

A Review on the Mathematical Models about the Mass Transfer Mechanism in Static and Kinetic Adsorption Processes

Wenbin Qian

School of Basic Medicine, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei
Email: qianwenbin19@163.com

Received: May 9th, 2019; accepted: May 24th, 2019; published: May 31st, 2019

Abstract

Generally, the adsorption models are mainly divided into static adsorption and dynamic column adsorption models. Various chromatographic, *i.e.*, dynamic column adsorption models, including those that have analytic solution, are all derived from the simplest ideal chromatographic model. The establishment and solution of the model are connected with a series of mathematical problems, so the study of model theory must involve mathematical tools. The development history and classification of static and dynamic adsorption models are introduced in this paper.

Keywords

Adsorption Process, Mathematical Model, Adsorbents, Chromatography

吸附剂在静、动态吸附过程中的传质数学模型综述

钱文斌

湖北科技学院, 基础医学院, 湖北 咸宁
Email: qianwenbin19@163.com

收稿日期: 2019年5月9日; 录用日期: 2019年5月24日; 发布日期: 2019年5月31日

摘 要

通常研究吸附剂的吸附模型主要分为静态吸附和动态色谱柱吸附两大类。各类色谱模型包括可得到分析

解的模型都是从最简单理想色谱模型衍生出来的。模型的建立与求解连接着一系列的数学问题，所以对模型理论的研究一定会涉及数学工具。本文介绍了静态、动态吸附模型的发展历史及相关分类。

关键词

吸附过程, 数学模型, 吸附剂, 色谱

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 静态吸附经验模型的研究进展

吸附体系中吸附速率预测对吸附系统的设计、吸附质保留时间及反应器尺寸大小的确定有非常重要的影响。尤其是在染料与金属离子吸附研究中, 均试图寻找到一种可以准确描述与解释吸附速率和机理的模型。大量经验模型被陆续提出并用实验验证其可行性。近些年提出一些模型将吸附过程视为一个化学反学过程, 该反应的速率大小与溶质在溶液中的浓度有关。这些模型包括了一阶可逆[1]、二阶可逆[2]、拟一阶不可逆[3]、拟二阶不可逆[4]、拟一阶[5]、拟二阶[6]等。另一方面, 基于吸附剂吸附容量大小的反应阶数归纳式也有不少研究者采用, 它们分别包括有 Lagergren 一阶等式[7]、Zeldowitsch 等式[8]和 Ho 二阶表达式[9] [10] [11] [12]。

其中应用最广泛的是 Lagergren 一阶等式和 Ho 二阶表达式。1898 年, Lagergren 第一个提出在液-固吸附体系中的吸附速率表达式, 它也被称作拟一阶表达式。

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (1)$$

其中 X 和 x 分别为吸附平衡与 t 时刻的吸附量(g/g); k 是一阶速率常数(min^{-1})。

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (2)$$

上式 t 变量从 0 到 t 时刻, x 变量从 0 到 x 积分, 得:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = kt \quad (3)$$

$$x = X(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Lagergren 一阶动力学表达式很早就被用于预测水溶液中金属离子、染料、有机污染物等的吸附过程。其涵盖的吸附剂种类包括了活性炭[13], 生物质材料[14] [15], 农业副产物如香蕉皮[16]等以及无机吸附剂如飞尘[17]、含氧化锡(IV)水凝胶的聚丙烯酰胺[18]。描述吸附动力学行为的模型还有扩散模型[19]、动边界模型[20]、Stefan-Maxwell 模型[21]等。运用动力学模型对静态吸附实验数据条件下树脂吸附目标物的动力学数据进行系统研究, 可得到相关动力学参数如反应速率常数。

关于二阶动力学表达式的发展历程可见表 1。从表 1 可知, 最早 Sobkowsk 和 Czerwinski 在 1974 年提出基于吸附容量的二阶动力学表达式, 用于高吸附性能的银电极吸附二氧化碳分子[22]。1977 年 Ritchie 通过固体吸附剂吸附气体分子实验研究得出另一种二阶表达式类型, 同样它也是基于有限的吸附位点总

数[23]。到了 1984 年 Blanchard 等人报道了关于离子交换吸附剂的动力学二阶表达式, 并用它成功预测了金属与铵离子间的离子交换速率[24]。1995 年, Ho 通过对前人们的研究结果进行系统研究后, 提出了一个具有普遍应用性的二阶动力学表达式, 该表达式可用于预测物理与化学吸附两种类型的吸附速率[9]。同时, 它广泛地被称为拟二阶表达式。

