

УДК 541.183

АСИМПТОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

КАМЕНЕВ А. С., МОШАРОВ В. Н.

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

При получении асимптотического решения уравнений динамической сорбции предполагается наличие выпуклой изотермы сорбции, которая, противодействуя кинетическим и продольным факторам размытия, приводит к установлению стационарного фронта сорбируемого вещества, перемещающегося со скоростью v , зависящей от скорости потока в колонке u и распределительного отношения сорбируемого вещества h [9]. Решая уравнение динамики, записанное в безразмерных концентрациях φ и ϑ

$$h(u-v) \frac{d\varphi}{dz} - v \frac{d\vartheta}{dz} = D^* h \frac{d^2\varphi}{dz^2}, \quad (1)$$

методом Зельдовича — Тодеса и учитывая краевые условия

$$\left. \begin{aligned} z \rightarrow -\infty: \varphi = 1, \vartheta = 1 \\ z \rightarrow +\infty: \varphi = 0, \vartheta = 0 \end{aligned} \right\} \frac{d\varphi}{dz} = 0, \quad (2)$$

получаем известное выражение.

$$\varphi - \vartheta = \frac{D^* h}{v} \frac{d\varphi}{dz}, \quad (3)$$

где $v = uh/1 + h$, $z = x - vt$ — система координат, движущаяся вместе со стационарным фронтом со скоростью v ; D^* — квазидиффузионный коэффициент продольного переноса вещества.

Для получения уравнения профиля стационарного фронта необходимо задать уравнение кинетики и статики сорбции. В качестве первого рассмотрим сначала уравнение диффузионного типа

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \beta_1 h (\varphi - \varphi_p), \quad (4)$$

где β_1 — коэффициент диффузии сорбируемого вещества из потока к грануле сорбента (внешняя диффузия); φ_p — равновесная концентрация сорбируемого вещества в жидкой фазе, определяемая из уравнения изотермы сорбции $\vartheta = f(\varphi)$. Переписывая (4) в координатах z , получаем выражение

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_1 h}{v} (\varphi_p - \varphi) = \frac{\beta_1 h}{v} [F(\vartheta) - \varphi], \quad (5)$$

которое после совместного решения с (3) относительно dz дает соотношение концентраций сорбируемого вещества в твердой и жидкой фазах стационарного фронта

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = \frac{D^* h^2 \beta_1}{v^2} \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\varphi - \vartheta} = G_1 \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\varphi - \vartheta}. \quad (6)$$

Соотношение (6) является дифференциальным уравнением с неразделяющимися переменными и поэтому не имеет аналитического реше-

ния. Качественный анализ уравнения (6) при $h \ll 1$ подробно дан в [1], где на основании выполнения предельных случаев ($G_1 \rightarrow 0$ и $G \rightarrow \infty$) делается вывод об аддитивном характере учета кинетических и продольных эффектов константой β_1 в уравнении стационарного фронта для любых значений безразмерного критерия G_1 . При этом уравнению (4) придавался смысл общего кинетического уравнения, описывающего одновременно закономерности и внешней, и внутренней диффузии. Ссылаясь на [1], некоторые авторы для получения уравнения стационарного фронта решают уравнение динамики (1), записанное без члена $D^* h d^2 \varphi / dz^2$, и кинетическое уравнение (4), считая константу β_1 аддитивным параметром массопереноса [1]

$$\beta_1 = \left(\frac{1}{\beta'} + \frac{1}{\beta''} + \frac{D^*}{u^2} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где β' и β'' — константы внешней и внутренней диффузии. Однако решение уравнения (1) без члена, содержащего квазидиффузионный коэффициент продольного переноса D^* , приводит к соотношению Зельдовича $\varphi = \vartheta$, в результате чего игнорируется влияние совместного действия кинетических и продольных факторов на распределение концентраций вещества в стационарном фронте. Это, на наш взгляд, является довольно грубым допущением. Кроме того, для внутридиффузионной кинетики в [4] предлагается уравнение иного вида, чем (5)

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_2 h}{v} [\vartheta - f(\varphi)], \quad (8)$$

где β_2 — коэффициент внутренней диффузии; $f(\varphi) = \vartheta_p$ — уравнение изотермы сорбции.

