

медицине, контроле качества и безопасности пищевых продуктов и напитков, в биотехнологии.

Новые возможности по снижению пределов детектирования и увеличению селективности определения некоторых соединений открываются при использовании электродов, модифицированных ферментами, наночастицами металлов и углеродными нанотрубками.

Список литературы

1. Яшин А.Я. Применение ВЭЖХ с амперометрическим детектированием в жизненноважных областях: медицина, анализ пищевых продуктов, экология. В книге «Хроматография на благо России». Под ред. д.х.н. А.А.Курганова. Москва. изд-во «Граница». 2007. С. 390-420.

2. Яшин А.Я. Амперометрическое детектирование в ВЭЖХ. Новые достижения в технологии измерительных электродов// Приборы. 2009. т.106. №4. С.57-62.

3. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках// Рос.хим.ж. (Ж.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2008. т.52. №2. С.1-6.

4. Колдыбаев С.Г., Яшин А.Я., Арсеньев Д.В. Новая хроматографическая аппаратура для контроля производства биотоплива из непищевых продуктов// Приборы. 2009. т.53. №9. С.38-41.

Яшин Александр Яковлевич – место работы: ОАО НПО «Химавтоматика», НТЦ «Хроматография», начальник отдела хроматографии НТЦ «Хроматография» НПО «Химавтоматика», Москва, тел. (499) 181-14-02

Yashin Alexander Ya. - a work place: Open Stock Society NPO "Khimavtomatika", scientific and technological centre "Chromatography", the chief of department of a chromatography of scientific and technological centre "Chromatography" Open Stock Society NPO "Khimavtomatika", Moscow, e-mail: yashinchrom@mail.ru,

УДК 541

О некоторых теоретических моделях кинетики сорбции и десорбции и их взаимосвязи

Золотарев П.П.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Хамизов Р.Х., Груздева А.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 26.07.2010 г.

Аннотация

Обсуждаются модели внутридиффузионной и внешнедиффузионной кинетики сорбции и десорбции для ионообменных сорбентов. Прослеживается связь между ними. Рассматриваются проблемы, стоящие в этой области.

Ключевые слова: ионообменные сорбенты, кинетика сорбции, десорбции, теорема соответствия

The models for particle and film diffusion kinetics of sorption and desorption on ion-exchange resins are discussed. The connections between them are retraced. Problems in this area are considered.

Keywords: ion-exchange resins, sorption and desorption kinetics, theorem of correspondence

Введение

Современные тенденции практической реализации сорбционных и хроматографических процессов в аналитической химии и других областях связаны с миниатюризацией приборов и устройств, использующих такие процессы. В свою очередь, это приводит к необходимости более глубокого изучения кинетики сорбционных процессов, т.к. в миниатюрных колонках и устройствах сорбционные и хроматографические процессы уже не будут квазиравновесными, как в классическом случае. Поэтому роль кинетики сорбции в таких случаях существенно возрастает. Возникает также необходимость глубокого понимания кинетики десорбционных процессов, которые в меньшей степени изучены к настоящему времени, хотя их роль не менее важна. Десорбция существенна не только потому, что сорбенты, как правило, должны после сорбции в дальнейшем регенерироваться. Она важна и вследствие того, что многие современные аппараты и устройства, которые используют сорбенты, работают в циклических или близких к таковым условиях. Особо отметим также, что некоторые устройства, содержащие сорбенты, например, аналитические приборы, использующие сорбционные накопители или сенсоры [1], работают в чисто кинетическом режиме.

В связи со сказанным целесообразно оценить основные характеристики рассматриваемых моделей, их связь между собой, степень изученности к настоящему моменту, что и будет сделано. Рассмотрение будет вестись применительно к ионообменным сорбентам.

Модели внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции для ионообменных сорбентов

Основой указанных феноменологических моделей является нелинейное уравнение внутренней диффузии в ионите с переменным, зависящим от концентрации, коэффициентом внутренней диффузии D [2 – 4]. Зависимость коэффициента D от концентрации сорбируемого иона \bar{c} будем определять, в общем случае, из опытных данных путем корректного решения так называемой «обратной» задачи.

