

Нелинейная теория многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии

А.И.Калиничев

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308*

Систематизированы и обобщены результаты исследований в области нелинейной теории динамики сорбции и хроматографии при взаимозависимой сорбции компонентов. Проведен подробный анализ основных свойств многокомпонентных сорбционных динамических систем и результатов, вытекающих из нелинейного характера уравнений баланса масс. Эти нелинейные уравнения описывают движение и взаимодействие многокомпонентных концентрационных волн, образующихся в сорбционной колонке в хроматографическом процессе для многокомпонентной смеси сорбирующихся веществ. Рассмотрен ряд решений (в том числе и с учетом дисперсионных факторов сорбционного процесса), характеризующих многокомпонентные концентрационные волны при их движении в нелинейных многокомпонентных сорбционных динамических системах.

Библиография — 224 ссылки.

Оглавление

I. Введение	103
II. Статика сорбции	104
III. Теория нелинейной многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии, концентрационные волны и скорости	108
IV. Модель идеальной равновесной динамики сорбции и хроматографии	109
V. Концентрационные волны в многокомпонентных хроматографических системах	110
VI. Когерентность	112
VII. Описание концентрационных распределений в многокомпонентной ленгмюровской сорбционной системе с помощью h -преобразования	112
VIII. Эквивалентность многокомпонентных ленгмюровских сорбционных систем и многокомпонентных систем с переменной скоростью подвижной фазы, обусловленной сорбционным эффектом	114
IX. Многокомпонентные хроматографические системы с неизменным рядом селективности компонентов	115
X. Хроматографические системы при наличии областей обращения селективности компонентов	117
XI. Стационарные концентрационные волны в многокомпонентных нелинейных хроматографических системах при наличии дисперсионных факторов	119
XII. Заключение	121

I. Введение

Хроматография описывает динамический процесс, в котором по крайней мере две фазы (одна непрерывная, другая дисперсная) движутся друг относительно друга, а между их поверхностями происходит массо- и/или теплообмен. За рубежом к таким процессам часто применяется общий термин — процессы фильтрования или перколяции.¹ Существуют потенциально общие для всех процессов фильтрования феноменологические понятия,¹ которые распространяются и на целый ряд иных миграционных явлений, таких как седиментация,² электрофорез³ и другие.^{1,4–6}

А.И.Калиничев. Доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией препаративной хроматографии ИФХ РАН. Телефоны (095)955–4405, (095)955–4410. Область научных интересов: теория динамики сорбции и хроматографии, кинетика и динамика ионного обмена.

Дата поступления 27 марта 1995 г.

Увеличение нагрузок на аппараты и колонки в связи с тенденцией к интенсификации современных технологических процессов приводит к необходимости разделения смесей веществ при больших концентрациях (включая сорбционные разделения).^{7–19} В результате при анализе процессов перколяции необходимо учитывать их нелинейность и нестационарность, а также многокомпонентность рассматриваемых динамических систем.

Даже в однокомпонентных сорбционных системах эффекты нелинейности играют кардинальную роль, так как они определяют тенденцию образующейся в колонке концентрационной волны к стабилизации или, наоборот, к прогрессирующему размыванию.²⁰ Если сорбируемые вещества не взаимодействуют в колонке, многокомпонентная система сводится к однокомпонентной. Этот частный случай позволяет рассматривать многокомпонентную систему как суперпозицию независимых однокомпонентных систем. Предположение об отсутствии сорбционного взаимодействия компонентов обычно соблюдается в случае аналитических разделений при низких концентрациях и малых нагрузках на сорбент или в элютивном варианте, когда хроматографические пики веществ быстро расходятся. Для препаративных разделений, когда при больших концентра-

циях молекул возникает их конкуренция за ограниченное число достижимых сорбционных центров, это предположение становится неприменимым.

При конкуренции молекул или ионов за сорбционные центры можно говорить о сорбционном взаимодействии веществ в дисперсной фазе, т.е. о взаимном влиянии компонентов в процессе сорбции. Этот эффект образно назван в монографии Гельфериха и Клейна «интерференцией» веществ²¹ (см. также обзор²²). Тот же термин используется в термодинамике необратимых процессов²³ для характеристики взаимного влияния сопутствующих процессов, так называемых «перекрестных эффектов».²⁴

Существует еще один аспект интерференции веществ — интерференция концентрационных волн, движущихся с различными волновыми скоростями при их образовании, столкновении и взаимодействии в ходе сорбционного процесса.^{21, 22} Этот процесс непосредственно связан с аналогичными процессами, рассматриваемыми в механике жидкостей и газовой динамике.