При решении уравнения (8) с учетом (3) относительно dz получается соотношение концентраций сорбируемого вещества в твердой и жидкой фазах стационарного фронта, аналогичное (6)

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = \frac{D^* h^2 \beta_2}{v^2} \frac{\vartheta - f(\varphi)}{\varphi - \vartheta} = G_2 \frac{\vartheta - f(\varphi)}{\varphi - \vartheta}. \quad (9)$$

Выражение типа (9) подробно исследуется в [4], где, помимо анализа, дается сравнение приближенных аналитических зависимостей между ϑ и φ с результатами численного решения уравнения (9) на ЭВМ, а также выводятся уравнения стационарного фронта при действии лэнгмюровской изотермы. Можно предложить феноменологическое решение уравнений (6) и (9), основанное на дальнейшем развитии концепции запаздывания, изложенной в [2]. Известно, что представления о времени запаздывания позволяют записать уравнение кинетики в виде

$$\vartheta = f[\varphi(x, t - \tau)], \quad (10)$$

где $\vartheta = f(\varphi)$ — уравнение изотермы; τ — время запаздывания в установлении равновесия между твердой и жидкой фазами. Раскладывая (10) в ряд по $\tau \ll t$, получаем с точностью до τ^2 следующее выражение

$$\vartheta = f(\varphi) - \tau \frac{df}{d\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (11)$$

которое в координатах $z = x - vt$ принимает окончательный вид [5]

$$\vartheta = f(\varphi) + \tau v \frac{df}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dz}. \quad (12)$$

Сформулируем аналогичную задачу, считая, что равновесная концентрация в жидкой фазе опережает равновесную концентрацию в твердой фазе на время $\tau \ll t$. Тогда справедливо выражение

$$\varphi = F[\vartheta(x, t + \tau)], \quad (13)$$

которое после разложения в ряд по τ и перехода к координатам z запишется с точностью до τ^2 в виде, подобном (12)

$$\varphi = F(\vartheta) - \tau v \frac{dF}{d\vartheta} \frac{d\vartheta}{dz}. \quad (14)$$

Здесь параметр τ имеет смысл времени опережения. Исключая из (14) и (15) производную $d\vartheta/dz$, получаем соотношение между коэффициентом диффузии β_1 и параметром времени опережения τ

$$\beta_1 = \frac{1}{\tau h F'_{\vartheta}} = \frac{f'_{\varphi}}{\tau h}, \quad (15)$$

где F'_{ϑ} и f'_{φ} — производные от изотермы сорбции по соответствующему аргументу. Вводя обозначение $\beta_{0,1} = 1/\tau h$ и подставляя (15) в (5), можно записать уравнение внешнедиффузионной кинетики в зависимости от вида изотермы сорбции

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_{0,1} h}{v} \frac{df}{d\varphi} [F(\vartheta) - \varphi]. \quad (16)$$

Полученный результат можно интерпретировать так, что коэффициент диффузии β_1 в уравнении (5) в общем случае не является константой, а зависит от вида изотермы сорбции

$$\beta_1 = \beta_{0,1} \frac{df}{d\varphi}. \quad (17)$$

Уравнение (6) с учетом (17) получает следующий вид

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = \frac{D^* h^2 \beta_{0,1}}{v^2} \frac{df}{d\varphi} \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\varphi - \vartheta} = G_{0,1} \frac{df}{d\varphi} \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\varphi - \vartheta}. \quad (18)$$