Запишем уравнение внутренней диффузии для рассматриваемых сорбентов в виде

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \text{div}[D(\bar{c}) \text{grad}(\bar{c})] \quad (1)$$

Здесь $\bar{c}(x, y, z, t)$ – локальная концентрация сорбируемого (десорбируемого) иона в точке среды (x, y, z) в момент времени t , $D(\bar{c})$ – переменный коэффициент внутренней диффузии.

Имея в виду уравнение (1), выпишем задачи внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции для наших сорбентов и обсудим их более детально. Ради простоты ограничимся далее одномерными моделями. Конкретно, исследуем зерно ионообменного сорбента в виде пластины (цилиндра или призмы с непроницаемой боковой поверхностью и проницаемыми торцевыми) толщиной $2R$. Считаем, что одной торцевой поверхности такого зерна соответствует координата $x = 0$. Тогда ввиду симметрии при расчетах можно задействовать только половину зерна $0 \leq x \leq R$ ($x = R$ тогда центр зерна). В центре из-за симметрии процессов сорбции (десорбции), поток массы сорбтива отсутствует.

При сделанных допущениях задачи внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции могут быть записаны так:

При сорбции имеем:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\bar{c}) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq R \quad (2)$$

$$\bar{c}(0, t) = \bar{c}_\infty, \quad \bar{c}(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right|_{x=R} = 0 \quad (3)$$

При десорбции уравнение (2), очевидно, сохраняется, другими будут граничные и начальные условия:

$$\bar{c}(0, t) = 0, \quad \bar{c}(x, 0) = \bar{c}_\infty, \quad \left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right|_{x=R} = 0 \quad (4)$$

Часто зависимость D от \bar{c} представляют в экспоненциальном виде:

$$D = D_0 \Psi(\bar{c}), \quad \Psi(\bar{c}) = \exp(\alpha \cdot \bar{c}) \quad (5)$$

Здесь D_0 и α – постоянные величины. Параметр D_0 , имеющий размерность D , всегда положительный. Постоянная α может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Это соответствует возрастанию или убыванию величины D с ростом концентрации \bar{c} .

Другой, хотя и менее универсальной зависимостью $D(\bar{c})$ является линейная:

$$D = D_0 \Psi(\bar{c}), \quad \Psi(\bar{c}) = (1 + \lambda \cdot \bar{c}) \quad (6)$$

Эта зависимость следует из формулы (5), если $\alpha \cdot \bar{c} \ll 1$, ($\lambda \equiv \alpha$, $\lambda \alpha \ll 1$).

Возможна и ступенчатая аппроксимация зависимости $D(\bar{c})$, в какой-то мере аналогичная приближенной замене нелинейной изотермы кусочно-линейной («ломаной») в классической модели внутридиффузионной кинетики сорбции для молекулярных сорбентов [5].

Обсудим указанную аппроксимацию конкретно на примере сорбционной модели (2), (3). Разобьем всю область изменения концентрации $(0, \bar{c}_\infty)$ на n ($n \geq 2$) участков. На каждом из них будем считать $D = D_i = \text{const}$ ($i = 1, \dots, n$) и равной среднему значению $D(\bar{c})$ в этом интервале $\Delta \bar{c}$. Простейший случай – $n = 2$. Указанная аппроксимация использовалась, например, в работе [6].

Обсудим теперь связь между процессами сорбции и десорбции в зерне сорбента, которые описываются соответственно уравнениями и условиями (2), (3) и (2), (4).

Введем новую зависимую переменную

$$\bar{c}' = \bar{c}_\infty - \bar{c} \quad (7)$$

Тогда вместо задачи кинетики десорбции (2), (4) получаем такую задачу кинетики сорбции

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \Psi_1(\bar{c}') \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq R \quad (8)$$

$$\bar{c}'(0, t) = \bar{c}_\infty, \quad \bar{c}'(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x} \right|_{x=R} = 0$$

