



УДК 541.143.,541.544

Новая кинетическая модель многокомпонентного массопереноса и концентрационные волны в бифункциональной матрице нанокompозитов

Калиничев А.И.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 5.04.2013 г.

Аннотация

Представлено теоретическое исследование с целью моделирования многокомпонентного массопереноса в НаноКомпозитах (НК) - новых материалах с бифункциональной матрицей.

Модель для многокомпонентного массопереноса в бифункциональной матрице НК включает предложенную ключевую концепцию: два сосуществующих маршрута (I – химические реакции на активных НК нанодцентрах-сайтах, и II - диффузионный массоперенос, I + II) внутри бифункциональных НК матриц.

Все результаты представляются в терминах дополнительной (W+) концепции: распространяющиеся концентрационные волны компонентов в НК матрице. Распространение концентрационных волн могут иллюстрироваться авторскими расчетными анимациями, показывающими визуальное распространение многокомпонентных концентрационных волн в НК матрицах различных форм: г-сфера, цилиндрическое го-волокно, или плоская L-мембрана.

Ключевые слова: нанокompозиты (НК), массоперенос, концентрационные волны, диффузия, многокомпонентная кинетика, бифункциональная матрица, активные наносайты.

The theoretical investigation is presented with the aim of modeling of the multicomponent mass transfer process in the NanoComposites (NC) - novel materials with the bifunctional matrix. The NC Model for the multicomponent mass transfer in the bi-functional NC matrix includes into the consideration the proposed key conception: two co-existing routes (I - chemical reactions onto the active NC centers-sites, and II - diffusion mass transfer, I +II) inside the bi-functional NC matrix. All the results are presented in the terms of the additional W+-concept: propagating multi-component concentration waves in the NC matrix. The results of the calculations for the multicomponent concentration waves-distributions are new and may be illustrated by author's calculating animations.

Keywords: nanocomposites (NC), mass transfer, concentration waves, diffusion, multi-component kinetics, bi-functional matrix, active nanosites

Введение

Созданная новая теоретическая Модель [1-4] для нанокompозитов (НК) предназначена для современных компьютерных исследований кинетики многокомпонентного массопереноса в бифункциональных НК материалах. Детальное описание свойств новых НК материалов такого вида на основе реального примера «Нанокompозит Металл-Ионообменник», включая методы их синтеза, опубликовано в современной отечественной монографии [5]. НК содержат в себе

множество Наночастиц (НЧ), включенных заранее при синтезе внутрь среды-матрицы НК. Детали процесса синтеза НК, содержащего нуль-валентный Металл (Me^0) в матрице ионообменника представлены в монографии [5] (и там же в многочисленных ссылках). Синтезированные НК с бифункциональными матрицами как, например «НК Металл-Ионообменник», имеют целый ряд преимуществ в сравнении с практикой применения обычных ионообменных материалов [5].

Соответствующая наглядная экспериментальная микрофотография и снимки НК структуры с Наночастицами (НЧ) представлены (рис. 1а,б) в качестве иллюстраций агломератов НЧ, введенных в НК матрицу [5]. Рисунки 1а,б показывают экспериментальную микрофотографию структуры НК « Me^0 - Ионообменник», включающую НЧ нуль валентного металла (Me^0 , N5 – штрих, на Рис. 1в,г) в матрице НК. Микрофотографии НК, синтезированные в эксперименте (Рис.1а,б), получены в группе проф. Т.А. Кравченко (Воронежский Госуниверситет) [5]. Экспериментальные примеры представлены в виде иллюстрации среды НК (Рис.1а,б- Me^0 - НЧ; в – Me^0 , штрих). Наносайты R^0 (или Me^0), играющие роль активных центров бифункциональной матрицы НК, локализованы вблизи фиксированных групп (рис. 1г) [1-4].

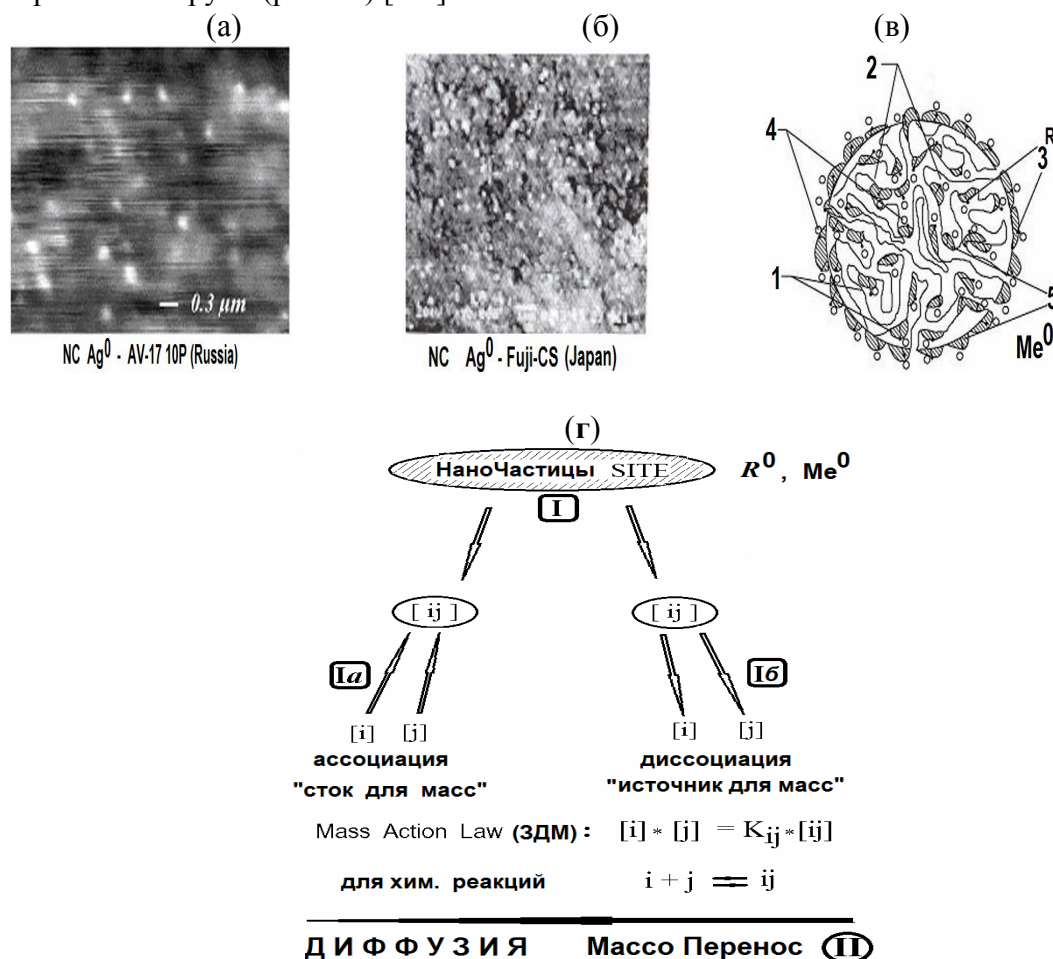


Рис. 1(а-г). Схемы массопереноса в бифункциональной матрице НК: (а,б) – микрофотографии НК (эксперимент), (в) – иллюстрация НК: г-сфера; N5- агломераты Me^0 -НЧ (штрих)[5]; (г) - схема «преобразования» масс ЗДМ на активных наносайтах (R^0, Me^0): (Ia) – стадия «ассоциации» (слева); (Iб) – стадия «диссоциации» (справа); (II) – диффузионный массоперенос вдоль пор НК: (N2, в) [1-4]

Разработана современная теоретическая компьютеризированная многокомпонентная кинетическая НК Модель с ключевой концепцией: имеются два сосуществующих маршрута (I +II) для многокомпонентного массопереноса внутри бифункциональной НК матрицы [1-4]. Эти два сомаршрута (I +II) массопереноса в НК отражают два одновременно проходящих процесса: (I) – сорбция-десорбция компонентов на активных наносайтах матрицы НК, и (II) – диффузия компонентов смеси в порах бифункциональной матрицы НК (Рис. 1в,г). Наряду с диффузионным массопереносом (II) процесс «сорбции-десорбции», реализован в Модели НК посредством механизма реакции “ассоциации-диссоциации”-(Ia, Ib) (рис. 1г), описываемым соотношением ЗДМ (1), (см. ниже) [1-4]. На рис.1в-г представлены схемы – иллюстрации для сферического зерна НК со всеми сопровождающими элементами процесса многокомпонентного массопереноса.