У выражения (18) два предельных случая, в которых производная $d\vartheta/d\varphi$ принимает фиксированные значения

$$\begin{aligned} \text{при } D^* = 0, G_{0,1} = 0: \quad \varphi = \vartheta, \quad d\vartheta/d\varphi = 1; \\ \text{при } \beta_{0,1} = \infty, G_{0,1} = \infty: \quad \vartheta = f(\varphi), \quad d\vartheta/d\varphi = df/d\varphi. \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя поочередно условия (19) в уравнение (18), получим два приближения, ограничивающих область существования соотношения $\varphi(\vartheta)$ в стационарном фронте для произвольных значений параметра $G_{0,1}$

$$\varphi_1 = \frac{\vartheta F'_{\vartheta} + G_{0,1} F(\vartheta)}{F'_{\vartheta} + G_{0,1}}; \quad \varphi_2 = \frac{\vartheta + G_{0,1} F(\vartheta)}{1 + G_{0,1}}. \quad (20)$$

Будем считать, что «истинное» значение величины φ несущественно отличается от среднего в области $\varphi_1 \div \varphi_2$ и равно

$$\varphi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} = \frac{2[G_{0,1}^2 F(\vartheta) + \vartheta F'_{\vartheta}] + G_{0,1}(1 + F'_{\vartheta})[\vartheta + F(\vartheta)]}{2(1 + G_{0,1})(F'_{\vartheta} + G_{0,1})}. \quad (21)$$

Теперь подставляя (21) в (16), получаем после необходимых преобразований уравнение стационарного фронта динамической сорбции для внешнедиффузионного уравнения кинетики в общем виде

$$z = \frac{2v(1 + G_{0,1})}{\beta_{0,1} h} \int \frac{F'_{\vartheta}(G_{0,1} + F'_{\vartheta}) d\vartheta}{[F(\vartheta) - \vartheta][G_{0,1} + (2 + G_{0,1})F'_{\vartheta}]} + \text{const}. \quad (22)$$

Рассмотрим в качестве примера изотерму ленгмюровского типа, которая в безразмерных концентрациях φ и ϑ имеет следующую форму [10]

$$\vartheta = \frac{a\varphi}{1 + b\varphi}, \quad a - b = 1. \quad (23)$$

Тогда соотношение концентраций в стационарном фронте (21) запишется так

$$\varphi = \vartheta \frac{(2 + G_{0,1})(a - b\vartheta) [a + (a - b\vartheta)G_{0,1}] + [a + (a - b\vartheta)^3 G_{0,1}]}{2(1 + G_{0,1})(a - b\vartheta) [a + (a - b\vartheta)^2 G_{0,1}]}, \quad (24)$$

а интеграл (22) таким образом

$$z = \frac{2av(1 + G_{0,1})}{bh\beta_{0,1}} \int \frac{[a + (a - b\vartheta)^2 G_{0,1}] d\vartheta}{\vartheta(1 - \vartheta)(a - b\vartheta) [a(2 + G_{0,1}) + (a - b\vartheta)G_{0,1}]} + C. \quad (25)$$

Производя замену переменных $y = (a - b\vartheta)$, делаем выражение (25) более удобным для интегрирования

$$z = \frac{2av(1 + G_{0,1})}{\beta_{0,1}h} \int \frac{(a' + y) dy}{y(y - a)(y - 1) [a'(2 + G_{0,1}) + y^2]} + C, \quad (26)$$

где $a' = a/G_{0,1}$.

Выражение (26) легко интегрируется методом неопределенных коэффициентов, что позволяет после перехода к прежним переменным ϑ получить уравнение стационарного фронта для изотермы ленгмюровского типа

$$z = \frac{2v(1 + G_{0,1})}{\beta_{0,1}h} \left\{ A \ln(a - b\vartheta) + B \ln(1 - \vartheta) + F \ln \vartheta + K \ln \left[\frac{a}{G_{0,1}} (2 + G_{0,1}) + (a - b\vartheta)^2 \right] + \frac{N \sqrt{G_{0,1}}}{\sqrt{a(2 + G_{0,1})}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{G_{0,1}}(a - b\vartheta)}{\sqrt{a(2 + G_{0,1})}} \right\} + C, \quad (27)$$

где A, B, F, K, N — некоторые константы.

