



УДК 544.726

## Многокомпонентная ионообменная кинетика массопереноса в среде ионита с вытеснительным эффектом для диффузионных концентрационных волн компонентов и немонотонным поведением кинетических кривых

Калиничев А.И.

*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.08.2014 г.

### Аннотация

Представлено теоретическое исследование с моделированием многокомпонентного кинетического диффузионного массопереноса ионов-компонентов в ионитах. Использована компьютерная модель для современных теоретических исследований кинетики нелинейного многокомпонентного массопереноса ионов. Проведены расчеты распространяющихся диффузионных концентрационных волн в трех-компонентных ионообменных системах для массопереноса двух входящих ионов и одного выходящего в ионообменных матрицах произвольных форм: г-зерне, (или го-волокне), и в планарной L-мембране.

Все результаты компьютерных расчетов представляются в терминах концепции распространяющихся диффузионных концентрационных волн трех  $i$ -компонентов  ${}_1A, {}_2B, {}_3C$  ( $i=1,2,3$ ) с  $D_A, D_B, D_C$  - диффузивностями в среде. Распространение  $X_i$  -концентрационных волн иллюстрируются авторскими расчетными графиками и анимациями, показывающими визуальное распространение и взаимодействие (интерференцию) трех-компонентных концентрационных волн ( $X_{1A}, X_{2B}, X_{3C}$ ) в матрицах ионитов различных г,го,L-форм. Получен и представлен новый вытеснительный эффект для входящих в матрицу  $B, C$ -волн как результат взаимодействия этих концентрационных волн с результирующим немонотонным поведением кинетической  $F_B(T)$ -кривой для  ${}_2B$ -компонента для различных значений  $D_i$  - диффузивностей.

**Ключевые слова:** кинетика, многокомпонентность, диффузионный массоперенос, концентрационные волны, вытеснительный эффект, кинетические кривые, немонотонность

There is presented the theoretical investigation on the basis of the computerized modeling of the multicomponent mass transfer ion exchange (IEX) kinetics. The calculations show the propagation and interference of the diffusion concentration waves of the  $i$ -components ( ${}_1A, {}_2B, {}_3C$ ) inside the matrix of  $\gamma$ -bead,  $\gamma$ -fiber, or L-membrane. It is shown the anomalous  $F_B(T)$  kinetic curve behavior during time with the non-monotonous time dependence for the various  $D_i$  - diffusivity values. The reason for the non-monotonous kinetic behavior is explained theoretically by the new displacement effect aroused due to the interaction of the two incoming  $B, C$ -waves for the  $B, C$ -components during the  $i$ -waves propagation in matrixes mentioned.

**Keywords:** multicomponent kinetics, diffusion mass transfer, kinetic curves, nonmonotonic behavior, displacement effect, concentration waves

### Введение

Ранее разработана [1-6] авторская теоретическая модель многокомпонентного нелинейного массопереноса  $i$ -компонентов в бифункциональных матрицах современных ионообменных материалах – НаноКомпозитах (НК). Предложенные в этих работах [1-6] постулаты кинетической Модели массопереноса для бифункциональных матриц НК включают ключевую концепцию двух

сосуществующих маршрутов массопереноса: маршрут I- реакции сорбции– десорбции на активных наносайтах, (описываемых количественно Законами Действующих Масс (ЗДМ) совместно с вторым со-маршрутом II, на котором реализуется многокомпонентный диффузионный ( $D_i$ ) процесс в порах НК матрицы. Диффузионный многокомпонентный массоперенос  $i$ -компонентов на маршруте II характеризуется набором  $D_i$  –диффузионных коэффициентов (диффузивностей).

Ключевая концепция с двумя со-маршрутами массопереноса в НК дает возможность включить в теоретическое рассмотрение бифункциональную (I+II) природу НК матрицы: ее «селективность» - (I) (посредством введения нано-сайтов, характеризуемых константами ассоциации-диссоциации  $K_S$  [1-6]), и многокомпонентная диффузия ( $D_i$ ) в порах матриц НК. В упомянутых публикациях [1-6] изложено детальное описание свойств многокомпонентного массопереноса в би-функциональных НК матрицах (L-мембрана, г-зерно, го-волокно), включая поведение и взаимодействие распространяющихся в среде концентрационных волн  $i$ -компонентов в НК матрицах в течении времени (Т) многокомпонентного кинетического процесса массопереноса.

Частным случаем такой НК Модели [1-6] является вариант кинетического многокомпонентного ( $i$ -компоненты) диффузионного массопереноса в матрице ионита для трехкомпонентного ионного обмена (ИО):  $(B^+ + C^+) / (R^- A^+)$  [6,7]. В отличие от бифункциональной НК матрицы в этом ИО процессе массоперенос проходит посредством только многокомпонентной диффузии ( $D_i$ ) в порах монофункциональной ИО матрицы. При этом результатом компьютерного расчета в модели являются те же распространяющиеся в матрице  $X_i$ -концентрационные диффузионные многокомпонентные профили-волны  $i$ -компонентов [6,7] с учетом взаимодействия этих  $i$ -волн за счет влияния градиентов концентраций  $X_i$ , и общего электрического поля в многокомпонентной ИО системе ионы-матрица. Потоки масс -  $J_i$  в рамках положений неравновесной термодинамики описываются классическим соотношением Нернста-Планка [8], включающим градиенты  $X_i$ -концентрации, и градиент потенциала общего электрического поля :  $\text{grad}(\phi)$ .

Здесь рассматривается многокомпонентный диффузионный массоперенос в ионообменной монофункциональной матрице (т.е. в отсутствии нано-сайтов), и значит в математическом описании процесса [6,7], отсутствуют соотношения ЗДМ [8], а также и дополнительные потоки масс, выражаемые обычно в виде внутренних “источников” и “стоков” масс  $i$ -компонентов в матрице. Математическое моделирование этого варианта многокомпонентной кинетики диффузионного массопереноса в монофункциональных ИО матрицах (L-мембрана, г-зерно, го-волокно) рассматривается далее на основе компьютерного расчета  $X_i$ -концентрационных волн  $i$ -компонентов. Описание многокомпонентного массопереноса включает известную систему диффузионных уравнений баланса масс  $i$ -компонентов с использованием соотношений Нернста-Планка для диффузионных потоков ионов с учетом дополнительно соотношений электронейтральности и отсутствия электрического тока [1,6,7,9-15].

### **Математическое описание кинетики многокомпонентного диффузионного массопереноса в монофункциональной матрице ионита**

В результате применения подхода неравновесной термодинамики с  $J_i$  потоками масс  $i$ -компонентов [8] за счет использования соотношения отсутствия

электрического тока потенциал общего электрического поля ( $\phi$ ) выражается через сумму концентрационных градиентов и исключается из математического рассмотрения [1,7-15]. В результате при этом подходе теории неравновесной термодинамики эффект взаимодействия-интерференции  $i$ -компонентов отражается суперпозицией концентрационных градиентов  $i$ -компонентов [6,7-15].

олученные результаты компьютерного моделирования для кинетического процесса многокомпонентного массопереноса  $i$ -компонентов как в НК Модели [1-6], так и в неселективном ионном обмене (ИО) [6,7] представлены посредством хорошо известной концепции «многокомпонентных концентрационных волн» (см. ниже).

Анализ и использование этой ключевой концепции в различных областях науки, включая сорбционные, ионообменные кинетические и динамические системы, а также теорию хроматографии [16], рассмотрены детально в целом ряде обзоров и монографий [7,16-27]. Термин «волна» (который можно определить как «возмущение распространяющееся в пространстве с течением времени» [27]) используется во множестве публикаций в различных областях науки, включая перколяционные процессы, механику жидкостей и газовую динамику, теорию горения, и даже уличное движение (например, распространение «пробок») [16-28]. Существуют феноменологические концепции, включая и волновую, потенциально общие для всех фильтрационных процессов, и они могут быть распространены на серию миграционных явлений таких как хроматография, седиментация, электрофорез и др. [16-26].