В общем случае интерференция веществ в динамическом сорбционном процессе может возникнуть как следствие разных типов или форм взаимодействия. Каждый из компонентов смеси оказывает влияние на равновесное межфазное распределение других веществ (статические эффекты интерференции), а также на время установления равновесия между концентрациями в дисперсной и непрерывной фазах (кинетические эффекты интерференции). Молекулы веществ могут переходить в другое состояние в результате химической реакции (например, при комплексообразовании) и при этом могут возникнуть как статические, так и кинетические эффекты интерференции.^{21, 22}

Статические эффекты интерференции можно рассмотреть на основе идеальной равновесной модели сорбционной системы. Нелинейной теории изотермической многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии с применением идеальной модели посвящено большое число исследований (см., например,^{20–22, 25–73}). В них используются, в частности, результаты математических исследований, посвященных теории систем квазилинейных уравнений в частных производных.^{4, 39, 46, 47, 74–79}

В настоящее время идеальная модель успешно используется для качественного объяснения ряда закономерностей поведения многокомпонентных сорбционных систем, а во многих случаях и для количественного предсказания результатов. Дальнейшее усложнение поведения многокомпонентных нелинейных сорбционных систем связано с действиями эффектов интерференции на фоне факторов неидеальности процесса (конечной скорости установления равновесного межфазного распределения веществ, продольной дисперсии и т.д.). Действие статических эффектов интерференции принципиально нелинейное и играет основную роль в поведении многокомпонентных концентрационных волн, образующихся в колонке. При этом аддитивность факторов невозможна по причине принципиально нелинейного характера многокомпонентных сорбционных систем.

Равновесные свойства сорбционных систем определяют статические эффекты интерференции, а также последовательность, вид и скорости движения многокомпонентных концентрационных волн. При этом кинетические и динамические факторы неидеальности сорбционного процесса вносят изменения второго порядка в поведение концентрационных волн. Равновесные свойства сорбционных систем определяют первый статистический момент концентрационных волн, в то время как факторы неидеальности — второй и последующие моменты.²¹

Успешное решение проблемы интерференции веществ и концентрационных волн наряду с описанием поведения многокомпонентных сорбционных систем в терминах распространяющихся концентрационных волн стало возможным с введением концепции «когерентности».^{21, 22, 35, 36} Данная кон-

цепция была развита Гельферихом^{22, 35, 36, 80, 81} для облегчения качественного понимания и количественных расчетов в теории многокомпонентной нелинейной хроматографии при произвольных начальных и граничных условиях. Эта общая концепция является фундаментальной и применима к широкому классу близких по своей природе процессов перколяции.

Для составной многокомпонентной волны в нелинейной сорбционной системе состояние когерентности означает, что концентрационные волны для каждого отдельного компонента движутся совместно без «расщепления» и, значит, их волновые скорости в каждой точке одинаковы. Это ведет к задаче определения собственных значений и собственных векторов в уравнениях баланса масс компонентов.^{22, 25–31, 39, 46, 47, 74–79} Проблема определения собственных значений волновых скоростей в теории многокомпонентной хроматографии и в механике жидкостей и газов, а также в неравновесной термодинамике тесно связаны.

Когерентность определяет отклик многокомпонентной системы в ответ на ее возмущение и означает такое состояние, к которому она стремится. Точно таким же образом закрытая система стремится достигнуть состояния равновесия, а открытая система с фиксированными границами и постоянными условиями на них — стационарного динамического состояния.^{22, 81}

Препаративная вытеснительная хроматография, имеющая дело с большими концентрациями и сильным влиянием интерференции, позволяет одновременно осуществлять концентрирование и очистку веществ. В препаративных многокомпонентных сорбционных и хроматографических разделениях большие нагрузки на колонны и высокие концентрации разделяемых компонентов определяют специфику многокомпонентного сорбционного динамического процесса. Эта специфика связана с интерференцией веществ, которая, в первую очередь, существенна для фронтального, вытеснительного, элютивного и вакантного вариантов.^{8, 9, 16}

Нелинейная препаративная хроматография, позволяющая достичь хороших результатов в разделении веществ, получила новое развитие в последнее время. Она особенно интенсивно применяется в биотехнологии.^{7, 10–12, 13, 15, 17–19} Несмотря на относительно высокие затраты на разделение, они с лихвой окупаются, поскольку конечный биопродукт имеет большую стоимость.^{10, 11, 13}

Цель данного обзора — представить состояние науки в области теории многокомпонентной нелинейной динамики сорбции и хроматографии, а также рассмотреть принципиальные теоретические особенности поведения сорбционных динамических систем при разделении интерферирующих веществ. В исследовании этих систем можно выделить три основных аспекта: статику, кинетику и динамику сорбции.