Table 1. The evolution of second kinetic expression and its existing forms
表 1. 二阶动力学表达式的发展历程与具体表达式

作者	时间	初始表达式	实施例
Sobkowsk 和 Czerwinski [22]	1974	$\frac{d\theta}{dt} = k(1-\theta)^n$	银电极吸附二氧化碳
Ritchie [23]	1977	$\frac{d\theta}{dt} = \alpha(1-\theta)^n$	气体分子的吸附
Blanchard等[24]	1984	$-\frac{dn}{dt} = K(n_0 - n)^2$	金属与铵离子间的离子交换
Ho [9]	1995	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$	泥炭吸附二价金属离子

θ 为被吸附气体分子所占的吸附位点的分率; n 是一个气体分子被吸附所占的吸附位点数; α 或 k 是一个常数或速率常数。Blanchard 等式中 n 是某时刻金属离子被交换的数目或被释放的铵离子数目; n_0 是指吸附剂平衡交换容量; K 是速率常数。Ho 等式中 k 是吸附速率常数; q_e 是二价金属离子在平衡时的吸附量; q_t 是二价金属离子吸附剂表面 t 时刻的吸附量。

2. 动态色谱柱模型

上述的一阶、二阶动力学表达式均属于宏观上的预测模型, 并不能从微观尺寸解释吸附剂内部的传质过程。况且它们只能用于静态吸附实验的预测, 并不能用于色谱柱动态吸附实验的预测。要想从根本上理解吸附质是如何从外部液相溶液扩散进入固相吸附剂内部及被它吸附的, 还需我们在微观尺寸范围内对传质机制进详细系统的阐述。比如吸附剂球体内, 在建立传质数学模型时就必须考虑分子在粒径方向上的扩散速率、流量及与吸附点交换速率等。对色谱柱吸附传质模型的研究有助于我们理解柱及颗粒内部的传质过程, 其研究结果可为分离工艺的设计开发及优化提供科学依据。

色谱模型实际上就是指描述色谱过程及操作条件的数学方程。具体地说, 就是描述色谱柱内的偏微分方程与初始、边界条件。色谱模型理论包括模型的建立、模型的求解以及系统参数的分析。色谱模型理论主要目标是通过方程求解建立各种条件下色谱的输入与输出间关系。它至少有两个方面的好处: 1) 通过调节参数来优化分离效果; 2) 输入条件和输出结果来辨识系统的参数, 确定系统的某些性质。前者实际上是通过已知的系统参数来求流出曲线; 而后者是色谱的逆向问题, 是通过已知的上柱条件与流出曲线来求系统的吸附参数、扩散系数、相间传质系数或者反应速率常数等。前者属于分析化学与化工学科, 而色谱的逆向研究则属于物理化学学科。同时两者是密切相关的, 因为只有认识了系统参数, 才能优化与控制操作条件, 最终得到最佳流出和分离效果。

一个世纪以来关于色谱的应用大多集中在分析化学领域[25] [26] [27], 一般情况下它不计产量, 只为分析目的。上世纪六十年代开始, 色谱的分离方面的应用不断受到重视, 它不仅要将组分分离开, 还须得到一定的量的产品, 它主要应用在化学、化工、生物工程与制药工程领域, 其发展速度很快, 尤其是 60 年代初以模拟移动床色谱 SEM 为代表的各种连续的生产型色谱的出现使色谱的分离应用变得越来越重要。对色谱过程的优化与控制的要求也越显重要。为了优化色谱的操作条件, 色谱系统热力学参数的研究也变得必不可少, 这是色谱逆向问题的重要内容。另外, 把色谱作为工具研究催化色谱的特性也已

取得了巨大成绩，反应色谱如催化色谱也已是色谱领域的另一个重要内容[28]。

在色谱模型理论发展过程中，众多的工作是具有里程碑意义的。在线性模型论中具代表性的包括比如 Lapidus 与 Amundson [29] 以及 Van Deemter [30] 的工作。在非线性色谱模型早期的工作中，Wilson [31]，De Vault [32]，Thomas [33]，Goldstein 和 Murry [34]，Houghton [35] 都做出了重要贡献。在非线性多组分色谱研究中，Glueckauf [36]，Helfferich [37]，Aris 与 Amundson [38]，Rhee [39] 做了基础性的工作。1962 年，丁景群与朱葆琳[40]用电模拟方法分析了色谱模型。Guiochon [41] [42] [43] [44] 等人最早用计算机求解非线性色谱方程，为后人奠定了不可或缺的基础。20 世纪七十年代，Knox [45]，Guiochon [46] [47]，Cox 及 Snyder [48] 等开始对非线性色谱和分离条件的优化作了系统的研究与讨论。20 世纪末，Morbidelli 等人又在 Rhee 的理想多组分非线性色谱方程求解的基础上，完成了模拟移动床色谱可分离区间的计算，得出了二组分情形的 Morbidelli 三角形理论，它也是模型理论发展的成就[49]。

