

УДК 541.183

## ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОНЦЕПЦИИ ЗАПАЗДЫВАНИЯ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Традиционная запись уравнений изотермической динамики сорбции с учетом продольных эффектов при феноменологическом подходе имеет следующий вид:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + u \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \Psi(N, n, k_i), \quad (2)$$

$$N_p = f(n), \quad n_p = F(N), \quad (3)$$

где уравнения (1) и (2) — соответственно уравнения баланса массы сорбируемого вещества и кинетики;  $k_i$  — символическое обозначение параметров, учитывающих неравновесность процесса (коэффициенты диффузии или константы, имеющие размерность времени, характеризующие скорость сорбции); уравнения (3) — изотермы сорбции, описывающие статику процесса.

В случае сложной кинетики не существует единого универсального подхода для ее моделирования, однако при соответствующих допущениях задачу упрощают, выделяя (если это удастся обобщить) одну лимитирующую стадию, которую и описывают соответствующим кинетическим уравнением. В хроматографии давно используются феноменологические уравнения внешней и внутренней диффузии

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta_1 (n - n_p) \quad \text{и} \quad \frac{\partial N}{\partial t} = \beta_2 (N_p - N), \quad (4)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — соответствующие диффузионные параметры;  $n_p$  и  $N_p$  — равновесные концентрации (3). Кроме того, используются различные модификации этих уравнений [9].

Кинетическое уравнение, моделирующее неравновесность в рамках концепции запаздывания [1], формально совпадает с (4) [2], однако оно не привязано к какой-либо конкретной лимитирующей стадии. При его составлении исходят из общих представлений о том, что любой неравновесный про-

цесс, идущий с некоторой скоростью  $\partial N/\partial t > 0$ , при  $t \rightarrow \infty$  стремится к равновесному режиму, описываемому уравнением изотермы (3). При этом можно считать, в известных пределах [10], что существует как бы запаздывание в установлении равновесия между фазами и что неравновесная концентрация  $N(x, t')$  в неподвижной фазе может быть определена как равновесная (т. е. по уравнению изотермы) для момента времени  $t'' = t' - \tau$ , отличающегося от данного момента  $t'$  на величину времени запаздывания  $\tau$ , которое характеризует скорость процесса сорбции в целом. Тогда при  $\tau \ll t$  более или менее справедливо известно уравнение кинетики, которое раскладывают в ряд по малому параметру  $\tau$  обычно с точностью до  $\tau^2$

$$N(x, t) = f[n(x, t - \tau)] \approx f(n) - \tau \frac{df(n)}{dn} \cdot \frac{\partial n}{\partial t}. \quad (5)$$

Очевидно, соотношение (5) тем больше адекватно процессу, чем лучше выполняется условие  $\tau \ll t$ .

Интегральная форма записи уравнения (5) удобна также в том отношении, что при совместном решении с (1) в системе координат  $z = x - vt$ , где  $v = uh/1 + h$  — скорость движения стационарного фронта, позволяет в отличие от (4) получить соотношение неравновесных концентраций  $N = \psi(n)$  в стационарном фронте в аналитической форме [3, 6]. Так, для безразмерных концентраций  $\varphi = n/n_0$ ,  $\theta = N/N_0$ ,  $h = n_0/N_0$  можно записать следующие соотношения [6]:

$$\theta = \Psi(\varphi) = \left[ \varphi \tau v \frac{d\varphi}{d\varphi} + \frac{D^* h}{v} f(\varphi) \right] / \left[ \tau v \frac{d\varphi}{d\varphi} + \frac{D^* h}{v} \right], \quad (6)$$

$$z(\varphi) = \int \left[ \tau v \frac{d\varphi}{d\varphi} + \frac{D^* h}{v} \right] \frac{d\varphi}{\varphi - f(\varphi)} + \text{const}, \quad (7)$$

которые затем использовались в [4] для изотермы ленгмюровского типа.

Однако соотношение  $\vartheta = \psi(\varphi)$  дает результаты, отличающийся от результатов численного решения на ЭВМ уравнения  $d\vartheta/d\varphi = F(\varphi, \vartheta)$ , которое получается при совместном решении (1) и (2) в координатах  $z$ , особенно при величине параметра  $G = D^*h/\tau v^2 \approx 1$ , т. е. при соизмеримом вкладе кинетических и продольных эффектов в общее размытие фронта [5]. Аналогичное расхождение отмечено в [3]. Кроме того, попытки получить соотношение типа  $\varphi = \chi(\vartheta)$  из (6) для нахождения уравнения стационарного фронта в виде  $z(\vartheta)$  приводят при сильноискривленных изотермах к чрезвычайно громоздким выражениям, поэтому преимущество аналитической формулы (6) теряется.

