

ФРОНТАЛЬНАЯ РАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА СОРБЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

А. С. КАМЕНЕВ, В. Н. МОШАРОВ, Ю. А. ГРОМОВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Рассмотрена задача двухкомпонентной фронтальной динамики сорбции и получено приближенное аналитическое решение для равновесного случая с учетом продольных эффектов. Обобщена однокомпонентная изотерма сорбции легмюрковского типа на случай произвольного количества компонентов при различной сорбционной или обменной емкости твердой фазы по каждому компоненту и выведена соответствующая формула.

Во всех практических приложениях сорбционных явлений имеет место сорбция смесей. Основные положения теории динамики сорбции смесей были сформулированы еще в 30—50-х годах [3, 6, 17, 22], однако удовлетворительных решений задачи в общем случае до сих пор получить не удалось. Эти положения формулируются как обобщение феноменологической модели динамики сорбции одного вещества и основываются на предположении, что описание гетерогенной системы сорбент—сорбат допустимо в рамках модели сплошной среды. В данном случае используется математический аппарат дифференциальных уравнений в частных производных [5, 7, 20, 23].

Процесс фронтальной динамики сорбции смеси двух компонентов, протекающих через колонку с сорбентом, описывается динамическими уравнениями

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i(n_1, n_2)}{\partial t} + u \frac{\partial n_i}{\partial x} = - D_i^* \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}, \quad (1)$$

уравнениями статики сорбции (изотерм сорбции).

$$N_i = f_i(n_1, n_2), \quad n_i = F_i(N_1, N_2), \quad (2)$$

уравнениями кинетики сорбции

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \beta_{f, i} [n_i - F_i(N_1, N_2)] - \quad (3)$$

для внешннедиффузионной кинетики или

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \beta_{g, i} [f_i(n_1, n_2) - N_i] - \quad (4)$$

для внутридиффузионной кинетики, где $i=1, 2$ — номер компонента; N_i и n_i — линейные концентрации i -го компонента соответственно в твердой и жидкой фазах; u — скорость потока; D_i^* — эффективный коэффициент продольной диффузии i -го компонента; $f_i(n_1, n_2)$ или $F_i(N_1, N_2)$ — изотермы сорбции i -го компонента; $\beta_{f, i}$; и ; — кинетические коэффициенты соответственно внешнего и внутреннего массообмена.

Уравнения кинетики сорбции в виде (3) или (4) являются удобными и общепринятыми модельными уравнениями движущих сил диффузии.

Система уравнений в частных производных (1), (2), (3) в общем случае не под-

дается решению, поэтому получили широкое распространение теоретические исследования так называемой асимптотической стадии процесса динамики сорбции. Как следует из работ Вилке [26] и Вильсона [27], в случае выпуклых изотерм сорбции на асимптотической стадии ($t \rightarrow \infty$) устанавливается приблизительно стационарный фронт, который перемещается со скоростью

$$v = uh(1+h)^{-1}, \quad (5)$$

где распределительное отношение $h = n_0/N_0$; n_0 к N_0 — концентрации на входе в колонку (входные концентрации). Рассмотрение асимптотической стадии динамики сорбции позволяет перейти к системе координат, движущейся со стационарным фронтом сорбционной волны

$$z = x - vt. \quad (6)$$

При этом частные производные в динамических и кинетических уравнениях заменяются на полные.

Для определенности будем считать, что 2-е вещество сорбируется сильнее 1-го и что в колонке установился стационарный фронт с режимом параллельного переноса. При этом образовались две зоны: 1-я, более продвинувшаяся вперед зона содержит только 1-й, менее сорбируемый компонент, передний фронт 1-го вещества перемещается со скоростью v_1 ; 2-я зона содержит смесь обоих компонентов, фронт 2-го вещества и задний фронт 1-го вещества перемещаются со скоростью v_2 . Между фронтами двух зон устанавливается постоянная концентрация 1-го вещества n зависящая от величин входящих концентраций $n_{0,1}$ и $n_{0,2}$ и параметров изотерм [3, 22]. Исследование профиля переднего фронта 1-го вещества аналогично изучению динамики сорбции одного вещества с той лишь разницей, что за величину входной концентрации для данного фронта принимается n^* , а скорость v_1 определяется следующим образом:

