

УДК 541.183

## ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

РАЧИНСКИЙ В. В., КАМЕНЕВ А. С.

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Разработка теории неравновесной динамики сорбции связана с выбором кинетического уравнения. Применение точных уравнений на основании гипотез о том или ином механизме кинетики сорбции связано с большими математическими трудностями, поэтому для получения результатов, удобных в практическом использовании, приходится прибегать к различным приближенным уравнениям. На основании представления о времени запаздывания можно составить следующее феноменологическое уравнение кинетики [1]:

$$N(x, t) = f[n(x, t - \tau)], \quad (1)$$

где  $x$  — координата пути;  $t$  — время;  $\tau$  — параметр времени запаздывания;  $N$  и  $n$  — неравновесные концентрации сорбируемого вещества соответственно в твердой и жидкой фазах;  $N = f(n)$  — уравнение изотермы сорбции. Считая время запаздывания величиной малой ( $\tau \ll t$ ) и переходя к безразмерным концентрациям  $\vartheta = N/N_0$  и  $\varphi = n/n_0$ , выражение (1) можно разложить в ряд по малому параметру  $\tau$ , тогда с точностью до  $\tau^2$  получим

$$\vartheta = f(\varphi) - \tau \frac{df}{d\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (2)$$

В отдельных случаях параметр  $\tau$  может быть оценен по порядку величины для той или иной лимитирующей стадии сорбционного процесса, а в общем случае при  $\tau \ll t$  параметр запаздывания аддитивно учитывает все процессы, определяющие кинетику сорбции [1, 3, 9]. Я. В. Шевелев [9], используя вероятностно-статистический подход, обосновывает мнение Н. Н. Туницкого о том, что динамической константе  $\tau$  чисто феноменологически можно приписать смысл времени запаздывания в наступлении равновесия между сорбентом и потоком или смысл времени цикла — переход сорбируемой частицы из потока в гранулы сорбента и обратно. В работе [9] определены границы применимости феноменологической модели и показано, что на асимптотической стадии она вполне адекватно описывает профиль стационарного сорбционного фронта. Предполагается [1, 2], что параметр запаздывания зависит от вида изотермы сорбции:

$$\tau = \tau_0 \frac{df}{d\varphi}, \quad (3)$$

где  $\tau_0$  — константа, не зависящая от вида изотермы. При этом в выражении (2) появляется квадрат производной от изотермы, что часто приводит к громоздким вычислениям, причем результат не получается более точным, поскольку для упрощения выкладок приходится полагать изотерму не очень выпуклой [2, 3]. Будем считать, что параметр  $\tau$

приближенно является константой, не зависящей от вида изотермы и аддитивно учитывающей диффузионно-кинетические эффекты, которые обуславливают нестационарность процесса сорбции. Интегрирование уравнения динамики сорбции по методу Зельдовича-Тодеса с использованием замены переменных  $z = x - vt$  при подстановке начальных и граничных условий, соответствующих фронтальной хроматографии, приводит к следующему известному выражению [2, 3]:

$$\varphi - \vartheta = \frac{D^*h}{v} \frac{d\varphi}{dz}, \quad (4)$$

где  $D^*$  — эффективный квазидиффузионный коэффициент, учитывающий продольные эффекты:  $v = uh/(1+h)$  — скорость движения стационарного сорбционного фронта. Уравнение кинетики (2) в координатах  $z$  переписывается так:

$$\vartheta = f(\varphi) + \tau v \frac{df}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dz}. \quad (5)$$

Однако уравнение изотермы сорбции часто не удается представить явной функциональной зависимостью  $\vartheta_p = f(\varphi)$ , поэтому введем переменную  $\xi = \vartheta_p/\varphi$  [8]. Тогда  $\vartheta_p = \xi\varphi(\xi)$ , что в более общем, параметрическом виде описывает изотерму сорбции. Исключая производную  $d\varphi/dz$  из (4) и (5) и переходя к обозначениям  $\xi$ , получаем соотношение между концентрациями сорбируемого вещества в твердой и жидкой фазах стационарного фронта для любых выпуклых изотерм

$$\frac{\vartheta}{\varphi} = \frac{\tau v^2 (\xi + \varphi/\varphi') + D^*h\xi}{\tau v^2 (\xi + \varphi/\varphi') + D^*h} \equiv F(\tau, D^*, \xi), \quad (6)$$

где  $\vartheta$  — неравновесная концентрация сорбируемого вещества в твердой фазе;  $\varphi' = d\varphi/d\xi$  — производная по новой переменной  $\xi$ .