Для получения эквивалентных соотношений  $\vartheta = \Psi(\varphi) \leftrightarrow \varphi = \chi(\vartheta)$  и  $z(\varphi) \leftrightarrow z(\vartheta)$  можно предложить модернизированный вариант концепции запаздывания. Если по отношению к неподвижной фазе  $\tau$  трактуется как время запаздывания, то по отношению к подвижной этот параметр имеет смысл времени опережения и неравновесная концентрация  $n(x, t)$  может быть выражена через равновесную, взятую в момент времени, равный  $t + \tau$ . Тогда по аналогии с (5) запишем уравнение кинетики [5]:

$$n(x, t) = F[N(x, t + \tau)] \approx F(N) + \tau \frac{dF(N)}{dN} \frac{\partial N}{\partial t}, \quad (8)$$

его эквивалентность уравнению (5) тем больше, чем лучше выполняется условие  $\tau \ll t$ , а расхождение между (5) и (8), очевидно, определяется погрешностью, вносимой при разложении в ряд. Из (8) можно легко получить выражение, соответствующее по форме записи внешнедиффузионно уравнению (4)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{\tau F'_N} [n - F(N)] = \frac{f'_n}{\tau} (n - n_p), \quad (9)$$

и тогда кинетические параметры этих уравнений проявляют нелинейную связь  $\beta_1 = f'_n/\tau$  [5].

Теперь приведем решение уравнения динамики (1) в режиме стационарного фронта в координатах  $\{z, \varphi, \vartheta\}$  [2, 6] и уравнение (8), преобразованное к тем же координатам

$$\varphi - \vartheta = \frac{D^*h}{v} \frac{d\varphi}{dz}, \quad (10)$$

$$\varphi = F(\vartheta) - \tau v \frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta} \cdot \frac{d\vartheta}{dz}. \quad (11)$$

Продифференцируем (11) по  $z$  и полученное соотношение подставим в (10), тогда имеем выражение

$$\varphi - \vartheta = \frac{D^*h}{v} F'_\vartheta \frac{d\vartheta}{dz} -$$

$$- D^*h\tau \frac{d}{dz} \left( \frac{dF}{d\vartheta} \cdot \frac{d\vartheta}{dz} \right), \quad (12)$$

которое из-за появления высших производных неудобно для дальнейшего использования и нуждается в упрощении. Заметим, что в жидкостной хроматографии продольные эффекты не могут быть очень велики. Если они все же существенно превосходят кинетические факторы, то кинетику можно считать мгновенной и рассматривать в этом случае равновесную хроматографию с продольными эффектами [7]. Мы будем считать вклад кинетических и продольных факторов в размытие фронта соизмеримым и тогда константа  $D^*$ , так же как и  $\tau$ , является малым параметром, а произведение  $D^*h\tau$  при  $h < 1$  (выпуклая изотерма) будет величиной более высокого порядка малости, чем каждая из констант в отдельности, и этим членом в первом приближении можно пренебречь. Тогда выражение (12) приближенно запишется

$$\varphi - \vartheta \approx \frac{D^*h}{v} F'_\vartheta \frac{d\vartheta}{dz}. \quad (13)$$

Исключая из (13) и (11) производную  $d\vartheta/dz$ , получим соотношение концентраций  $\varphi = \chi(\vartheta)$

$$\varphi = \chi(\vartheta) = \left[ \vartheta \tau v + \frac{D^*h}{v} F(\vartheta) \right] / \left( \tau v + \frac{D^*h}{v} \right), \quad (14)$$

а подставляя (14) в (13), найдем уравнение стационарного фронта  $z(\vartheta)$

$$z(\vartheta) = \left( \tau v + \frac{D^*h}{v} \right) \int \frac{F'_\vartheta d\vartheta}{F(\vartheta) - \vartheta} + \text{const}. \quad (15)$$

Однако результат проверки соответствия соотношений (6) и (14) при расчетах с изотермой ленгмюровского типа (28) умеренной выпуклости ( $a=10$ ) оставляет желать лучшего [5], поэтому предлагается способ построения двух решений  $\varphi = \chi^*(\vartheta)$  и  $\vartheta = \psi^*(\varphi)$ , эквивалентных друг другу в гораздо большей степени.