模型是一种抽象和简化的数学过程。它与实际的偏差或多或少地影响学者对它认识与优化。怎样让模型既有较高的精度又易求解，需要通过实践与理论分析进行解决。一具体的模型一般只能反映出几个方面的因素，例如理想模型是扩散与传质阻力均被忽略的极限情形，而非理想平衡色谱模型则强调反映扩散的影响等。

在诸多色谱模型不能得到分析解的前提下，数值求解法日益成为求解色谱问题的一个重要方法。然对非线性问题即使是数值分析也有许多困难，如在理想非线性色谱的数值分析中保证激波的位置及高度就需要克服很多困难，而且即使能够得到较为准确的解，数值分析也只能得到离散的结果而不能得到具体的函数关系。但模型理论即使有以上所述的种种不足，它仍是认识色谱系统及色谱过程的一个非常重要的工具。

3. 动态色谱柱模型的分类

各类色谱模型包括可得到分析解的模型都是从最简单理想色谱模型衍生出来的。1994 年，美国橡树林国家实验室及田纳西大学的教授 Guiochon [50] 对文献中所采用的各种色谱模型进行系统研究后得出一张综述性的模型衍生框架图，即图 1。另外还有 Lin [51]、Seidel-Morgenstern [52]、Bellot 和 Condoret [53] 及 Klatt [54] 等学者也同样系统阐述过色谱模型分类。大多数的综述认为文献中所使用的色谱模型均包括有以下两项或多项影响因素：

- 1) 对流：在色谱柱内，流动相携带着吸附质和溶剂不断沿轴向下出口方向推移，造成这一现象产生的最重要的因素就是对流产生的前进速度。
- 2) 扩散：是指吸附质在流动相或吸附剂内由于分子扩散产生的轴向位移大小。
- 3) 传质：也称液膜传质，是指从主体溶液到吸附剂颗粒表面的传质过程。
- 4) 孔扩散：指的是在吸附剂内孔道的扩散过程。
- 5) 吸附平衡或吸附速率过程。

如图 1，理想模型通常只需考虑对流与吸附平衡关系，是最简单的一种柱色谱模型。综合速率模型将吸附过程所有阻力归结到一个阻力系数，如液膜与孔扩散阻力相叠加的有效传质参数。其它模型是介于理想模型与复杂 GRM 模型之间的过渡形态。一般速率模型(GRM)是考虑因素最复杂的一个模型，它除了需要描述柱轴向的分子扩散现象，还考虑了其它两种传质因素的影响。这两个因素是指液膜传质过程与包含了表面扩散的孔道传质过程。用该模型进行实验预测的成功案例在 Sang、Song 和 Qian 的文献有所报道[55] [56] [57]。

关于色谱柱外部溶液的传质偏微分方程，GRM 模型主要包含积累项、对流项、扩散项和液膜传质速率项。然为了计算方便与简化，Gu 等人提出一种简化后速率模型，即不考虑表面扩散过程[58] [59]。因

