

Література:

1. Карпенко Н.И. Общие модели механики железобетона – М.: Стройиздат, 1996.-411 с.
2. Голышев А.Б. .Бачинский В.Я., Полищук В.П., Харченко А.В., Руденко И.В. Проектирование железобетонных конструкций – К.: Будівельник, 1990.- 544 с.
3. Бамбура А.Н., Бачинский В.Я., Журавлева Р.В., Пешкова И.Н. Методические рекомендации по уточненному расчету железобетонных элементов с учетом полной диаграммы сжатия бетона – К.: НИИСК, 1987. - 24 с.
4. Чеканович М.Г. Інтерпретація повної діаграми стиску та критерій міцності важкого бетону / Вісник Сумського національного аграрного університету. Вип. 7, Суми: СНАУ, 2002. – С. 77-84.

УДК 543 544

ФОРМУВАННЯ ВИТИСНЮВАЛЬНОЇ ХРОМАТОГРАМИ ОДНІЄЇ РЕЧОВИНИ ЗА ВІДСУТНОСТІ ФАКТОРІВ ЗБУРЮВАННЯ ФРОНТУ

О.М. КИЯНОВСКИЙ – к.х.н., доцент, Херсонський ДАУ

У розвитку загальної теорії витиснювальної динаміки сорбції та хроматографії [1,2] розглянемо формування витиснювальної хроматограми однієї речовини в широкій області умов, що забезпечують режим витіснення.

Найбільш раціонально виявити основні, фундаментальні закономірності при розгляді ідеальної рівноважної динаміки сорбції за відсутності ефектів збурення фронту сорбції.

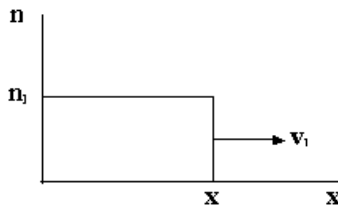


Рисунок 1. Фронтальна хромато-грама однієї речовини за відсутності факторів розмивання фронту

Нехай у колону пористого сорбенту вводиться розчин речовини 1. Швидкість розчину в колоні дорівнює u , концентрація речо-

вини у розчині – n_1 , концентрація речовини в сорбенті N_1 визначається ізотермою $N_1 = f(n_1)$. Розподіл речовини в колоні (фронтальна хроматограма) за відсутності збурювань фронту в момент часу t після початку процесу зображено на рис. 1

Швидкість v_1 поширення переднього фронту зони речовини 1 знаходиться за балансом речовини:

$$n_1 \cdot x = n_1 \cdot u \cdot t = (n_1 + N_1) \cdot v_1 \cdot t,$$

звідки

$$v_1 = u \frac{n_1}{n_1 + N_1} \quad (1)$$

Розглянемо формування витиснювальної хроматограми (рис 2). Первинний розподіл речовини в зоні 1 (рис. 2а) характеризується початковими і граничними умовами:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq x_0, \quad n = n_1, \quad N = N_1; \quad x > x_0, \quad n = 0, \quad N = 0 \quad (2)$$

Введемо в колону витиснювач d . Швидкість переміщення розчину в колоні дорівнює u , концентрація витиснювача в розчині – n_d , концентрація в сорбенті – N_d .

Швидкість переднього фронту зони витиснювача v_d (рисунок 2б) визначається за формулою (1):

$$v_d = u \frac{n_d}{n_d + N_d} \quad (3)$$

Початкові і граничні умови сорбції витиснювача:

$$t > 0; \quad x = 0, \quad n = n_d, \quad N = N_d; \quad x = \infty, \quad n = 0, \quad N = 0 \quad (4)$$

Режим витіснення реалізується при $v_d > v_1$, тоді задній фронт первинної зони рухається швидше переднього і за законом збереження речовини повинна утворитися нова зона 2.

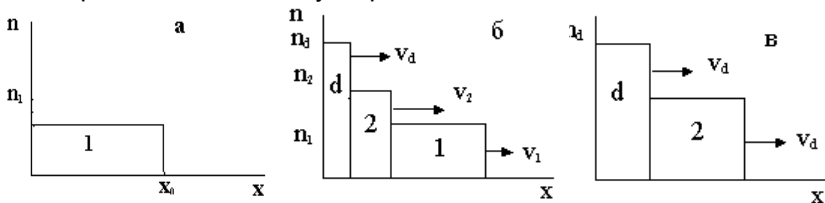


Рисунок 2. Формування витиснювальної хроматограми однієї речовини за відсутності дії факторів розмивання фронту

Концентрація n_2 в цій зоні залежить від виду ізотерм $N_1 = f(n_1)$ і $N_d = f(n_d)$. Нехай $n_2 > n_1$ (рисунок 2б).