Разделим (11) на (10), тогда получим дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = \frac{D^*h}{\tau v^2} \frac{f'_\varphi F(\vartheta) - \varphi}{\varphi - \vartheta} = G f'_\varphi \frac{F(\vartheta) - \varphi}{\varphi - \vartheta}, \quad (16)$$

имеющее два предельных случая:  $d\vartheta/d\varphi \rightarrow 1$  при  $G \rightarrow 0$ , так как при этом выполняется соотношение Зельдовича для неравновесных концентраций  $\varphi = \vartheta$ , и  $d\vartheta/d\varphi \rightarrow f'_\varphi$  при  $G \rightarrow \infty$ , так как при этом неравновесные концентрации связаны уравнением изотермы  $\vartheta = f(\varphi)$  [7]. Решения уравнения (16), со-

ответствующие этим предельным случаям, запишутся

$$\varphi_A = \frac{\vartheta F'_\vartheta + GF(\vartheta)}{F'_\vartheta + G};$$

$$\varphi_B = \frac{\vartheta + GF(\vartheta)}{1 + G}, \quad (17)$$

но истинное значение  $\varphi = \chi^*(\vartheta)$  в каждой точке находится где-то между соответствующими значениями  $\varphi_A(\vartheta)$  и  $\varphi_B(\vartheta)$  и по нашей гипотезе является их средней величиной. Учитывая это, можно предложить следующее соотношение концентраций:

$$\varphi = \chi^*(\vartheta) = \frac{\varphi_A + \varphi_B}{2} =$$

$$2[G^2F(\vartheta) + \vartheta F'_\vartheta] + \dots \rightarrow \dots$$

$$+ G(1 + F'_\vartheta)[\vartheta + F(\vartheta)] \quad (18)$$

$$\dots \rightarrow = \frac{2(1 + G)(F'_\vartheta + G)}{2(1 + G)(F'_\vartheta + G)}.$$

Теперь, поделив (10) на преобразованное к координатам  $\{z, \varphi, \vartheta\}$  уравнение (5) и представленное на основании вида (13) как

$$\vartheta = f(\varphi) + \tau v f'_\varphi \frac{d\varphi}{dz} \approx f(\varphi) +$$

$$+ \tau v \frac{d\vartheta}{dz}, \quad (19)$$

получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = G \frac{\vartheta - f(\varphi)}{\varphi - \vartheta}, \quad (20)$$

имеющее те же предельные случаи, что и (16). Из них находим частные решения, аналогичные (17),

$$\vartheta_A = \frac{\varphi + Gf(\varphi)}{1 + G};$$

$$\vartheta_B = \frac{\varphi f'_\varphi + Gf(\varphi)}{f'_\varphi + G}, \quad (21)$$

которые усредняем для получения соотношения концентраций  $\vartheta = \Psi^*(\varphi)$

$$\vartheta = \Psi^*(\varphi) = \frac{\vartheta_A + \vartheta_B}{2} =$$

$$= \frac{2[G^2f(\varphi) + \varphi f'_\varphi] + G(1 + f'_\varphi)[\varphi + f(\varphi)]}{2(1 + G)(f'_\varphi + G)}. \quad (22)$$

Проверка соответствия соотношений (18) и (22) для изотермы лэнгмюровского типа (28) средней выпуклости показала полную их эквивалентность, а также хорошее совпадение с результатами численного решения на ЭВМ дифференциальных уравнений (16) и (20) при различных значениях параметра  $G$  [5]. Выражения (18) и (22) можно считать эмпирическими решениями соответствующих уравнений.

Для получения уравнений стационарного фронта в обеих фазах  $z(\vartheta)$  и  $z(\varphi)$  необходимо подставить полученные соотношения концентраций в соответствующие уравнения динамики или кинетики. Однако поскольку данные соотношения (18) и (22) не являются решениями в строго математическом смысле уравнений (16) и (20), а построены на основании логических соображений и носят приближенный характер, то при их подстановке могут получиться различные подынтегральные выражения. Подставляя (18) в (11) и выполняя необходимые алгебраические преобразования, приходим к интегралу такого вида [5]:

$$z_1(\vartheta) = 2 \left( \tau v + \frac{D^*h}{v} \right) \times$$

$$\times \int \frac{F'_\vartheta (G + F'_\vartheta) d\vartheta}{[F(\vartheta) - \vartheta] (G + GF'_\vartheta + 2F'_\vartheta)} +$$