Из выражения (6) следуют известные предельные случаи: при  $\tau \rightarrow 0$   $\vartheta/\varphi = \xi = \vartheta_p/\varphi$  — уравнение изотермы сорбции, при  $D^* \rightarrow 0$   $\vartheta/\varphi = 1$  — соотношение Зельдовича, при  $\xi \ll 1$  (слабо выпуклая изотерма)  $\vartheta/\varphi \approx 1$ , т. е. приближенно выполняется соотношение Зельдовича. Подставляя теперь соотношение (6) в выражение (4), выполняя необходимые алгебраические преобразования и разделяя переменные, получаем уравнение стационарного фронта в общем виде

$$z = \int \left[ \frac{D^*h}{v} + \tau v (\xi + \varphi/\varphi') \right] \frac{\varphi' d\xi}{\varphi (1 - \xi)} + C, \quad (7)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования.

Выполняя преобразование над производными, выражение (7) можно представить окончательно

$$z = \frac{D^*h}{v} \int \frac{d \ln \varphi}{1 - \xi} + \tau v \left[ \int \frac{\xi d \ln \varphi}{1 - \xi} - \ln (\xi - 1) \right] + C, \quad (8)$$

где  $\varphi = \varphi(\xi)$ .

Постоянная интегрирования  $C$  вычисляется на основании закона сохранения вещества по известной формуле [7]

$$C = -\frac{1}{1+h} \left[ h \int_0^1 z_0(\varphi) d\varphi + \int_0^1 z_v(\vartheta) d\vartheta \right], \quad (9)$$

где  $\vartheta = \varphi F(\tau, D^*, \xi)$ .

Таким образом, выражения (6), (8) и (9) позволяют получить асимптотическое решение уравнений динамической сорбции в окончательной форме для выпуклой изотермы произвольного вида. Описание кинетики сорбции традиционным уравнением диффузионного типа

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \beta h (\varphi - \vartheta_p), \quad (10)$$

где  $\beta$  — диффузионная константа;  $\varphi_p$  — равновесная концентрация сорбируемого вещества, не позволяет получить алгебраической зависимости между  $\vartheta$  и  $\varphi$  типа (6), а приводит к дифференциальному уравнению с неразделяющимися переменными [3]. Из уравнения (8) следуют все решения, имеющиеся в литературе, при подстановке соответствующих изотерм. Приведем решение, наиболее часто встречающееся на практике.

При линейной изотерме сорбции, когда  $\xi = k = \text{const}$ , интегрирование выражения (8) дает

$$z = \frac{v}{1-k} \left( k\tau + \frac{D^*h}{v^2} \right) \ln \varphi + C. \quad (11)$$

После вычисления постоянной интегрирования (9) с учетом (6) уравнение стационарного фронта динамической сорбции при линейной изотерме запишем окончательно

$$z = \frac{v\tau_0}{1+k} \left[ \ln \varphi + \frac{h + k^*(1 - \ln k^*)}{1+h} \right], \quad (12)$$

где  $\tau_0 = \left( k\tau + \frac{D^*h}{v^2} \right)$  — аддитивный параметр размытия фронта;  $k^* = (k\tau v^2 + kD^*h) / (k\tau v^2 + D^*h)$ . Из выражения (12) легко находятся частные случаи при  $\tau = 0$  или  $D^* = 0$ .