$$v_1 = \frac{uh^*}{1+h^*}; \quad h^* = \frac{n_1^*}{f_1(n_1^*)}. \quad (7)$$

Рассмотрим 2-ю, смешанную зону. Перейдем к системе координат $z_2 = x - v_2 t$, движущейся со скоростью v_2 , и перепишем уравнения динамики (1) в виде

$$(u - v_2) \frac{dn_i}{dz_2} - v_2 \frac{dN_i}{dz_2} = D_i^* \frac{d^2 n_i}{dz_2^2} \quad (8)$$

с соответствующими граничными условиями

$$\begin{aligned} z_2 \rightarrow -\infty: n_i &= n_{i,0}, \quad dn_i/dz_2 = 0, \\ z_2 \rightarrow +\infty: n_1 &= n_1^*, \quad n_2 = 0, \\ dn_i/dz_2 &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Решая систему уравнений (8) методом Зельдовича—Годеса, с учетом граничных условий (9), получаем [3, 8]

$$\begin{aligned} (u - v_2) (n_1^* - n_1) - v_2 (N_1^* - N_1) &= \\ = D_1^* \frac{dn_1}{dz_2}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$(u - v_2) n_2 - v_2 N_2 = D_2^* \frac{dn_2}{dz_2}, \quad (11)$$

где $v_2 = uh_2(lh_2)^{-1}$. Так как фронт 2-го вещества и задний фронт 1-го вещества перемещаются с одинаковой скоростью v_2 , распределительное отношение h_2 определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} h_2 &= n_{0,2}/N_{0,2} = \\ &= (n_1^* - n_{0,1})/(N_1^* - N_{0,1}). \end{aligned} \quad (12)$$

Соотношение (12) представляет собой уравнение для определения неизвестной величины h_2 . Оно впервые было получено М. М. Дубининым и С. М. Явичем [6] как результат теоретической интерпретации эмпирической зависимости, предложенной К. Янковским: $n_{1,0}^* - n_{0,1} = \alpha n_{0,2}$. Кроме того, соотношение (12) является частным случаем рекуррентной формулы В. В. Рачинского [20] для фронтальной хроматограммы двух компонентов.

Рассмотрим подробнее уравнения статики (изотермы) сорбции. При решении динамических задач двухкомпонентных смесей традиционно используются нелинейные изотермы ленгмюровского типа [3, 9, 13—15, 19, 22 и др.] Эти изотермы были предложены Маркхэмом и Бентоном [25], для сорбции газов как обобщение соответствующего ленгмюровского уравнения статики сорбции одного вещества (15) и для хроматографии записываются в виде [17, 22]

$$N_i = f_i(n_1, n_2) = \frac{N_{i,\infty} b_i n_i}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2}, \quad (13)$$

где b_i — коэффициенты сорбции i -го компонента; $N_{i,\infty}$ — максимальная сорбционная или обменная емкость сорбента по данному компоненту. Согласно [24] условие выпуклости этих изотерм для $N_{1,\infty} = N_{2,\infty}$ выполняется при $b_2 > b_1 > b_0$, где b_0 — коэффициент сорбции вещества, заполняющего твердую фазу. В работе [1] указывается, что изотерма в виде (13) противоречит термодинамическому соотношению Гиббса и корректна лишь при условии $N_{1,\infty} = N_{2,\infty} = N_\infty$, но какой-либо альтернативный вариант не предлагается. В работе Е. В. Веницианова и Р. Н. Рубинштейна [5] со ссылкой на [6] приво-

дится двухкомпонентная ленгмюровская изотерма в форме

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{K_{1,1} N_{1,\infty} n_1}{1 + K_{1,1} n_1 + K_{1,2} n_2}; \\ N_2 &= \frac{K_{2,2} N_{2,\infty} n_2}{1 + K_{2,1} n_1 + K_{2,2} n_2}, \end{aligned} \quad (14)$$