Нетрудно видеть, что члены, содержащие в качестве аргумента величину $(a - b\vartheta)$, изменяются в гораздо более узких пределах, чем содержащие $\ln(1 - \vartheta)$ и $\ln \vartheta$, во всей области существования ϑ . Поэтому мы вправе упростить выражение (27), внося малоизменяющиеся слагаемые в постоянную интегрирования C . Вычисляя коэффициенты в (27) по известной методике, получаем на основании изложенного приближенное уравнение стационарного фронта, удобное для проведения дальнейших операций

$$z = \frac{2v(1 + G_{0,1})}{bh\beta_{0,1}} \left[\frac{a + G_{0,1}}{2a + aG_{0,1} + G_{0,1}} \ln(1 - \vartheta) - \frac{1 + aG_{0,1}}{a(2 + aG_{0,1} + G_{0,1})} \ln \vartheta \right] + C. \quad (28)$$

Например, считая изотерму сорбции не очень выпуклой ($a \ll 1$, $b \ll 1$) и раскрывая величину $G_{0,1}$, упрощаем (28) до следующего вида

$$z = \frac{v}{bh\beta_1^*} \ln \frac{1 - \vartheta}{\vartheta} + C, \quad (29)$$

где $\beta_1^* = \left(\frac{D^*h^2}{v^2} + \frac{1}{\beta_{0,1}} \right)^{-1}$ — аддитивный параметр размытия фронта. Постоянная интегрирования C находится по формуле [9]

$$C = -\frac{1}{1 + h} \left[h \int_0^1 z_0(\varphi) d\varphi + \int_0^1 z_0(\vartheta) d\vartheta \right], \quad (30)$$

где $\varphi(\vartheta)$ может быть получена из соотношения (24), причем для слабо выпуклой изотермы $F_\vartheta \approx \text{Const}$.

Если изотерма сорбции достаточно выпукла и продольными эффектами пренебречь нельзя, то для соотношения концентраций во фронте справедлива следующая приближенная, более простая формула φ_2 (20)

$$\varphi = F(\vartheta) \frac{a - b\vartheta + G_{0,1}}{1 + G_{0,1}}, \quad (31)$$

где $F(\vartheta)$ — уравнение изотермы Ленгмюра (23).

Для проверки пригодности соотношения (24) проводилось численное решение уравнений (6), (18) и (21) на ЭВМ для лэнгмюровской изотермы ($a=10$) по стандартной методике [3]. Результаты сравнения представлены на рис. 1, а, откуда видно, что использование уравнения внешнедиффузионной кинетики в форме (16), когда учитывается зависимость от вида изотермы, дает более адекватное решение, чем в случае (6), когда $\beta_1 = \text{Const}$. На рис 1, б представлены результаты

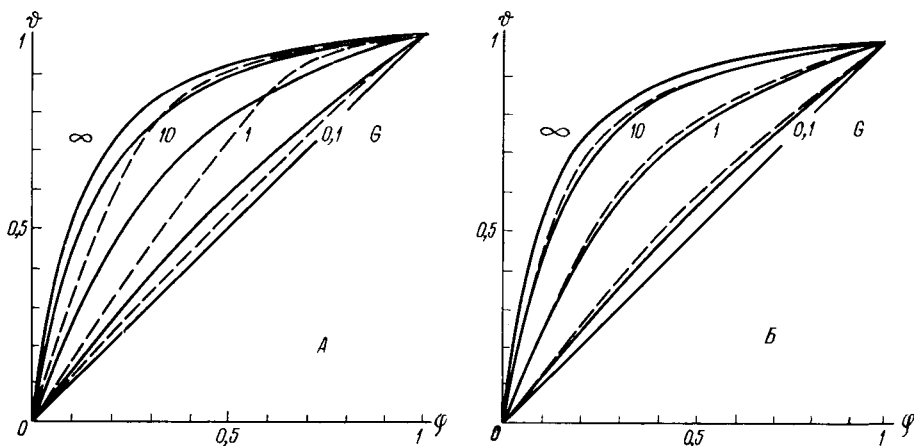


Рис. 1. Соотношение концентраций сорбируемого вещества в стационарном фронте для внешнедиффузионной кинетики.