Возьмем изотерму Ленгмюровского типа, которая в наших обозначениях имеет вид

$$\xi = \frac{a}{1+b\varphi}; \quad a - b = 1. \quad (13)$$

Подставляя (13) в интеграл (8) и выполняя необходимые алгебраические преобразования, получим

$$z = \frac{D^*h}{vb} \int \frac{(1+b\varphi) d\varphi}{\varphi(\varphi-1)} + \tau v \left[ \frac{a}{b} \int \frac{d\varphi}{\varphi(\varphi-1)} - \ln \frac{b(1-\varphi)}{1+b\varphi} \right] + C. \quad (14)$$

Интегрирование (14) приводит к следующему выражению:

$$z = \frac{v}{b} \left( a\tau + \frac{D^*h}{v^2} \right) \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} - v \left( b\tau - \frac{D^*h}{v^2} \right) \ln (1-\varphi) + \tau v \ln (1+b\varphi) + C, \quad (15)$$

которое несколько громоздко. Но поскольку влияние кинетических и продольных факторов размытия фронта соизмеримо, членами более высокого порядка малости можно пренебречь и без существенной потери точности записать для изотермы умеренной выпуклости следующее приближенное уравнение стационарного фронта:

$$z = \frac{v}{b} \left( a\tau + \frac{D^*h}{v^2} \right) \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} + C. \quad (16)$$

Соотношение концентраций в стационарном фронте (6) для Ленгмюровской изотермы при совместном действии продольных и кинетических эффектов имеет вид

$$\vartheta = a\varphi \frac{\tau v^2 + D^*h(1+b\varphi)}{a\tau v^2 + D^*h(1+b\varphi)^2}, \quad (17)$$

откуда следуют частные случаи:

$\tau = 0$ ;  $D^* \neq 0$ :  $\vartheta = a\varphi / (1+b\varphi)$  — уравнение изотермы,  $\tau \neq 0$ ;  $D^* = 0$ :  $\vartheta = \varphi$  — соотношение Зельдовича,  $b \ll 1$ ;  $a \approx 1$  (слабо выпуклая изотерма):  $\vartheta \approx \varphi$ , т. е. в этом случае приближенно выполняется соотношение Зельдовича, что весьма удобно использовать при соответствующих расчетах.

Вычисляя константу  $C$  (9), получаем уравнение стационарного фронта динамической сорбции для Ленгмюровской изотермы

$$z = \frac{v}{b} \tau_0 \left[ \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} + \frac{bh}{1+h} - \frac{\tau v^2}{D^*h(1+h)} \ln \frac{\tau_0}{a\tau'} \right], \quad (18)$$

где  $\tau_0 = (a\tau + D^*h/v^2)$  — эффективный параметр размытия фронта, аддитивно учитывающий кинетику сорбции при действии ленгмюровской изотермы с начальной крутизной  $a = df/d\varphi|_{\varphi=0}$ , а также продольные эффекты, определяемые константой квазидиффузии  $D^*$ ;  $\tau' = (\tau + D^*h/v^2)$  — добавочный параметр размытия, аддитивно учитывающий продольные и кинетические эффекты независимо от вида изотермы и определяющий величину постоянной интегрирования.

Из общего решения (18) следуют все частные случаи, имеющиеся в литературе, например в [3, 6, 7].

Подставляя в уравнение (8) выражение для изотермы осаждения ионов

$$\xi = \frac{1 - P_\lambda \varphi^{-1/\lambda}}{\varphi}, \quad (19)$$

где  $\lambda = \frac{z_1}{z_2}$  — отношение валентностей;  $P_\lambda$  — параметр осаждения, получим следующий интеграл:

$$z = \frac{D^*h}{a} \int \frac{\varphi^{1/\lambda} d\varphi}{\varphi^{(\lambda+1)/\lambda} - \varphi^{1/\lambda} + P_\lambda} + \frac{\tau v P_\lambda}{\lambda} \int \frac{d\varphi}{\varphi [\varphi^{(\lambda+1)/\lambda} - \varphi^{1/\lambda} + P_\lambda]} + C. \quad (20)$$

Решение уравнения (20) для различных  $\lambda$  детально описано нами в [4].