Многокомпонентные  $X_i$ -волны (включая здесь рассмотренные  $X_i$ -профили-распределения) рассчитываются на основе феноменологического подхода с применением балансовых дифференциальных уравнений в частных производных. Здесь для рассматриваемых случаев неселективной ИО кинетики волны-профили  $X_i$ - концентраций возникают и распространяются с течением времени ( $T$ ) вдоль расстояний  $r, r_0$ , или  $L$  в матрицах ионита ( $r$ -зерно,  $r_0$ - волокно,  $L$ -мембрана).

Компьютерные модельные вычисления в многокомпонентной ИО кинетике массопереноса выполнены для целого ряда вариантов с различными величинами  $D_i$  -диффузионных коэффициентов для  $i$ -компонентов (их диффузивности -  $D_i$ ) [2-7]. Интерпретация взаимодействий и компьютерный расчет многокомпонентных  $X_i$ - концентрационных волн играют решающую роль в авторском исследовании многокомпонентной кинетики массопереноса для ионообменных (ИО), а также и для НК систем [1-7]. Все компьютерные результаты моделирования получены с использованием безразмерных величин, включая время  $T$ , расстояния ( $r, r_0, L$ ),  $X_i$  –концентрации,  $D_i$  – диффузионные коэффициенты и др. Результаты включают в основном профили многокомпонентных  $X_i$ -концентрационных волн и расчеты их распространений и взаимодействий в ИО матрице вдоль  $r, r_0, L$ -расстояний в кинетическом процессе с течением безразмерного времени –  $T = D_0 t / (L_0)^2$  ( $D_0, L_0$  – масштабные величины).

Теоретический подход в моделировании с решением системы дифференциальных уравнений многокомпонентного материального баланса  $i$ -компонентов с «диффузионным потенциалом» [8] аналогичны ранее известным [6,7,9-15]. Этот феноменологический подход с решением балансовых диффузионных дифференциальных уравнений в частных производных для каждого диффундирующего  $i$ -компонента включает, помимо градиентов  $i$ -концентраций, эффект общего электрического поля.

В отличие от ранее производившихся исследований здесь в кинетической модели многокомпонентный диффузионный массоперенос рассматривается не

только в сферическом  $r$ -зерне ионитов, но и в цилиндрическом  $ro$ -волоке, а также и в планарной  $L$ -мембране (где  $L_0$  – толщина мембраны).

Распространенность и эффективность феноменологического подхода с модельным компьютерным рассмотрением распространяющихся и взаимодействующих в среде многокомпонентных концентрационных  $i$ -волн в кинетике и динамике сорбции и ионного обмена подробно рассмотрена в целом ряде обзоров [7,9-11,16-23].

Прежде чем будут рассмотрены многокомпонентные (тернарные) варианты распространения  $X_i$ -концентрационных волн в неселективной ИО кинетике массопереноса, здесь на микрофотографии  $r$ -зерна ионита (Рис. 1а,б) продемонстрировано в качестве наглядного примера поведение концентрационной волны в простейших случаях для одного  $i$ -компонента ( $i=1$ ), что, как известно, соответствует бинарному ИО ( $i/j$  или здесь  ${}_2B/{}_1A$ ).

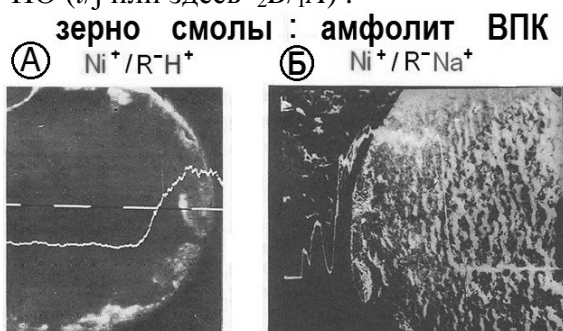


Рис. 1а, б. Экспериментальные микрофотографии (SCM); бинарный ИО ( ${}_2B/{}_1A$ ). Распространение входящих  $Ni$ -концентрационных волн к центру  $r$ -зерна: (а); (б) :  $Ni^+$  - волны-профили. Два типа ИО:  $Ni$ -волна (неселективный ИО - слева);  $Ni$ -волна с резкой границей (селективный ИО, справа). ВПК амфолит (Россия).

На рис. 1а(слева),Б(справа) в виде профилей (светлые линии)  $Ni^+$  ( $X_B$ ) показаны бинарные  $i$ -волны в  $r$ -зерне матрицы ионита для двух типов бинарного ИО ( ${}_2B/{}_1A$ ). Микрофото показывает входящую диффузионную однокомпонентную  $Ni^+({}_2B)$ -волну в двух простых типичных случаях (расплывающаяся и стационарная волны), и их распространение к центру зерна [11]. Микроструктура матрицы ИО видна (дополнительно) на рис. Б (справа) в эксперименте с отечественным амфолитом ВПК.

Компьютерное теоретическое исследование массопереноса  $i$ -компонентов в тернарной неселективной ИО системе [6,7] дает возможность показать влияние многокомпонентной диффузии ( $D_i$ ), а также оценить влияние величин этого многокомпонентного ( $D_i$ ) фактора на распространение и взаимодействие-интерференцию  $X_i$  - концентрационных волн в ИО матрицах различных форм ( $r,ro,L$ ).

Существует ряд общих результатов в рассматриваемой области многокомпонентной кинетики ИО, полученных в более ранних публикациях [9-15,29] с теоретическими рассмотрениями для тернарной неселективной кинетики ионного обмена, представленной здесь, а также в [2-7]. Основное существенное различие в опубликованных ранее подходах [12-15, 29] с данными авторских результатов состоит в том, что в них [2-7] рассмотрена интерференция трех ( $i=1A,2B,3C$ ) волн  $X_i$ -концентраций с одновременным включением в рассмотрение интегральных кинетических  $F_i(T)$ -кривых, соответствующих процессу. Концентрационные локальные  $i$ -волны:  $X_i(r;ro;L)$ -профили вычисляются в процессе одновременно и в параллель с кинетическими  $F_i(T)$ -кривыми (рис. 2а,б). Важно для

восприятия этих компьютерных расчетов, что они представлены в одной горизонтали, т.е. «бок о бок», как на рис. 2а,б  $\{X_i(r; r_0)\text{-слева, и } F_i(T)\text{-справа}\}$ . В то же время в публикациях [12-15,29] не рассчитывались, и не получены профили  $X_i$  – концентраций, а исследованы экспериментально (и частично теоретически) только интегральные характеристики кинетического процесса:  $F_{it}(T)$ , и к тому же только для сферического  $r$ -зерна. Изучение расчетных результатов взаимодействия-интерференции распространяющихся волн  $X_i$ -концентраций не проводилось в работах [12,14,15,29].

Наиболее общий подход был применен в современной авторской публикации [6,7] с компьютерными расчетами многокомпонентных диффузионных профилей  $X_{i,r_0}$ - концентраций вместе с изучением на объединенных, («спаренных») рисунках  $\{X_i(\text{слева})\text{- } F_i(\text{справа})\}$  (Рис.2а,б) результатов взаимодействий этих  $i$ -волн и соответствующего немонотонного поведения интегральных характеристик: кинетических  $F_{2r,r_0}(T)$ – кривых. Такой авторский подход [6,7] дает оригинальную интерпретацию результатов компьютерного моделирования, включающих и упомянутый новый вытеснительный эффект интерференции  $X_{i,r_0}$ -волн.

Таким образом, концепция распространяющихся и взаимодействующих в среде диффузионных концентрационных  $i$ -волн является весьма плодотворной, а с применением составных, «парных» рисунков вида рис.2а,б облегчает восприятие основного смысла полученных результатов (особенно нового вытеснительного эффекта для  $i$ -волн  $B, C$ -компонентов) в упомянутых исследованиях [6,7].

Далее рассматривается тернарный ИО кинетический процесс массопереноса в матрицах ионита:  $({}_2B^+ + {}_3C^+)_{\text{раствор}}/R({}_1A^+)_{\text{ионит}}$ , где две диффузионные  ${}_2B, {}_3C$ -волны  $X_i$ -концентраций диффундируют от границы с внешним раствором внутрь матрицы ионита, который вначале содержал только  ${}_1A^+$ -ионы. В результате компьютерного моделирования визуально продемонстрирован (с помощью авторских расчетных: как составных рисунков так и соответствующих расчетных научных анимаций) [6,7] новый вытеснительный эффект для трех взаимодействующих (интерферирующих) диффузионных волн: двух  ${}_2B, {}_3C$  – волн, распространяющихся внутрь матрицы, и одной выходящей  ${}_1A$  – волны, диффундирующей из матрицы ионита в раствор [6,7].