Швидкість v_2 передньої границі зони 2 може бути знайдена з балансу речовини 1:

$$v_2 = u \frac{n_2 - n_1}{(n_2 - n_1) + (N_2 - N_1)} \quad (5)$$

Після зникнення зони 1 на стаціонарній стадії (рисунок 2в) передня границя зони 2 рухається зі швидкістю витиснювача,

$v_2 = v_d$. Тоді що $u \frac{n_2}{n_2 + N_2} = u \frac{n_d}{n_d + N_2}$, звідки випливає важливе

співвідношення

$$\frac{n_2}{N_2} = \frac{n_d}{N_d} \quad (6)$$

Інакше можна уявити формування нової зони, зображеної на рисунку 2б. Будемо вважати, що утворено зону 3 (рисунок 3), передній фронт якої рухається зі швидкістю v_2 . Із порівняння рисунків 2б і 3 видно, що концентрація речовини в зоні 3 дорівнює: $n_3 = n_2 - n_1$, $N_3 = N_2 - N_1$, швидкість v_2 визначається за формулою (1):

$$v_2 = u \frac{n_3}{n_3 + N_3} \quad (7)$$

Такий підхід зручний при розгляді витиснювальної сорбції багатоконпонентної системи.

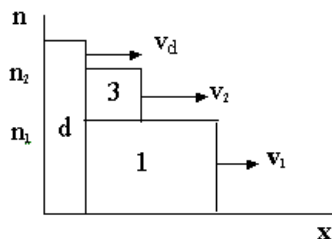


Рисунок 3. Другий варіант опису витиснювальної хрома-тограми

Розглянемо вплив вигляду ізотерм сорбції витиснюваної речовини та витиснювача на хід формування витиснювальної хроматограми. На рис. 4 показано можливі комбінації цих ізотерм; де n_1 та

N_1 – концентрація речовини в першій зоні; n_2 та N_2 – в новоутвореній зоні; n_d та N_d – концентрації витиснювача в розчині та сорбенті відповідно.

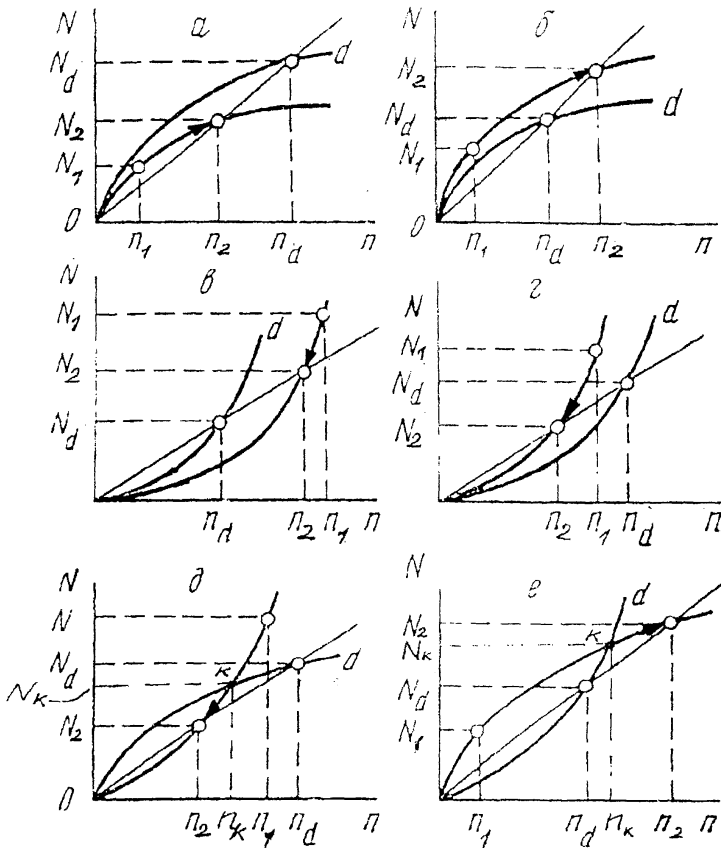


Рисунок 4. Графічне визначення концентрації витиснювача n_d і концентрації витіснюваної речовини n_2 залежно від виду і комбінації ізотерм сорбції витиснювача d і витіснюваної речовини. Стрілками показано напрям зміни концентрації від n_1 до n_2

Оскільки на стаціонарній стадії витіснення справедлива умова лінійності (6), то концентрації n_2 та N_2 в новоутвореній зоні можуть бути знайдені графічним шляхом, по точці перетину ізотерми речовини, що витісняється, та прямої, що проходить через початок координат і точку з координатами n_d і N_d .