Более подробно рассмотрим случаи ионного обмена, когда с той или иной степенью приближения выполняется изотерма Никольского [8]:

$$\varphi = \frac{1 - B\xi^\lambda}{\xi - B\xi^\lambda}, \quad \vartheta = \xi\varphi(\xi), \quad (21)$$

где  $B$  — константа ионного обмена. Подставляя (21) в соотношение (6), получим

$$\frac{\vartheta}{\varphi} = \xi \frac{B\tau v^2 \xi^{\lambda-1} (\lambda - \xi\lambda - 1 + B\xi^\lambda) + D^*h [B\xi^{\lambda-1} (\lambda + \xi - \xi\lambda) - 1]}{B\tau v^2 \xi^\lambda (\lambda - \xi\lambda - 1 + B\xi^\lambda) + D^*h [B\xi^{\lambda-1} (\lambda + \xi - \xi\lambda) - 1]}, \quad (22)$$

откуда следуют такие частные случаи:

$\tau = 0$ ;  $D^* \neq 0$ :  $\vartheta/\varphi = \xi$  — уравнение изотермы,  $\tau \neq 0$ ;  $D^* = 0$ :  $\vartheta = \varphi$  — соотношение Зельдовича,  $B \ll 1$  (резко выпуклая изотерма):  $\vartheta/\varphi \approx \xi$  — выполняется приближенно уравнение изотермы,  $B \sim 1$  (слабо выпуклая изотерма):  $\vartheta/\varphi \approx \xi \approx 1$  — выполняется приближенно соотношение Зельдовича. Подставляя соотношение (21) и (20) в интеграл (8), получим уравнение стационарного фронта ионообменной сорбции в общем параметрическом виде

$$z = \frac{D^*h}{v} \left[ B \int \frac{(\lambda-1)\xi^{\lambda-2} d\xi}{(1-\xi)(1-B\xi^{\lambda-1})} - B \int \frac{\lambda\xi^{\lambda-1} d\xi}{(1-\xi)(1-B\xi^\lambda)} - \int \frac{d\xi}{\xi(1-\xi)} \right] + \tau v B \left[ \int \frac{(\lambda-1)\xi^{\lambda-1} d\xi}{(1-\xi)(1-B\xi^{\lambda-1})} - \int \frac{\lambda\xi^\lambda d\xi}{(1-\xi)(1-B\xi^\lambda)} \right] + C, \quad (23)$$

при  $D^* = 0$  оно в точности совпадает с выражением, полученным в [8]. Данное уравнение будем интегрировать при различных значениях  $\lambda$ .

При  $\lambda = 1$  (равновалентные ионы) выражение (23) приобретает такую форму:

$$z = \frac{D^*h}{v} \left[ B \int \frac{d\xi}{(\xi-1)(1-B\xi)} + \int \frac{d\xi}{\xi(\xi-1)} \right] + \tau v B \int \frac{\xi d\xi}{(\xi-1)(1-B\xi)} + C. \quad (24)$$

Интегрируя (24), находим точное уравнение стационарного фронта при  $\lambda = 1$ :

$$z = \frac{D^*h}{v} \ln \frac{\xi-1}{\xi} + B \left( \tau v + \frac{D^*h}{v} \right) \frac{\ln(\xi-1)}{1-B} - \left( \tau v + \frac{BD^*h}{v} \right) \frac{\ln(1-B\xi)}{1-B} + C. \quad (25)$$

Данное выражение можно упростить для предельных случаев ионного обмена. При  $B \ll 1$  (сильно выпуклая изотерма) можно пренебречь членом, содержащим  $\ln(1-B\xi)$ , а мало изменяющийся член, содержащий  $\ln \frac{\xi-1}{\xi}$ , ввести в постоянную интегрирования. Тогда с учетом соотношения (21) будем иметь

$$z = Bv\tau_s \ln(\xi-1) + C \approx Bv\tau_s \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} + C, \quad (26)$$

где  $\tau_s = (\tau + D^*h/v^2)$  — эффективный параметр размытия, что совпадает с частным решением, полученным в [4] при тех же допущениях. Если считать изотерму ионного обмена близкой к линейной  $B \lesssim 1$ , а значения кинетической и продольно-диффузионной констант одного порядка, то будет справедливым следующее приближенное равенство:

$$z = \frac{B\tau_s v}{1-B} \ln \frac{\xi-1}{1-B\xi} + C, \quad (27)$$

что по форме записи с точностью до постоянной интегрирования совпадает с (26).