На этом этапе при обсуждении аномального немонотонного поведения кинетических кривых  $F_{Br,r_0}(T)$  (рис. 3а,б; 4а,б) следует провести сравнительное рассмотрение ранее опубликованных результатов [12,14,15,29], полученных при экспериментальном исследовании и компьютерном моделировании тернарной внутрдиффузионной ИО кинетики массопереноса  $i$ -ионов :  $i = {}_1A, {}_2B, {}_3C$  - компоненты. Три варианта неселективной ИО кинетики рассматривались ранее в публикациях в конце прошедшего века [12,14,15,29] с получением нескольких случаев немонотонного, аномального поведения  $F_{Br}(T)$ -кривых в сферических  $r$ -зернах ионита.

В современных авторских публикациях [6,7] теоретическое моделирование для случаев тернарного неселективной ИО кинетики расширено дополнительно на три различные практически важные формы ИО матрицы :  $r$ -зерно,  $r_0$ -волокно, и планарная  $L$ -мембрана.

Обобщенный подход с применением дифференциальных уравнений материального баланса (в частных производных), используемый в публикациях [12,14,15] для трех компонентов ( $i = {}_1A, {}_2B, {}_3C$ ), позволяет рассчитывать концентрационные профили в ИО матрице, однако в работах [12,14,15] эта возможность использована далеко не в полной мере.

В первой публикации [12] для моделирования тернарной ИО кинетики с аномальным, немонотонным поведением кинетической кривой  $F_{Br}(T)$  был рассчитан

только один вариант с определенным соотношением диффузивностей -  $D_A:D_B:D_C = 1:5:0.2$ . Однако в этой статье [12], не представлено ни одного варианта расчета распространяющихся в ИО матрице концентрационных  ${}_1A, {}_2B, {}_3C$  – волн. К сожалению, не проведено обсуждение никаких причин немоного, аномального поведения  $F_{Br}(T)$ - кривой, а также не представлены вообще какие-либо концентрационные  $X_{ir}$ -профили [12]. Поэтому новый вытеснительный эффект для интерферирующих  ${}_1A, {}_2B, {}_3C$  – волн не был получен, и не продемонстрирован, и, естественно, даже не обсуждался. Авторы [12], к сожалению, не представили никаких заключений и предположений о вытеснительном эффекте для  ${}_1A, {}_2B, {}_3C$  – концентрационных волн, а также и о возможности возникновения эффекта для взаимодействующих  $X_i$ -концентрационных кривых в ИО матрице в этом случае [12] немоного поведения  $F_{Br}(T)$ - кривой.

В продолжении этой темы важно обсудить полученные в работе японских исследователей [14] экспериментальные результаты вместе с последующим теоретическим анализом этих же авторов [15] для тернарной неселективной ИО диффузионной кинетики массопереноса. Экспериментальные результаты [14] для внутридиффузионной тернарной ИО кинетики включают немоные интегральные кинетические кривые  $F_{Br}(T)$ , где в экспериментах с используемой кинетической ячейкой получено накопление  ${}_2B$  ионов ( $H^+$  или  $Na^+$ ) для усредненных интегральных величин [14]. Немоные экспериментальные интегральные кинетические  $F_{Br}$ -кривые получены для сорбционной стадии ИО: а)  $({}_2Na^+ + Zn^{2+})/(R^-H^+)$  и б)  $({}_2H^+ + Zn^{2+})/(R^-Na^+)$  для различных типов ИО смол - Dowex и Diaion [14]. Экспериментальные зависимости найдены [14] для накопления  ${}_2B$  - компонента ( ${}_2H^+$  или  ${}_2Na^+$  ионов) и представлены как умеренные кинетические пики на двух интегральных  $F_{2Br}(T)$ -кривых при следующем соотношении для трех диффузивностей:  $D_{1H} > D_{2Na} \gg D_{3Zn}$ . Проведенный этими же авторами теоретический анализ [15] был применен для объяснения авторских экспериментальных результатов [14]. В статье [15]  $X_{Br}$  - концентрационные профили рассчитывались для двух случаев «ИО сорбции»: а)  $({}_2Na^+ + Zn^{2+})/(R^-H^+)$ ; б)  $({}_2H^+ + Zn^{2+})/(R^-Na^+)$ . Накопление ионов  ${}_2Na^+$ (а), или  ${}_2H^+$  (б), объяснялось на основе качественного обсуждения концентрационных градиентов  ${}_2Na^+$ (а);  ${}_2H^+$ (б) путем сравнения их с влиянием градиента электрического поля:  $grad \phi$  [14,15]. Обсуждения возможности возникновения вытеснительного эффекта при взаимодействии-интерференции  $X_i$  - концентрационных волн отсутствует, и его возможное существование не обсуждается, и не принимается во внимание в этих работах [14,15].

Новый вытеснительный эффект как следствие интерференции распространяющихся в матрице волн-профилей  $X_i$  – концентраций рассчитан, и обсужден детально только в авторских публикациях [6,7]. Здесь представлено также дополнительное обсуждение влияния на интенсивность вытеснительного эффекта форм матриц ионитов (г-зерно, го-волокно, и планарная L-мембрана). Здесь, и в [6,7], этот новый вытеснительный эффект, возникающий при интерференции распространяющихся в матрице  $X_i$  - концентрационных волн, а также его влияние на появление, а также и на величину максимума  $F_B^{max}$  на интегральной, кинетической  $F_B(T)$ -кривой демонстрируется наглядно с помощью упомянутого способа использования «объединенных в пару» рисунков на одной горизонтали («бок о бок»), а именно: {(слева)  $X_i$ -профили -  $F_i(T)$ -кривые (справа)} (см. ниже рис. 2а,б).

Говоря о немоном, аномальном поведении кинетической  $F_B(T)$ -кривой, следует упомянуть еще один результат, полученный ранее в статье [29] для рассматриваемого тернарного варианта внутридиффузионной ИО кинетики. В публикации [29] показано и обсуждено качественно немоное поведение

кинетической  $F_{Br}(T)$  – кривой для ИО кинетики трех ионов ( ${}_1A=Na^+$ ,  ${}_2B=K^+$ ,  ${}_3C=Sr^{2+}$ ) в г-зерне для отечественной смолы КУ-2х8.

Немонотонное, аномальное поведение кинетических кривых  $F_{2Br}$  объяснено в работе [29] на основе авторской теории МПЕ для тернарной ( ${}_1A=Na^+$ ,  ${}_2B=K^+$ ,  ${}_3C=Sr^{2+}$ ) ИО кинетики с включением эффектов потенциала электрического поля. Модель МПЕ авторов [29] основана на обычных дифференциальных уравнениях баланса масс, которые принципиально не дают возможности проводить расчет концентрационных  $X_i$ -профилей.

Такую возможность расчета может дать только использование балансовых дифференциальных уравнений в частных производных. Таким образом, изучение многокомпонентной ионообменной кинетики на основе МПЕ теории, проведенное ее авторами в [29], применимо только для изучения поведения интегральных характеристик кинетических кривых  $F_{it}(T)$ . При этом изучение распространения концентрационных  $X_i$ - волн-профилей, и их взаимодействий (а значит и изучение вытеснительного эффекта для взаимодействующих диффузионных  $X_i$  концентрационных волн) невозможно на основе МПЕ теории, т.к. интерферирующие  $X_i$  -концентрационные волны не могут быть включены в рассмотрение на основе обычных дифференциальных уравнений баланса, используемых в [29].