На рис. 1г показана схема двух сосуществующих маршрутов (I +II) для НК: I – активные наносайты (R^0) со “стоками” (Ia) и “источниками” (Iб) масс при $[ij]$ – «преобразовании» масс компонентов: $[ij] \leftrightarrow [i] + [j]$ (Ia,б), а также при сопутствующем процессе II : диффузионном массопереносе в порах матрицы НК[1-4].

Различные i -компоненты участвуют как в реакциях (I), так и в диффузионном массопереносе (II) внутри бифункциональной НК матрицы во время кинетического процесса. Механизм равновесных реакций «ассоциации-диссоциации» (ЗДМ, Ia, Ib, Рис. 1г) приводит к торможению всего кинетического диффузионного процесса.

Типичная композиция i -компонентов может включать: ионы, комплексы, нейтральные вещества (нуль зарядные) и, кроме того, неподвижные m -компоненты (${}_mRi$, с нулевым диффузионным коэффициентом, $D_m=0$) на фиксированных наносайтах R^0 (Рис. 1г, R^0 или Me^0) бифункциональной матрицы НК.

Созданная современная многокомпонентная НК Модель имеет общие точки соприкосновения с предыдущими подходами, опубликованными ранее в конце прошлого века для ионообменной кинетики [6-9]. Однако, предыдущие кинетические модели применялись ранее к ионообменным кинетическим процессам, сопровождающимся химическими реакциями только для обычных ионообменных смол (и только для γ -зерна), но не для новых НК материалов, примеры которых показаны здесь на Рис. 1(а-г).

Многокомпонентная НК Модель [1-4] использована для расчетов при компьютерном моделировании многокомпонентного массопереноса в бифункциональной НК матрице для трех различных форм: γ -зерно, цилиндрическое волокно или плоская L-мембрана. В качестве реального примера применений данной современной НК Модели используется НК Me^0 -Ионообменник [5]. Для обобщения примеров моделирования активные наносайты в дальнейшем обозначаются как компонент - ${}_kR^0$ с индексом k (далее номер любого i, k - компонента представляется индексом слева). Итак для любого НК символ R^0 (Рис. 1в,г, R^0 -штрих) означает абсолютно то же что и наносайт Me^0 для примера: “ Me^0 - Ионообменник”.

Современная многокомпонентная НК Модель [1-4] с упомянутой ключевой концепцией (I+II) – сомаршруты массопереноса (Рис. 1г), представлена адекватным компьютерным описанием массопереноса в бифункциональной матрице для новых НК материалов. В рассмотрение включены два реальных фактора многокомпонентного массопереноса в НК: диффузия - D_i (II) i - компонентов, совместно с сомаршрутами - (I) для равновесной трансформации масс (ЗДМ, Рис. 1г) на активных наносайтах R^0 (штрих) посредством механизма “стоков (Ia) и источников (Iб)” (рис. 1г) для бифункциональных (Реакция, I + Диффузия, II) матриц НК. Специфическая роль фактора реакций (маршрут Ia, Ib) состоит в

затормаживании всего диффузионного процесса с учетом равновесия реакции *ассоциации - диссоциации* (ЗДМ) на наносайтах (R^0) матрицы НК (рис. 1з). Будет показано, что существует полная аналогия между влиянием фактора реакции на затормаживание процесса (и, значит на движение образующейся в матрице концентрационной k -волны) в диффузионной НК кинетике, и влиянием фактора изотерм сорбции на движение концентрационных волн в теории хроматографии. Эта аналогия будет обсуждаться детально в Разделе: Обсуждение результатов (см. таблицу ниже).

Многокомпонентная кинетика массопереноса в бифункциональной НК матрице представляет процесс, в котором фактор равновесия реакций (I, рис. 1з) несомненно должен приниматься во внимание при рассмотрении массопереноса в НК материалах.

Примеры кинетики в реальных процессах, осуществляющихся через механизм “стоков и источников” масс, обсуждается детально в различных работах по ионному обмену [6-9]. При этом, влияние реакций [7-9] на кинетическое поведение НК систем может быть решающим. Поэтому отчетливые изменения в механизме процесса кинетики массопереноса могут иметь место, благодаря влиянию фактора равновесия реакций - K_s (здесь см. (1), Ia, Ib).

Рассмотрение влияния активных наносайтов R^0 в матрице НК на основе Модели НК (маршрут Ia,б, рис.1з), на которых имеют место трансформации масс компонентов, особенно значимо в случае процессов массопереноса в новых НК материалах с бифункциональной матрицей [1-5].

Моделирование кинетики многокомпонентного массопереноса в бифункциональной НК матрице

Здесь общий феноменологический подход неравновесной термодинамики использован для многокомпонентного массопереноса в матрице НК на основе Модели [1-4]. Постулаты различных многокомпонентных моделей ионообменной кинетики были использованы в течение длительного периода (около 50-60 лет), начиная с ранних работ проф. Ф. Гельфериха и с продолжением работ, освещенных в его обзорах, и заканчивая 80-90 годами [6,8,9].

В виде краткого списка здесь перечислены уравнения и соотношения, используемые в кинетике ионного обмена: дифференциальные уравнения баланса масс (в частных производных), квазиоднородная среда, изотермичность процесса, электронейтральность, фундаментальные соотношения Нернста-Планка для потоков i -ионов-компонентов, и постоянные диффузионные коэффициенты (D_i) для i -компонентов. Как обычно, влияние градиента электрического поля выражается с использованием условия отсутствия электрического тока в виде суммы градиентов всех j - концентраций [1-4, 6-9]. В результате поток каждого i -иона описывается в Модели его собственным градиентом с добавлением суперпозиции концентрационных градиентов оставшихся j -компонентов.

Для бифункциональной матрицы НК образуются дополнительные потоки масс, благодаря трансформациям i -компонентов (и их соответствующих масс) вследствие реакций “*ассоциации-диссоциации*”, которые выражаются соотношениями ЗДМ на активных наносайтах R^0 (штрих, ЗДМ, рис. 1з). Эти стоки и источники масс принимаются во внимание в НК Модели [1-4] с учетом потоков i -компонентов, и приводят к перераспределению масс для i -компонентов, участвующих в процессе. Эффекты транспорта масс в созданной НК Модели [1-4] на

основе механизма «стоков-источников» в наносайтах R^0 (Рис.1в,г) учитываются в уравнениях материального баланса благодаря введению дополнительных членов, описывающих уменьшение масс (отрицательный знак для «стоков», 1а) или увеличение масс (положительный знак для «источников», 1б).