Где введено обозначение

$$\Psi_1(\bar{c}') = \Psi(\bar{c}_\infty - \bar{c}') \quad (9)$$

Таким образом, задача внутридиффузионной кинетики десорбции (2), (4) при введении новой зависимой переменной $\bar{c}' = \bar{c}_\infty - \bar{c}$ преобразуется в задачу внутридиффузионной кинетики сорбции для другой («соответствующей») зависимости коэффициента диффузии от концентрации

$$D_1(\bar{c}') = D_0 \Psi_1(\bar{c}') = D_0 \Psi(\bar{c}_\infty - \bar{c}') \quad (10)$$

Нетрудно видеть, что

$$\Psi_1(0) = \Psi(\bar{c}_\infty), \quad \Psi_1(\bar{c}_\infty) = \Psi(0) \quad (11)$$

Если, например, функция $\Psi(\bar{c})$ на участке $[0, \bar{c}_\infty]$ – монотонно возрастающая, то $\Psi_1(\bar{c}')$ на таком же участке монотонно убывает, и наоборот.

Кроме того, для зависимостей $\Psi(\bar{c})$ и $\Psi_1(\bar{c}')$, $D(\bar{c})$ и $D_1(\bar{c}')$ имеют место и такие соотношения:

$$\Psi\left(\frac{c_\infty}{2}\right) = \Psi_1\left(\frac{c_\infty}{2}\right) \quad (12)$$

Применение преобразования (7) к $D(\bar{c}) = D_0 \Psi(\bar{c})$ с учетом соотношений (10)-(12) позволяет построить зависимости «соответствия» $\Psi_1(\bar{c}')$ и $D_1(\bar{c}')$, по известным зависимостям $\Psi(\bar{c})$ и $D(\bar{c})$.

Таким образом, решение задачи внутридиффузионной кинетики десорбции (2), (4) может быть сразу выписано, если известно решение задачи внутридиффузионной кинетики сорбции для «соответствующей» ей зависимости коэффициента внутренней диффузии от концентрации, и наоборот.

На начальной стадии рассматриваемых процессов сорбции и десорбции можно считать $R = \infty$. Тогда их решения при самых общих предположениях о зависимости $D(\bar{c})$ сводятся к решению обыкновенного нелинейного дифференциального уравнения второго порядка:

$$\frac{d}{d\eta} \left[\Psi(\bar{c}) \frac{d\bar{c}}{d\eta} \right] + 2\eta \frac{d\bar{c}}{d\eta} = 0, \quad \eta = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}, \quad 0 \leq \eta < \infty \quad (13)$$

С граничными условиями для сорбции

$$\bar{c}(0) = \bar{c}_\infty, \quad \bar{c}(\infty) = 0, \quad \bar{c} = \bar{c}(\eta) \quad (14)$$

Решение задачи (14), (15) было получено для линейной, степенной и ряда других зависимостей $D(\bar{c})$ (см. обзор [7]). Полученные решения могут служить, например, для проверки корректности различных приближений и численных методов, которые могут использоваться при нахождении полного решения модели (2), (3).

Важно также отметить, что решение задачи (13), (14), в общем случае должно зависеть от вида зависимости коэффициента $D(\bar{c})$.

Если в диапазоне $[0, \bar{c}_\infty]$ изменения $D(\bar{c})$ не очень велики, то имеет место такое приближенное решение задачи (14), (15)

$$\frac{\bar{c}(x,t)}{\bar{c}_\infty} = \begin{cases} [1-x/h(t)]^n, & 0 \leq x \leq h(t) \\ 0, & h(t) \leq x < \infty \end{cases} \quad (15)$$

$$h(t) = \sqrt{2n(n+1)D(\bar{c}_\infty)t}, \quad j(0,t) = \bar{c}_\infty \left[\frac{D(\bar{c}_\infty)h}{2(n+1)t} \right]^{1/2}$$

здесь $j(0,t)$ —диффузионный поток сорбтива через торцевую поверхность рассматриваемого зерна сорбента n —целая степень ($n > 1$), которая может варьироваться.

Как показано в [8, 9], оптимальным указанное приближенное решение (16) является при ($n=3$). Оно дает вполне удовлетворительное совпадение с соответствующим численным решением [4] при линейной зависимости (6) коэффициента D от концентрации \bar{c} .