для которой вводятся некоторые ограничения. Но в цитируемой этими авторами работе [6] ни формула (14), ни другая такого рода формула не рассматриваются, а обсуждается только соотношение Янковского (см. выше). Вообще запись (14) вызывает возражение, поскольку коэффициенты сорбции (средство к твердой фазе) $K_{i,j}$ не имеют постоянного значения и непонятно, каким способом определяются (два уравнения — четыре неизвестных). Таким образом, в настоящее время не имеется выражения для изотермы смеси ленгмюровского типа, которое являлось бы вполне адекватным и логически оправданным обобщением однокомпонентного уравнения сорбции, широко используемого в литературе и подтвержденного экспериментально

$$N = N_\infty b n (1 + b n)^{-1}. \quad (15)$$

Попытаемся сначала сделать это. Уравнение (15) выводится из тех очевидных соображений, что если N — произвольное количество вещества в твердой фазе, N_∞ — максимально возможное, n — концентрация данного вещества в растворе, то для небольших приращений n и N справедливо соотношение $N \approx b n W$, где $W = (N_\infty - N)$ — количество еще свободного места в твердой фазе, b — коэффициент пропорциональности, определяющий степень физического или химического сродства этого вещества к твердой фазе, т. е. коэффициент сорбции. При наличии смеси двух компонентов справедливы аналогичные соотношения

$$\begin{aligned} N_1 &= (N_\infty - N_1 - N_2) b_1 n_1, \quad N_2 = (N_\infty - \\ &- N_1 - N_2) b_2 n_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Физический смысл формул (16), модифицирующих однокомпонентную ленгмюровскую изотерму (15), очевиден — наличие 2-го вещества создает конкуренцию 1-му при переходе из жидкой фазы в твердую, занимая соответствующее количество активных мест и как бы уменьшая для него максимальную сорбционную или обменную емкость. В общем случае $N_{1,\infty} \neq N_{2,\infty}$ необходимо записать соотношения (16) в уточненном виде и преобразовать, тогда

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{N_{1,\infty} - N_2}{1 + b_1 n_1} b_1 n_1; \\ N_2 &= \frac{N_{2,\infty} - N_1}{1 + b_2 n_2} b_2 n_2, \end{aligned} \quad (17)$$

откуда следуют уравнения изотерм ленгмюровского типа, которые мы предлагаем для описания статики сорбции бинарных смесей с учетом различных $N_{i,\infty}$

$$\begin{aligned} N_1 &= b_1 n_1 [N_{1,\infty} (1 + b_2 n_2) - b_2 n_2 N_{2,\infty}] \times \\ &\times (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2)^{-1}, \end{aligned}$$

$$N_2 = b_2 n_2 [N_{2, \infty} (1 + b_1 n_1) - b_1 n_1 N_{1, \infty}] \times (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2)^{-1}, \quad (18)$$

Уравнение типа (18) можно вывести и для трехкомпонентной системы, исходя из начальных условий, аналогичных (17), физический смысл которых также очевиден — тройная конкуренция компонентов за место в твердой фазе, тогда

$$N_1 = b_1 n_1 (N_{1, \infty} - N_2 - N_3) (1 + b_1 n_1)^{-1};$$

$$N_2 = b_2 n_2 (N_{2, \infty} - N_1 - N_3) \times (1 + b_2 n_2)^{-1}; \quad (19)$$

$$N_3 = b_3 n_3 (N_{3, \infty} - N_1 - N_2) (1 + b_3 n_3)^{-1}.$$

$$N_1 = \frac{N_{1, \infty} (1 + b_2 n_2 + b_3 n_3) - N_{2, \infty} b_2 n_2 - N_{3, \infty} b_3 n_3}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 + b_3 n_3} b_1 n_1,$$

$$N_2 = \frac{N_{2, \infty} (1 + b_1 n_1 + b_3 n_3) - N_{1, \infty} b_1 n_1 - N_{3, \infty} b_3 n_3}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 + b_3 n_3} b_2 n_2, \quad (20)$$

$$N_3 = \frac{N_{3, \infty} (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2) - N_{1, \infty} b_1 n_1 - N_{2, \infty} b_2 n_2}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 + b_3 n_3} b_3 n_3.$$