$$+ \text{const.} \quad (23)$$

Подставляя теперь (18) в (13), получаем несколько иной интеграл

$$z_2(\vartheta) = 2 \left( \tau v + \frac{D^*h}{v} \right) \times$$

$$\times \int \frac{F'_\vartheta (G + F'_\vartheta) d\vartheta}{[F(\vartheta) - \vartheta] (2G + F'_\vartheta + 1)} +$$

$$+ \text{const.} \quad (24)$$

Кривые профилей стационарного фронта, описываемые интегральными соотношениями (23) и (24), совпадают в точке половинной концентрации и ограничивают область существования «истинного» уравнения стационарного фронта  $z^*(\vartheta)$ , которое соответствует соотношению (18) и является результатом усреднения  $z_1(\vartheta)$  и  $z_2(\vartheta)$ , а именно:

$$z^*(\vartheta) = \tau_0 v \times \rightarrow$$

$$\rightarrow \times \int \frac{F'_\vartheta (F'_\vartheta + G) \times$$

$$\times [F'_\vartheta (3 + G) + 1 + 3G] d\vartheta}{[F(\vartheta) - \vartheta] [F'^2_\vartheta (2 + G) +$$

$$+ 2F'_\vartheta (G^2 + 3G + 1) +$$

$$+ G(1 + 2G)] +$$

$$+ \text{const.} \quad (25)$$

где  $\tau_0 = \tau + D^*h/v^2$  — эффективный динамический параметр размытия стационарного фронта, имеющий размерность времени, аддитивно учитывающий вклад кинетических и продольных эффектов. Что касается произведения  $\tau_0 v = \kappa_0$ , то это параметр, имеющий размерность расстояния, он может рассматриваться [10] в качестве ВЭТТ, характеризующий данную хроматографическую систему (в нашем случае с учетом продольных и кинетических эффектов). Наличие безразмерной константы  $G = D^*h/\tau v^2$ , зависящей от соотношения вклада кинетических и продольных эффектов, не затрудняет ин-

тегрирование (25) при подстановке конкретного вида изотермы, однако здесь можно пойти на некоторое упрощение, соответствующее типичным случаям жидкостной хроматографии, когда действие продольных и кинетических факторов соизмеримо, т. е.  $G \sim 1$ . Тогда уравнение (25) представим:

$$z^*(\vartheta) = 4\tau_3 v \times \int \frac{F'_{\vartheta}(F'_{\vartheta} + G) dv}{[F(\vartheta) - \vartheta](3F'^2_{\vartheta} + 10F'_{\vartheta} + 3)} + \text{const.} \quad (26)$$

Упрощение (26) имеет еще и то основание, что, как показала проверка, подынтегральное выражение (25) в достаточно широком интервале вариации значений  $G$  (от 0,3 до 4) отличается от (26) не более чем на 10% при фиксированных величинах  $F'_{\vartheta} = dF/d\vartheta$ , бравшихся в нескольких точках от  $10^{-2}$  до 100, которые соответствуют весьма выпуклым изотермам. Для изотерм умеренно выпуклых  $F'_{\vartheta}$  (0,05 ÷ 20) интеграл (25) еще более упростится

$$z^*(\vartheta) \approx \tau_3 v \int \frac{F'_{\vartheta} d\vartheta}{F(\vartheta) - \vartheta} + \text{const.} \quad (27)$$

что также проверялось конкретными расчетами.

Рассмотрим для примера часто встречающуюся в хроматографии изотерму Ленгмюровского типа, которая в обозначениях  $\varphi$  и  $\vartheta$  может иметь такой вид [8] ( $a$  и  $b$  — константы)

$$\vartheta = f(\varphi) = \frac{a\varphi}{1 + b\varphi};$$

$$\varphi = F(\vartheta) = \frac{\vartheta}{a - b\vartheta};$$

$$a - b = 1. \quad (28)$$

Подставляя изотерму (28) и ее производную в (26), получаем интеграл

$$z^*(\vartheta) = \frac{4\tau_3 v a}{b} \times \int \frac{[a + (a - b\vartheta)^2] dv}{\vartheta(\vartheta - 1)(a - b\vartheta)[3(a - b\vartheta)^2 + 10a(a - b\vartheta)^2 + 3a^2]} + \text{const.} \quad (29)$$