II. Статика сорбции

Статика сорбционных процессов изучает равновесные соотношения между концентрациями веществ в непрерывной и дисперсной фазах. В изотермических условиях взаимодействие смеси сорбирующихся веществ из непрерывной фазы с дисперсной фазой определяет изотермы сорбции компонентов. Изотермы сорбции смеси характеризуют фундаментальные термодинамические свойства системы и позволяют проводить расчет концентрационных распределений на основе решения балансовых уравнений массопереноса.

В основе хроматографического разделения лежит различие равновесных соотношений для сорбируемых компонентов смеси. Чем это различие больше, тем лучше разделяются компоненты при прочих равных условиях. При конкуренции различных молекул за свободные места в сорбенте можно говорить о «взаимодействии» веществ в дисперсной фазе или об их интерференции,^{21, 22} т.е. о взаимном влиянии веществ на сорбцию друг друга.

Интерференция предполагает, что концентрация любого компонента i в дисперсной фазе (a_i) зависит не только от концентрации этого вещества в непрерывной фазе (c_i), как это имеет место в системах без интерференции, но и от концентраций (c_j) всех других веществ, т.е.

$$a_i = f_i(c_1, \dots, c_m), \quad i, j = 1, 2, \dots, m. \quad (1)$$

Таким образом, изотермы сорбции смеси представляют собой зависимости концентраций веществ в дисперсной фазе от состава или композиции смеси $\{c_1, \dots, c_j, \dots, c_m\}$ при постоянной температуре.

Число возникающих в колонке многокомпонентных концентрационных волн определяется параметром, который называют вариантноностью многокомпонентной сорбционной системы.^{50, 82} Вариантность (m), значение которой определяется правилом фаз Гиббса,^{83–86} характеризует число степеней свободы многокомпонентной системы в изотермических условиях, т.е. минимальное число концентрационных переменных, которые определяют состав смеси в равновесии. Для расчета концентрационных распределений в сорбционной системе с вариантноностью m необходимо задать m изотерм, причем каждая изотерма f_i представляет собой поверхность в многомерном концентрационном пространстве $\{c_1, \dots, c_i, \dots, c_m\}$.

Пользуясь концентрационным распределительным отношением a_i/c_i , легко определить последовательность сродства веществ к сорбенту или, иначе говоря, «сорбционный ряд» компонентов: 1, 2, ..., n . Компонент i обладает более высоким сродством, чем компонент j , если справедливо неравенство $a_i/c_i > a_j/c_j$. При этом для сорбционного ряда полагают $i < j$. Коэффициентом разделения α_{ij} называют отношение

$$\alpha_{ij} = \frac{a_i/c_i}{a_j/c_j}, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где $\alpha_{ii} = 1$; $\alpha_{ij} = 1/\alpha_{ji}$; $\alpha_{ij}\alpha_{jk} = \alpha_{ik}$.

В сорбционном ряду 1, 2, ..., i , ..., j , ..., n компоненты располагаются в порядке убывания распределительного отношения a_i/c_i .

При изменении композиции (или состава) смеси расположение компонентов в ряду селективности может оставаться неизменным (так называемый «инвариантный» ряд селективности²¹) или изменяться. Изменение ряда селективности называют «инверсией»^{33, 87} или «обращением селективности».^{52, 88, 89} Примечательно, что в некоторых случаях в одно-вариантной системе (при изменении композиции смеси для бинарного обмена i/j ионов разной валентности) компоненты не меняются местами в ряду селективности, однако в многокомпонентных системах (например, при обмене более трех ионов) инверсия возможна.^{21, 38}

Еще более сложный вариант инверсий возникает в нелинейных ионообменных системах, где равновесия осложнены протеканием химических реакций, в частности комплексообразованием. В этих случаях инверсия возможна даже в системах с вариантноностью $m = 1$, т.е. двухкомпонентных системах. При этом в колонке могут образовываться комбинированные концентрационные волны, в которых одна область волны имеет тенденцию к обострению, а другая — к прогрессирующему размыванию.

Для ионного обмена обычно справедливы условия эквивалентности (стехиометричности)

$$\sum_i a_i = a_0, \quad \sum_i c_i = c_0 \quad \text{или} \quad (3)$$

$$\sum_i Y_i = 1, \quad \sum_i X_i = 1, \quad i = 1, \dots, n,$$

где $Y_i = a_i/a_0$, $X_i = c_i/c_0$ — безразмерные (нормированные) концентрации. С учетом этих условий, вариантность m стехиометрической системы, в которой происходит обмен n

ионов, будет равна $n - 1$, и система должна считаться m -компонентной.