Для НК Модели равновесие химических реакций включено в рассмотрение на основе использования классических соотношений ЗДМ_s. В компьютеризированной НК Модели [1-4] они представлены в обобщенной форме:

$$\prod_i \{ [X_j]^{ms} [X_i]^{ns} \} = K_s, \quad s = 1, 2, \dots \quad (ЗДМ_s), \quad (1)$$

где выражения $\prod_i (i \neq j)$ представляют произведения концентраций $[X_i]^{ms}$ ($i = 1, 2, \dots$); а показатели ns , ms - (отрицательные, или положительные) представляют стехиометрические коэффициенты химических s-реакций; s – соответствующий индекс; K_s – константы равновесия в соотношениях ЗДМ_s (1), (рис. 1з). В принципе стехиометрические коэффициенты (ms , ns) для равновесий химических реакций (1) могут быть дробными [6]. В процессе данного компьютерного моделирования все ms , ns величины принимаются равными (± 1). Однако, это не принципиально, т.к. в случае необходимости все эти величины могут легко использоваться в НК Модели в обобщенном виде: дробными, а также и больше, чем единица.

Реализован современный подход с применением всех упомянутых постулатов и уравнений новой НК Модели [1-4] на основе компьютерного моделирования. Создан набор соответствующих компьютерных программ на языке FORTRAN для моделирования многокомпонентного массопереноса в НК системах, описывающих кинетическое поведение внутри бифункциональных НК матриц. Теоретическое компьютерное моделирование осуществлено для различных форм НК матрицы: г-зерно, цилиндрическое го-волокно, или планарная L-мембрана. Таким образом, реализовано компьютерное исследование влияния параметров равновесия реакций (K_s) в совокупности с диффузионными коэффициентами (D_i , i- компоненты) на кинетический процесс в бифункциональной матрице НК для различных упомянутых трех форм матрицы НК.

Основные свойства в развитии создаваемой обобщенной НК Модели [1-4] обеспечиваются рассмотрением многокомпонентного характера системы и введением новых свойств бифункциональной матрицы НК, основанных на предложенной ключевой концепции о двух (I+II, рис. 1з) упомянутых сосуществующих маршрутах. Математическая реализация диффузии и соотношений для химических реакций в бифункциональной матрице НК здесь основана на подходе с применением ЗДМ простого вида (Рис. 1з) в современной Модели НК для произвольных i, j, ij – компонентов с концентрациями: $[i]$, $[j]$, $[ij]$. Соответствующая схема, например, для простых реакций: $[ij] \leftrightarrow [i] + [j]$ может быть представлена простым соотношением ЗДМ_s для моновалентных компонентов: $[i][j] = K_s [ij]$ (рис. 1з). Можно без труда применять в НК Модели и более сложные соотношения для ЗДМ.

Специфический случай реализован для таких p – компонентов, которые (в результате реакций) преобразуются в неподвижный m^i - комплекс: $m(R^0 p)$ с нулевым коэффициентом диффузии ($D_m = 0$). Такой m - компонент может участвовать в преобразовании (ЗДМ) в результате «ассоциации-диссоциации»: $i p + k R^0 \leftrightarrow m(R^0 p)_{p, R^0 \leftrightarrow R^0}$ с последующим изменением масс. По результатам моделирования будет показано, что благодаря этому преобразованию компонентов на наносайтах ($k R^0$, Рис.1з), возникает $k R^0$ – концентрационная волна (рис. 2,3, сплошные кривые - 5) и распространяется в бифункциональной НК матрице (хотя диффузионная подвижность (D_{kR}) этого k - компонента ($k R^0$), нулевая $D_{kR} = 0$). Полученные результаты компьютерного

моделирования на основе НК Модели [1-4] представлены с использованием хорошо известной концепции (W^+): “многокомпонентные концентрационные волны” [10-14].

Концентрационные волны возникают и распространяются вдоль характерных расстояний: r - или ro - радиуса, (или L - толщины мембраны) внутри матрицы НК в течение процесса многокомпонентного массопереноса. Многокомпонентные волны с их распространением в бифункциональной НК матрице играют решающую роль в описании многокомпонентной кинетики массопереноса в НК. Поэтому этот хорошо известный и распространенный подход с использованием понятия «волна» [10-14] рассмотрен (с кратким обзором) в следующем разделе.

Концепция концентрационных волн в многокомпонентной кинетике и динамике массопереноса

В процессе многокомпонентного кинетического или динамического массопереноса через пористую среду в ней формируются концентрационные профили (“волны”) компонентов. Рисунки 2,3 представляют примеры компьютерных расчетов многокомпонентных концентрационных волн, распространяющихся в бифункциональной матрице НК. Концепция многокомпонентных волн (W^+) имеет широкие научные области применения в таких исследованиях как процессы перколяции, механика жидкостей и газовая динамика, теория горения, и даже уличное движение (подробные ссылки в [1-4]). Термин «волна» использовался в подавляющем числе публикаций на все эти темы, включая упомянутую превосходную раннюю монографию по теории хроматографии [10] (см. также подробные обзоры [11, 12]). Имеются феноменологические концепции потенциально общие для всех процессов фильтрации, которые могут быть распространены на целую серию миграционных, транспортных явлений таких, как хроматография, седиментация, электрофорез и ряд других [10-14].

Распространение волн так же, как и их взаимодействие («интерференция» [10-12]) должно быть использовано для моделирования и рассмотрения всех деталей кинетики и динамики массопереноса в разнообразных процессах (фильтрации и др.). Фундаментальная монография [10] (с включением дополнительно совокупности статей по теории хроматографии [11] и кинетике ионного обмена) посвящены всем аспектам концепции распространяющихся концентрационных волн [10-14].

Кроме того, целый набор исследовательских статей включен в специальный выпуск юбилейного сборника, посвященного проф. Ф. Гельфериху (Festschrift) [11], с детальным всесторонним рассмотрением концепции «движущихся и распространяющихся многокомпонентных концентрационных волн» [10-14]. В реальности из-за присутствия эффектов неидеальности сорбционной среды и взаимодействия волн распространяющиеся концентрационные волны уширяются (или стабилизируются) по мере движения, включая также результаты их взаимодействия [10-14].

Естественно, что фундаментальная концепция “многокомпонентных концентрационных волн” широко использована и здесь для рассмотрения результатов компьютерного моделирования многокомпонентной кинетики в бифункциональной матрице НК.

Количественное описание поведения концентрационных волн успешно представлено здесь с помощью хорошо известных двух интегральных параметров, используемых для характеристики любых распределений: “Центр Масс” (CM_k) и “Дисперсия” ($Disp_k$). Параметр “ CM_k ” описывает интегральный “Центр”

фронтальной концентрационной k -волны ($kR0$ -волна). Параметр «Дисперсия» - «Disp k » описывает «интегральную ширину» той же k -волны-распределения ($kR0$).

Параметры «CM» и «Disp» хорошо известны в математической статистике. Здесь такие виды описаний использованы (CMR и DispR, рис. 3а,б) для оценок «времени завершения» (T_{fin}) кинетического процесса и «ширины» $kR0$ -концентрационной фронтальной k -волны на рис. 2,3 ($kR0$ -волны, сплошные кривые, 5). Концентрационные волны распространяются через матрицу НК в трех разных формах: (L-мембрана, го-цилиндр, r-сфера). Для каждой формы движение волны проходит вначале от границы ($L0, r0, r0 = 1$) до финальной «нулевой точки» ($L, r0, r = 0$) соответственно (рис. 2,3). Кинетические процессы заканчиваются в момент завершения ($T = T_{fin}$), когда реализуется равенство: $CMR + DispR = 1$ (рис. 3а,б). Наиболее детально описание, применение и обсуждение поведения интегральных параметров будет дано ниже (Разделы: Концентрационные волны и Моделирование).