После этого уже нетрудно обобщить изотерму

$$N_i = b_i n_i \left[N_{i, \infty} \left(1 + \sum_{k \neq i} b_k n_k \right) - \sum_{k \neq i} b_k n_k N_{k, \infty} \right] \left(1 + \sum_i b_i n_i \right)^{-1} \quad (21)$$

При одинаковой сорбционной емкости твердой фазы N_{∞} выражение (21) переходит в известную простую многокомпонентную изотерму Ленгмюровского типа

$$N_i = b_i n_i N_{\infty} \left(1 + \sum_i b_i n_i \right)^{-1}, \quad (22)$$

которая, согласно [24], выпуклая, например, для двух компонентов при $b_2 > b_1 > b_0$ (2-е вещество сорбируется сильнее 1-го, а те, в свою очередь, сильнее вещества, заполняющего твердую фазу). Это непосредственно следует из условия $v_2 < v_1 < v_0$, т. е. $h_2 < h_1 < h_0$. Что же касается проблемы выпуклости изотермы в общем случае (21), то она осложняется наличием 2-й группы параметров $N_{i, \infty}$. В самом простом случае двухкомпонентной смеси при отсутствии заполняющего вещества условие $h_2 < h_1$; $v_2 < v_1$ приводит к такому соотношению

$$b_1 b_2 (n_{0,1} + n_{0,2}) (N_{1, \infty} - N_{2, \infty}) < b_2 N_{2, \infty} - b_1 N_{1, \infty}, \quad (23)$$

которые при $N_{1, \infty} = N_{2, \infty}$ переходит в уже известное $b_2 > b_1$. Таким образом, даже в этой простой бинарной системе возникает зависимость от начальных концентраций $n_{i,0}$ и парциальных емкостей твердой фазы $N_{i, \infty}$. Обозначив $n_0 = n_{0,1} +$

$$+ n_{0,2}, k = N_{1, \infty} / N_{2, \infty}, \text{ преобразуем } (23)$$

$$k < b_2 (1 + b_1 n_0) / b_1 (1 + b_2 n_0), \quad (24)$$

откуда получаются интересные предельные следствия, а именно: при малых концентрациях исходных веществ и небольшим сродстве к твердой фазе ($b_i n_0 \ll 1$) условие стационарности $v_2 < v_1$ запишется как $b_1 N_{1, \infty} < b_2 N_{2, \infty}$, при $b_2 \gtrsim b_1$, при значительных концентрациях и резко выпуклых изотермах ($b_i n_0, i \gg 1$) оно переходит в $k < 1$ или $N_{1, \infty} < N_{2, \infty}$, что имеет очевидный физический смысл. На уравнения (18) для получения неотрицательных величин N_i следует наложить ограничения, выражающиеся неравенствами $k(1 + b_2 n_2) - b_2 n_2 > 0$, $(1 + b_1 n_1) - k b_1 n_1 > 0$, совместное решение которых при начальных условиях и сравнении с (24) дает область существования параметра $k = N_{1, \infty} / N_{2, \infty}$

$$\frac{b_2 n_{0,2}}{1 + b_2 n_{0,2}} \leq k \leq \frac{b_2 (b_1 n_0 + 1)}{b_1 (b_2 n_0 + 1)} \leq \frac{1 + b_1 n_{0,1}}{b_1 n_{0,1}},$$

причем последний член неравенства необходимо отбросить, чтобы не нарушить условие (24), и тогда область существования $N_{i, \infty}$, при которой реализуется двухволновой стационарный режим динамической сорбции, окончательно примет вид

$$\frac{b_1 n_{0,2}}{1 + b_2 n_{0,2}} \leq \frac{b_1 N_{1, \infty}}{b_2 N_{2, \infty}} \leq \frac{1 + b_1 (n_{0,1} + n_{0,2})}{1 + b_2 (n_{0,1} + n_{0,2})}, \quad (25)$$

откуда в случае больших входных концентраций и сильно выпуклых изотерм следует $N_{1, \infty} = N_{2, \infty}$.