Для сорбции конкурирующих веществ имеют место соотношения

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial c_k}\right)_{c_s} < 0, \quad j \neq k; \quad \left(\frac{\partial a_j}{\partial c_k}\right)_{c_s} > 0, \quad (4)$$

где $s, j, k = 1, \dots, m$. Таким образом, из-за конкуренции компонентов за сорбционное место увеличение концентрации c_k ведет к уменьшению концентрации a_j для всех $j \neq k$. Чем выше сродство к сорбенту k -го компонента, тем сильнее этот эффект.

$$\left(\frac{\partial a_j}{\partial c_k}\right)_{c_s} < \left(\frac{\partial a_j}{\partial c_l}\right)_{c_s} < 0, \quad \text{при } \alpha_{kl} < 1 \quad (5)$$

Если знак эффекта меняется на противоположный, то сорбция веществ называется синергетической.

$$\left(\frac{\partial a_j}{\partial c_k}\right)_{c_s} > 0, \quad j \neq k \quad (6)$$

Повышение сорбируемости одного компонента (j) с увеличением концентрации другого (k) может возникнуть при тенденции молекул этих веществ к образованию комплексов или агрегатов в стационарной фазе.

Выразив a_j через c_j с помощью закона действующих масс (ЗДМ) (2) и подставив это значение в уравнение (3), получим ленгмюровские соотношения для изотерм смеси, отражающие интерференцию веществ в m -компонентной системе,²¹

$$a_i = f_i(c) = \frac{a_0 c_i}{\sum_j \alpha_{ji} c_j} \quad (7)$$

или

$$Y_i = \frac{X_i}{\sum_j \alpha_{ji} X_j}, \quad i, j = 1, \dots, n.$$

Модель идеального локализованного моно слоя была введена Ленгмюром⁹⁰ для одного компонента, однако простота аналитического выражения (7) для смеси веществ⁹¹ позволяет широко использовать его для расчетов в нелинейной теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии (см., например,^{92–132}).

Ленгмюровские соотношения (7) для физической сорбции записываются в виде

$$a_i = \frac{(a_0/c_0)\alpha_{ik}c_i}{1 + \sum_j b_j c_j} \quad (8)$$

или

$$Y_i = \frac{\alpha_{ik} X_i}{1 + \sum_j (\alpha_{jk} - 1) X_j}, \quad i, j = 1, \dots, m.$$

Теория адсорбции Ленгмюра¹³³ может быть обобщена на случай адсорбции газовых смесей,^{134, 135} если предположить, что молекулы адсорбируются на определенных местах и не взаимодействуют друг с другом. Эти уравнения называют уравнениями Ленгмюра для адсорбции смеси газов. Аналогичные уравнения были получены также в работах^{136, 137} с использованием закона действующих масс.

При постоянных коэффициентах разделения α_{jk} ленгмюровские соотношения (8) для m -компонентной системы с нестехиометрической сорбцией можно формально свести к ленгмюровским соотношениям для стехиометрической