Новый вытеснительный эффект как результат взаимодействия-интерференции  $X_i$ - концентрационных волн может быть исследован только на основе включения в рассмотрение концентрационных  $i$ -волн [6,7], распространяющихся в ИО матрицах

Специально отметим, что появление этого эффекта с аномальным (немонотонным) поведением интегральной характеристики: кинетической  $F_B(T)$ – кривой (с наличием  $F_B^{max}$ ) возможно только, если число компонентов более двух (т.е.  $n \geq 3$ ) [6,7]. Интегральное проявление вытеснительного эффекта при интерференции  $i$ -волн [6,7] говорит о накоплении  $i$ -компонента до максимальной величины ( $F_B^{max}$ ), которая затем уменьшается за счет краткого обратного диффундирования  $i$ -компонента из матрицы в раствор до равновесного состояния смеси ионов в матрице. Такое интерферирующее поведение диффундирующих  $i$ -компонентов обусловлено не только влиянием концентрационных градиентов ( $D_i \text{grad } X_i$ ), но и осложняющим диффузию влиянием градиента общего электрического поля ( $D_i \text{grad } \phi$ ), обсуждавшимся ранее (см. Раздел 2).

Естественно, что использование концепции волн и метод наглядного представления «бок о бок» на рис. 2 а,б:  $\{X_i\text{-волн (слева) } -F_i(T)\text{-кривых (справа)}\}$  требует расчетов  $X_i$ - концентрационных волн, т.е. решения балансовых многокомпонентных диффузионных дифференциальных уравнений в частных производных, как это и осуществлено в работах [2-7]. При этом в многокомпонентном кинетическом диффузионном процессе при определенных соотношениях между диффузивностями ионов ( $D_i$ ,  $i=1A, 2B, 3C$ ) возникает обсуждаемый новый вытеснительный эффект в результате взаимодействия возникших в процессе волн-профилей  $X_i$ -концентраций двух входящих ( $i=2B, 3C$ ), и одного выходящего ( $j=1A$ ) компонентов, диффундирующих в порах матрицы ионообменника.

## Вытеснительный эффект при взаимодействии двух входящих концентрационных волн в монофункциональной матрице

В результате компьютерного моделирования для ряда вариантов [6,7] были вычислены распространяющиеся  $X_i$ -концентрационные волны в ИО матрице для случая тернарной неселективной ИО кинетики. В модельных исследованиях наиболее интересными вариантами поведения кинетических  $F_i(T)$ -кривых являются их нестандартные немонотонные зависимости во времени  $T$  с наличием  $F_i^{\max}$  (Рис. 2а,б, *справа*).

На «спаренных» рис. 2а(г),б(го)  $\{(слева)X_i(r, T^k) - F_i(T)(справа)\}$  показан процесс распространения во времени ( $0 < T^k < 3$ )  $X_i$ -концентрационных волн (*слева*), а также интегральные кинетические кривые  $-F_i(T)$  (*справа*) для  $r$ -зерна(а), и го-волокна (б) ионита. Эти зависимости: профили  $X_i$ -концентраций (*слева*) и кинетические кривые  $F_i(T)$  (*справа*) получены путем численного решения дифференциальных балансовых уравнений (в частных производных, см. выше). Чтобы наглядно подчеркнуть аномальный, немонотонный характер расчетной кинетической кривой  $F_B(T)$ , максимум на ней -  $F_B^{\max}$  отмечен «цветной точкой» (см. максимум  $F_B^{\max}$  на рис.2а,б, *справа*).

Профили  $X_i(r; го, T^k)$  есть зависимости от расстояний  $r(a); го(б)$  в данный текущий момент времени  $T^k$ . Кинетическая кривая  $F_B(T)$  выражает зависимость от времени процесса -  $T$ , поэтому каждое значение  $F_B(T^k)$  для текущего значения времени -  $T^k$  наглядно изображено на кинетической кривой  $F_B(T)$  «кружком» ( ). Значит изображение всего процесса во времени  $T$  отображается на кинетической кривой  $F_{2,B}(T)$  перемещением («пробеганием») «белого кружка»  $F_B(T^k)$  по всей кривой  $F_B(T)$  (рис. 2 а,б, *справа*).

На серии (*слева*) рисунков 2а, $r$ -зерно) и 2б, $го$ -волокно) наблюдение за перемещением волновых профилей  $X_i$ -концентраций во времени ( $0 < T^k < 3$ ) соответствует перемещению сверху вниз по *левой* стороне рис.2а(г), (или рис. 2б(го)) от начального  $T_{r,го}^1$ :  $T_{r,го}^1=0.25(a)$ ; ( $T_{го}^1=0.5(б)$ ) вниз к конечному  $T_{r,го}^3$ :  $T_{r,го}^3=1(a)$  ( $T_{го}^3=2(б)$ ) моментам времени  $T^k$ .

При этом в *правой* части рис. 2а,б «кружок пробегает» по кинетической  $F_{B,r,го}(T)$ - кривой от  $T_{r,го}^1$  ( $T_{r,го}^1=0.25$ ;  $T_{го}^1=0.5$ ) до  $T_{r,го}^3$  ( $T_{r,го}^3=1$ ;  $T_{го}^3=2$ ) (рис. 2а,б, *справа*).

Рассматриваемый диапазон времени процесса ( $0.25 < T^k < 3$ ) включает себя и время  $T_{mr}$  (или  $T_{mro}$ ), соответствующее  $F_B^{\max}$ -максимуму на кинетической кривой  $F_B(T)$ . Это означает, что этот диапазон ( $T_{r,го}^1 - T_{r,го}^3$ ) включает и описание почти всего процесса накопления  ${}_2B$ -концентрации до моментов близких к выходу на плато ( $T_{r,го}^3$ ).

На кривых  $F_{2,r,го}(T)$  (*справа*) отображены текущие моменты  $T^k = T_{r,го}^{1-3}$  для  $X_i$  (*слева*); локализация *вытеснительного* эффекта для  ${}_2B$ ,  ${}_3C$ -волн (*слева*) указана стрелками  $\ddagger$  и соответствует положению «головы»  ${}_3C$ -волны (3). «Цветные точки»  $\{F_{B,r,го}^{\max}; T_{mr, mro}\}$  обозначают максимум на  $F_{2,r,го}$ - кривых:  $T_{mr} = 0.85 < T_{mro} = 1.66$ . ( $D_1=0.20, D_2=0.02$ )  $\gg$  ( $D_3=0.001$ ).;  $T_r^k=0.25, 0.5, 1$ ;  $T_{го}^k=0.5, 1, 2$ . См. Текст.

Рис. 2а,б (*слева*,  $X_i$ ) показывают расчетный кинетический диффузионный процесс распространения  $X_i$ -концентрационных волн к центру (Center, *слева*)  $r, го$ -матриц во времени ( $T_{r,го}^1 - T_{r,го}^3$ ) в матрицах различных форм: сферическом  $r$ -зерне (а) и цилиндрическом  $го$ -волокне (б). Рис. 2а,б (*слева*) показывают, что постепенное накопление  ${}_2B$ -концентрации в  $X_{2B,r,го}$ -волнах в  $r, го$ -матрицах проходит с увеличением скачка концентрации.