А: сплошная линия — по формуле (18), пунктир — по (6), обе формулы численным методом;
Б: сплошная — по аналитической формуле (24), пунктир — по (18) численным методом.

обсчета соотношения концентраций сорбируемого вещества в стационарном фронте при изотерме средней выпуклости ($a=10$) по формулам (18) и (24), причем показано весьма удовлетворительное совпадение при любых значениях параметра $G_{0,1}$ (0,1; 1; 10). В случае $G_{0,1}$, равного 0,01 или 100, графики как той, так и другой функции практически полностью совпадают с соотношением Зельдовича ($\varphi = \vartheta$) или с изотермой соответственно, поэтому на рис. 1, б мы их не приводим. Расчеты, проведенные для изотерм другой крутизны ($a=100$ и $a \sim 1$), показали такое же удовлетворительное соответствие аналитической формулы (24) результатам численного интегрирования выражения (18).

Чрезвычайно выпуклый вид изотерма сорбции имеет, например, в случае осаждения ионов

$$\vartheta = 1 - P_\lambda \varphi^{-1/\lambda}, \quad (32)$$

где λ — отношение валентностей осаждаемых ионов; $P_\lambda \ll 1$ — параметр осаждения [6]. Если колонка набирается гомогенной смесью вещества-осадителя с мелкодисперсным ненабухающим материалом, то в качестве уравнения кинетики уместно использовать уравнение (16), характеризующее скорость внешнего массопереноса. Соотношение концентраций осаждаемого иона в твердой и жидкой фазах получим, подставляя изотерму (32) в формулу для φ_2 (20), тогда имеем

$$\varphi = \frac{\vartheta(1 - \vartheta)^\lambda + G_{0,1} P_\lambda^\lambda}{(1 - \vartheta)^\lambda (1 + G_{0,1})}. \quad (33)$$

Решая уравнение (16) с учетом (32) и (33), получаем уравнение стационарного фронта динамического осаждения разновалентных ионов

$$z = \frac{v P_\lambda^\lambda (1 + G_{0,1})}{h \beta_{0,1}} \int \frac{d\vartheta}{(1 - \vartheta) [P_\lambda^\lambda - \vartheta(1 - \vartheta)^\lambda]} + C. \quad (34)$$

После введения замены переменных $\gamma = 1 - \vartheta$ и раскрытия коэффициента $G_{0,1}$, выражение (34) приобретает вид, более удобный для интегрирования

$$z = -\frac{\nu P_\lambda^\lambda}{h\beta_1^*} \int \frac{d\gamma}{\gamma(\gamma^{\lambda+1} - \gamma^\lambda + P_\lambda^\lambda)} + C, \quad (35)$$

где $\beta_1^* = \left(\frac{D^* h^2}{\nu^2} + \frac{1}{\beta_{0,1}} \right)^{-1}$ — аддитивный параметр размытия фронта

осаждения. Решение и подробный анализ уравнения типа (35) для различных значений λ даны в [6, 7], где также показана роль параметра P_λ в формировании фронта осаждения. В частности, для равновалентных ионов ($\lambda = 1$) уравнение стационарного фронта (35) после интегрирования запишется следующим образом ($P_1 \ll 1$) [6]

$$z = \frac{\nu P_1}{h\beta_1^*} \ln \frac{1 - \vartheta}{\vartheta} + C, \quad (36)$$

где C — постоянная интегрирования, определяемая из (30) с учетом (33).