Вводя понятие кинетической кривой сорбции:

$$F_c(t) = \frac{1}{R} \int_0^R \frac{\bar{c}(x,t)}{\bar{c}_\infty} dx, \quad F_c(0) = 0, \quad (16)$$

с учетом (19) для начального участка кинетической кривой сорбции получим

$$F_c(t) \approx k \left(\frac{t}{t_c} \right)^{1/2}, \quad t_c = \frac{R^2}{D(\bar{c}_\infty)} = \frac{R^2}{D_0 \Psi(\bar{c}_\infty)} \quad (17)$$

здесь t_c —характерное время сорбции, k —некоторая численная постоянная.

Таким образом, при не очень больших изменениях величины $D(\bar{c})$ в характерное время сорбции t_c входит, в первом приближении, только значение коэффициента диффузии при максимальной концентрации $\bar{c} = \bar{c}_\infty$.

Обсудим теперь начальную стадию процесса внутридиффузионной десорбции для рассматриваемого зерна сорбента (уравнение и условия (2), (4), $R \rightarrow \infty$).

Применением преобразования (7) задача десорбции (2), (4) сводится, как указывалось к задаче сорбции для другой зависимости коэффициента внутренней диффузии – зависимости «соответствия» – $D_1(\bar{c}')$ – (10). В частности, для начальной стадии процесса сорбции в условиях небольших изменений $D_1(\bar{c}')$, используя (17) будем иметь

$$F'_c(t) \approx k \left(\frac{t}{t'_c} \right)^{1/2}, \quad t'_c = \frac{R^2}{D_1(\bar{c}_\infty)} = \frac{R^2}{D_0 \Psi_1(\bar{c}_\infty)} \quad (18)$$

С учетом соотношений (11), вместо (18) для времени t'_c получаем

$$t'_c = \frac{R^2}{D_0 \Psi(0)} = \frac{R^2}{D(0)} \quad (19)$$

Переходя теперь к начальной стадии процесса внутридиффузионной десорбции и вводя характерное время десорбции – t_δ и кинетическую кривую десорбции F_δ , будем, как очевидно, иметь

$$t_\delta = t'_c, \quad dF_\delta = -dF'_c, \quad F_\delta(0) = 1 \quad (20)$$

Проводя несложные преобразования (20) с учетом (18) и (19), для начального участка F_δ получаем

$$F_{\partial}(t) \approx 1 - k \left(\frac{t}{t_{\partial}} \right)^{1/2}, \quad t_{\partial} = \frac{R^2}{D(0)} = \frac{R^2}{D_0 \Psi(0)} \quad (21)$$

Формулы (19) – (21) показывают, что при небольших изменениях $D(\bar{c})$ в характерное время десорбции и выражение для начального участка кинетической кривой десорбции входит не вся зависимость коэффициента внутренней диффузии от концентрации $D(\bar{c})$, а только значение D при концентрации $\bar{c} = 0$.

Из рассмотренной выше теоремы «соответствия» и приближенных выражений (17) и (21) следуют также важные выводы.

1. Ввиду зависимости коэффициента внутренней диффузии D от концентрации \bar{c} процессы сорбции и десорбции в рассматриваемых системах несимметричны даже при относительно небольших изменениях \bar{c} .

2. Различие между указанными процессами сорбции и десорбции тем больше, чем больше разница между коэффициентами диффузии $D(0)$ и $D(\bar{c}_{\infty})$.

3. Если коэффициент внутренней диффузии D возрастает с концентрацией \bar{c} , то процесс десорбции протекает медленнее, чем процесс сорбции. Если коэффициент D убывает с возрастанием концентрации \bar{c} , то процесс десорбции протекает быстрее, чем процесс сорбции.

4. Если проводить аналогию между рассматриваемой моделью и известной сорбционно-кинетической моделью для молекулярных сорбентов с жестким скелетом [11], то случай возрастания D с \bar{c} аналогичен для последней случаю выпуклых изотерм сорбции, а случай убывания D с возрастанием \bar{c} – вогнутых.