Визначимо комбінації ізотерм та концентрацій, за яких вико-

нується очевидна умова реалізації процесу витіснення – швидкість витіснювача v_d більша швидкості заднього фронту первинної зони v_1 .

Із формули (3) випливає, що швидкість границі зони

$$v = u \cdot \frac{n}{n + N} = u \cdot \frac{1}{1 + \frac{n}{N}} \quad (8)$$

Чим менше співвідношення концентрацій $\frac{n}{N}$, тим більша швидкість руху границі зони. У загальній теорії динаміки сорбції використовуються поняття розподільного співвідношення

$$h = \frac{n}{N} \quad (9)$$

Тоді із (8) та (9) випливає: $v_d > v$, якщо

$$h_d > h \quad (10)$$

Якщо при випуклих ізотермах сорбції витіснювач сорбується сильніше витискуваної речовини (рисунок 4а), то при рівності концентрацій в розчині ($n=n_d$) концентрація витіснювача в сорбенті більша, $N_d > N$.

В цьому випадку витіснення можливе лише при концентраціях витіснювача, для яких $\frac{n_d}{N_d} > \frac{n_1}{N_1}$.

Остання умова можлива тільки для тих концентрацій n і n_d , коли пряма $N_d = f(n_d)$ перетинає дві ізотерми і точка з координатами n_1, N_1 залишиться зліва від прямої. У цьому випадку $n_d > n_1, N_d > N_1$, спостерігається збільшення концентрації розчину ($n_2 > n_1$).

При обох випуклих ізотермах і гіршій сорбції витіснювача (рисунок 4б) умова витіснення $\frac{n_d}{N_d} > \frac{n_1}{N_1}$ також приводить до збільшення концентрації розчину, $n_2 > n_1$. Концентрування розчину відбувається сильніше, ніж у попередньому випадку, пряма $N_d = f(n_d)$ повинна проходити праворуч від точки з координатами n_1, N_1 , тому завжди $n_d > n_1$.

При обох увігнутих ізотермах і кращій сорбції витіснювача (рисунок 4в) умова $h_d > h_1$ виконується тоді, коли точка з координатами n_1, N_1 знаходиться ліворуч від прямої, що проходить через точку з координатою n_d, N_d .

Це означає, що при виконанні критерію витіснення $h_d > h_2$ і

$n_2 > n_1$, концентрація розчину n_2 у новій зоні завжди менше початкової n_1 , ($n_2 < n_1$), розчин при витісненні розбавляється.

Таким чином, при випуклій ізотермі сорбції витискуваної речовини відбувається збільшення її концентрації, а при ввігнутій ізотермі – розбавлення незалежно від виду ізотерми сорбції витиснювача.

Розглянута ідеальна модель відтворює домінуючі, фундаментальні закономірності витиснювальної динаміки сорбції. Врахування причин розмивання фронту (границь зон) дозволяє ввести відповідні корективи.

В умовах нерівноважної динаміки сорбції кінцева швидкість сорбції, а також дія повздовжніх ефектів, приводять до розмиття фронту.

Повздовжні ефекти прийнято оцінювати квазидифузійною константою D , кінетика явищ описується складним, мало пристосованим для практичного використання інтегрально - диференціальним рівнянням.