который берется методом неопределенных коэффициентов. Тогда, находя эти коэффициенты и вводя малоизменяющиеся члены в постоянную интегрирования, можем записать уравнение стационарного фронта в следующем приближенном виде:

$$z^*(\vartheta) = \frac{4a\tau_3 v}{b} \left\{ \frac{(a+1)^2}{3a^2 + 10a + 3} \ln \frac{1-\vartheta}{\vartheta^{1/a}} - \frac{b}{3a} \ln(a - b\vartheta) \right\} + \text{const.} \quad (30)$$

откуда имеем выражение для ширины стационарного фронта  $\delta^*(\vartheta)$

$$\delta^*(\vartheta) = 4\tau_3 v \left[ \frac{(a+1)^3}{b(3a^2 + 10a + 3)} \times \right.$$

$$\left. \times \ln \frac{1-\vartheta_i}{\vartheta_i} + \frac{1}{3} \ln \frac{1+b\vartheta_i}{a-b\vartheta_i} \right], \quad (31)$$

где  $\vartheta_i = 0,1$  — минимальная индицируемая концентрация [8].

Что касается соответствия формул (18) и (22), то оно доказывалось непосредственным расчетом и на конкретном примере изотермы типа (28) [5]. Однако можно показать в общем виде для произвольных выпуклых изотерм, описываемых гладкими

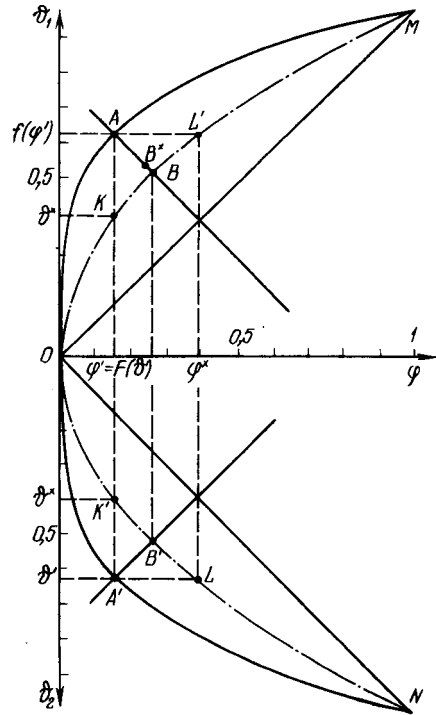


Рис. 1. К доказательству тождественности выражений (18) и (22). Пояснения в тексте.

функциями, что выражения (18) и (22) совпадают полностью. На рис. 1 в координатах  $\{\varphi, \vartheta_1\}$  дана выпуклая изотерма  $OAM$   $\vartheta = f(\varphi)$ , которой в координатах  $\{\varphi, \vartheta_2\}$  соответствует вогнутая  $OA'N$   $\varphi = F(\vartheta)$ , симметричная первой относительно оси  $\varphi$ . Для доказательства выберем произвольную точку  $\varphi_1$ , например такую, для которой  $df(\vartheta)/d\varphi = 1$  (точка  $A$  на изотерме  $OAM$ ), и соответственно точку  $\vartheta' = f(\varphi')$ , для которой  $dF(\vartheta)/d\vartheta = 1$  ( $A'$  на изотерме  $OA'N$ ); очевидно,  $A$  и  $A'$  симметричны. Тогда из (18) и (22) имеем

$$\vartheta^* = \Psi^*(\varphi') = \frac{1 + Gn}{1 + G} \varphi';$$

$$\varphi^* = \chi^*(\vartheta') = \frac{n + G}{n(1 + G)} \vartheta', \quad (32)$$

где  $n = f(\varphi')/\varphi' = \vartheta'/F(\vartheta') > 1$ . Из выраже-

ний (32) получаем следующее соотношение:

$$\vartheta^*(n+G) = \varphi^*(1+Gn). \quad (33)$$

Точка  $K$  с координатами  $\{\varphi', \vartheta^*(\varphi')\}$ , соответствующая соотношению неравновесных концентраций в стационарном фронте при совместном действии продольных и кинетических эффектов, как видно из (32), лежит на кривой между  $OAM$  и  $OM$  ( $\varphi = \vartheta$ ), ниже точки  $A$ , совпадая с ней при  $G \rightarrow \infty$ . Точка  $L$   $\{\vartheta', \varphi^*(\vartheta')\}$  лежит между  $OA'N$  и  $ON$ , выше  $A'$ , совпадая с ней при  $G \rightarrow \infty$ . Дальнейшие рассуждения в целях упрощения и для определенности проведем для случая  $G=1$ , что не ограничивает общности доказательства, но позволяет при данной крутизне изотермы точно выбрать положение точек  $K$  и  $L$ , определяемое из (32). Кроме того, из (33) при  $G=1$  следует  $\vartheta^* = \varphi^*$ , поэтому, откладывая отрезки на осях  $\vartheta$ ,  $\varphi$  и  $\varphi_2$ , построим относительно оси  $\varphi$  две пары взаимно симметричных точек —  $K-K'$  и  $L-L'$ , лежащих, очевидно, на кривых  $\vartheta^* = \varphi^*(\varphi)$  и  $\varphi^* = \vartheta^*(\vartheta)$ . Тогда по методу индукции можно распространить доказательство симметричности на все соответствующие точки кривых  $OK'L'M$  и  $OK'LN$  при любых  $G$  и, следовательно, доказать полное совпадение формул (18) и (22). Точка  $B$ , в которой  $d\varphi^*/d\varphi=1$ , лежащая на оси  $R(\varphi) = f(\varphi' + \varphi' - \varphi)$ , симметрична точке  $B'$  ( $d\vartheta^*/d\vartheta=1$ ), лежащей на оси  $R(\vartheta) = F(\vartheta') + \vartheta' - \vartheta$ .

На вопрос о соответствии аналитических формул (18) и (22) точным решениям уравнений (16) и (20) можно ответить, проведя численное решение этих дифференциальных уравнений на ЭВМ для конкретного вида изотермы при фиксированных параметрах крутизны и размытия, как указано в [5], однако это можно сделать проще исходя из следующих соображений. Поскольку уравнение изотермы описывается гладкой функцией без особенностей в интервале  $\varphi, \vartheta$  ( $0 \div 1$ ), то естественно предположить, что графики точных решений уравнений (16) и (20)  $\vartheta^*(\varphi)$  и  $\varphi^*(\vartheta)$  пойдут при  $0 < G < \infty$  где-то соответственно под изотермами  $f(\varphi)$  или над  $F(\vartheta)$ , вблизи своих аналитических приближений, совпадая с ними в точках 0 и 1. Из соображений подобия следует, что эти решения имеют производную, равную 1, в точках, лежащих соответственно на осях  $R(\varphi)$  и  $R(\vartheta)$ . Тогда, например, из (16) при некоторой величине концентрации  $\vartheta''$  при  $d\varphi^*/d\vartheta''$  имеем следующее выражение

$$\varphi^*(\vartheta'') \left( G + \frac{dF}{d\vartheta''} \right) - \vartheta'' \frac{dF}{d\vartheta''} - GF(\vartheta'') = 0. \quad (34)$$

Поскольку согласно условию точка  $B^*$   $\{\vartheta'', \varphi^*(\vartheta'')\}$  лежит на оси  $R(\vartheta)$ , то координату  $\varphi^*(\vartheta'')$  выражаем через  $F(\vartheta') + \vartheta' - \vartheta''$  и с учетом этого преобразуем (34)

$$\vartheta'' \left( G + 2 \frac{dF}{d\vartheta''} \right) + GF(\vartheta'') - [F(\vartheta') + \vartheta'] \left( G + \frac{dF}{d\vartheta''} \right) = 0, \quad (35)$$

откуда при конкретном виде изотермы сорбции  $F(\vartheta)$  не очень сложно найти значе-

ние  $\vartheta''$ , соответствующее заданному выше условию  $d\varphi^*/d\vartheta''=1$ . Эта характерная точка позволяет определить положение графика точного решения относительно аналитического приближения (18), построенного полужемпирическим способом.

При умеренных выпуклостях изотерм сорбции различия между данными расчета по аналитической формуле (18) и результатами точного решения (16) в области максимально возможных расхождений несущественны, чего, однако, нельзя сказать о более выпуклых изотермах. Так, при  $a \sim 50 \div 100$  несоответствие двух решений достигает  $30 \div 50\%$ , что в ряде случаев может оказаться неудовлетворительным. Для построения более адекватного решения в аналитическом виде воспользуемся упомянутыми выше соображениями, что подобии решений и предположим, что функции  $\varphi^*(\vartheta)$  или  $\vartheta^*(\varphi)$ , представляющие собой истинные соотношения концентраций при данных  $q$  и  $G$ , где  $q$  — символическое обозначение параметра крутизны изотермы, могут быть описаны уравнением, аналогичным уравнению изотермы, но с другим параметром крутизны, т. е.  $\varphi^*(\vartheta) \approx \bar{F}_H(\vartheta)$ ,  $\vartheta^*(\varphi) \approx \bar{f}_H(\varphi)$ . Тогда выражение (16) можно представить

$$G \frac{dF(\vartheta, q')}{d\vartheta} \approx \frac{\vartheta - F_H(\vartheta, q')}{F_H(\vartheta, q') - F(\vartheta, q_0)} \times \frac{dF(\vartheta, q_0)}{d\vartheta}, \quad (36)$$