Используя аналогичный подход, получим интересующие нас соотношения для кинетического уравнения внутридиффузионного типа (8). Исключая из (8) и (14) производную $d\vartheta/dz$, имеем

$$\beta_2 = \frac{1}{\tau h F_\vartheta} \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\vartheta - f(\varphi)}, \quad (37)$$

откуда после применения правила Лопиталья к дроби, стоящей в правой части, находим

$$\beta_2 = \frac{1}{\tau h} = \text{Const.} \quad (38)$$

Таким образом, для описания внутридиффузионной кинетики воспользуемся уравнением (8), а соотношение концентраций в стационарном фронте будем анализировать в форме (9). Привлекая выражение (19), получим для уравнения (9) два приближения, которые ограничивают область существования соотношения $\vartheta(\varphi)$ в стационарном фронте для произвольных значений параметра G_2

$$\vartheta_1 = \frac{\varphi + G_2 f(\varphi)}{1 + G_2}; \quad \vartheta_2 = \frac{\varphi f'_\varphi + G_2 f(\varphi)}{f'_\varphi + G_2}. \quad (39)$$

Теперь по аналогии с (21) запишем следующее выражение

$$\vartheta = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} = \frac{2[G_2^2 f(\varphi) + \varphi f'_\varphi] + C_2(1 + f'_\varphi)[\varphi + f(\varphi)]}{2(1 + G_2)(f'_\varphi + G_2)}. \quad (40)$$

Сравнение результатов расчета концентраций по аналитической формуле (40) с численным решением дифференциального уравнения (9) на ЭВМ для изотермы ленгмюровского типа (23) средней выпуклости ($a = 10$) дано на рис. 2, а, где так же как и в случае внешнедиффузионной кинетики, показано весьма удовлетворительное соответствие в широком диапазоне изменения G_2 .

Следует отметить, что ранее при разработке феноменологической модели динамики сорбции [5, 6, 7, 8] в качестве уравнения кинетики нами использовалось выражение (12), которое дает соотношение концентраций в стационарном фронте в виде ϑ_2 (39). Очевидно, данное приближение более справедливо при больших значениях G , когда преобладает влияние продольных эффектов, поэтому в общем случае может наблюдаться некоторое расхождение результатов расчета неравновесных концентраций при численном решении дифференциального уравне-

ния (9) со значениями, полученными по формуле ϑ_2 (39). Сравнение этих величин дано на рис. 2, б. Заметим также, что дробь $F(\vartheta) - \varphi / \vartheta - f(\varphi)$ в выражении (37) представляет собой котангенс угла наклона секущей к изотерме, проходящей через некоторую фиксированную точку с координатами $\{\varphi_i; \vartheta_{i,p} = f(\varphi_i)\}$ и соответствующую ей точку с координатами $\{\vartheta_i; \varphi_{j,p} = F(\vartheta_i)\}$, где φ_i — значение неравновесной концентрации, определяемое из соотношения (9). А переход (37) в (38) основан на том, что

$$\lim \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\vartheta - f(\varphi)} = \lim \frac{\Delta\varphi}{\Delta\vartheta} \rightarrow \frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta} = F'_{\vartheta} = 1/f'_{\varphi}, \quad (41)$$

где F'_{ϑ} — представляет собой котангенс угла наклона касательной к изотерме в точке φ_i . Следовательно, погрешность, вносимая при получении выражения (38), тем меньше, чем ближе соотношение concentra-

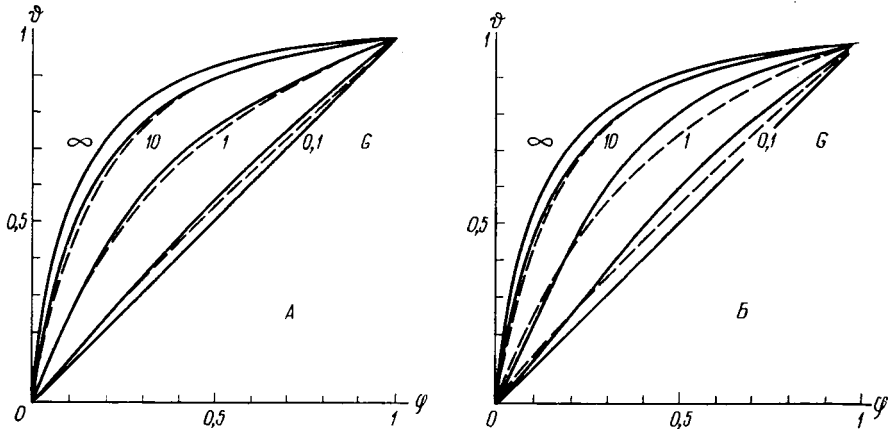


Рис. 2. Соотношение концентраций сорбируемого вещества в стационарном фронте для внутридиффузионной кинетики.