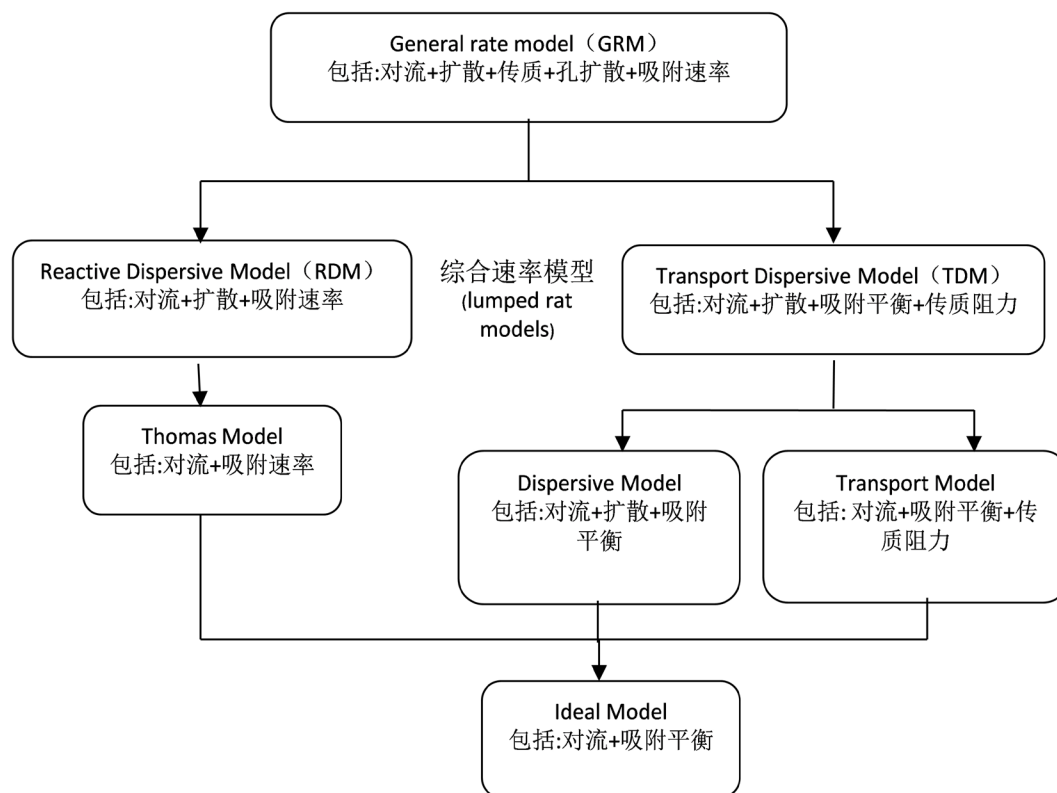


Figure 1. Classification of different model approaches for a chromatographic column

图 1. 各种色谱模型分类示意图

为对于一般吸附亲和性高、吸附量大的吸附剂，其表面扩散不占主导地位，可忽略不计。Gu 等人提出的该模型也被称为孔扩散模型(PDM)。从根源上追溯，PDM 模型也应属于 GRM 模型类，所以它同样具有较广泛的应用。

GRM 模型中吸附质在固相中扩散系数是一个不容易测得的参数，涉及到液相到固相的传质过程。固相扩散系数，也称有效扩散系数，它表示分子在空隙密集的树脂介质中的扩散能力大小。常见分子在水溶液中的自由扩散系数可通过化工手册查得，但是一些特殊分子如未知蛋白质、多肽等，只能通过基团贡献法估算其在水溶液中的扩散系数。

4. 动态色谱柱模型的建模过程

沿色谱柱轴向方向传质计算是一项重要的研究内容。它对色谱工作条件参数设计与优化有非常重要的作用。尤其是色谱吸附过程中吸附穿透曲线的计算与预测是许多学者们的研究重点。常用的方法是对柱内进行微元质量守恒分析。在模拟柱动态吸附过程中，对色谱柱模型作如下假设：

- 1) 吸附柱床层是均一的，填充的树脂颗粒也是均一的。
- 2) 上柱液体的密度和粘度不变。
- 3) 柱内液体流动时的径向扩散忽略不计。
- 4) 动态吸附操作在等温条件下进行。

基于上述的假设，取色谱柱内一段微元体积作为分析对象，如图 2 所示。则对于组分 i ，在任意相同的时间段内，进入微元体中的质量等于流出的质量与微元体内固液相累计的质量之和。沿柱方向上的质量通量由主流项和轴向扩散项构成。对于组分 i ，在任意相同的时间段内，进入微元体中的质量为：

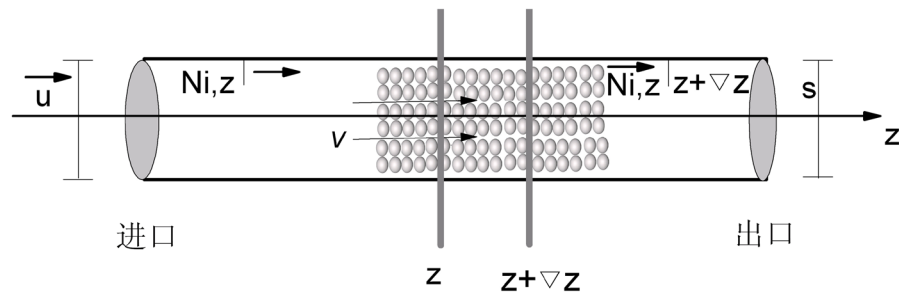


Figure 2. Differential mass element analysis and modeling of chromatography column
图 2. 色谱柱内轴向上微分质量元分析及其建模过程

$$N_{in} = S\varepsilon \left(c_i \Big|_z u - D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_z \right) \quad (5)$$