откуда для изотерм конкретного вида при данном  $G$  можно было бы найти  $q' = f(q_0)$ . Однако в общем случае выражение (36) нельзя полностью сократить на  $\vartheta$ , поэтому искомая зависимость будет более сложной  $q' = f(q_0, \vartheta)$  и менее удобной для дальнейших операций. Чтобы получить ожидаемый результат, из (36) найдем зависимости  $q_i = f(q_0, \vartheta_i)$ , где  $\vartheta_i$  — некоторые значения концентраций, например, 0,1; 0,5 и  $\vartheta''$  (34). Тогда, произведя усреднение по  $\vartheta$ , получим приближенное решение уравнения (16) в виде равновесной функции  $\varphi^*(\vartheta) \approx \bar{F}_H(q, \vartheta)$ . Усреднение проводится на основании очевидных соображений

$$\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_{\vartheta_i}^{1-\vartheta_i} F_H(q_i, \vartheta) d\vartheta = \int_{\vartheta_i}^{1-\vartheta_i} \bar{F}_H(q, \vartheta) d\vartheta, \quad (37)$$

где  $\vartheta_i$  — минимально индицируемая концентрация (можно  $\vartheta_i=0$ );  $n$  — число точек, в которых определялось значение  $q_j$  ( $q_0, \vartheta_j$ ). Для изотермы (28) при  $a=10$  и  $a=100$  в случае соизмеримого действия продольных и кинетических эффектов ( $G=1$ ) получены следующие приближенные решения

$$\varphi_{10}^*(\vartheta) \approx \frac{\vartheta}{3,3 - 2,3\vartheta};$$

$$\varphi_{100}^*(\vartheta) \approx \frac{\vartheta}{13,5 - 12,5\vartheta}, \quad (38)$$

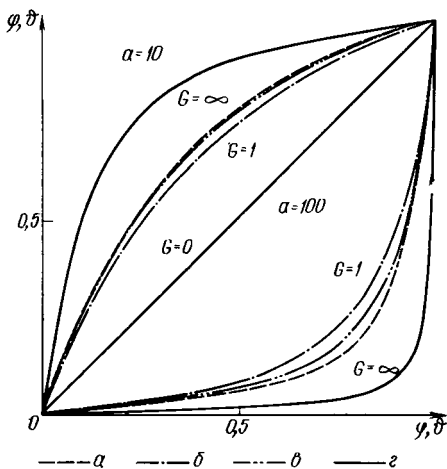


Рис. 2. Соотношения неравновесных концентраций в стационарном фронте при действии изотермы ленгмюровского типа и соизмеримом влиянии продольных и кинетических эффектов.  
 $\alpha$  — точное численное решение;  $\beta$  — аналитическое приближение [18, 22];  $\theta$  — приближенные решения [38];  $z$  — изотермы сорбции.

которые в области концентраций  $0,1 \div 0,9$  отличаются от точных не более чем на 5 и 15% соответственно, представляя при этом несомненное удобство для дальнейших выкладок (рис. 2). Последние заключаются в нахождении уравнений стационарного фрон-

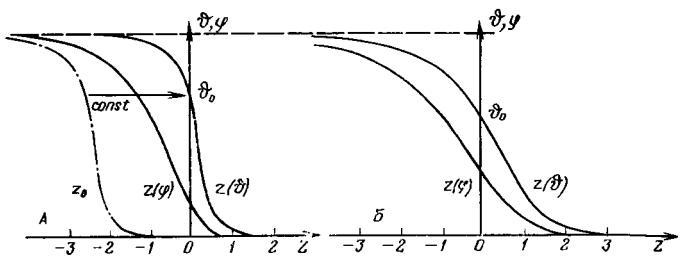
Далее стоит вопрос о построении фронтов  $z^*(\theta)$  и  $z^*(\varphi)$ . Здесь следует иметь в виду, что при выпуклой изотерме сорбции фронт концентраций сорбируемого вещества в неподвижной фазе будет опережать фронт в подвижной, как это следует из соотношения концентраций (20) и (22). Поэтому константы интегрирования, которые приводят фронт в начало координаты  $z$ , будут для уравнений  $z^*(\theta)$  и  $z^*(\varphi)$  в общем случае разными, а не одинаковыми, как считается в [7]. Последнее справедливо лишь при  $G=0$  ( $\varphi=\theta$ ). Константу интегрирования ищем для  $z^*(\theta)$  или  $z(\theta)$  таким путем

$$(1 - 2\theta_i)z(\theta_0) = \int_{\theta_i}^{1-\theta_i} z_0(\theta) d\theta, \quad (39)$$