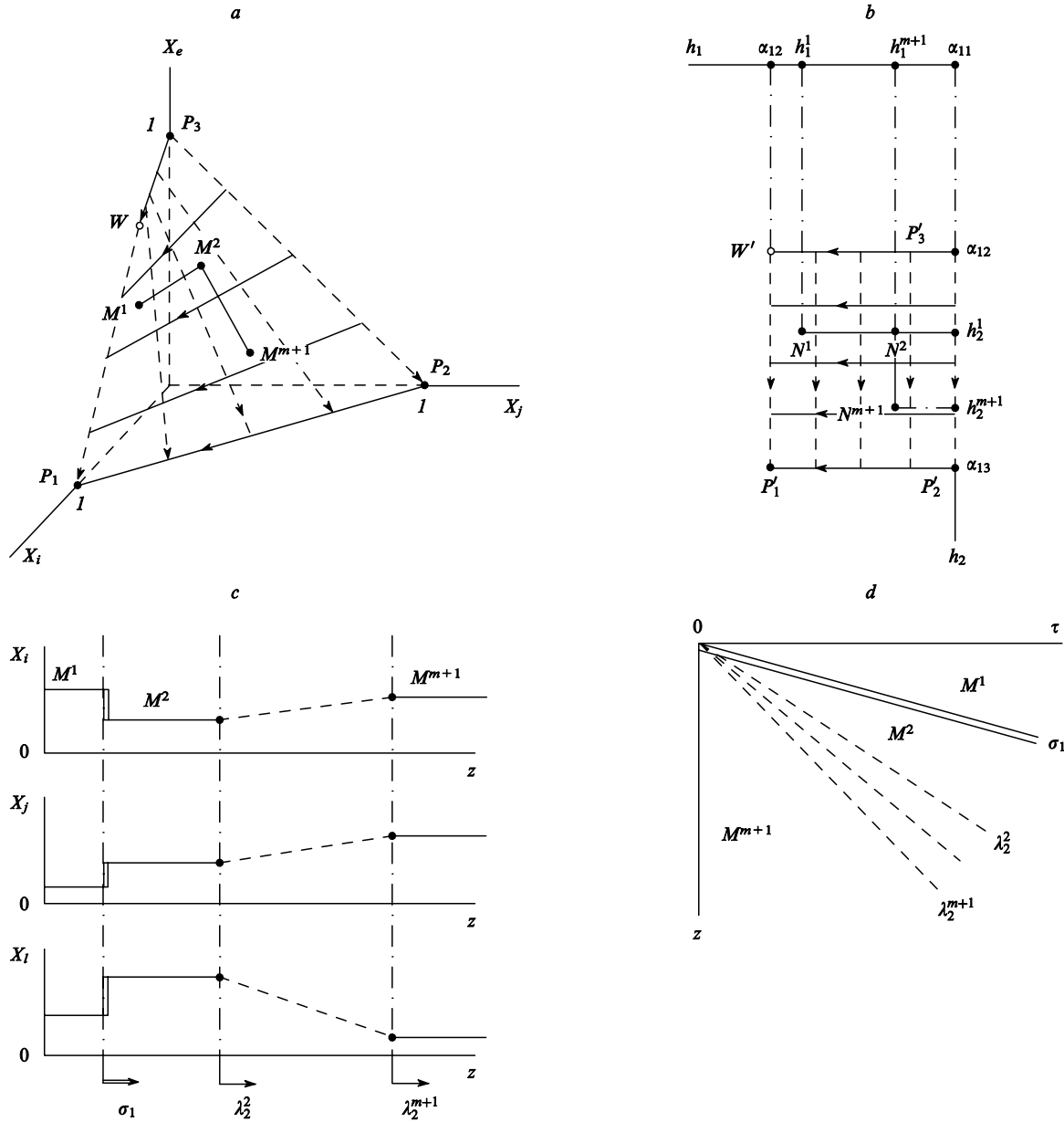


Рис. 1. Изображение характеристик трехкомпонентной стехиометрической системы в композиционном пространстве и на физической плоскости.

a — симплекс $P_1P_2P_3$ для двухкомпонентной ленгмюровской системы и характеристические линии Γ^k , соответствующие простым k -волнам, b — пространство инвариантов Римана $\{h_k\}$ и h -преобразование композиционного пространства $\{X_i\}$ (а) к пространству инвариантов Римана $\{h_k\}$. Точки M^s представляют концентрационные плато в k -волнах; точки $N^s\{h_k^s\}$ в пространстве инвариантов $\{h_k\}$ соответствуют точкам M^s в композиционном пространстве $\{X_i\}$ на рис. 1,а; стрелками отмечены направления возрастания инвариантов h_k вдоль k -волн; в точках P_i соблюдается условие $X_i(P_i) = 1$, а в точках P'_i справедливо $h_i = \alpha_{i+1}$; c — концентрационные профили в ударной k -волне M^1M^2 ($k = 1$) и в расплывающейся k -волне M^2M^{m+1} ($k = 2$), соответствующие маршруту $M^1M^2M^{m+1}$ на рис. 1,а; σ_1 — скорость первой ударной волны, $\lambda_2^2, \dots, \lambda_2^{m+1}$ — скорости второй расплывающейся волны; d — изображение на физической плоскости (z, τ) движения многокомпонентных концентрационных k -волн ($k = 1, 2$).