同一时间段，流出微元体的质量为：

$$N_{out} = S\varepsilon \left(c_i \Big|_{z+\Delta z} u - D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} \right) \quad (6)$$

微元体内固液相积累的速率为：

$$S\Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \Big|_{\bar{z},t} \quad (7)$$

其中 \bar{z} 表示平均值，当微元足够小时，即等于 z 。因此组份 i 在柱内任意微元体积内的质量守恒可以表示为：

$$\begin{aligned} & S\varepsilon \left(c_i u - D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} - S\varepsilon \left(c_i u - D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} \\ & = S\Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \Big|_{\bar{z},t} \end{aligned} \quad (8)$$

上式经重排简化后，得：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{\bar{z}} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} \Big|_{\bar{z}} = \frac{D_{ax} \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} - D_{ax} \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{uc_i \Big|_{z+\Delta z,t} - uc_i \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (9)$$

由于轴向上 u 与扩散系数 D_{ax} 均为常数，所以将上面微元区延伸至整个色谱柱区域，可得：

$$u \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (10)$$

上式中，第一项为对流项，第二、三两项表示积累项，等式右边表示扩散项。上述等式中的字符分别为： S 是色谱柱的横截面积； u 是床层空隙线流速； ε 床层颗粒空隙率； c 表示组份浓度； z 是色谱柱沿轴向的坐标； t 表示时间； D_{ax} 表示轴向扩散系数； N 表示物质流量。

作为一般速率模型(GRM)，它与其它几种模型不同之处在于它可预测颗粒内部沿径向的传质过程与浓度变化情况。速率模型最关键的部分是将外部主体溶液与颗粒内部的浓度进行关联。

以忽略了表面扩散的大孔扩散模型(PDM)为例进行粒径方向的质量流分析。如图 3，同样采用微分方法，对颗粒半径方向进行微分质量流量分析，拟定树脂内部分布着均一孔道结构，孔隙率用 ε_p 表示之。首先主体溶液中交换剂从颗粒表面沿孔逐渐向颗粒中心扩散，并不断与树脂内表面上的吸附质进行离子交换。

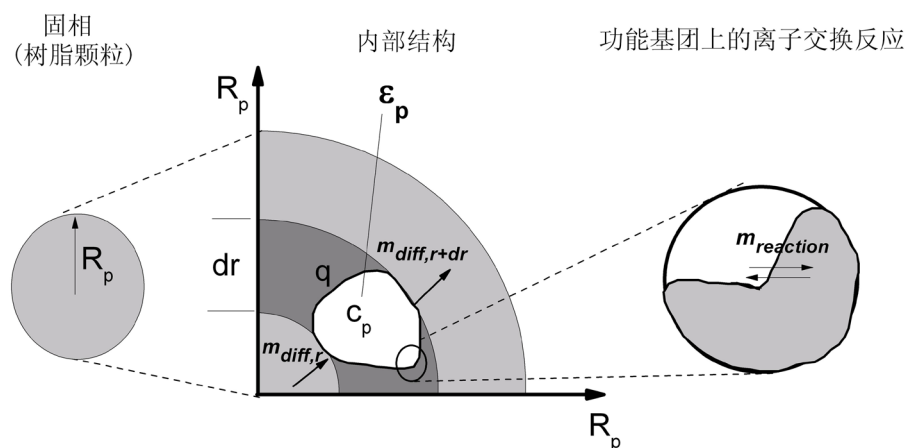


Figure 3. Differential mass element analysis and modeling inside adsorbent particles
图 3. 颗粒内径向上微分质量元分析及其建模过程

采用与轴向相同微分分析，如图 3 在径向 r 方向对截取的一小段面积进行进入质流、出去质流及积累速率三项分析后，可得到如下具体微分形式：

$$\frac{\partial c_{i,p}}{\partial t} = D_{i,p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{i,p}}{\partial r} \right) + \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} k_f \left(c_i - c_{i,p} \Big|_{r=R_p} \right) \quad (11)$$