Поскольку уравнения идеального ионообмена обладают «ленгмюровскими» свойствами [18], то соотношение (21) можно использовать для эмпирического описания статистики обмена равновалентных ионов. В случае обмена ионов произвольных зарядов исходные однокомпонентные уравнения необходимо модернизировать с учетом действующих масс или аппроксимировать изотерму Никольского подходящей функцией и затем уже выводить многокомпонентное уравнение по изложенному выше принципу.

Для получения решения задачи динамики сорбции бинарной смеси рассмотрим сначала случай равенства парциальных емкостей твердой фазы $N_{1, \infty} = N_{2, \infty} = N_{\infty}$.

Из (12) с учетом (22) получаем выражение для определения неизвестной величины n^* — скачка концентрации менее сорбируемого компонента

$$n_1^* = \frac{K + \sqrt{K^2 + 4b_1 b_2 n_{0,1} (b_2 - b_1)}}{2b_1 b_2}, \quad (26)$$

где $K = b_1 - b_2 + b_1 b_2 (n_{0,1} + n_{0,2})$. Соответственно N_1^* имеет вид

$$N_1^* = N_{\infty} b_1 n_1^* (1 + b_1 n_1^*)^{-1}. \quad (27)$$

При этом ($h^* > h_2$, $v^* > v_2$) осуществляются скачок концентрации и обгон фронта менее сорбируемого вещества зоны смешанного фронта.

В работах [8, 9] дается приближенное решение задачи равновесной динамики сорбции смеси двух веществ для случая $D_1^* = D_2^*$, а в [19] получены аналитические выражения для профилей стационарных фронтов равновесной динамики сорбции смеси для случая линейного соотношения концентраций между компонентами в смешанной зоне:

$$n_1 = n_1^* - \alpha n_2; \quad \alpha = (n_1^* - n_{0,1})/n_{0,2}. \quad (28)$$

Исследование более сложных задач равновесной и особенно неравновесной динамики сорбции смесей приводит к дифференциальным уравнениям с неразделяющимися переменными, которые не имеют решений в квадратурах. Для преодоления этой трудности возможны два пути. Первый путь — численное решение задач динамики сорбции смесей с помощью ЭВМ — получил ныне широкое распространение [5, 10, 11, 24]. Однако при сравнительно большом количестве параметров системы анализ закономерностей и тенденций требует значительного количества расчетов частных случаев. Кроме того, собственный опыт таких расчетов на ЭВМ, даже по индивидуально разрабатываемым программам, показывает очень большую критичность некоторых уравнений динамики сорбции смесей к численным методам решения в зависимости от задаваемой величины допустимой погрешности. Второй путь — поиски приближенных аналитических решений. Наиболее плодотворными представляются нам поиски таких решений методом аппроксимирующих функций. Использование данного метода позволило получить приближенные аналитические решения ряда задач динамики ионного обмена и осаждения [12], а также некоторых задач неравновесной динамики сорбции бинарных смесей [13—15]. Отклонения этих решений от точных, полученных численными методами на ЭВМ, даже в неблагоприятных случаях не превышают 3—5 %, что можно считать вполне удовлетворительным. Вместе с тем по-

лученные аналитические выражения дают возможность выявить общие взаимосвязи между поведением сорбционной системы и феноменологическими параметрами и легко адаптировать найденные закономерности к реальным условиям эксперимента.

На первом этапе развития нашей модели рассмотрим равновесную динамику сорбции бинарной смеси с учетом продольного размытия, которая описывается уравнениями (9) — (12) при изотерме (22). В стационарном режиме, переходя к координате $z_2 = x - v_2 t$, после преобразований получаем [15] уравнение с неразделяющимися переменными

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \xi^* \frac{n_1(1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - Ab_1) - B(1 + b_2 n_2)}{n_2(1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - b_2 h_2 N_\infty)}, \quad (29)$$

$$\text{где } \xi^* = D_2^*/D_1^*; \quad A = h_2(N_\infty - N_1^*) + n_1^*,$$

$$B = n_1^* - h_2 N^*.$$

Решение уравнения (28) дает межкомпонентное соотношение концентраций в жидкой фазе в смешанной зоне $n_1 = \Psi(n_2, |\xi^*, b_1)$. При $\xi^* = 1$ функция Ψ линейна, при $\xi^* \neq 1$ линейность нарушается. Применим к этому уравнению разлагаемый нами метод и выразим искомое решение при $\xi^* \neq 1$ в виде аппроксимирующей функции