системы с $(m+1)$ компонентами. Для этого необходимо ввести k -ю фиктивную переменную с концентрацией c_k и положить²¹

$$\Gamma_i = \frac{a_0}{c_0} \alpha_{ik}, V_i \equiv b_i c_i = (\alpha_{ik} - 1) X_i, i = 1, 2, \dots, k-1, \quad (9)$$

$$\Gamma_j = \frac{a_0}{c_0} \alpha_{j+1k}, V_j \equiv b_j c_j = (\alpha_{j+1k} - 1) X_{j+1}, j = k, \dots, m.$$

Таким образом, стехиометрическая система, описываемая уравнениями (2) и (3) обмена n равновалентных ионов может быть сведена к ленгмюровской сорбции смеси m компонентов (где $m = n-1$). Подробное обсуждение ленгмюровских равновесных соотношений для смеси дано в монографии¹³⁸. В работе²⁶ описаны различные свойства изотерм смеси, полученные с использованием производных типа (4), (5). Ленгмюровские соотношения (7) или (8) для изотерм смеси удовлетворяют всем свойствам, описанным в работе²⁶.

Для однокомпонентных сорбционных систем развито несколько динамических методов построения изотерм на

основе выходных колоночных кривых, из которых наиболее популярны методы элюирования^{139, 140} и фронтального анализа.^{141, 142} Позже эти методы были модернизированы для измерения изотерм бинарных и многокомпонентных смесей.^{62, 143–146} Однако метод фронтальной хроматографии довольно трудоемкий, так как требует большого количества измерений, чистых веществ и занимает много времени. Проведено сравнение этого метода с методом, основанным на нелинейных волновых эффектах с использованием преобразования годографа, и определены оптимальные экспериментальные условия применимости обоих методов.¹⁴⁷

Аналитические выражения для изотерм смеси, которые могли бы быть выведены методами статистической физики, отсутствуют. Наиболее широко распространены феноменологические уравнения изотерм смеси, основанные на законе действующих масс.

Рассмотрим системы, в которых имеет место стехиометричность сорбции (т.е. когда соблюдаются соотношения (3)). Любой состав (или композицию) смеси веществ можно изобразить точкой в «композиционном пространстве» $\{c_i\}$ или $\{a_i\}$. Этим термином определяют²¹ m -мерное (для стехиометрической системы n -мерное) пространство, по осям которого отложены концентрации компонентов смеси X_i или Y_i , как это представлено для трехмерного ($n = 3$) пространства на рис. 1,а.

Для нормированных концентраций X_i или Y_i пространство возможных изменений концентраций представляет собой куб при $n = 3$ и гиперкуб при $n > 3$, так как имеют место неравенства $1 \geq Y_i, X_i \geq 0$. Соотношение (3), определяющее стехиометричность обмена, сужает пространство изменения концентрации до гиперплоскости (при $n > 3$) $P_1 \dots P_n$, где, как это следует из рис. 1,а, в точках P_i концентрация $X_i(P_i) = 1$, а концентрации всех остальных компонентов равны нулю. Эта гиперплоскость обычно называется «симплексом».²¹ На рис. 1,а и 2 приведены примеры симплексов для стехиометрической трехкомпонентной ($n = 3$) системы с варианностью, равной двум ($m = 2$). На рис. 2 в той же области представлены симплексы для ленгмюровской двухкомпонентной системы, которая эквивалентна (см. соотношение (9)) стехиометрической трехкомпонентной системе.²¹

Наиболее часто используемая ленгмюровская многокомпонентная модель лишена термодинамической строгости, так как уравнения (8) в общем случае не удовлетворяют соотношениям Гиббса–Дюгема. Кроме того, ленгмюровская модель (8) не дает точных предсказаний при расчете процессов элютивной хроматографии при больших нагрузках^{62, 148} и адекватно не учитывает экспериментальные данные при конкурентной адсорбции.^{89, 145, 146} Тем не менее в ряде частных случаев изотерма Ленгмюра для двухкомпонентной смеси хорошо описывает экспериментальные данные.⁸⁹

Предложены феноменологические биленгмюровские модели изотерм смеси, которые представляются суммой двух ленгмюровских соотношений^{121, 149}

$$a_i = \frac{k_{i1}c_i}{1 + \sum_j b_{j1}c_j} + \frac{k_{i2}c_i}{1 + \sum_j b_{j2}c_j}, \quad i, j = 1, 2, \dots, m, \quad (10)$$

где индексы $i1$ и $i2$ относятся к различным адсорбционным местам¹²¹ или к двум различным состояниям молекул в фазе адсорбента (при наличии комплексобразования в фазе адсорбента).¹⁴⁹ Феноменологические уравнения изотерм смеси в виде биленгмюровских соотношений (10) часто используются в численных расчетах концентрационных распределений.⁶⁶ В работе¹²¹ показано, что соотношения типа (10) хорошо описывают изотермы сорбции смесей энантиомеров, при этом первое слагаемое соответствует селективным хиральным взаимодействиям, а второе — неселективным молекулярным взаимодействиям между энантиомерами и неподвижной фазой.