А: сплошная линия — по аналитической формуле (40), пунктир — по (9) численным методом; Б: сплошная — по аналитической формуле (39), пунктир — по (9) численным методом.

ций φ и ϑ в стационарном фронте к уравнению изотермы $\varphi = F(\vartheta)$. Последнее соображение вполне справедливо для случаев хроматографии со значительным вкладом продольной диффузии в полный перенос вещества по колонке при действии изотерм различной выпуклости, поэтому в дальнейшем мы воспользуемся соотношением (41) при получении уравнения стационарного фронта для смешанной кинетики в общем виде ($D^* \neq 0$). При составлении уравнения смешанной кинетики необходимо воспользоваться понятием о лимитирующей стадии сорбционного процесса, исходя из которого полная скорость сорбции является суммой скоростей всех возможных вариантов взаимодействия вещества с сорбентом и определяется самым медленным из них. Тогда, не вводя никаких ограничений и считая вклады внешней и внутренней диффузии соизмеримыми, просуммируем уравнения (8) и (16), записанные в координатном представлении, т. е. в виде $dz/d\vartheta$

$$\frac{dz}{d\vartheta} = \frac{dz}{d\vartheta} \Big|_{\text{внеш}} + \frac{dz}{d\vartheta} \Big|_{\text{внут}} = \frac{v}{h} \left\{ \frac{\beta_{0,1} f'_{\varphi} [F(\vartheta) - \varphi] + \beta_2 [\vartheta - f(\varphi)]}{\beta_{0,1} \beta_2 f'_{\varphi} [F(\vartheta) - \varphi] [\vartheta - f(\varphi)]} \right\}. \quad (42)$$

Разделив числитель и знаменатель в (42) на $F(\vartheta) - \varphi$ и учтя свойство (41), получим после перехода к концентрационному представлению уравнение для смешанной кинетики сорбции

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_{0,1} \beta_2 h}{v} [\vartheta - f(\varphi)] = \frac{\beta_{0,1} \beta_2 h}{v} f'_{\varphi} [F(\vartheta) - \varphi]. \quad (43)$$

Исключив координату dz из (43) с учетом уравнения динамики (3), запишем соотношение между концентрациями сорбируемого вещества в твердой и жидкой фазах стационарного фронта в дифференциальном виде.

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = G^* \frac{\vartheta - f(\varphi)}{\varphi - \vartheta} = G^* \frac{f'(\varphi)}{f(\varphi) - \varphi}, \quad (44)$$

где $G^* = D^* h^2 \beta_{0,1} \beta_2 / v^2 (\beta_{0,1} + \beta_2)$. Выражение (44) по математической форме записи является полным аналогом уравнения (18), поэтому на основании предельных случаев (19) можно получить соотношения концентраций в стационарном фронте, аналогичные (20) и (21), а также уравнение стационарного фронта динамической сорбции в случае смешанной кинетики с учетом продольных эффектов в общем виде

$$z = \frac{2v(1+G^*)}{h\beta^*} \int \frac{F'_{\vartheta}(F'_{\vartheta} + G^*) d\vartheta}{[F(\vartheta) - \vartheta][F'_{\vartheta}(2+G^*) + G^*]} + \text{Const}, \quad (45)$$

где $\beta^* = \beta_{0,1} \beta_2 / (\beta_{0,1} + \beta_2)$.