其中，左边第一项表示积累项；右边第一项表示沿粒径向的扩散速率，第二项表示固液两相之间的液膜传质项。

5. 结论与展望

本论文综述了吸附剂在应用过程中的两种动力学模型，具体包括了静态吸附、动态吸附色谱模型。从它们的历史发展角度，介绍了多种模型的表达形式。并从机理上，阐述了各自的应用领域与应用特点。虽然静态与动态吸附模型均可独立被应用在各自领域，但是在动态吸附模型中也经常引入相关静态模型，用以解释吸附剂内部吸附物在传质过程中的机理与规律。随着新型多孔吸附介质的不断发明，其具体的吸附机制也在不断发展。因此，根据不同吸附材料的具体物理化学吸附机制，研究者们需对已有的模型进行优化或建立新的吸附数学模型，以便更好地解释、预测、指导和优化实验过程。

参考文献

- [1] Saiers, J.E., Hornberger, G.M. and Liang, L. (1994) First- and Second-Order Kinetics Approaches for Modeling the Transport of Colloidal Particles in Porous Media. *Water Resources Research*, **30**, 2499-2506. <https://doi.org/10.1029/94WR01046>
- [2] McCoy, M. and Liapis, A. (1991) Evaluation of Kinetic Models for Biospecific Adsorption and Its Implications for Finite Bath and Column Performance. *Journal of Chromatography A*, **548**, 25-60. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88591-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88591-5)
- [3] Venkata Mohan, S., Chandrasekhar Rao, N. and Karthikeyan, J. (2002) Adsorptive Removal of Direct Azo Dye from Aqueous Phase onto Coal Based Sorbents: A Kinetic and Mechanistic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **90**, 189-204. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00348-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00348-X)
- [4] Chu, K. and Hashim, M. (2003) Modeling Batch Equilibrium and Kinetics of Copper Removal by Crab Shell. *Separation Science and Technology*, **38**, 3927-3950. <https://doi.org/10.1081/SS-120024712>
- [5] O'Shannessy, D.J. and Winzor, D.J. (1996) Interpretation of Deviations from Pseudo-First-Order Kinetic Behavior in the Characterization of Ligand Binding by Biosensor Technology. *Analytical Biochemistry*, **236**, 275-283. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0167>

- [6] Zaror, C.A. (1997) Enhanced Oxidation of Toxic Effluents Using Simultaneous Ozonation and Activated Carbon Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **70**, 21-28. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199709\)70:1<21::AID-JCTB706>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<21::AID-JCTB706>3.0.CO;2-3)
- [7] Lagergren, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, **24**, 1-39.
- [8] Zeldowitsch, J. (1934) Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. *Acta Physicochimica URSS*, **1**, 364-449.
- [9] Ho, Y. (1995) Adsorption of Heavy Metals from Waste Streams by Peat. University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham.
- [10] Ho, Y. and McKay, G. (1998) Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, **70**, 115-124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- [11] Ho, Y. and McKay, G. (1999) Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [12] Ho, Y.S. and McKay, G. (2000) The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat. *Water Research*, **34**, 735-742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- [13] Onganer, Y. (1998) Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, 241-244. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5616>
- [14] Yamuna, R. and Namasivayam, C. (1993) Color Removal from Aqueous Solution by Biogas Residual Slurry. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **38**, 131-143. <https://doi.org/10.1080/02772249309357884>
- [15] Kandah, M. (2001) Zinc Adsorption from Aqueous Solutions Using Disposal Sheep Manure Waste (SMW). *Chemical Engineering Journal*, **84**, 543-549. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00138-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00138-3)
- [16] Namasivayam, C. and Kanchana, N. (1992) Waste Banana Pith as Adsorbent for Color Removal from Wastewaters. *Chemosphere*, **25**, 1691-1705. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90316-J](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90316-J)
- [17] Panday, K., Prasad, G. and Singh, V. (1985) Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by fly Ash. *Water Research*, **19**, 869-873. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90145-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90145-9)
- [18] Shubha, K., Raji, C. and Anirudhan, T. (2001) Immobilization of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Polyacrylamide Grafted Hydrous Tin(IV) Oxide Gel Having Carboxylate Functional Groups. *Water Research*, **35**, 300-310. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00234-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00234-7)
- [19] Atun, G. and Sismanoglu, T. (1996) Adsorption of 4,4'-Iso Propylidene Diphenol and Diphenylolpropane 4,4' Dioxyacetic acid from Aqueous Solution on Kaolinite. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **31**, 2055-2069. <https://doi.org/10.1080/10934529609376474>
- [20] 姜志新, 谌竟清, 宋正孝, 等. 离子交换分离工程[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- [21] Krishna, R. and Wesselingh, J. (1997) The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer. *Chemical Engineering Science*, **52**, 861-911. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00458-7)
- [22] Sobkowski, J. and Czerwinski, A. (1974) Kinetics of Carbon Dioxide Adsorption on a Platinum Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **55**, 391-397. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80433-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80433-X)
- [23] Ritchie, A. (1977) Alternative to the Elovich Equation for the Kinetics of Adsorption of Gases on Solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **73**, 1650-1653. <https://doi.org/10.1039/f1977301650>
- [24] Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G. (1984) Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Research*, **18**, 1501-1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- [25] 邹汉法, 张玉奎, 佩章. 高效液相色谱法[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [26] Giddings, J.C. (1965) Dynamic of Chromatography. M. Dekker, New York.
- [27] (美)赛恩费尔德, 拉皮德里, 著. 化工过程数学模型理论[M]. 赵维彭, 等, 译. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1981.
- [28] 侯镜德, 扬锡尧. 物理化学的气相色谱研究法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989.
- [29] Lapidus, L. and Amundson, N.R. (1952) Mathematics of Adsorption in Beds. VI. The Effect of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns. *The Journal of Physical Chemistry*, **56**, 984-988. <https://doi.org/10.1021/j150500a014>
- [30] Van Deemter, J., Zuiderweg, F. and Klinkenberg, A. (2005) Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography. *Chemical Engineering Science*, **5**, 271-289. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(56\)80003-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(56)80003-1)