Описание созданной кинетической НК Модели массопереноса в НК [1-4] сопровождается компьютерным моделированием поведения многокомпонентных систем в бифункциональной НК матрице путем решения уравнений материального баланса (в частных производных). Все параметры НК систем в компьютерном моделировании используются в безразмерном виде, как это и следует использовать в расчетах, особенно для фундаментальных исследований. Результаты этого моделирования для многокомпонентного массопереноса в среде НК новые, и получены автором впервые (см. также [1-4]). Результаты иллюстрируются наборами различных рисунков (рис. 2,3), представляющих описание распространения концентрационных волн (а особенно kR^0 -волны, которая представляет пример волны, интегрирующей действия волн всех остальных компонентов).

Дополнительное представление кинетического процесса многокомпонентного массопереноса во времени можно показывать визуально авторскими компьютерными анимациями, подготовленными для устных презентаций на основе расчетных концентрационных волн-распределений в последовательные моменты времени, полученных при численном решении уравнений баланса масс, составляющих основу НК Модели. Анимации составлены из отдельных рисунков (кадров-«фреймов», как в примерах на рис. 2), представляющих в последовательные моменты времени T перемещение многокомпонентных концентрационных профилей-волн, полученных в реальных компьютерных расчетах на основе НК Модели. Такой вид визуальных презентаций теоретических результатов более десятка лет используется автором на постоянной основе, включая, в частности, авторитетные конференции «IEX 2004, 2008, 2012» (Cambridge, UK) [2,13,14]. Анимации многокомпонентных кинетического и динамического процессов, включающие распространение концентрационных волн i -компонентов во времени T легко воспринимаются аудиторией при компьютерных презентациях.

Концентрационные волны в многокомпонентной НК кинетике массопереноса

Описанные постулаты математической кинетической НК Модели [1-4] были реализованы на компьютере с учетом всех соотношений. Они включают систему дифференциальных уравнений в частных производных (уравнения баланса масс), описывающую кинетический многокомпонентный массоперенос, условия электронейтральности, классические уравнения Нернста-Планка для потоков

i -компонентов, учитывая соотношения Законов Действующих Масс (ЗДМ) для равновесий химических реакций *ассоциации-диссоциации* (1) (рис. 1а, схема, ЗДМ).

Для всех НК систем, описывающих кинетическое поведение концентрационных волн в бифункциональных матрицах НК различной формы (γ -сфера, γ -цилиндр, L-мембрана), были реализованы численные схемы на компьютере, и составлен ряд авторских компьютерных программ. Компьютерное моделирование проведено для целого ряда вариантов НК систем с различными величинами диффузионных коэффициентов (D_i) и констант K_S в соотношениях ЗДМ (1), (рис. 1а). Все компьютерные вычисления проведены в безразмерных величинах, включая концентрации (X_i); диффузионные коэффициенты D_i ; константы химических реакций K_S (1) (рис. 1а). Модель кинетики многокомпонентного массопереноса в матрице НК включает концепцию (W^+) концентрационных волн, распространяющихся вдоль безразмерных расстояний, характеризующих форму бифункциональной матрицы НК: r, r_0 , или L в течение времени T (в безразмерном виде, $T = D_0 t / (r_0, r_0, L_0)^2$). Профили концентрационных волн, а также сопутствующие величины - Центры Масс (СМ), Дисперсия (Disp), и кинетические кривые рассчитываются в результате компьютерного моделирования. Все результаты, полученные в процессе компьютерного моделирования, являются новыми.

С помощью созданной новой НК Модели, используемой как частный случай (в отсутствие нано-сайтов R^0), ранее проведен расчет [1-3] более простого (чем НК) варианта трехкомпонентного ($i=A, B, C$) обычного ионного обмена (ИО): $(B+C)/RA$ (где R - фиксированные ионогенные группы) для трех упомянутых форм: L, γ, r - матриц обычного ионообменника (т.е. без наносайтов R^0) [1-3]. Такой вариант ИО можно рассматривать, в частности, и как тест для проверки программ, созданных для моделирования более сложных НК систем на основе уравнений НК Модели.

Этот расчет ИО [1-3] описывает поведение концентрационных волн трех ионов ($i=A, B, C$) в кинетическом процессе, где простой ИО: $RA/(B+C)$ описывался соотношениями ЗДМ для трех диффундирующих равновалентных A, B, C - ионов-компонентов с коэффициентами диффузии $D_B > D_A > D_C$.

Такая же система рассматривалась ранее в статье Y. Хванга и Ф. Гельфериха [6], где для ИО: $RA/(B+C)$, при соотношении $D_B > D_A > D_C$, и для сферического γ -зерна ионита был проведен компьютерный расчет. В результате расчета авторами [6] получена для наиболее мобильного B -иона - нестандартная кинетическая кривая $F_B^r(T)$ - с максимумом F_B^{\max} и с немонотонным поведением во времени T : вначале возрастание $F_B^r(T)$ до максимума F_B^{\max} , а затем асимптотическое убывание. Авторами [6] была получена зависимость только для кинетической кривой $F_B^r(T)$ в γ -зерне с наличием упомянутого F_B^{\max} . Концентрационные волны A, B, C - компонентов не рассчитывались, и не приведены (вероятно авторы [6] и не ставили себе такой задачи).

В результате нашего авторского расчета [1-3] по созданной НК Модели, (в том числе с целью тестирования программ для НК Модели) для этого частного случая простого ИО (т.е. в отсутствие нано-сайтов R^0) было получено немонотонное поведение с наличием F_B^{\max} (и для определенного соотношения $D_B > D_A > D_C$), но только для γ -зерна. Эти расчеты [1-3] включают концентрационные профили A, B, C - волн и реализованы для всех трех форм: L, γ, r - матриц, но немонотонное поведение кривой $F_B^r(T)$ имеет место только в случае γ -зерна [1-3]. Для γ - матрицы такое поведение с наличием максимума тоже возможно, поэтому расчеты для различных величин D_B, D_A, D_C будут продолжены.

Однако, в то же время для L-мембраны (т.е. для $F_B^L(T)$) получено обычное монотонное (без максимума) поведение кинетической кривой [1-3]. В наших работах

[1-3] представлено объяснение немонотонности кинетической кривой $F_B^r(T)$ в терминах концентрационных волн в r -матрице ионита (но только при условии $D_B > D_A > D_C$).

Немонотонность $F_B^r(T)$ (и наличие F_B^{\max}) объясняется тем, что наиболее «быстрая» (из-за соотношения $D_B > D_A, D_C$) концентрационная B -волна приходит первой к центру r -зерна, и там за счет эффекта «вытеснения» B -ионов (более медленными C -ионами) начинается «накопление» B -ионов в B -волне с одновременным движением волн вдоль радиуса r : A -волны к внешней границе r -зерна, а двух (C, B)-волн к центру r -зерна.

Это «накопление» B -иона происходит очень быстро в r -зерне по причине резкого уменьшения (для r -сферы) объема диффундирования ионов при движении B -волны к центру r -зерна. Гораздо меньшее уменьшение этого объема имеется в го-волокне, и конечно, нет уменьшения объема (постоянство) в L -мембране. По этой причине в результате расчета получено немонотонное поведение (с F_B^{\max}) кинетической кривой $F_B^r(T)$ только для r -зерна [1-3] с соответствующим подтверждением ранее полученного поведения нестандартной, немонотонной кинетической кривой $F_B^r(T)$ в работе [6] по кинетике ионного обмена.

В то же время в работе Y.-L Хванга и Ф. Гельфериха [6] расчет концентрационных волн A, B, C -компонентов в зерне не производился, а объяснения немонотонного поведения $F_B^r(T)$ не дано [6].