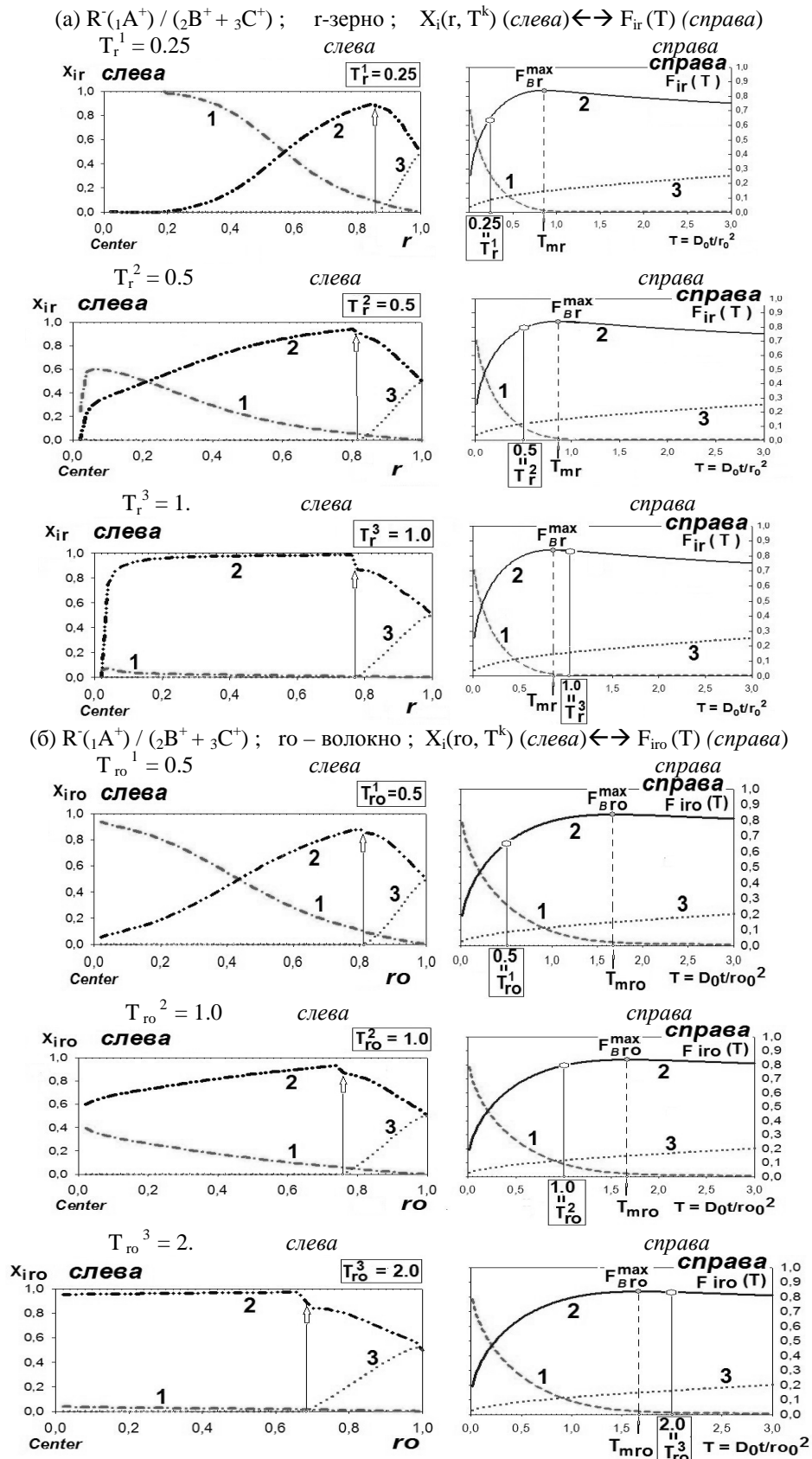


Рис. 2.а(г),б(г<sub>0</sub>). Неселективный ИО. Рисунки в «паре»: {слева,  $X_i$ -волны, ; кривые  $F_i$ , справа}. Слева: вытеснение  $2B$ -волны с накоплением (стрелки) на «головном участке»  $3C$ -волны (3), распространение  $i$ -волн ( $i=1,2,3$ ):  $X_{i,r_0}(T^k)$  (а, б, слева). Справа:  $F_{i,r_0}(T)$ -немонотонные кинетические кривые:  $F_{Br}$  (2а);  $F_{Br_0}$  (2б). Кривые  $i=1,2,3$ ;  $X_i, F_i$ .

На рис. 2а,б (слева) локализация скачков отмечена на  $X_{2B}(r,ro)$ -волнах стрелками ( $\uparrow$ ). Из сопоставления положения скачков в  $X_{2B}$ -волнах (стрелки) с положением  $X_{3C}(r,ro)$ - волны (кривая 3) следует, что накопление (скачок)  $X_{2B}$ -концентрации происходит в головной части (где  $X_{3C} \sim 0$ ) медленной  $X_{3C}$ -волны ( $D_C \ll D_B$ ). Факт  $X_{2B}$ -накопления по причине того, что медленная  $X_{3C}$ -волна своей головной частью с течением времени  $T$  «наступает» на  $X_{2B}$ -волну (кривая 2), вытесняя («выдавливая») перед собой эту  $X_{2B}$ -волну, обуславливает появление  $F_B^{\max}$ -максимума на кинетических  $F_{2Br,ro}$ -кривых (рис.2а,б,справа). Наличие умеренного пика максимума на  $F_{2Br,ro}$ -кривых и есть интегральное проявление вытеснительного эффекта в результате взаимодействия  $X_{3C}, X_{2B}$ -волн (рис.2а,б, слева). Максимум скачка  $X_{2B}$ -концентрации достигается ближе к моменту  $T_{r,ro}^3$  в интервале времени ( $T_{r,ro}^2 < T_{mr,ro} < T_{r,ro}^3$ ), (рис. 2а,б).

Это сопоставление наглядно показывает, что детали распространения  $X_i$ -концентрационных волн, включая зарождение и развитие вытеснительного эффекта, хорошо анализируются с помощью использования «составных» (т.е. в «паре») рисунков вида рис. 2а,б {(слева)  $X_i(r,ro; T^k) - F_i(T)$  (справа)} на одной горизонтали.

Еще нагляднее диффузионный процесс распространения  $X_i$ -концентрационных волн демонстрируется, если использовать для представления авторские компьютерные научные анимации, которые состояются из «парных» расчетных рисунков (вида рис. 2а,б) с малой дискретностью во времени  $T$  при их включении (в виде фреймов-рисунков) в расчетные анимации.

Накопление в  $X_{2B}$ -волне имеет место для обоих вариантов ( $r,ro$ -матрицы), и величина максимума на кинетических  $F_B(T)$ -кривых примерно одинакова:  $F_{Br,ro}^{\max} \sim 0.85$  (Рис. 2а,б, справа). Естественно, что  $X_{2B}$ -накопление зависит от соотношения диффузионных коэффициентов  $D_i$  для  $i$ -компонентов, и проходит быстрее для матрицы  $r$ -зерна (в сравнении с  $ro$ -волоком). Для используемых здесь  $D_i$ -величин полученное соотношение примерно:  $T_{ro}^{\text{fin}} \sim 2T_r^{\text{fin}}$ .

Сопоставление интегральных кинетических  $F_{2Br,ro}$  кривых рассматриваемого тернарного ИО диффузионного кинетического процесса для двух разных форм ( $r$ -,  $ro$ - матриц,  $F_{2Br,ro}$ , справа, рис. 2а,б) показывает, что процесс в  $r$ -зерне проходит в 2. раза быстрее чем в  $ro$ -волоке. Для времени окончания кинетического процесса  $T_{r,ro}^{\text{fin}}$  (вблизи области насыщения кривых  $F_{ir,ro}(T)$ ) имеем соотношение:  $T_{ro}^{\text{fin}} \sim 2T_r^{\text{fin}}$  (рис. 2а,б, справа). Отметим, к тому же, что для времен -  $T_{mr,ro}$ , наступления максимума  $F_{2B}^{\max}$  (рис. 2а,б, справа), справедливо соотношение  $T_{mr}(0.85) < T_{mro}(1.66)$ , показывающее, что и максимум  $F_B^{\max}$  на кинетической кривой  $F_B(T)$  достигается для  $r$ -зерна в 2. раза быстрее, чем для  $ro$ -волока (рис. 2а,б,справа,  $T_{mro} \sim 2T_{mr}$ ).

Диффузионный процесс распространения  $X_i$ -волн в сферическом  $r$ -зерне проходит быстрее, чем в цилиндрическом  $ro$ -волоке по достаточно простой «геометрической» причине: из-за разной степени уменьшения объема доступного для диффузии в  $r$ -сфере и в  $ro$ -цилиндре. По мере движения  $X_i$ -волны концентрации к центру ( $r$ -сферы или  $ro$  цилиндра) текущий свободный объем для диффузии вещества в сферическое  $r$ -зерно уменьшается гораздо резче, чем текущий объем для диффузии вещества в цилиндрическое  $ro$ -волоко. Это различие в уменьшении доступных для диффузии объемов в  $r$ -сфере и  $ro$ -цилиндре приводит к более медленному накоплению  $X_{2B}$ -концентрации в случае цилиндрического  $ro$ -волока.

Этим же различием для  $r$ -сферы и  $ro$ -цилиндра в форме и в объеме доступном для диффузии  $i$ -компонентов объясняется более резкий скачок  $X_{2B}$ -концентрации в  $X_{2B}$ - волне для сферического  $r$ -зерна (Рис. 2а, слева), и соответственно менее

резкий скачок  ${}_2B$ -концентрации в  $X_{2B_{r_0}}$  – волне (накопление не такое резкое) для цилиндрического  $r_0$ -волокна (см. рис. 2б, *слева*).