Опыт показывает, что при отсутствии осложняющих обстоятельств, таких как комплексобразование, осадкообразование и т. п., ионный обмен в основном характеризуется значениями  $B = 0,3 - 0,8$  [5, 8]. Это позволяет в дальнейшем использовать приближение ( $B \lesssim 1$ ) и выражение (27), что существенно упрощает расчеты. Тогда после вычисления постоянной интегрирования получим

$$z = \frac{B\tau_s v}{1-B} \left( \ln \frac{\xi-1}{1-B\xi} - \frac{1-B}{B} \ln B \right). \quad (28)$$

Здесь  $\tau_s = (\tau + D^*h/v^2)$  — эффективный параметр размытия фронта, аддитивно учитывающий вклад кинетических и продольных факторов. При этом предполагается, что продольные факторы размытия фронта не превосходят кинетические.

Интегрируя выражение (23) при  $\lambda = 1/2$  методом неопределенных коэффициентов с использованием замены переменных  $y = \sqrt{\xi}$ , находим

$$z = \frac{D^*hB}{v(1-B^2)} \left[ \frac{1-B^2}{B} \ln \sqrt{\xi} - \frac{\tilde{1}}{B} \ln(\sqrt{\xi}-B) + \ln \frac{\sqrt{\xi}-1}{\sqrt{\xi}+1} + B \ln(\xi-1) - B \ln(1-B\sqrt{\xi}) \right] + \frac{\tau v B}{1-B^2} \left[ \ln \frac{\sqrt{\xi}-1}{\sqrt{\xi}+1} - \frac{1}{B} \ln(1-B\sqrt{\xi}) + B \ln(\xi-1) B \ln(\sqrt{\xi}-B) \right] + C. \quad (29)$$

Упрощая это малоудобное для расчетов выражение при  $B \lesssim 1$ , получим приближенно

$$z = \frac{B\tau_s v}{1-B^2} \ln \frac{\sqrt{\xi}-1}{1-B\sqrt{\xi}} + C. \quad (30)$$

После вычисления постоянной интегрирования  $C$  выражение (30) запишется в окончательном виде

$$z = \frac{B\tau_s v}{1-B^2} \left( \ln \frac{\sqrt{\xi}-1}{1-B\sqrt{\xi}} - \frac{1-B^2}{B^2} \ln B \right). \quad (31)$$

Аналогичные расчеты дают следующие уравнения стационарного фронта при различных  $\lambda$ :

а)  $\lambda = 1/3$ . Используя замену переменных  $y = \sqrt[3]{\xi}$ , в результате интегрирования будем иметь

$$z = \frac{D^*hB}{v(1-B^3)} \left[ B^2 \ln(y^3-1) - \frac{1+B}{2} \ln \frac{1+y+y^2}{(y-1)^2} + 2(1-B^3) \ln y - \right. \\ \left. - B^2 \ln(1-By) - \frac{1}{B} \ln(y^2-B) + \sqrt{B} \ln \frac{y+\sqrt{B}}{y-\sqrt{B}} - \frac{3(1-B)}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} \right] + \\ + \frac{\tau v B}{1-B^3} \left[ B^2 \ln(y^3-1) - \frac{1+B}{2} \ln \frac{1+y+y^2}{(y-1)^2} - \frac{1}{B} \ln(1-By) - \right. \\ \left. - B^2 \ln(y^2-B) + \sqrt{B} \ln \frac{y+\sqrt{B}}{y-\sqrt{B}} - \frac{3(1-B)}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} \right] + C. \quad (32)$$

Упрощая это выражение при  $B \ll 1$  и находя постоянную интегрирования, получим окончательное приближенное уравнение стационарного фронта ионообменной сорбции для  $\lambda = 1/3$

$$z = \frac{B\tau_s v}{1-B^3} \left( \ln \frac{\sqrt[3]{\xi}-1}{1-B\sqrt[3]{\xi}} - \frac{1-B^3}{B^3} \ln B \right). \quad (33)$$