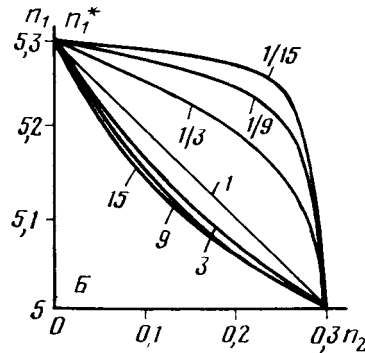
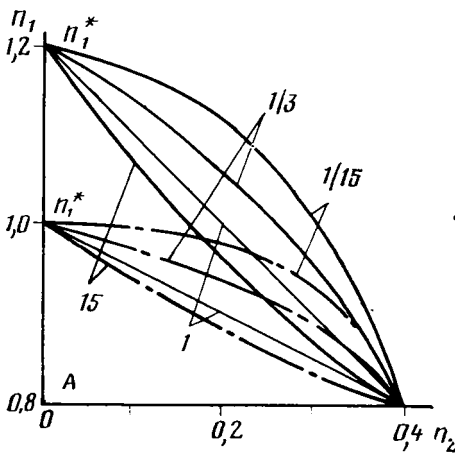
$$n_1 = \Psi(n_2, \xi^*, b_1) = (k_1 n_2^2 + k_2 n_2 + k_3) \times (1 + k_4 n_2)^{-1}, \quad (30)$$

параметры которой вычисляем через крайние значения аргументов и их производных

$$k_4 = \frac{2(n_{0,1} - n_1^*) - n_{0,2}(n_{0,1}' - n_1^{*'})}{n_{0,2}(n_{0,2} n_{0,1} - n_{0,1} + n_1^*)}, \quad (31)$$

$$k_1 = [(1 + k_4 n_{0,2})(n_{0,1} - n_1^*) - n_{0,2} n_1^{*'}] n_{0,2}^{-2}, \quad (32)$$

$$k_2 = k_4 n_1^* + n_1^{*'}; \quad k_3 = n_1^*, \quad (33)$$



Межкомпонентное соотношение концентраций в жидкой фазе $n_1 = \Psi(n_2, \xi^*, b_1)$ при различных $\xi^* = D_2^*/D_1^*$ (указаны на рисунке) для изотермы (13) с параметрами А — $n_{0,1} = 0,8$; $n_{0,2} = 0,4$; $b_1 = 70$; $b_2 = 210$; $N_\infty = = 3$ (условных концентрационных единиц), В — $n_{0,1} = 5$; $n_{0,2} = 0,3$; $b_1 = 20$; $b_2 = 400$, $N_\infty = 3$ (пунктиром обозначен случай $b_1 = 0,7$; $b_2 = 2,1$).

$$\text{где } n_{0,1} = d\Psi/dn_2 \Big|_{n_i=n_{0,i}}$$

$$n_1^* = d\Psi/dn_2 \Big|_{n_2=0, n_1=n_1^*} -$$

— значения производных на концах интервала. Они определяются путем предельного перехода в соотношении (29) и имеют вид

$$n_1^* = h_2 b_2 \xi^* N_1^* \{ h_2 [\xi^* b_1 (N_\infty - N_1^*) - b_2 N_\infty] + (1 - \xi^*) (1 + b_1 n_1^*) \}^{-1}, \quad (34)$$

$$n'_{0,1} = \{ M - [M^2 + 4b_1 b_2 n_{0,2} \times$$

$$\times (n_{0,1} - B) \xi^*]^{1/2} (2b_1 n_{0,2})^{-1}, \quad (35)$$

$$\text{где } M = b_1 n_{0,1} (2\xi^* - 1) + b_2 n_{0,2} (\xi^* - 2) + b_2 h_2 N_\infty + \xi^* (1 - Ab_1) - 1.$$