Для планарных  $L$ -мембран такой вытеснительный эффект при взаимодействии  ${}_3C, {}_2B$ -волн не получен в расчетах при компьютерном моделировании. Основная причина заключается в очевидном факте: в  $L$ -мембране с ее левой стороны ( $L=0$ ) имеется постоянный сток масс в раствор, который вообще исключает накопление масс. В то же время очевидно, что никакого стока масс в центре ( $r, r_0 = 0$ ) сферического  $r$ -зерна, и цилиндрического  $r_0$ -волокна не существует. Отметим здесь еще одно геометрическое отличие между  $L$ -мембраной и  $r$ -зерном, ( $r_0$ -волокном): в диффузионном процессе текущий свободный объем для диффузионных концентрационных волн уменьшается линейно в  $L$ -мембране, и не так резко как для двух других форм матрицы.

Таким образом, здесь с помощью метода составных рисунков («пара»: {(слева),  $X_i$ -волны~(справа),  $F_i(T)$ -кривые} (рис. 2а,б), расположенных на одной горизонтали продемонстрированы наглядно примеры эффективности применения в кинетической задаче многокомпонентного ИО массопереноса ключевой концепции: «многокомпонентные  $i$ -концентрационные волны». Показано наглядно также их распространение и взаимодействие в  $r, r_0, L$ -матрицах [6] для кинетического тернарного ионного обмена:  $(B^+ + C^+)_{\text{раствор}} / (R^- A^+)_{\text{матрица}}$ .

Эффект вытеснения, возникающий (при определенных соотношениях между  $D_i$  – величинами, см. ниже) при совместном движении к центру  $r, r_0$ -матриц входящих  ${}_2B, {}_3C$ -волн за счет «набегания» медленной  $X_{3C}(r; r_0)$  – волны на другую быструю  $X_{2B}(r, r_0)$ -волну ( $D_B \gg D_C$ ), является естественной причиной нестандартного поведения кинетической кривой  $F_{B, r_0}(T)$  во времени  $T$  (рис. 2а,б, *справа*).

В результате моделирования при компьютерном решении уравнений материального баланса для  $i$ -компонентов определены области значений диффузивностей  $D_i$  при которых возникает такой вытеснительный эффект для волн  $X_{2,3}$ -концентраций (см. раздел ниже, а также [6,7]). В результате здесь показано, что кроме величин  $D_i$  вытеснительный эффект зависит от формы  $r, r_0$ -матриц, и этот эффект не возникает в простых случаях диффузии в  $L$ -мембранах.

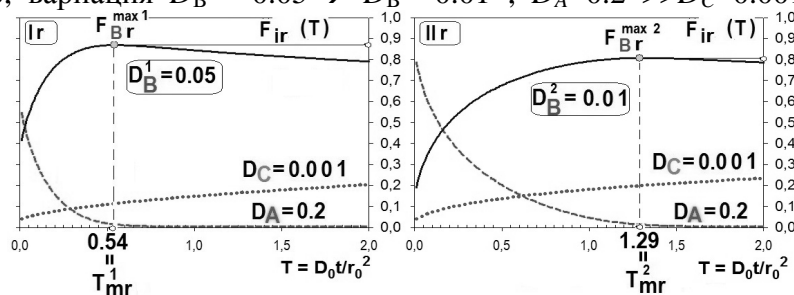
### **Зависимость эффекта вытеснения для концентрационных волн от $D_i$ диффузивностей $i$ -компонентов**

В этом разделе на основе результатов компьютерного моделирования обсуждается влияние  $D_i$  диффузивностей  $i$ -компонентов на интенсивность вытеснительного эффекта для  $X_{2,3}$ -концентрационных волн (рис.2а,б, *слева*), а также на поведение немонотонных кинетических кривых  $F_{2, r_0}(T)$ , с соответствующими величинами максимумов  $F_{B, r_0}^{\max}$  (Рис. 2а,б, *справа*).

Компонент  ${}_1A$  ( $i=1$ ) образует  $X_{A, r_0}$ -концентрационную волну, которая распространяется и диффундирует в раствор из ИО матрицы. Чем быстрее эта диффузионная  $X_{A, r_0}$ -концентрационная волна перемещается из  $r, r_0$ -матриц в раствор (т.е. чем больше величина  $D_A$  – диффузивности) тем ярче проявляется действие вытеснения со стороны  ${}_3C$ -волны на движение концентрационной  ${}_2B$ -волны (рис. 2а,б, *слева*) к центру  $r$ -зерна или  $r_0$ -матрицы с соответствующим накоплением  ${}_2B$ -концентрации.

Рисунки 3а,б, показывают поведение немонотонных  $F_{2B, r_0}(T)$ -кривых в зависимости от вариаций:  $D_B^1 \rightarrow D_B^2$  (в прямоугольнике, Рис. 3) величин диффузивностей вытесняемого  ${}_2B$ -компонента.

(а) г-зерно, вариация  $D_B^1 = 0.05 \rightarrow D_B^2 = 0.01$ ;  $D_A = 0.2 \gg D_C = 0.001$ ;  $0 < T < 2$ .



(б) го – волокно.  $D_B^1 = 0.4 \rightarrow D_B^2 = 0.01$ ;  $D_A = 0.2 \gg D_C = 0.001$ ;  $0 < T < 3$

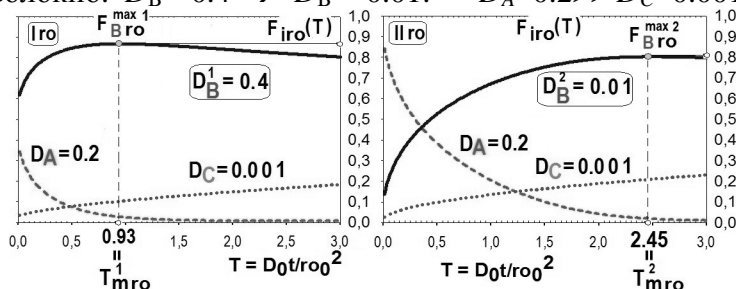


Рис. 3. а,б. Вариации  $D_B^1 \rightarrow D_B^2$ . Различное поведение немонотонных кинетических кривых  $F_{Br,ro}(T)$  в зависимости от вариации  $D_B$ : (а) г-зерно (Ir,IIr); (б) го–волокно (Iro,IIro). Точки максимума:  $F_B^{\max 1,2}$  на кинетических  $F_{Br,ro}(T)$  – кривых отмечены цветом, а времена:  $T_{mr}^1 = 0.54$  (Ir),  $T_{mr}^2 = 1.29$  (IIr);  $T_{mro}^1 = 0.93$  (Iro);  $T_{mro}^2 = 2.45$  (IIro).  $D_A = 0.2$ ,  $D_B$ ,  $D_A \gg D_C(0.001)$ .

Аналогичное поведение немонотонных  $F_{2r,ro}(T)$ -кривых в зависимости от вариаций величин  $\{D_A^1 \rightarrow D_A^2\}$  ( $D_A$ , «в прямоугольниках») рассчитана и представлена на рис. 4а,б.

Из сравнения рис. 3,4(а) с рис. 3,4(б) следует, что как и было отмечено ранее кинетический процесс для г-зерна проходит с большей скоростью, чем в го–волокне.

С уменьшением величин диффузивностей -  $D_B$  (или  $D_A$ ) уменьшается максимальная величина накопления  $2B$  – компонента:  $F_B^{\max}$  (вариации  $D_B^1 \rightarrow D_B^2$ , рис. 3а,б; вариации  $D_A^1 \rightarrow D_A^2$ , рис. 4а,б). Из рис. 3,4(а,б) следует, что уменьшение величин коэффициентов диффузии  $D_B$  (или  $D_A$ ) ведет не только к уменьшению накопления  $2B$ - компонента, но и к увеличению времени накопления  $T_{mr}$ , рис. 3а,4а (или  $T_{mro}$ , рис. 3б,4б) (см. также [6,7]).