б)  $\lambda = 2$ . В этом случае интегрирование уравнения (23) дает

$$z = \frac{D^*hB}{v(1-B)} \left[ \ln(\xi-1) - \ln(1-B\xi^2) + \frac{1}{\sqrt{B}} \ln \frac{1+\sqrt{B\xi}}{1-\sqrt{B\xi}} + \ln(1-B\xi) \right] + \\ + \frac{\tau v B}{1-B} \left[ \ln(\xi-1) - \frac{1}{B} \ln(1-B\xi^2) + \frac{1}{\sqrt{B}} \ln \frac{1+\sqrt{B\xi}}{1-\sqrt{B\xi}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{B} \ln(1-B\xi) \right] + C. \quad (34)$$

После упрощения этого выражения для значений  $B \ll 1$  будет иметь следующее приближенное уравнение:

$$z = \frac{B\tau_s v}{1-B} \left( \ln \frac{\xi-1}{1-\sqrt{B\xi}} - \frac{1-\sqrt{B}}{2\sqrt{B}} \ln B \right). \quad (35)$$

в)  $\lambda = 3$ . В результате непосредственного интегрирования (23) находим

$$z = \frac{D^*hB}{v(1-B)} \left[ \ln(\xi-1) + \ln(1-B\xi^2) - \frac{1}{\sqrt{B}} \ln \frac{1+\sqrt{B\xi}}{1-\sqrt{B\xi}} - \ln(1-B\xi^3) + \right. \\ \left. + \frac{1+\sqrt[3]{B}}{2\sqrt[3]{B^2}} \ln \frac{1+\sqrt[3]{B\xi} + \sqrt[3]{B^2\xi^2}}{(1-\sqrt[3]{B\xi})^2} \right] + \frac{\tau v B}{1-B} \left[ \ln(\xi-1) + \frac{1}{B} \ln(1-B\xi^2) - \right. \\ \left. - \frac{1}{\sqrt{B}} \ln \frac{1+\sqrt{B\xi}}{1-\sqrt{B\xi}} - \frac{1}{B} \ln(1-B\xi^3) + \frac{1+\sqrt[3]{B}}{2\sqrt[3]{B^2}} \ln \frac{1+\sqrt[3]{B\xi} + \sqrt[3]{B^2\xi^2}}{(1-\sqrt[3]{B\xi})^2} \right] + C. \quad (36)$$

В результате упрощения при  $B \ll 1$  из (36) получим приближенное равенство

$$z = \frac{B\tau_3 v}{1-B} \left( \ln \frac{\xi-1}{1-\sqrt[3]{B\xi}} - \frac{1-\sqrt[3]{B}}{3\sqrt[3]{B}} \ln B \right). \quad (37)$$

г)  $\lambda = 2/3$ . Используя замену переменных  $y = \sqrt[3]{\xi}$  после интегрирования запишем уравнение в виде

$$z = \frac{D^* h B}{v(1-B^3)} \left[ B^2 \ln(y^3-1) + \sqrt{B} \ln \frac{1+\sqrt{B}y}{1-\sqrt{B}y} - B \ln(1-By^2) - \frac{1}{B} \ln(y-B) - \frac{1+B}{2} \ln \frac{1+y+y^2}{(y-1)^2} + \frac{1-B}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} + \frac{1-B^3}{B} \ln y \right] + \frac{\tau v B}{1-B^3} \left[ B^2 \ln(y^3-1) + \sqrt{B} \ln \frac{1+\sqrt{B}y}{1-\sqrt{B}y} - \frac{1}{B} \ln(1-By^2) - B^2 \ln(y-B) - \frac{1+B}{2} \ln \frac{1+y+y^2}{(y-1)^2} + \frac{1-B}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} \right] + C. \quad (38)$$

Переходя к прежним переменным, упрощая данное выражение при  $B \ll 1$  и находя постоянную интегрирования, будем иметь приближенное уравнение стационарного фронта и для этого случая

$$z = \frac{B\tau_3 v}{1-B^3} \left( \ln \frac{\sqrt[3]{\xi}-1}{1-\sqrt{B}\sqrt[3]{\xi}} - \frac{1-\sqrt{B^3}}{2\sqrt{B^3}} \ln B \right). \quad (39)$$