Наши расчеты [1-3] для рассматриваемого трехкомпонентного ИО: $(B+C)/RA$ (и без наносайтов R^0) позволяют наглядно продемонстрировать (с помощью упомянутого метода созданных компьютерных анимаций) получаемое «накопление» в центральной области r -зерна (вблизи $r \sim 0$). Нестандартная, немонотонная кинетическая кривая $F_B^r(T)$ с естественным ее вычислением (за счет интегрирования концентрации в B -волне) в процессе диффузии A, B, C -ионов, включая F_B^{\max} , получена [1-3] одновременно с процессом рассчитанного движения концентрационного профиля B -волны, включая эффект «накопления» B -иона в r -зерне. Имеет место эффект вытеснения B -иона в движущейся B -волне по мере ее движения к центру зерна [1-3].

Для полноты информации отметим здесь еще один результат: немонотонное поведение кинетической кривой $F_B(T)$ с наличием максимума (F_B^{\max}) получено также в работе [15] для случая трехкомпонентного ионного обмена в мембране, но, однако, для совершенно иной системы, отличающейся абсолютно другой конфигурацией движения трех A, B, C -ионов. В работе [15] при расчетах диффузии B, C -ионов с двух разных сторон плоской мембраны, и одновременно с точечным воздействием в центре (с одной стороны мембраны) концентрации третьего A -иона использовалась феноменологическая модель кинетики ИО авторов [15] с использованием обычных дифференциальных уравнений. При этом волны концентраций A, B, C -ионов, распределенных по линейным размерам системы - мембраны, в принципе не могут быть рассчитаны на основе такой «макроскопической ИО-модели», (которая так и названа авторами –МИО [15]) из-за ее описания на основе обыкновенных дифференциальных уравнений, которые использованы авторами в кинетике многокомпонентного ИО (МИО) [15].

Моделирование многокомпонентной диффузионной кинетики с дополнительным преобразованием масс в бифункциональной матрице НК

Возвращаясь обратно к НК системам, отметим, что весьма продуктивным является подход к количественной оценке и описанию поведения НК систем в терминах движущихся k -волн в НК матрице с использованием интегральных характеристик, известных в математической статистике: Центр Масс- $CM_k(T)$ и Дисперсия- $Disp_k(T)$. Для компьютерного моделирования эти интегральные $CM_k(T)$, $Disp_k(T)$ - параметры могут быть легко вычислены в процессе компьютерных расчетов концентрационных волн при моделировании процесса в НК матрице. Зависимость от времени - $CM_k(T)$ описывает скорость k - волны вдоль следующих характеристических расстояний: вдоль радиуса для γ -сферы (γ -цилиндра) или через слой (толщину- L) плоской L -мембраны. Временная зависимость для дисперсии - $Disp_k(T)$ описывает изменение ширины фронтальной iX концентрационной волны в соответствии с ее физическим смыслом (рис. 3а, б).

Иллюстрации этих положений представлены на рис. 2(a-e) и 3(a,б) для профилей kR^0 -волны с положением CM_k (ЦМ) на оси абсцисс (CM_k – «треугольные точки» на оси абсцисс: γ , γ_0 или L , рис. 2). Результаты компьютерных вычислений изменений во времени (T) обоих интегральных параметров для разных форм (γ , γ_0 или L) представлены затем на рис. 3(a,б).

В этом исследовании показано, что зависимости от времени для этих двух интегральных параметров: $CM_k(T)$, $Disp_k(T)$ описывают количественно поведение kR^0 - волны, где kR^0 есть компонент $k=5$: с концентрацией наносайтов $5R^0$.

Такая kR^0 - волна (рис. 2(a-e), сплошные кривые, $k=5$) формируется в бифункциональной матрице НК, благодаря трансформации части компонента 4 ($4H^+ \leftrightarrow 5RH^+$) на наносайтах kR^0 с соответствующим изменением $[kR^0]$ - концентрации в k -волне ($k=5$, *Вариант 1*, рис. 2). Примеры таких описаний будут представлены в следующем Разделе А. для случая *Варианта 1* с двумя (1А, 1В) химическими реакциями. Список компонентов для *Варианта 1* в бифункциональной матрице НК представлен далее.

А. Кинетика сорбции кислоты (H_2SO_4) внутри бифункциональной НК матрицы с одной реакцией на активных наночентрах ($5R^0$)

Вариант 1. Кинетика массопереноса кислоты H_2SO_4 для 5^{ти} - компонентной НК системы. (Номер i - компонента обозначен индексом слева от символа компонента с соответствующим коэффициентом диффузии D_i):

$1SO_4^{2-}$ - двухзарядные анионы кислоты с диффузией ($D_{1SO_4}=0.01$) в порах НК (2, Рис. 1б);

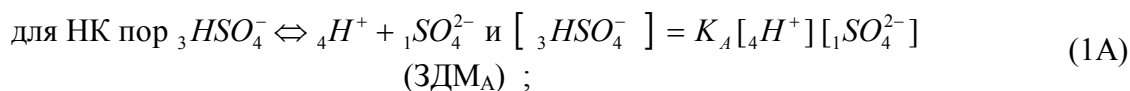
$2RH^+$ - неподвижный ($D_{2RH^+}=0$) 2^й-компонент, образованный $5R^0$ нано- сайтами и катионами кислоты ($4H^+$) согласно реакции *ассоциации* (1В);

$3HSO_4^-$ - анионы кислоты (образованные по реакции (1А)) с коэффициентом диффузии (D_3) в порах НК матрицы;

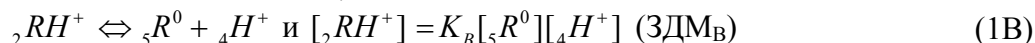
$4H^+$ - катионы кислоты H_2SO_4 с коэффициентом диффузии ($D_{4H^+}=0.03$) в порах НК;

$5R^0$ - нуль валентные наносайты ($D_{5R^0}=0$, и их концентрация $[5R^0]$), образованные НЧ агломератами (рис. 1з).

Эта 5^{ти} компонентная НК система характеризуется: тремя диффузионными коэффициентами (D_{1SO_4} ; D_{3HSO_4} ; D_{4H^+}) с реакцией (1А) в порах НК, и с одной реакцией «*ассоциации-диссоциации*» (1В) на активных наносайтах - $5R^0$ соответственно:



на активных наносайтах ${}_5R^0$,



Вторые соотношения реакций описаны ЗДМ_S с константами: K_A , K_B (1A), (1B). Общее количество активных наносайтов в НК матрице постоянно. Из этого следует для *Варианта 1* выражение (1C) для распределения концентраций $[{}_5R^0]$:

$$[{}_5R^0] + [{}_2\text{RH}^+] = 1 \rightarrow [{}_5R^0] + K_B [{}_5R^0] [{}_4\text{H}^+] = 1 \rightarrow [{}_5R^0] = 1 / (1 + K_B [{}_4\text{H}^+]) = 1 \quad (1C)$$

Вариант 1 описывает сорбцию кислоты H_2SO_4 с сульфат-анионами ($\text{An}^- = {}_1\text{SO}_4^{2-}$), включая концентрации $[{}_iX]$ всех 5^{ти} компонентов ($i=1,2,\dots,5$; индексы слева): $[{}_1\text{SO}_4^{2-}]$, $[{}_2\text{RH}^+]$, $[{}_3\text{HSO}_4^-]$, $[{}_4\text{H}^+]$, $[{}_5R^0]$. Этот диффузионный кинетический процесс в бифункциональной НК матрице сопровождается двумя ЗДМ реакциями: одна в порах (1A), и другая реакция на наносайтах НК (1B). Параметры $D_{1\text{SO}_4}$; $D_{3\text{HSO}_4}$; $D_{4\text{H}^+}$ – три коэффициента диффузии компонентов - 1,3,4. (при этом, естественно $D_2 = D_{5R} = 0$).