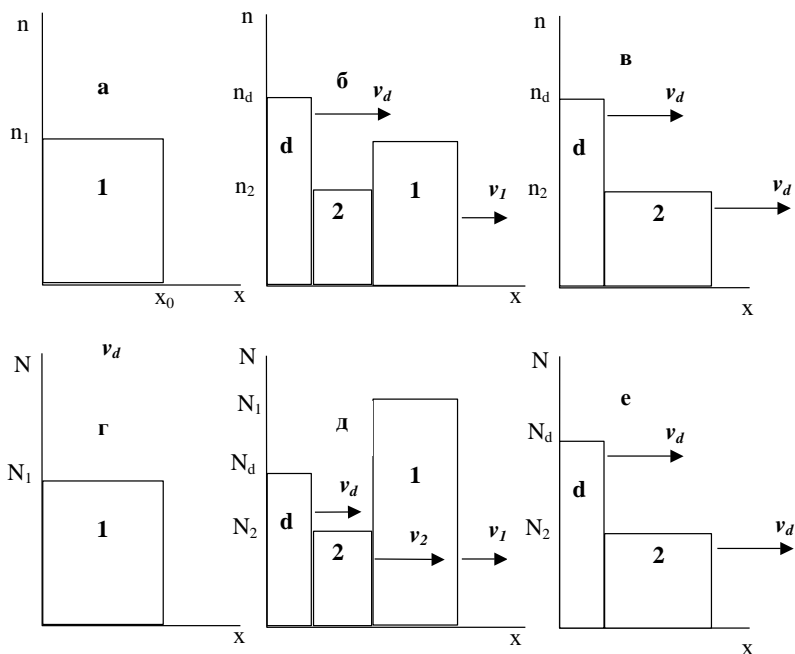
Проте швидкість деформації фронту (границі зон) визначається, в основному, виглядом ізотерми сорбції.

Дійсно, швидкість переміщення границі зон визначається виразом (1). Якщо скористатися розподільним співвідношенням (9), то формула (1) приймає вигляд:

$$v = u \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{h}} \quad (11)$$

При розмиванні фронту концентрація n речовини в розчині i , відповідно, концентрація N речовини в сорбенті зменшується (рис.6).

При ввігнутій ізотермі (рисунок 7а) зменшення концентрації приводить до зменшення h і до збільшення швидкості переміщення відповідних концентраційних точок фронту.



а, б, в – хід змін концентрації n розчину, **г, д, е** – концентрації N речовини в сорбенті; **а, г** – первинна зона; **б, д** – стадія переформування первинної зони; **в, е** – стаціонарна стадія

Рисунок 5. Переформування зони витіснюваної речовини

Навпаки, при випуклій ізотермі (рисунок 7в) зменшення концентрації викликає збільшення h і зменшення швидкості v відповідних ділянок фронту.

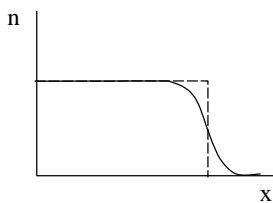
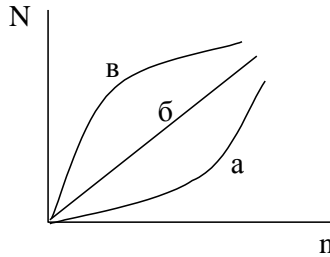


Рисунок 6. Первинна (фронтальна) хроматограма при дії факторів розмиття фронту. Пунктиром зображено фронт, коли відсутні ці фактори

Таким чином, дія кінематичних та повздовжніх факторів розмиття фронту компенсується стисненням фронту, яке спостерігається при випуклій ізотермі сорбції.

При лінійній ізотермі (рисунок 7б) розподільне співвідношення h і швидкість v незмінні, тому відбувається збільшення ширини фронту, викликане тільки кінетичними та квазідифузійними ефектами.



а – ввігнута; б – лінійна; в – випукла ізотерма

Рис.7 Різні види ізотерм сорбції ленгмюровського типу

Масовий обмін у фронті нової зони 2 (рис. 2б) відбувається за типом самообміну (або ізотопного обміну), що відповідає лінійній ізотермі сорбції. Отримані автором радіохромограми підтверджують дане положення.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє графічно визначити концентрацію витиснюваної речовини при різних комбінаціях ізотерм сорбції речовини та витиснювача.

Показано, що при випуклій ізотермі сорбції витиснюваної речовини відбувається концентрування цієї речовини ($n_2 > n_1$), а при ввігнутій – розбавлення ($n_2 < n_1$) незалежно від вигляду ізотерми сорбції витиснювача.

При випуклій ізотермі сорбції утворюється стаціонарний фронт передньої границі зони 1, а у фронті нової зони 2 (рис. 2б) відбувається масообмін відповідно режиму динаміки сорбції при лінійній ізотермі.

Література:

1. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М: Наука, 1964.
2. Рачинський В.В., Кияновский А.М.. К теории идеальной вытеснительной динамики сорбции одного вещества. // Доклады АН СРСР. – Т. 208. - №6. - 1973.