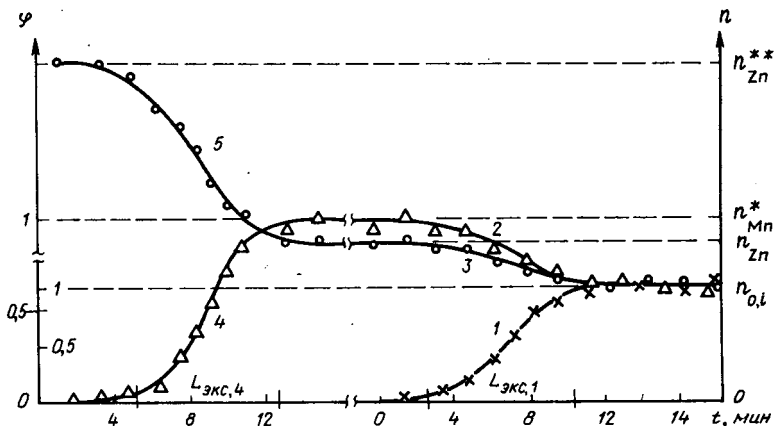


Рис. 3. Выходные кривые обмена ($\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}$) при тех же динамических условиях, что и на рис. 1 ($C_Z = 1 \text{ Co}$, $p = 3,9$, $\eta \approx 1$). 1 — $z(C_{\text{Ba}})$; 2 — $z(C_{\text{Mn}})$; 3 — $z(C_{\text{Zn}})$ — задний смешанный фронт; 4 — $z(C_{\text{Mn}})$; 5 — $z(C_{\text{Zn}})$.

чины β^y изменяются пропорционально $\sim \sqrt{u}$ [2, 7], при этом на выходных кривых резко проступает «хвост» в области малых относительных концентраций, что свидетельствует о возрастании лимитирующей роли внешней диффузии при прочих равных условиях.

Заметим, что при рассмотрении слишком узкого интервала φ (0,15—0,85), очевидно, вызванного несовершенством регистрирующей аппаратуры [6, 9], искажаются представления о соотношении лимитирующих стадий, поскольку практически весь «завал» фронта в области, близкой к насыщению, остается за пределами этого интервала, и таким образом вычисляется некоторая средняя величина кинетической константы внешнедиффузионного типа [8].

При анализе данных о динамике обмена ионов с небольшой относительной селективностью ($\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, когда параметр крутизны изотермы близок к единице, можно

сделать вывод, что в этом случае допустима модель кинетики на основе внешнедиффузионного уравнения с эффективным феноменологическим коэффициентом аддитивного характера [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Адрианова Б. В., Адрианов М. Н., Мисин М. С. Внешний и внутренний массообмен в динамике адсорбции для неподвижного слоя адсорбента.— В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 91—97.
2. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред.— М.: Наука, 1983.— 3. Каменев А. С. Использование обобщенного уравнения кинетики для решения смешанно-диффузионной задачи динамики сорбции.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 1, с. 192—195.
4. Рачинский В. В., Каменев А. С., Мошаров В. Н. Смешанно-диффузионная кинетика при динамике ионообмена.— Журн. физ. хим., 1986, т. 60, № 4, с. 1004—1006.
5. Риман В., Уоллон Г. Ионообменная хроматография в неорганической химии.— М.: Мир, 1973.—

6. Рустамов С. М. Динамика ионообменной сорбции разновалентных ионов при стационарном режиме.— В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 129—141.— 7. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ.— М.: Химия, 1980.— 8. Годес О. М., Биксон Я. М. К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте.— Докл. АН СССР, 1950, т. 75, № 5. с. 727—730.—
9. Чмутов К. В., Маторина Н. Н., Сафонова Н. Д. Влияние кинетических факторов на размывание зон при выпуклой изотерме сорбции.— В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 124—129.— 10. Солдатов В. С., Бычкова В. А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах.— Минск: Наука и техника, 1988.

Статья поступила 13 июля 1990 г.

SUMMARY

A model phenomenological equation of mixed-diffusion kinetics obtained by special combination of linear kinetic equations of outward- and intradiffusional type as well as the possibility to apply it for analysing experimental radiochromatographic data about the dynamics of frontal exchange of some two-charge cations under different conditions have been examined.