- [31] Wilson, J.N. (1940) A Theory of Chromatography. *Journal of the American Chemical Society*, **62**, 1583-1591. <https://doi.org/10.1021/ja01863a071>
- [32] DeVault, D. (1943) The Theory of Chromatography. *Journal of the American Chemical Society*, **65**, 532-540. <https://doi.org/10.1021/ja01244a011>
- [33] Thomas, H.C. (1944) Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, **66**, 1664-1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- [34] Goldstein, S. and Murray, J. (1959) On the Mathematics of Exchange Processes in Fixed Columns. V. The Equilibrium-Theory and Perturbation Solutions, and their Connexion with Kinetic-Theory Solutions, for General Entry Conditions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **252**, 360-375. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0158>
- [35] Houghton, G. (1963) Band Shapes in Non-Linear Chromatography with Axial Dispersion. *The Journal of Physical Chemistry*, **67**, 84-88. <https://doi.org/10.1021/j100795a019>
- [36] Gluckauf, E. (1946) Contributions to the Theory of Chromatography. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **186**, 35-57. <https://doi.org/10.1098/rspa.1946.0034>
- [37] Helfferich, F.G. and Klein, G. (1970) *Multicomponent Chromatography: Theory of Interference*. M. Dekker, New York.
- [38] Aris, R. and Amundson, N.R. (1973) *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. Prentice-Hall, Upper Saddle River.
- [39] Rhee, H.K. (1981) Equilibrium Theory of Multicomponent Chromatography. In: Rodrigues, A.E. and Tondeur, D., Eds., *Percolation Processes: Theory and Applications*, Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, 285-328.
- [40] Ding, J.Q. and Zhu, B.L. (1962) Application of electronic simulation method to calculation of elution curves of chromatography. *Sciencia Sinica*, **6**, 1269.
- [41] Guiochon, G. and Jacob, L. (1971) Theory of Chromatography at Finite Concentration. *Chromatographic Reviews*, **14**, 77-120. [https://doi.org/10.1016/0009-5907\(71\)80004-2](https://doi.org/10.1016/0009-5907(71)80004-2)
- [42] Rouchon, P., Schonauer, M., Valentin, P. and Guiochon, G. (1987) Numerical Simulation of Band Propagation in Non-linear Chromatography. *Separation Science and Technology*, **22**, 1793-1833. <https://doi.org/10.1080/01496398708057614>
- [43] Golshan-Shirazi, S. and Guiochon, G. (1988) Comparison between Experimental and Theoretical Band Profiles in Nonlinear Liquid Chromatography with a Binary Mobile Phase. *Analytical Chemistry*, **60**, 2634-2641. <https://doi.org/10.1021/ac00174a020>
- [44] Guiochon, G., Ghodbane, S., Golshan-Shirazi, S., Huang, J.X., Katti, A., Lin, B.C., *et al.* (1989) Nonlinear Chromatography: Recent Theoretical and Experimental Results. *Talanta*, **36**, 19-33. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(89\)80079-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(89)80079-7)
- [45] Knoxand, J.H. and Saleem, M. (1969) A Comparison of Plate Efficiencies in Gas and Liquid Chromatography Using Various Supports. *Journal of Chromatographic Science*, **7**, 745-751. <https://doi.org/10.1093/chromsci/7.12.745>
- [46] Katti, A. and Guiochon, G. (1988) Prediction of Band Profiles in Displacement Chromatography by Numerical Integration of a Semi-Ideal Model. *Journal of Chromatography A*, **449**, 25-40. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94365-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94365-6)
- [47] Golshan-Shirazi, S. and Guiochon, G. (1989) Theoretical Study of System Peaks and Elution Profiles for Large Concentration Bands in the Case of a Binary Eluent Containing a Strongly Sorbed Additive. *Journal of Chromatography A*, **461**, 1-18. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94271-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94271-7)
- [48] Cox, G.B. and Snyder, L.R. (1988) Preparative and Process-Scale HPLC A Quantitative Picture for Isocratic Separation. *liquid gas chromatography*, **6**, 894.
- [49] Mazzotti, M., Storti, G. and Morbidelli, M. (1997) Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 4. Desorbent in the Feed. *AIChE Journal*, **43**, 64-72. <https://doi.org/10.1002/aic.690430109>
- [50] Guiochon, G., Golshan-Shirazi, S. and Katti, A. (1994) *Fundamentals of Nonlinear and Preparative Chromatography*. Academic Press, Boston.
- [51] Lin, B., Ma, Z., Golshan-Shirazi, S. and Guiochon, G. (1989) Study of the Representation of Competitive Isotherms and of the Intersection between Adsorption Isotherms. *Journal of Chromatography A*, **475**, 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)91411-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)91411-0)
- [52] Heuer, C., Seidel-Morgenstern, A. and Hugo, P. (1995) Experimental Investigation and Modelling of Closed-Loop Recycling in Preparative Chromatography. *Chemical Engineering Science*, **50**, 1115-1127. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00498-G](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00498-G)