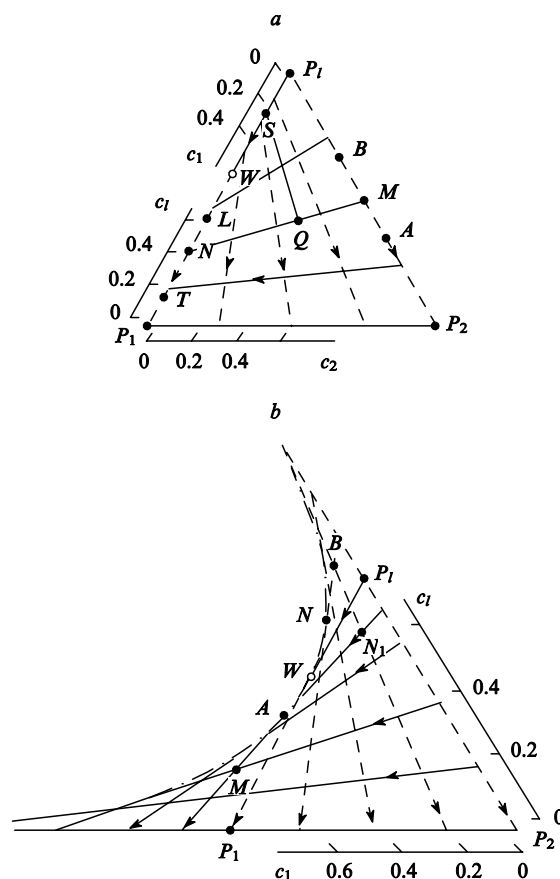


Рис. 2. Годографы для ленгмюровских двухкомпонентных сорбционных систем (8), $\{c_i\}$ (и для эквивалентных им стехиометрических трехкомпонентных систем (9), $\{X_i\}$).

а — при конкурентной сорбции компонентов ($b_i, b_j > 0$); б — при синергетической сорбции компонентов ($b_i > 0, b_j < 0$). Концентрационные точки А, М, N и т.д. соответствуют различным составам смесей в хроматографическом процессе (см. текст).

В работах^{52, 53} предложены обобщенные феноменологические уравнения, включающие ленгмюровские и фрейндлиховские соотношения как частные случаи

$$a_i = \frac{k_i c_i^{v_i}}{1 + \sum_j b_j c_j^{v_j}}, \quad i, j = 1, \dots, m. \quad (11)$$

Для устранения отмеченного выше термодинамического несоответствия ленгмюровская многокомпонентная модель (8) была дополнена теорией идеально адсорбированного раствора, предложенной Майером и Праушнитцем.¹⁵¹ Термодинамически согласованная модель конкурентной адсорбции компонентов была предложена в работе Левана и Вермюлена¹⁵⁰. Авторы ввели в уравнения изотерм двухкомпонентных систем (8) дополнительные слагаемые, учитывающие различие емкостей колонны для каждого из компонентов. В первом приближении при условии, что сорбционная емкость одинакова для обоих компонентов, полученные ими уравнения изотерм сводятся к ленгмюровским уравнениям (8). Если емкость для каждого компонента различна, то изотерму Левана–Вермюлена¹⁵⁰ можно представлять в виде ряда, который сходится очень быстро. В практических случаях этот ряд можно ограничивать двумя первыми членами

$$a_i = \frac{w b_i c_i}{V} + \left(\frac{a_i}{b_i} - \frac{a_{3-i}}{b_{3-i}} \right) b_1 b_2 c_1 c_2 \ln(V), \quad (12)$$

$$V = 1 + b_1 c_1 + b_2 c_2; \quad w = \frac{a_1 c_1 + a_2 c_2}{V - 1}; \quad i = 1, 2.$$

Когда две однокомпонентные изотермы (для каждого отдельного компонента) различны, то теория идеально адсорбированного раствора дает численную процедуру для определения изотерм конкурирующих компонентов. Этот подход основан на нормализации распространяющегося давления.¹⁵¹ В работе¹⁵² показано, что модель Лева-на–Вермюлена согласуется с теорией адсорбции Гиббса. Численный расчет двух хроматографических пиков с использованием разложения (12) показывает более сильный вытеснительный эффект, чем тот, который может быть предсказан на основе традиционных изотерм адсорбции Ленгмюра. Для некоторых экспериментальных систем применение изотерм (12) дает хорошее приближение.⁸⁹