Во всех соотношениях ЗДМ реакций (1A,1B) представлены здесь наиболее простым соотношением. вида: $[i][j] = K_S [ij]$ (рис.1з).

Поведение волн при моделировании многокомпонентной НК кинетики

В этом разделе представлены результаты компьютерного моделирования для относительно простого *Варианта 1* с одной реакцией *ассоциации-диссоциации* (1B) на ${}_5R^0$ наносайтах. Получено описание распространяющихся волн, включая ${}_5R^0$ - волну концентраций (5^{ти} компонентная НК система, рис. 2,3)

Сравнение ${}_5R^0$ - волн (линии, 5) на рис. 2в,е показывает что ${}_5R^0$ - волна распространяется к Центру г-зерна (или го-волокна рис. 2б, д) при малых величинах K_B (в) *быстрее*, чем для больших величин K_B (е): $\text{CM}_R(\text{в}) < \text{CM}_R(\text{е})$. Для дисперсии неравенство противоположно: $\text{Disp}_R(\text{в}) > \text{Disp}_R(\text{е})$. Другими словами ${}_5R^0$ - волна распространяется медленнее и с более резким профилем рис. 2е, (внизу), в сравнении с тем же профилем ${}_5R^0$ - волны, но на рс. 2в (вверху).

При увеличении K_B (от (а-в) к (з-е)), равновесие реакции (1B) сдвигается влево (см.1B). В этом случае (от рис. 2(а-в, вверху) к рис. 2 (з-е, внизу)), такой сдвиг равновесия (1B) приводит к замедлению кинетического процесса, что выражается в более медленном перемещении ${}_5R^0$ -волны. Рисунки 2(а-е) иллюстрируют влияние величины K_B в реакции (1B): увеличение величины K_B замедляет время кинетического процесса - T_{fin} .

Рисунки 2(а-е) иллюстрируют влияние трех различных форм матрицы НК: г-сфера (справа), го-цилиндр (в центре) и L-мембрана (слева) на поведение ${}_5R^0$ - волн с течением времени ($T=10$) для одних и тех же величин K_B ($K_B = 36$ (а-в) или 398 (з-е)).

Сравнение движущихся ${}_5R^0$ – волн (2а-в, вверху) и (2з-е, внизу) показывает что в НК матрице в форме г-сферы ${}_5R^0$ – волна движется наиболее быстро по сравнению с НК матрицами в виде цилиндрического го-волокна и L-матрицы: $\text{CM}_R^L(T)(\text{а,з}) > \text{CM}_R^{\text{го}}(\text{б,д}) > \text{CM}_R^T(T)(\text{в,е})$ (ср. положение CM_R («треугольные точки» на осях абсцисс) на рис. 2а-в; 2з-е) ($T=10$).

Причина этого различия в скорости волн для разных форм – геометрическая: в матрице НК в виде г-сферы диффузия проходит с течением времени T во все меньший объем (для го-цилиндра эти изменения гораздо меньше; а для L-мембраны объем среды - неизменный для распространения волн с течением времени).

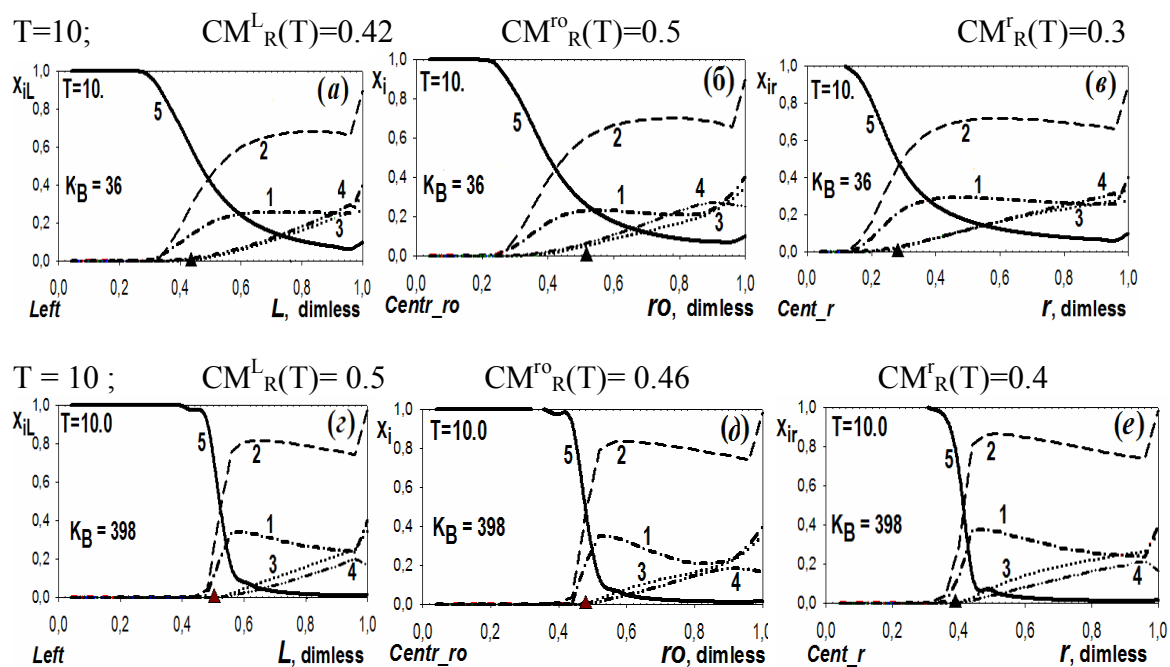


Рис. 2(a-e). *Вариант 1* (Анион SO_4^{2-}). Сравнение распространяющейся во времени (T) $5R^0$ -волны (сплошная кривая, 5) в матрице НК различных форм: L-мембрана (слева, a,z); го-волокно (в середине, б,д); г-зерно (справа, в,е): $K_B = 36$ (a-в); $K_B = 398$ (z-е). «Треугольные точки» на осях абсцисс показывают положение CM_R . (Номера всех i -компонентов проставлены возле соответствующих кривых). $T=10$. $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.0085 < D_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.01 < D_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.03$

На рис. 3 представлены сводные зависимости от времени для интегральных параметров: $\text{CM}_R(T)$ (сплошные линии), и $\text{Disp}_R(T)$ (пунктир), характеризующих $5R^0$ -волну (*Вариант 1*) на НК матрицах различной формы: г-зерно, го-цилиндр, L-мембрана.

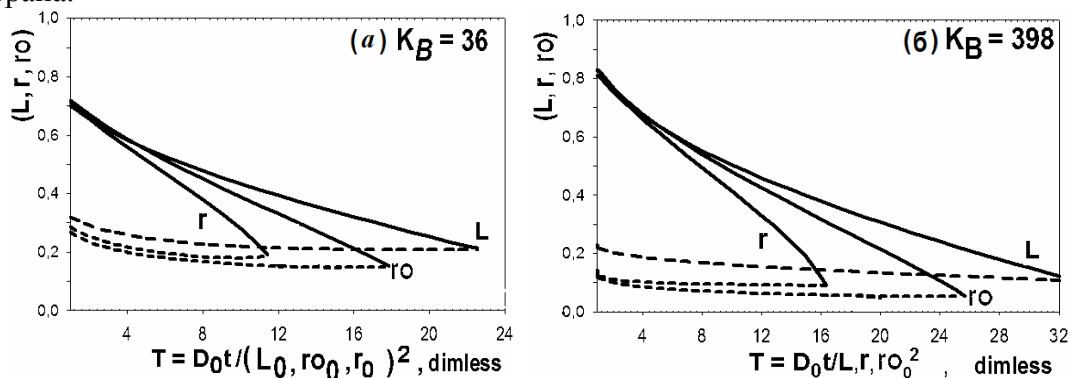


Рис. 3(a,б). *Вариант 1*. Итоговые зависимости параметров: $\text{CM}_{R,r_0,L}(T)$, (сплошные линии); $\text{Disp}_{R,r_0,L}(T)$, (пунктир) от времени (T) в процессе распространения $5R^0$ -волны: L-мембрана, го-цилиндр, г-сфера. По оси ординат: расстояние от границ матрицы ($L_0, r_0, r_0 = 1$) до «нулевой» точки ($L, r_0, r_0 = 0$). $1 > L, r, r_0 > 0$. $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.01$; $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.0085$; $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.03$. $K_B = 36$ (a); 398 (б)