где  $z(\theta_0) = -\text{const}$ ;  $\theta_i$  — то же, что в (37). После этого исходя из соотношения концентраций в стационарном фронте строим  $z(\theta)$ . В зависимости от времени фильтрации  $t$  и скорости  $v$  находим  $x = z + vt$  и переходим в неподвижную систему координат самой колонки (рис. 3).

Из изложенного выше следует, что в большинстве практических случаев жидкостной хроматографии можно пользоваться приближенным методом решения задачи динамической сорбции, основанном на принципе подобия. Таким образом, в рамках феноменологической концепции запаздывания — опережения получены эквивалентные для обеих фаз соотношения, характеризующие неравновесную динамику сорбции и выра-

Рис. 3. Профили стационарных фронтов в неподвижной  $z(\theta)$  и подвижной  $z(\varphi)$  фазах при действии ленгмюровской изотермы (28).  
 $A - a=10, Q=\bar{1}$ ;  $B - a=10, Q=\bar{1}$ .



та и могут быть выполнены при совместном решении уравнения динамики (1) с новым аддитивным параметром  $D_F = D^* + \tau v^2/h$  и уравнением статики (3) с новой константой крутизны, вычисляемой по (37). Данная методика расчета показывает, что задача неравновесной динамики сорбции при действии выпуклой изотермы с константой  $q_0$  и учете продольных эффектов эквивалентна равновесной задаче при действии менее выпуклой изотермы и влиянии аддитивного квазидиффузионного параметра.

женные через комбинацию уравнений, которые описывают равновесный процесс, но содержат в качестве аргументов неравновесные переменные. Экспериментально определенная по формулам ширины стационарного фронта величина  $\chi_0 = \tau_0 v$  может служить характеристическим параметром (ВЭТТ) данного хроматографического процесса, учитывающим влияние кинетических и продольных эффектов в их сложном взаимодействии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер С. Е., Уфлянд Я. С. К теории неравновесной хроматографии. «Журн. техн. физики», 1953, т. 23, с. 1443—1451. — 2. Золотарев П. П. О неравновесной динамике адсорбции одного вещества с учетом продольной диффузии. «Докл. АН СССР», 1970, т. 193, № 3, с. 622—626. — 3. Золотарев П. П., Калинин А. И. Стационарная стадия неравновесной динамики адсорбции в случае внутридиффузионной кинетики. «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, с. 677—684. — 4. Ка ме-

нев А. С., Рачинский В. В. Уравнение стационарного фронта динамической сорбции при ленгмюровской изотерме в рамках феноменологической модели времени запаздывания. «Журн. физ. химии», 1977, т. 51, с. 1523—1530. — 5. Каменев А. С., Мошаров В. Н. Асимптотическая теория неравновесной динамики сорбции. «Изв. ТСХА», 1978, вып. 3, с. 190—198. — 6. Рачинский В. В., Каменев А. С. Модель динамики сорбции на основе феноменологического уравнения кинетики. «Журн. физ. химии», 1978, т. 51, с. 1211—1213. — 7. Рачинский В. В. Введение в общую

теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. — 8. Рачинский В. В. В сб.: Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1959. — 9. Торошечников Н. С., Кельцев Н. В., Шумяцкий Ю. И. В сб.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., «Наука», 1973. — 10. Шевелев Я. В. К вопросу размывания адсорбционных фронтов. «Журн. физ. химии», 1957, т. 31, с. 960—975.

*Статья поступила 17 ноября 1978 г.*

#### SUMMARY

Within the framework of kinetic conception of delay—advance, an asymptotic solution of non-equilibrium sorption dynamics with regard for the influence of longitudinal quasi-diffusion effects has been obtained. It has been shown that under the action of the isotherm of the given convexity the non-equilibrium problem is equivalent to the equilibrium problem with the less steep isotherm, the technique for calculating the latter being presented. The analytical relations obtained are compared with the result of the precise numerical solution and show a good coincidence even for rather convex isotherms.