Все изложенные выше вычисления стационарных фронтов при различных значениях  $\lambda$  после упрощения, соответствующего случаю не очень выпуклых изотерм ( $B \leq 1$ ), позволяют записать приближенное уравнение стационарного фронта ионообменной сорбции для всех реально существующих валентностей ионов в следующем общем виде:

$$z = \frac{B\tau_3 v}{1-B^l} \left( \ln \frac{\sqrt[l]{\xi}-1}{1-\sqrt[l]{B}\sqrt[l]{\xi}} - \frac{1-\sqrt[l]{B^l}}{r\sqrt[l]{B^l}} \ln B \right), \quad (40)$$

где  $r$  — числитель, а  $l$  — знаменатель дроби  $\lambda = z_1/z_2 = r/l$ . Сравнение выражения (40) с аналогичными решениями [8] при  $B \leq 1$  показывает, что  $\tau_3 \approx 1/\beta h$ , где  $\beta$  — аддитивная диффузионная константа, как это и следует ожидать [3]. Ширину фронта можно вычислить как разность ( $z_1 - z_2$ ) для значений  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , получаемых из формулы (21) для соответствующих величин  $\varphi_i$  и  $1 - \varphi_i$ . Однако из выражения (40) можно вывести приближенную формулу для оценки ширины фронта исходя из следующих соображений. Области существования функции  $\varphi[0 \div 1]$  соответствует область изменения аргумента  $\xi [B^{-1/r} \div 1]$ . Считая, что значению  $\varphi_i = 0,1$  приближенно соответствует значение  $\xi_1 = (1,1 B)^{-1/r}$ , а величине  $1 - \varphi_i = 0,9$  — величина  $\xi_2 = 1,1$ , находим разность ( $z_1 - z_2$ ) из выражения (40) и получаем следующую оценочную формулу при  $B \leq 1$ :

$$\delta_x = \frac{B\tau_3 v}{1-B^l} \ln \frac{1 - \sqrt[l]{B} \sqrt[l]{1,1}}{\sqrt[l]{B} (\sqrt[l]{1,1} - 1) (\sqrt[l]{1,1} - 1)}, \quad (41)$$

которая значительно упрощает вычисления и, как показывает проверка, дает погрешность не более 10% для различных  $\lambda$  и  $B \sim 0,3-0,8$  (слабо выпуклая изотерма).

При  $B \leq 1$ ,  $\xi \geq 1$  из общего выражения (8) следует приближенное уравнение стационарного фронта динамической сорбции, применимое для слабо выпуклых изотерм

$$z = \tau_3 v \int \frac{d \ln \varphi(\xi)}{1-\xi} + C = \chi_3 \int \frac{d \ln \varphi(\xi)}{1-\xi} + C, \quad (42)$$

где  $\bar{x}_s = \tau_s v$  — среднее эффективное расстояние переноса частицы между двумя актами сорбции, которое в самом общем виде свидетельствует о возможности аддитивного учета вклада диффузионно-кинетических и продольных квазидиффузионных факторов размытия фронта эффективным параметром  $\tau_s$ . Интегрирование уравнения (42) приводит к результатам, полученным выше (12), (18), (40). И наконец, из сравнения двух кинетических уравнений (5) и (10) получаем следствие, носящее общий характер. Пусть кинетические факторы размытия фронта превалируют над продольными так, что вкладом последних можно пренебречь ( $D^* = 0$ ). Тогда реализуется условие Зельдовича, и на основании решения уравнения динамики (4) можно получить соотношение  $\psi = \varphi$  в стационарном фронте. Исключая одинаковые производные концентраций по переменной  $z$  из (5) и (10), запишем соотношение

$$-\frac{df}{d\varphi_p} \tau \beta h (\varphi_p - \varphi) = f(\varphi_p) - \varphi, \quad (43)$$

где  $\varphi_p$  — равновесная концентрация сорбируемого вещества. Разделение переменных приводит к дифференциальному уравнению вида

$$\tau \beta h \int \frac{df}{f - \varphi} = \int \frac{d\varphi_p}{\varphi_p - \varphi}, \quad (44)$$

которое элементарно интегрируется в квадратурах по переменным изотермы и с учетом граничных условий при  $z \rightarrow \infty$  дает следующее общее соотношение:

$$\tau \beta h \ln f(\varphi_p) = \ln \varphi_p, \quad (45)$$

где  $f(\varphi_p) = \psi_p$  — уравнение изотермы сорбции.