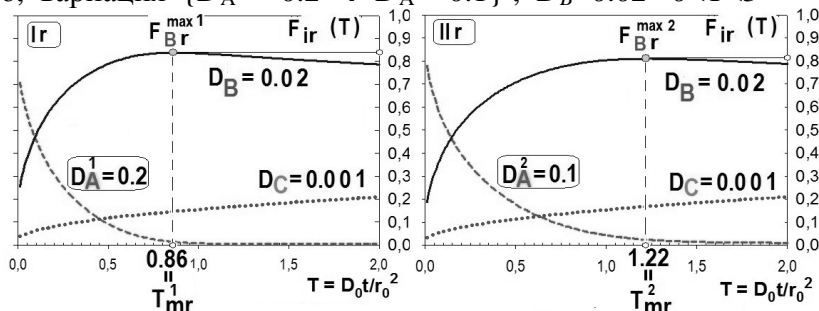
Таким образом, для немонотонной кинетической кривой  $F_{2,Br,ro}(T)$  уменьшение максимума  $F_B^{\max}$  имеет место:

1. Для  $D_B^1 \rightarrow D_B^2$  - вариации (рис. 3а,б) при уменьшении величины  $D_B$  от больших  $D_B^1$ (а) до малых  $D_B^2$ (б) значений, и аналогично
2. Для  $D_A^1 \rightarrow D_A^2$  вариаций (рис. 4а,б) при уменьшении величины  $D_A$  от больших  $D_A^1$ (а) до малых-  $D_A^2$ (б) значений.

Уменьшение максимума  $F_B^{\max}$  означает соответствующее уменьшение накопления  $2B$ -концентрации и, следовательно, вытеснительный эффект уменьшается с уменьшением  $D_A$ ,  $D_B$  величин как для г-зерна, так и для го-волокна.

Таким образом, вытеснительный эффект не будет иметь места при дальнейшем значительном уменьшении ( $D_{A,B}^{1,2} > D_{A,B}$ ) величин  $D_A$ ,  $D_B$  - диффузивностей. Из рис. 3 а,б и 4а,б видно, что пик с максимумом  $F_{Br,ro}^{\max}$  очень мал для величин  $D_B \sim 0.01$  (рис. 3а,б) и для величин  $D_A \sim 0.1$  (рис. 4а,б), и поэтому при величинах  $D_A, D_B$  меньше этих значений вытеснительный эффект не возникнет.

(а) г-зерно, вариация  $\{D_A^1 = 0.2 \rightarrow D_A^2 = 0.1\}$ ;  $D_B = 0.02$   $0 < T < 3$



(б) го – волокно, вариация:  $\{D_A^1 = 0.35 \rightarrow D_A^2 = 0.15\}$ ;  $D_B = 0.02 \gg D_C = 0.001$ ;  $0 < T < 3$

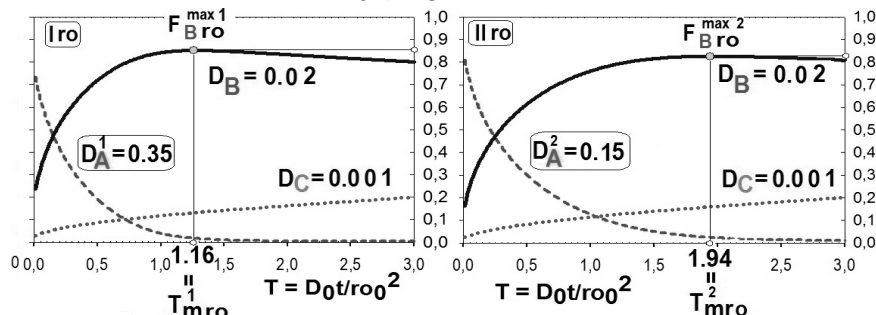


Рис. 4. а,б. Вариации-  $D_A^1 \rightarrow D_A^2$ . Различное поведение немонотонных кинетических кривых  $F_{Br,ro}(T)$  в зависимости от вариации  $D_A$ : (а) г-зерно (I,II); (б) го–волокно (I,II) Точки максимума  $F_B^{\max 1,2}$  на кинетических  $F_{2r,ro}(T)$  - кривых отмечены цветом, а времена: (а)  $T_{mr}^1 = 0.86$ (I),  $T_{mr}^2 = 1.22$ (II); (б)  $T_{mro}^1 = 1.16$ (I);  $T_{mro}^2 = 1.94$  (II).  $D_B = 0.02$ ;  $D_A, D_B \gg D_C = 0.001$ .

Ясно, что при дальнейшем уменьшении величин  $D_A$ ,  $D_B$  немонотонные  $F_{Br,ro}(T)$ -кривые перейдут в обычные монотонные кинетические кривые без соответствующих максимумов  $F_B^{\max}$  (и значит без вытеснительного эффекта). Соответственно для рассматриваемых систем (с данными  $D_i$  -диффузивностями) при достижении величиной  $D_B$ (или  $D_A$ ) этой границы ( $< 0.01$ ) вытеснительный эффект для  ${}_2B, {}_3C$  –концентрационных волн не реализуется даже, если другая величина  $D_A$ (или  $D_B$ ) достаточно большая.

При этом следует иметь в виду, что для наличия вытеснительного эффекта требуется, чтобы различие в коэффициентах диффузии  ${}_1A, {}_2B$ -концентрационных волн с одной стороны и  ${}_3C$ - волны с другой - было большим, т.е. требуется соотношение:  $(D_A, D_B) \gg D_C$ . Объяснение в исчезновении вытеснительного эффекта при соотношении  $(D_A, \text{или } D_B) \sim D_C$  довольно простое: при соотношении  $D_B \sim D_C$  концентрационные  ${}_2B, {}_3C$ -волны движутся в ИО матрице близко друг к другу. Если принять во внимание, что движущаяся навстречу выходящая концентрационная  $X_A$  - волна тоже участвует во взаимодействии, то при этом возникает осложненная ситуация взаимодействию-интерференции сразу трех  $X_i$ -концентрационных волн с тенденцией к обычному монотонному поведению кинетической кривой  $F_{2r,ro}(T)$ , а в результате получается отсутствие накопления в  $X_{2B}$ - концентрационной волне.

## Заключение

Осуществлено компьютерное моделирование многокомпонентного ионообменного кинетического неселективного ИО процесса диффузионного

массопереноса:  $(2B^+ + 3C^+)_{\text{раствор}} / (R^-A^+)_{\text{ионит}}$  в монофункциональных матрицах ионита с численным решением системы дифференциальных уравнений материального баланса (в частных производных), и с учетом общего электрического поля для  $i$ -компонентов в ионитах различных форм: сферическое  $r$ -зерно, цилиндрическое го-волокно, и планарная L- мембрана. Численное моделирование дает новые результаты, описывающие нелинейное поведение многокомпонентных  $X_i$ -концентрационных волн в монофункциональных матрицах ионита для трех различных форм:  $r$ -зерно, го-волокно, и L- мембрана.

Получен важный новый результат для многокомпонентного кинетического процесса массопереноса в монофункциональных ионитах ( $r$ -зерно, го-волокно) с включением интерференции  $X_{i,r,го}$  концентрационных волн: при определенных соотношениях между  $D_i$ -диффузивностями  $i$ -компонентов ( $D_A, D_B \gg D_C$ ) реализуется новый вытеснительный эффект для интерферирующих, распространяющихся в матрице диффузионных  $X_{i,r,го}$ -концентрационных волн, который представляется наиболее наглядно с помощью «спаренных» рисунков: {(слева)-волны  $X_i$ ; кинетические  $F_i$ -кривые (справа)}.

Вытеснение входящей в матрицу, быстрой диффузионной  $2B$ -волны за счет «набегания» на нее другой входящей, медленной  $3C$ -волны ( $D_B \gg D_C$ ) приводит к накоплению  $X_{2B,r,го}$ -концентрации в быстрой  $2B$ -волне (см. рис.2а,б, слева). Это накопление  $X_{2B}$ -концентрации определяет нестандартное, *немонотонное* поведение во времени кинетической  $F_{2B}(T)$ -кривой (рис.2а,б,справа). В результате накопления  $X_{2B}$ -концентрации в  $2B$ -волне на интегральной немонотонной кинетической  $F_{2,B}(T)$ -кривой образуется пик с максимумом  $F_B^{\max}(T_m)$  с дальнейшим асимптотическим переходом кривой  $F_B(T)$  в концентрационное плато на финише процесса.