Кинетические зависимости. Время процесса. Случай внешнедиффузионной кинетики

Важнейшими характеристиками рассматриваемых процессов являются кинетические кривые и времена сорбции (десорбции). Последние могут быть определены, например, таким образом.

Пусть $F_c(t)$ – кинетическая кривая сорбции. Как известно,

$$F_c(t) = M_c(t)/M_{\infty} \quad (22)$$

здесь – масса сорбтива, вошедшая в зерно сорбента к моменту времени t , M_{∞} – полная масса сорбтива, которая может зайти в зерно сорбента в данных условиях ($0 \leq F_c \leq 1$)

Для десорбции $M_{\partial}(t)$ – масса сорбтива, остающаяся в зерне сорбента к моменту t , а M_{∞} – полная возможная масса сорбтива (при $t = 0$). Для этого процесса часто оперируют и другой величиной – $H(t)$:

$$F_{\partial}(t) = M_{\partial}(t)/M_{\infty}, \quad H(t) = 1 - F_{\partial}(t) \quad (23)$$

Величина $H(t)$ относится к сорбтиву, вышедшему из зерна сорбента к моменту t .

Определим время сорбции t_c как время, при котором $F_c(t)$ достигнет значения 0,9. Время десорбции t_{∂} определим как время, при котором F_{∂} достигнет значения 0,1 ($H(t) = H(t_{\partial})$ достигнет значения 0,9). Мы видим, что вычисление указанных времен требует знания кинетических кривых сорбции и десорбции.

Степень асимметрии процессов десорбции и сорбции для одних и тех же условий определяется отношением указанных времен t_{σ}/t_c . Следует констатировать, что для моделей внутридиффузионной кинетики сорбции (десорбции) систематический расчет указанных величин не проводился. Намечены лишь некоторые приближенные подходы для определения $F(t)$ [9, 7]. Разработка эффективных способов расчета $F(t)$, t_c , t_{σ} стоит на повестке дня.

В то же время указанные величины, как и другие параметры, могут быть, как показано в [10], без особого труда рассчитаны для моделей внешнедиффузионной сорбции (десорбции). Ценность этих достаточно простых моделей заключается в том, что они дают правильную качественную (а в случае внешнедиффузионной кинетики и количественную) картину обсуждаемых процессов. В то же время их можно рассчитать для сложных выпукло-вогнутых и вогнуто-выпуклых изотерм сорбции, встречающихся на практике, переменной концентрации сорбтива в потоке и т.д. Поэтому остановимся кратко на этих моделях, учитывая уже имеющуюся публикацию [10].

Для произвольных изотерм сорбции процессы внешнедиффузионной сорбции и десорбции в отдельном зерне ионообменного сорбента могут быть описаны такими дифференциальными уравнениями и условиями

Для сорбции

$$\frac{da}{dt} = \beta[c_0 - \varphi(a)]; t = 0; a = 0 \quad (24)$$

для десорбции:

$$\frac{da}{dt} = -\beta\varphi(a); t = 0; a = a_0 \quad (25)$$

Здесь t – время, $a(t)$ – средняя по зерну концентрация сорбтива в момент t (в единицах массы на единицу объема зерна), β – локальный коэффициент внешнего массопереноса (массообмена) (размерность t^{-1}), c_0 – концентрация сорбтива в окружающем зерно сорбента пространстве.

Изотерма сорбции

$$a = f(c), c_0 = \varphi(a_0), a_0 = f(c_0)$$

где функция $c = \varphi(a)$ является обратной по отношению к функции $a = f(c)$.

Введем новую зависимую переменную

$$a' = a_0 - a \quad (26)$$

Подстановка (26), например, в (24) дает

$$\frac{da'}{dt} = -\beta\varphi_1(a'), t = 0; a' = 0 \quad (27)$$

При этом

$$\varphi_1(a') = \varphi(a_0) - \varphi(a_0 - a'), c_0 = \varphi(a_0) \quad (28)$$

Таким образом, рассмотрена теорема соответствия для случая внешнедиффузионной кинетики. А именно: при замене зависимой переменной (26) задача кинетики сорбции для изотермы $c = \varphi(a)$ переходит в задачу кинетики десорбции для изотермы соответствия

$$c = \varphi_1(a'), \varphi_1(a') = \varphi(a_0) - \varphi(a_0 - a') \quad (29)$$

нетрудно показать, что выпуклой изотерме $c = \varphi(a)$ соответствует вогнутая изотерма $c = \varphi_1(a')$, и наоборот.