Из выражения (44) следует, что даже при  $D^* = 0$  только в случае слабо выпуклых изотерм, когда  $\psi_p \approx \varphi_p$ , параметр запаздывания  $\tau$  и диффузионная константа  $\beta$  связаны пропорциональной зависимостью  $\tau \approx 1/\beta h$ . В общем случае нелинейных изотерм и совместного действия продольных и кинетических факторов размытия использование феноменологического уравнения кинетики (5) дает очевидные преимущества по сравнению с диффузионным (10), позволяя получать уравнение стационарного фронта в окончательном виде.

### Заключение

Получены и обобщены асимптотические решения уравнения динамической сорбции и хроматографии для наиболее распространенных случаев в рамках феноменологической модели с использованием параметра времени запаздывания. Показано, что при действии не слишком выпуклых изотерм для всех случаев хроматографии кинетические и продольные эффекты учитываются аддитивно феноменологической константой  $\tau_s$ , названной нами эффективным параметром размытия стационарного фронта и по физическому смыслу представляющей собой среднестатистическое время пребывания сорбируемой частицы в жидкой фазе. Величина  $\tau_s$ , полученная экспериментально, может служить характеристикой процесса сорбции на стадии установления стационарного фронта, включающей свойства сорбента, тип изотермы, кинетические и продольные эффекты в их сложном взаимодействии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер С. Е., Уфлянд Я. С. К теории неравновесной хроматографии. «Журн. техн. физ», 1953, т. 23, вып. 8, с. 1443—1451. — 2. Золотарева П. П. О неравновесной динамике адсорбции одного вещества с учетом продольной

диффузии. «Докл. АН СССР», 1970, т. 193, № 3, с. 622—625. — 3. Камнев А. С. Использование феноменологического уравнения кинетики в неравновесной теории динамики сорбции. «Изв. ТСХА», 1976, вып. 2, с. 208—213. —



4. Каменев А. С. Модель динамического осаждения равновалентных ионов, построенная на основе феноменологического уравнения кинетики с параметром времени запаздывания. «Изв. ТСХА», 1977, вып. 5, с. 196—199.— 5. Кияновский А. М. Исследования в области вытеснительной ионообменной динамики сорбции и хроматографии. Автореф. канд. дис., ТСХА, 1971.— 6. Рачинский В. В. К теории стационарного фронта динамической сорбции. В Сб.: Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. М., Изд-во

АН СССР, 1959, с. 24—38.— 7. Рачинский В. В., Давидова Е. Г. Фронтальная равновесная динамика сорбции при действии продольных квазидиффузионных факторов размывания фронта. «Журн. физ. химии», 1966, т. 40, вып. 6, с. 1190—1195.— 8. Рустамов С. М. Динамика ионообменной сорбции разновалентных ионов при стационарном режиме. В сб.: Теория ионного обмена и хроматографии. М., «Наука», 1968, с. 129—141.— 9. Шевелев Я. В. К вопросу о размывании адсорбционных фронтов. «Журн. физ. химии», 1957, т. 31, вып. 5, с. 960—975.

*Статья поступила 26 января 1977 г.*

#### SUMMARY

Asymptotic solutions of dynamic sorption and chromatography equations for the most common cases within the framework of phenomenologic model with the use of the time lag parameter have been obtained and generalized. It has been shown that under the action of not too convex isotherms in all cases of chromatography the kinetic and longitudinal effects are additively considered by a phenomenologic constant  $\tau_0$  which may serve as a characteristic of the sorption process under non-stationary front conditions.