Рассмотрены диапазоны соотношений между  $D_i$ -диффузивностями  $i$ -компонентов, которые определяют величины кинетических максимумов кривой  $F_{2,B}(T)$ , а также значений коэффициентов диффузии -  $D_B, D_C$ , при которых эти максимумы -  $F_{2B}^{\max}(T_m)$  исчезают, а, значит вытеснительный эффект не реализуется (рис. 3,4а.б).

*Авторские анимации с демонстрацией распространяющихся многокомпонентных концентрационных волн*

*Автором для визуальной демонстрации результатов компьютерного моделирования нелинейных систем массопереноса с ключевой концепцией распространяющихся концентрационных волн применяются модельные научные анимации, создаваемые на основе расчетов  $X_i$ -концентрационных волн-профилей. Такие научные расчетные анимации демонстрируются в устных и постерных компьютерных презентациях на всероссийских и зарубежных конференциях (например, на конференциях «IEX-2004,2008,2012» в Кембридже, (UK), на Ученом Совете ИФХЭ РАН). Автор в течение десятка лет активно использует научную расчетную анимацию для своих компьютерных презентации на различных научных конференциях, например в [25,26]. Применение таких научных расчетных анимаций существенно упрощают восприятие научной аудиторией результатов компьютерного моделирования сложных нелинейных многокомпонентных систем (в данном случае, анимация это - картина анимационного распространения многокомпонентных  $X_i$ -концентрационных волн).*

## Список литературы

1. Kalinitchev A. Kinetic and dynamic chromatographic systems, and models of mass transport: behavior of multicomponent concentration waves // Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 2011. Vol. 47 (6). P. 698–706.
2. Kalinitchev A. Mass Transfer Kinetics Modelling in Bi-functional Ion Exchangers with Chemical Reactions on Active Centers. in: “IEX 2012. The Intern. IEx Confer.”

.Thesis: pp. 123-124; El. Book, S. Fundamentals. M. Cox (Ed.), Soc. Chem. Ind., Lond. 2012. P. 1-18.

3. Kalinitchev A. Multicomponent Mass Transfer Kinetics in the Model of NanoComposites with Bi-functional Matrix // Smart NanoComposites. Nova Sci. Publ., Ed. (in Chief.): K. Levine. 2013. Vol. 3, N2. P.1-18.

4. Kalinitchev A. New Kinetic computerized Model for Multicomponen Mass Transfer in Bi-functional Matrix of Nanocomposites // Advances in Nanoparticles. AnP.Sci.Res.Publ. : SCIRP. E-Journal. 2013. Vol. 2(2). P. 1-18.

5. Kalinitchev A. New model of multicomponent mass transfer kinetics in bi-functional matrix of nanocomposites and results of simulation. // Prot. Met.&Phys. Chem. Surf. (SpringerEdition). 2013. Vol. 49 (6). P. 627-638.

6. Kalinitchev A. Multicomponent mass transfer kinetics in Nanocomposite (NC) bi-functional matrixes : NC selectivity and diffusion concentration waves. NanoTechnology Review (NTREV) : from Divergence to Convergence, S. KOREA, De Gruiter Ed., 2014 (in publication).

7. Kalinitchev A. Multicomponent Mass Transfer Kinetics, concentration waves in the Diffusion Model for Nonselective Ion Exchange. // Universal Journal of Physics and Application. 2013. Vol. 1(2). P. 130-143.

8. Haase R. Thermodynamics of Irreversible Processes. Ch..2; 4.M.:”Mir” Ed. 1967. P. 544.

9. Helfferich F. Ion exchange kinetics – evolution of a theory. In “Mass Transfer & Kinetics of IEx” (ed: L.Liberti&F.Helfferich) M.Sijthoff & Nordhoff . The Hague. 1983. P. 157-179.

10. Petruzelli D., Helfferich F., Liberti L., Millar J. and Passino R. Kinetics of IEx with intraparticle rate control: models accounting for interaction in the solid phase. // Reactive Polymers. 1987. Vol. 7. P. 1-13.

11. Kalinitchev A., Investigation of intraparticle IEx kinetics in selective systems, in (eds.: Ja. Marinsky & Y.Marcus) IEx & Solv. Extr. 12, M.Dekker, 1995. Ch.4. P.149-196.

12. Hwang Y-I. and Helfferich F. Generalized model for multispecies IEx kinetics including fast chemical reactions. // Reactive Polymers. 1987. Vol. 5. P. 237-252.

13. Helfferich F. and Hwang Y-I. Kinetics of acid uptake by weak base anion exchangers. Mechanism of proton transfer. // Am.I.Ch.E. Symp. Ser. 1985. Vol. 81. P. 17-27.

14. Yoshida H., Kataoka T., Intraparticle Ion Exchange Mass Transfer in Ternary System. Kinetics. // Ind. Eng. Chem. Res. J. 1987. Vol. 26(N6). P. 1179-1184.

15. Yoshida H., Kataoka T., Intraparticle Ion Exchange Mass Transfer in Ternary System: Theoretical Analysis of Concentration Profiles Kinetics. // Chem. Eng. J. 1988. Vol. 39. P. 55-62.

16. Helfferich F. and Klein G., Multicomponent Chromatography. Theory of Interference, New York: M. Dekker Inc, 1970. 360 pp.

17. Helfferich F. Coherence: Power and Challenge of a new Concept. New direction in Adsorption Technology. G.Keller ed., Butterworth. Boston.1989. P. 1-11.

18. Industrial & Engineering Chemistry Research. J. (F. Helfferich Festschrift). Am. Chem. Soc. J. 1995. Vol. 34. P. 2551-2922.

19. Tondeur D. and Bailly M., Unifying Concept in non-linear unsteady processes. PII. Multi-component waves, competition and diffusion. // Chem. Eng. Process.1987. Vol. 22. P. 91-105.

20. Tondeur D. Paradigms and paradoxes in modeling adsorption and chromatographic separations. // Ind. & Eng. Chem. Res. 1995. Vol. 34. P. 2782-2788.

- 
21. Hwang Y.L. Wave propagation in mass transfer processes: from chromatography to distillation. // *Ind.&Eng.Chem.Res.*1995. Vol. 34. P. 2849-2864.
  22. Percolation Process: Theory and Applications, ed.: Rodrigues, A.E., Tondeur, D., The Hague: Sijthoff & Nordhoff, 1981.
  23. Kalinitchev A. Nonlinear theory of multi-component sorption dynamics and chromatography. // *Rus. Chem. Reviews.* 1996. Vol. 65. P. 95-115.
  24. Hoell W. and Kalinichev A. The theory of formation of surface complexes and its application to the description of multicomponent dynamic sorption systems. // *Rus. Chem. Reviews.* 2004. Vol. 73. P. 351-370.
  25. Kalinitchev A. and Hoell W. Multi-component ion exchange dynamics with the equilibria described by surface complexation theory in IEX2004, Ion Exchange Technology for Today and Tomorrow, ed.: M. Cox, Soc. Chem. Ind., London. 2004. P. 53-58.
  26. Kalinitchev A. and Hoell W. Theoretical principles of multi-component frontal and displacement elution chromatography on the basis of surface complexation theory, in IEX 2008, Recent Advances in IEx Theory&Practice, ed: M.Cox, Soc. Chem. Ind., London. 2008. P. 85-93.
  27. Whitham G., *Linear and Nonlinear waves.*, Wiley. NY. 1974.
  28. Prigogine I. and Herman R., *Kinetic Theory of Vehicular Traffic.*NY.:Elsevier. 1971. 55 pp.
  29. Dolgonosov A., Khamisov R., Krachak A. and Prudkovskiy A., Macroscopic model for multispecies IEx kinetics. // *React. Func. Polymers.*1995. Vol. 28. P. 13-20.
- 

**Калиничев Анатолий Иванович** –д.х.н. (физ. химия), гл. научный сотрудник Института физ. химии и электрохимии им. акад. А.Н. Фрумкина РАН, Москва.

**Kalinitchev Anatoliy I.** – Doctor Habilitat (Phys. Chem.), principal investigator, Institute for Phys Chemistry and ElectroChemistry named after acad. A.N. Frumkin. RAS (Moscow). E-mail: [kalina@phyche.ac.ru](mailto:kalina@phyche.ac.ru)