Уравнения (24) и (25) могут быть проинтегрированы. Для процесса сорбции тогда получаем

$$\int_0^q \frac{dy}{1 - (\varphi(a_0 y)/a_0)(a_0/c_0)} = \frac{c_0}{a_0} \tau, \quad q = a/a_0 \quad (30)$$

для десорбции имеем:

$$\int_q^1 \frac{dy}{\varphi(a_0 y)/a_0} = \tau, \quad \tau = \beta t \quad (31)$$

Используя выражения (30) и (31), а также приведенные выше определения t_c и t_∂ , получим

$$\tau_c = \left(\frac{a_0}{c_0}\right)^{0,9} \int_0^1 \frac{dy}{1 - (\varphi(a_0 y)/a_0)(a_0/c_0)}, \quad t_c = \tau_c / \beta \quad (32)$$

$$\tau_\partial = \int_{0,1}^1 \frac{dy}{\varphi(a_0 y)/a_0}, \quad t_\partial = \tau_\partial / \beta \quad (33)$$

Степень асимметрии процессов десорбции и сорбции для различных изотерм сорбции определяется отношением характерных времен $t_\partial/t_c = \tau_\partial/\tau_c$.

Используя формулы (32), (33), получаем:

$$\frac{t_\partial}{t_c} = \frac{\tau_\partial}{\tau_c} = \frac{\int_{0,1}^1 \frac{dy}{\varphi(a_0 y)/a_0}}{\left(\frac{a_0}{c_0}\right)^{0,9} \int_0^1 \frac{dy}{1 - (\varphi(a_0 y)/a_0)(a_0/c_0)}} \quad (34)$$

Анализ последней формулы показывает, что отношение характерных времен t_∂/t_c рано единице только в случае линейной изотермы сорбции ($a/a_0 = c/c_0$). Как показано в [10], для произвольных выпуклых изотерм сорбции $t_\partial/t_c > 1$, а для произвольных вогнутых изотерм – $t_\partial/t_c < 1$.

Отметим также следующее. Как видно из формулы (34), соотношение t_∂/t_c никак не зависит от параметра массопереноса β . Оно определяется исключительно видом изотермы сорбции.

В качестве важного примера рассмотрим класс выпуклых изотерм Ленгмюра различной степени кривизны. Такие изотермы широко применяются при описании адсорбции в газах, парах и жидкостях, а также при описании ионного обмена двух равнозарядных ионов [2]. Эти изотермы, как показано в [10], могут быть представлены как

$$q = \frac{w}{(1-p) + pw}, \quad w = c/c_0 \quad (35)$$

Изменяя параметр p от 0 до 1, проходим весь спектр выпуклых изотерм Ленгмюра от линейной ($p=0$) до прямоугольной ($p \rightarrow 1$). Крутизна обсуждаемых выпуклых изотерм непрерывно увеличивается при изменении параметра p от 0 до 1.

Подстановка выражения для изотермы (35) в общие интегральные формулы (30) и (31) дает в такие выражения для кинетических кривых

Для сорбции:

$$-(1-p) \ln |1-q| + pq = \tau_1, \quad \tau_1 = \tau/(a_0/c_0) \quad (36)$$

Для десорбции:

$$\ln q + p(1-q) = -(1-p)\tau_1 \quad (37)$$

В случае изотерм Ленгмюра вместо общей формулы (34) получаем

$$m = \frac{\tau_{\partial}}{\tau_c} = \frac{t_{\partial}}{t_c} = \frac{1 - 0,39p}{(1 - p)(1 - 0,61p)} \quad (38)$$

Из (38) видно, что отношение t_{∂}/t_c непрерывно возрастает с увеличением параметра p крутизны изотермы (при $p \rightarrow 1$ $m \rightarrow \infty$)

Конкретная зависимость t_{∂}/t_c от параметра p и многие другие важные зависимости приведены в [10].