- [53] Bellot, J. and Condoret, J. (1991) Liquid Chromatography Modelling: A Review. *Process Biochemistry*, **26**, 363-376. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(91\)85027-L](https://doi.org/10.1016/0032-9592(91)85027-L)
- [54] Klatt, K.U. (1999) Modellierung und effektive numerische Simulation von chromatographischen Trennprozessen im SMB-Betrieb. *Chemie Ingenieur Technik*, **71**, 555-566. <https://doi.org/10.1002/cite.330710603>
- [55] Sang, L., Luo, Y., Chu, G.-W., Liu, Y.-Z., Liu, X.-Z. and Chen, J.-F. (2017) Modeling and Experimental Studies of Mass Transfer in the Cavity Zone of a Rotating Packed Bed. *Chemical Engineering Science*, **170**, 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.041>
- [56] Song, Q., Wu, Z., Xie, W. and Qian, W. (2017) Adsorptive Recovery of Geniposidic Acid from Gardenia Yellow Pigment Extraction Wastewater by Anion Exchange: Equilibrium, Thermodynamics and Mechanism Modeling and Simulation. *Research on Chemical Intermediates*, **43**, 2215-2235. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2757-7>
- [57] Qian, W., Song, Q., Ding, H. and Xie, W. (2019) Computational Simulations of the Mass Transfer Zone in GS Adsorption Column Packed with Fe³⁺ Type Ion Exchanger. *Chemosphere*, **215**, 507-514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.054>
- [58] Gu, T., Tsai, G.J. and Tsao, G.T. (1990) New Approach to a General Nonlinear Multicomponent Chromatography Model. *AIChE Journal*, **36**, 784-788. <https://doi.org/10.1002/aic.690360517>
- [59] Gu, T., Tsao, G.T., Tsai, G.J. and Ladisch, M.R. (1990) Displacement Effect in Multicomponent Chromatography. *AIChE Journal*, **36**, 1156-1162. <https://doi.org/10.1002/aic.690360805>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjcet@hanspub.org