Проверка качества аппроксимации проводилась по изложенной в [12—15] методике и показала, что относительное расхождение решений по величине $n_1(n_2, \xi^*)$ не превышает 3–5 % в самом широком, имеющем физический смысл, интервале изменения параметров b_1, D^*, D_2^* , что можно считать весьма удовлетворительным для практического использования. На рисунке представлены некоторые результаты расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беринг Б. П., Серпинский В. В. Адсорбция смеси газов. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, с. 253—269. — 2. Биксон Я. М. О роли диффузионно-кинетических факторов в динамической сорбции. — Автореф. канд. дис. М., 1950. — 3. Биксон Я. М. Динамика сорбции двух компонентов из смеси. — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, с. 1017—1024. — 4. Бреслер С. Е., Уфлянд Я. С. К теории неравновесной хроматографии. — Журн. тех. физики, 1953, т. 23, с. 1443—1451. — 5. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. — М.: Наука, 1983. — 6. Дубинин М. М., Явич С. М. Теоретические основы расчета рекуперационных адсорберов, в частности для дробного фракционирования смеси газов или паров. — Журн. прикл. химии, 1936, т. 9, с. 1191—1203. — 7. Жуховицкий А. А., Забегинский Я. Л., Тихонов А. Н. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. — Журн. физ. химии, 1945, т. 19, с. 253—262. — 8. Золотарев П. П., Калинин А. И. Фронтальная равновесная динамика адсорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. Сообщение 1. — Журн. физ. химии, 1971, т. 45, с. 2597—2600. — 9. Золотарев П. П., Калинин А. И. Фронтальная равновесная динамика адсорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. Сообщение II. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 121—125. — 10. Калинин А. И., Золотарев П. П. Продольная диффузия и нелинейность изотермы в элютивной и фронтальной хроматографии. В сб.: Кинетика и динамика физической адсорбции. — М.: Наука, 1973, с. 192—196. — 11. Калинин А. И. Вопросы теории изотермической динамики адсорбции одного или двух веществ при нелинейных изотермах. — Автореф. канд. дис. М., 1973. — 12. Каменев А. С. Феноменологическое решение некоторых задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения с использованием аппроксимирующих функций. — Автореф. канд. дис. М., 1981. — 13. Каменев А. С. Использование мето-

да аппроксимирующих функций в решении некоторых задач динамической сорбции и ионного обмена смесей при внешнедиффузионной кинетике. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 4, с. 168—172. — 14. Каменев А. С. Использование метода аппроксимирующих функций в решении некоторых задач динамической сорбции и ионного обмена смесей при внутридиффузионной кинетике. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 4, с. 163—167. — 15. Каменев А. С. Решение уравнений неравновесной фронтальной хроматографии бинарных смесей методом аппроксимирующих функций. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 1, с. 167—170. — 16. Кинетика и динамика физической адсорбции. — Тр. 3-й Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. — 17. Класе и н С. Адсорбционный анализ смесей. — М.; Л.: Госхимиздат, 1950. — 18. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л.: Химия, 1970, с. 97—102. — 19. Мошаров В. Н. Модель фронтальной равновесной динамики сорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 197—201. — 20. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. — М.: Наука, 1964. — 21. Сеянин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизация ионообменных процессов. — М.: Наука, 1972, с. 25—26. — 22. Тодес О. М. Динамика сорбции смесей. — Журн. прикл. химии, 1945, т. 18, с. 591—608. — 23. Тодес О. М., Лезин Ю. С. Динамика адсорбции при высоких концентрациях и тепловыделениях. — Докл. АН СССР, 1956, т. 106, с. 307—310. — 24. Цабек Л. К. Динамика сорбции многокомпонентных систем. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 3145—3148. — 25. Markham E. C., Benton A. F. — J. Amer. Chem. Soc., 1931, vol. 53, p. 497—507. — 26. Wicke E. Kolloid. Zeitschr., 1939, Bd. 86, S. 295—313. — 27. Wilson I. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1940, vol. 62, p. 1583—1589.

Статья поступила 10 января 1986 г.