Рисунки 3(a,б) представляют оценочную зависимость величин: $\text{CM}_R(T)$ и $\text{Disp}_R(T)$ для кинетики массопереноса в случае всех трех форм (г,го,L) НК матрицы. Ясно (см. также предыдущий раздел), что время завершения кинетического процесса - T_{fin} соответствует критерию: сумма величин $(\text{CM} + \text{Disp})_R^{r,ro,L} = 1$. Расстояние

прошедшее ${}_5R^0$ - волной (профилем) к моменту T_{fin} равно характерному размеру матрицы НК: L_0 (толщина), r_{0c} (радиус цилиндра) или r_0 (радиус сферы). Другими словами время завершения - T_{fin} соответствует точке «пересечения» двух кривых: $CM_R(T)$, (сплошные) и $Disp_R(T)$, (пунктир) (рис. 3а,б) для каждой из трех форм матрицы соответственно. В соответствии с этим критерием «пересечения», очевидно из всех рис. 3, что для любых вариантов формы кинетический процесс массопереноса в матрице НК наиболее быстрый в г-сфере и наиболее медленный в L-мембране. Матрица в форме го-цилиндра занимает промежуточную позицию в этом ряду: $T_{fin}^r < T_{fin}^{ro} < T_{fin}^L$. Эти заключения следуют с очевидностью из рис. 3, и из рис. 2.

Обсуждение результатов

Компьютерное моделирование кинетики многокомпонентного массопереноса в матрице НК (Разделы: Моделирование и Поведение волн) обнаруживает ясные аналогии и раскрывает движущие силы многокомпонентной кинетики массопереноса в среде НК на основе сравнений с теоретическими основами нелинейной многокомпонентной хроматографии [10-12]. Эти аналогии (см. Таблица) относятся к исследованию поведения многокомпонентных концентрационных волн в бифункциональной матрице НК. Физический смысл в объяснении причин поведения распространяющихся концентрационных волн (рис. 2а-е) определяется совместным влиянием двух со-существующих факторов в бифункциональной матрице НК: Реакции (I) и Диффузии (II) (Рис. 1г).

Тот же вид совместного влияния применительно к теории хроматографии представляется следующими факторами: фактор I- многокомпонентные изотермы для сорбционных равновесий (I), и II- набор размывающих эффектов для концентрационных волн в колонках (II). При этом фактор II характеризуется хорошо известным в теории параметром - ВЭТТi (для хроматографических колонн) [10-14]. Эта аналогия и сопоставление [(1) ~ (2)] наглядно представлены в Таблице [НК: (1)-обычный шрифт, 2я строка] ~ [ХРОМАТОГРАФИЯ : (2)-курсив, 3я строка]:

Таблица

(1) ~ (2): АНАЛОГИЯ, МАССОПЕРЕНОС, ВОЛНЫ Концентраций (W+) : СОПОСТАВЛЕНИЕ (1) НК МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ И (2) ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ (ДИНАМИКА)			ОТЛИЧИЯ И ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЕ ВОЛН Концентраций
(1) КИНЕТИКА, НК МОДЕЛЬ (Многокомпонентный Массоперенос)	(1) РАВНОВЕСИЕ Хим. РЕАКЦИЙ (I) (KS , ЗДМ)	(1) НК МОДЕЛЬ УШИРЕНИЕ (ДИСПЕРСИЯ) ВОЛН Многокомпонентная ДИФФУЗИЯ (Di) (II)	ДВИЖЕНИЕ всех ВОЛН (Включая : R, pR Компоненты, хотя диффузия DR, pR = 0)
(2) ДИНАМИКА, ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ (Многокомпонентная)	(2) РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ (I) (Набор Изотерм)	(2) ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ (Многокомпонентная) УШИРЕНИЕ (ДИСПЕРСИЯ) ВОЛН (Эффект ВЭТТi) (II)	ДВИЖЕНИЕ всех ВОЛН (ВЭТТ + СОРБЦИЯ + ПОДВИЖНАЯ ФАЗА)

Влияние первого фактора (I - Реакции) для НК Модели выражается величинами K_S (ЗДМ): чем больше величина K_B (1В), тем меньше дисперсия (ширина) ($Disp_R$) концентрационной ${}_5R^0$ - волны. Другими словами ширина профиля волны становится тем меньше, чем больше величина K_B (рис. 2(a-в) и (г-е)). Сравнение ширины на рис. 2 (а-в,верху) с рис. 2 (г-е, внизу (сплошные линии, 5)

показывают это отчетливо. Тот же эффект виден при сравнении рис. 3а и 3б ($Disp_R$ - пунктиры). Влияние второго фактора (II - Диффузия) приводит как обычно, к уширению концентрационных волн (т.е. к увеличению $Disp_R$) при увеличении диффузионных коэффициентов.

Следует акцентировать нетривиальный специфический эффект для ${}_5R^0$ - волны в НК системе: коэффициент диффузии компонента ${}_5R^0$ равен нулю ($D_{5R}=0$), а тем не менее распространение концентрационной ${}_5R^0$ - волны имеет место (рис. 2). Физической причиной такого распространения не может быть диффузия этого компонента ($D_{5R}=0$), а лишь *совместный* эффект влияния равновесия химической Реакции (1В) с трансформацией 2,4,5-компонентов с последующим изменением их масс (${}_2RH^+ \Leftrightarrow {}_5R^0 + {}_4H^+$) в результате массопереноса, а также с последующим влиянием Диффузии этих других подвижных компонентов (D_{1SO_4} ; D_{3HSO_4} ; D_{4H}), что ведет к изменению профиля $[{}_5R^0]$ – волны концентраций.

Этот нетривиальный специфический эффект для ${}_5R^0$ - волны в НК отражает интегральный характер этой волны, которая «включает» в себя действия и остальных концентрационных волн многокомпонентной НК системы.

Еще один интересный результат, демонстрирующий уже отмеченную аналогию с теорией нелинейной хроматографии (см. таблица), можно увидеть из рис. 3(а,б), пунктирные кривые. В этих случаях имеется типичное поведение дисперсии $Disp_R$ (при $K_B > 1$) с течением времени (Т, абсцисса). Дисперсия для ${}_5R^0$ -волны асимптотически стремится к постоянной величине по мере увеличения Т: таково поведение всех пунктирных кривых вдоль абсциссы Т для дисперсии $Disp_R(T)$ (пунктир) с асимптотическим стремлением к постоянной величине (см. рис. 3а,б). Эта стабилизация дисперсии происходит благодаря «компенсации» размывающего эффекта (II - «Диффузии») стабилизирующим эффектом равновесия: «Реакции» (I). Здесь размывающий эффект (II) выражен диффузией упомянутых других компонентов (при этом $D_{5R}=0$). Отметим, что интегральный характер ${}_5R^0$ - волны, отмеченный ранее, здесь также проявляется.