Заключение

1. С помощью теоремы соответствия установлена связь между процессами десорбции и сорбции в случае внешнедиффузионной и внутринедиффузионной кинетики.

2. Получены эффективные формулы для расчета кинетических кривых, времен сорбции и десорбции и других важных характеристик для внешнедиффузионной кинетики сорбции и десорбции и произвольных изотерм сорбции.

3. Изучена начальная стадия внутринедиффузионной кинетики сорбции и десорбции для произвольных, но не очень сильных зависимостей коэффициента внутренней диффузии от концентрации. Получены аналитические выражения для основных характеристик указанных процессов. Проведен их анализ.

Список литературы

1. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов // Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2005, т. 5, вып. 4, с. 448 – 460.
2. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 331 с
3. Гельферих Ф. Иониты М.: Из-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с
4. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon press, 1956. 347 p
5. Золотарев П.П. К кинетике процесса адсорбции в зернах сорбента для случая нелинейной изотермы // Теор. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. № 6. С. 854 - 859.
6. Золотарев П.П., Радужкевич Л.В. О внутренней диффузии в зерне адсорбента при переменном коэффициенте диффузии и нелинейной изотерме // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 1. С. 244 – 246
7. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова Думка, 1981. 392 с.
8. Розеншток Ю.Л. О приближенном решении задач диффузного переноса при переменном коэффициенте диффузии. // ЖФХ. 1965. Т. 39. № 5. С. 1135 – 1142
9. Гудмен Т. // В сб. «Проблемы теплообмена». Ч.1. М.: Атомиздат, 1967. С. 41
10. Золотарев П.П., Груздева А. Н., Хамизов Р.Х. Сравнительный анализ процессов внешнедиффузионной десорбции и сорбции в зернах сорбента для произвольных изотерм сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 131 – 139
11. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Из - во АН СССР, 1962. 251 с.

Золотарев Павел Петрович – д.х.н., профессор, работает в лаборатории растворов и массопереноса химического факультета МГУ. Тел. (495) 939-10-87

Хамизов Руслан Хажсетович – д.х.н., заведующий лабораторией сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Груздева Александра Николаевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Тел. (499) 137-86-17

Zolotarev Pavel P. - Dr.Sci. (Chem), professor, Chemical department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Laboratory of solutions and mass transfer, Tel. (495) 939-10-87, e-mail: zolot8484@yandex.ru

Khamizov Ruslan Kh. - Dr.Sci. (Chem), V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Chairman of the Laboratory of sorption methods, e-mail: khamiz@geokhi.ru

Gruzdeva Aleksandra N. - Cand.Sci.(Chem), Sci. researcher, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Laboratory of sorption methods, e-mail: alexgruzdeva@yandex.ru

УДК 543.544

Масс-спектрометрический метод при исследовании химии поверхности конструкционных материалов

Пыцкий И.С., Буряк А.К., Коломиец Л.Н.

Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 26.07.2010 г.

Аннотация

Предложен способ исследования химии поверхности конструкционных материалов масс-спектрометрическими методами с использованием модельных соединений. Способ позволил обнаружить на поверхности сплавов Ад-0 и АМг-6 участки с различной химией поверхности, которые обусловлены длительным воздействием на материал компонентов ракетного топлива.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, поверхность, конструкционный материал, химия поверхности.

Way for research of construction materials surface chemistry by mass-spectrometry using model substances was developed. It allows to detect some places with another surface chemistry on surface alloys which appeared due to long-time impact of rocket fuel components on material.

Keywords: mass-spectrometry, surface, construction material, surface chemistry

Введение

Важнейшим узлом ракетносителя на жидком топливе является система его хранения и подачи. Основными конструкционными материалами, используемыми в этом узле, являются алюминиевые и алюминиево-магниевые сплавы типа Ад-0 и АМг-6. Такие сплавы обладают малой плотностью, но высокой коррозионной стойкостью к используемым топливам, однако, имеют химически развитую поверхность, что ведёт к воздействию на неё компонентов ракетного топлива, а, следовательно, к изменению её структуры и целостности из-за различных поверхностных процессов.