Конкретизируя выражение (45) для изотермы ленгмюровского типа (23), решая его по описанной выше методике и раскрывая параметр G^* , получим уравнение, аналогичное (29),

$$z = \frac{v}{bh\beta_a} \ln \frac{1-\vartheta}{\vartheta} + C, \quad (46)$$

где $\beta_a = \left(\frac{1}{\beta_{0,1}} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{D^* h^2}{v^2} \right)^{-1}$ — эффективный коэффициент диффузии, характеризующий размытие стационарного фронта при совместном действии кинетических и продольных эффектов.

Таким образом, аддитивность величины β_a (7) доказана вполне корректно. Не вдаваясь в детальный анализ и опуская стереотипные математические выкладки, приведем уравнение стационарного фронта для осадочной хроматографии, аналогичное (35),

$$z = -\frac{vP\lambda^{\lambda}}{h\beta_a} \int \frac{d\gamma}{\gamma(\gamma^{\lambda+1} - \gamma^{\lambda} + P\lambda^{\lambda})} + C. \quad (47)$$

Здесь также выполняется условие аддитивности вклада продольных и кинетических факторов в общее размытие фронта.

Заключение

Уравнения стационарного фронта динамической сорбции и соотношения концентраций сорбируемого вещества в подвижной и неподвижной фазах получены нами в самом общем виде и, следовательно, могут быть использованы при любых выпуклых изотермах, в частности для ионообменной хроматографии, предельным случаем которой, как показано в [6], является рассмотренное в данной работе динамическое осаждение ионов. Небольшие расхождения между аналитическими зависимостями и результатами численного решения, показанные на графиках, объясняются некоторой неадекватностью наших допущений, сделанных при выводе формул, а также погрешностью, свойственной всем численным методам решения дифференциальных уравнений [3]. Эти расхождения при любых значениях параметра размытия фронта не превышают 5% (что сравнимо с ошибками хроматографического эксперимента) и уменьшаются с увеличением константы G .

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору В. В. Рачинскому за постоянную плодотворную помощь, поддержку и глубокий интерес к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биксон Я. М. К оценке длины работающего слоя сорбента в динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте. «Журн. физ. химии», 1953, т. 27, с. 1530—1538. — 2. — Бреслер С. Е., Уфлянд Я. С. К теории неравновесной хроматографии. «Журн. техн. физики», 1953, т. 23, с. 1443—1451. — 3. Демидович Б. П., Марон И. А., Шувалова Э. З. Численные методы анализа. М., «Наука», 1967. — 4. Золотарев П. П., Калинин А. И. Стационарная стадия неравновесной динамики адсорбции в случае внутридиффузионной кинетики. «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, с. 677—684. — 5. Каменев А. С. Использование феноменологического уравнения кинетики в неравновесной теории динамики сорбции. «Изв. ТСХА», 1976, вып. 2, с. 208—213. — 6. Каменев А. С. Модель динамического

осаждения равновалентных ионов, построенная на основе феноменологического уравнения кинетики с параметром запаздывания. «Изв. ТСХА», 1977, вып. 4, с. 201—205. — 7. Каменев А. С. Модель динамического осаждения равновалентных ионов, построенная на основе феноменологического уравнения кинетики. «Изв. ТСХА», 1977, вып. 5, с. 196—199. — 8. Рачинский В. В., Каменев А. С. Модель динамики сорбции на основе феноменологического уравнения кинетики. «Журн. физ. химии», 1977, т. 51, с. 1211—1213. — 9. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. — 10. Рачинский В. В. В сб.: Исследование в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М., «Изд-во АН СССР», 1959, с. 24—38.

Статья поступила 25 мая 1977 г.

SUMMARY

By the use of phenomenological non-equilibrium model of sorption dynamics the diffusion kinetic equation has been modernized. Analytic expression for calculation of the sorbed substance concentration at mobile and moveless phases of the stationary front with the non-linear sorption isotherm in the presence of axial diffusion has been obtained. It has been shown that at asymptotic stage of the sorption front the kinetic and axial diffusion effects are estimated additively.