В теории хроматографии тот же «компенсационный» эффект (см. выше) с асимптотическим поведением концентрационных волн (фронтов) имеет место в колонке в случае, когда фактор «выпуклости» изотермы («благоприятный» для движения волны) (I) определяет «компенсацию» неблагоприятного влияния фактора «уширения» - ВЭТТ (II) концентрационных волн в колонках. Благоприятный фактор равновесий – изотермы (I) (Таблица) «компенсирует» неблагоприятное уширение концентрационных волн [10-14]. Таким образом, описанная аналогия (см. Таблицу выше) между НК кинетикой многокомпонентного массопереноса и теорией многокомпонентной хроматографией наглядно демонстрируется.

На основе разработанной НК Модели изучены основы многокомпонентной НК кинетики внутри бифункциональной матрицы НК для *Варианта 1* ($k=5$). Основы объяснения и рассмотрения поведения концентрационной ${}_kR^0$ –волны составляют следующее правило.

Вариант 1. Реакция ассоциации - диссоциации (1В) на нано-сайтах (${}_5R^0$) приводит к удерживанию i -компонентов в НК матрице благодаря трансформации: ${}_5R^0 \Leftrightarrow {}_2RH^+$ (1В). Поэтому движение и уширение ${}_5R^0$ –волны концентраций зависит от величины K_B (1С), а ее интегральный характер «включает» в себя действия и остальных концентрационных волн НК системы. Сравнение рис. 2(а-в, вверху) и Рис. 2(г-е, внизу) в связи с величиной K_B уже обсуждалось.

Полученные в результате компьютерного моделирования оригинальные авторские результаты описывают поведение распространяющихся и

взаимодействующих концентрационных волн в бифункциональной НК матрице (рис. 2,3). Для количественной характеристики поведения концентрационных волн эффективным является применение интегральных характеристик волновых распределений: Центр Масс (CM_R) и Дисперсия ($Disp_R$) волн для компонента kR^0 (рис. 3).

Как упоминалось, соответствующие компьютерные авторские анимации кинетического процесса во времени T сформированы и используются для визуальных демонстраций в научных презентациях на основании компьютерных слайдов-«фреймов» по результатам компьютерного моделирования [2,13,14].

Заключение

Создана новая кинетическая НК Модель многокомпонентного массопереноса в современных НК материалах. Компьютерное моделирование нелинейных ионообменных НК систем на основе созданной НК Модели позволило получить новые результаты, описывающие поведение многокомпонентных концентрационных волн в бифункциональных НК матрицах трех различных форм: r-зерно, го-волокно, плоская L-мембрана.

Результаты демонстрируют широкую, всестороннюю и ясную аналогию между теорией нелинейной хроматографии и созданной новой НК Моделью для многокомпонентной кинетики массопереноса в бифункциональных матрицах НК (Таблица). Эта аналогия использована для описания процесса и поведения многокомпонентных НК систем в терминах концентрационных волн.

Используемая концепция W^+ дает ясное, и легко воспринимаемое описание кинетического процесса многокомпонентного массопереноса в бифункциональной НК матрице. Полученные оригинальные, новые результаты демонстрируют поведение расширяющихся и взаимодействующих концентрационных волн в бифункциональной матрице НК в течение кинетического процесса многокомпонентного массопереноса.

Концепция многокомпонентных концентрационных волн эффективна при изучении процессов в бифункциональных матрицах НК, включающих два сосуществующих фактора: (I) Реакция на активных наносайтах R^0 , и (II) Многокомпонентная Диффузия в среде НК. Количественные оценки поведения концентрационных волн в многокомпонентных системах получены с использованием двух интегральных параметров распределений концентрационных волн: “Центр Масс ($CM(T)$)” и “Дисперсия ($Disp(T)$)”. Получены соответствующие заключения, относящиеся к взаимному влиянию коэффициентов Диффузии (D_i) и химической Реакции (K_B) внутри бифункциональной матрицы НК на интегральное поведение kR^0 - волн концентраций ($k=5$).

Признательность Часть исследования выполнена в Институте Технологии г. Карлсруэ (KIT) при поддержке Немецкого Научно Исследовательского Общества (Deutsche Forschung Gemeinschaft, 2011, German-Russian grant N 436 RUS 113/989/9 - 1).

Список литературы

1. Калинин А. Кинетические и динамические хроматографические системы и модель массопереноса: Поведение многокомпонентных концентрационных волн.//Защита Металлов и Физическая Химия Поверхностей. 2011. Т. 47, №6. С. 570-579.

2. Kalinitchev A. Mass Transfer Kinetics Modelling in Bifunctional Ion Exchangers with Chemical Reactions on Active Centers. in: "IEX 2012" El. Book, S. Fundamentals. M. Cox (Ed.), Soc. Chem. Ind., Lond. 2012. C.1-18.
3. Kalinitchev A. Multicomponent Mass Transfer Kinetics in the Model of NanoComposites with Bifunctional Matrix// Smart NanoComposites. Nova Sci. Publ., Ed. (in Chief.): K. Levine. - 2013.V.3, N2. C.1-18. (сайт:http://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=40111).
4. Kalinitchev A. New Kinetic computerized Model for Multicomponen Mass Transfer in Bifunctional Matrix of Nanocomposites // Advances in Nanoparticles. ANP.Sci.Res.Publ.:SCIRP. E-Journal., -2013. V.2, N2. P.1-18. (сайт ANP: <http://www.scirp.org/journal/anp/>).
5. Кравченко Т., Полянский Л., Калиничев А., Конев Д. Нанокompозиты Металл-Ионообменник. М.: Наука, 2009. 390с.
6. Hwang Y-I. and Helfferich F. Generalized model for multispecies IEx kinetics including fast chemical reactions //Reactive Polymers, 1987.V.5, P. 237-252.
7. Kalinitchev A.I. Investigation of intraparticle IEx kinetics in selective systems, in (eds.: Ja. Marinsky & Y. Marcus) IEx & Solv. Extr., M.Dekker, 1995.V.12. Ch.4: P. 149-196.
8. Helfferich F. Ion Exchange Kinetics. Ch.5, in: Ion Exchange (A series of Adv.) Ja.I. Marinsky (Ed.). St. Univ. NY. at Buffalo 1966. P. 1 -13.
9. Helfferich F. IEx Kinetics – Evolution of a Theory. in: "Mass Transfer & Kinetics of IEx". L. Liberti&F. Helfferich (Eds.). M.Sijthoff & Nordhoff. The Hague. 1983. P. 157-179.
10. Helfferich F. and Klein G. Multicomponent Chromatography. Theory of Interference, New York: M. Dekker Inc. 1970. 360P.
11. Industrial & Engineering Chemistry Research. J. (prof. F. Helfferich Festschrift)//Am. Chem. Soc. J. 1995.V.34. N8. P. 2551-2922.
12. Калиничев А. И. Нелинейная Теория многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии. // Успехи Химии. 1996.Т.65. С. 95-115.
13. Kalinitchev A. and Hoell W. Multi-component IEx dynamics with the equilibria described by surface complexation theory, in: "IEX2004, Ion Exchange Technology for Today and Tomorrow", M. Cox (Ed.), Soc. Chem. Ind., London, 2004. P. 53-58.
14. Kalinitchev A. and Hoell W. Theoretical principles of multicomponent frontal and displacement elution chromatography on the basis of SCT theory, in IEX 2008, Recent Advances in IEx Theory&Practice, M. Cox (Ed.), Soc. Chem. Ind., London, 2008. P. 85-93.
15. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. Макроскопическая модель многокомпонентной ионообменной кинетики// ДАН 1995.Т.342,Н1. С.53-60. (Macroscopic model for multispecies IEx kinetics. // React. Func. Polym. 1995.V.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