Анализ двухкомпонентных моделей на основе метода статистической термодинамики показывает, что уравнения изотерм представляют собой отношение двух полиномов одной и той же степени.^{153, 154} В частном случае изотерма Ленгмюра (8) — это отношение полиномов первой степени. В другой модели на основе статистической термодинамики, дающей хорошие результаты, уравнение изотермы представлено отношением квадратичных полиномов вида^{148, 153}

$$a_i = \frac{k_i c_i + k_{i(3-i)} c_1 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2 + b_{i(3-i)} c_1 c_2} \quad \text{при } i = 1, 2, \quad (13)$$

где $k_{12} = k_{21}$, причем коэффициенты в этом уравнении те же, что и в уравнении однокомпонентной изотермы для отдельного i -го компонента. Коэффициенты k_{ij} , b_{ij} должны определяться из экспериментов для адсорбции бинарной смеси.

Для описания двухкомпонентной адсорбции¹³⁵ с учетом конкурентной адсорбции компонентов смеси может быть применена изотерма Фаулера

$$\frac{\theta_i}{c_i(1 - \theta_1 - \theta_2)} = b_0 \exp(\chi_i(\theta_1 + \theta_2)) \quad \text{при } i = 1, 2, \quad (14)$$

где θ_i — отношение концентрации компонента в дисперсной фазе к емкости сорбента, а χ_i — числовые коэффициенты. Эта изотерма — пример неявной зависимости концентраций. Для описания адсорбции бинарной смеси с помощью соотношения (14) требуется пять параметров: a_{01} , a_{02} , χ_1 , χ_2 , b_0 .

Модель бинарной изотермы, основанная на формализме ионного обмена, предложена в исследовании¹⁵⁵.

Некоторые модели изотерм для двухкомпонентной смеси использовались во фронтальном анализе выходных кривых двух компонентов^{156–158} для определения констант в соответствующих уравнениях. Наиболее простая модель описывается двухкомпонентными ленгмюровскими соотношениями (8) (для $i = 1, 2$). В ряде случаев, особенно когда емкость сорбента одинакова для каждого из компонентов, это уравнение хорошо аппроксимирует изотермы смеси,¹⁵⁸ но чаще оно не адекватно экспериментальным данным.^{146, 157} В работе¹⁵⁷ с помощью двухкомпонентного фронтального анализа выходных кривых проводилось экспериментальное определение бинарных изотерм и сравнительное изучение четырех приведенных выше моделей для описания сорбции фенилэтанола на силикагеле ODS.

Отметим, что одна из главных задач теории адсорбции смесей — предсказание изотерм смеси, основанное на статистических данных, полученных для индивидуальных изотерм, — до сих пор не решена.

В стехиометрических n -компонентных системах, для которых любой бинарный обмен i/j подчиняется закону действующих масс в виде

$$\frac{(Y_i/X_i)^{v_i}}{(Y_j/X_j)^{v_j}} = K_{ij} \quad \text{при } i, j = 1, \dots, n \quad (15)$$

(K_{ij} — концентрационная константа), связь между концентрациями Y_i и $\{X_1 \dots X_n\}$ в явном виде получить не удастся. Уравнения изотерм смеси можно задавать соотношениями неявного вида, например (14), или совокупностью уравнений (3) и (15). Для систем обмена разновалентных ионов величина $1/v_i$ определяет валентность i -го иона. В неидеальных системах, подчиняющихся закону действующих масс, концентрационные константы зависят от соотношений концентраций обменивающихся веществ.

Вид изотермы сорбции решающим образом влияет на поведение концентрационных волн в сорбционных колонках. Критерий выпуклости бинарной изотермы обмена i/j , выведенный в работе¹⁵⁹, позволяет определить возможность установления в колонке стационарного концентрационного фронта обмена компонентов i/j . Следует отметить, что в бинарной системе, где равновесие описывается соотношениями (15), компоненты не меняются местами в сорбционном ряду (т.е. бинарная изотерма f_{ij} либо вогнутая, либо выпуклая). В многокомпонентных системах ($n > 3$) типа (15) возможна инверсия компонентов.^{37, 38}

Инверсия имеет место и в хроматографических системах, в которых происходит комплексообразование.^{48, 66, 82} В этом случае обращение избирательности может возникать даже в бинарной системе. Иначе говоря, бинарная изотерма f_{ij} компонентов i, j может иметь S - или σ -образный вид (перегиб и пересечение диагонали). Инверсия такого типа существенным образом влияет на вид хроматограмм из-за возникновения комбинированных концентрационных волн — частично стационарных, частично расплывающихся. Наличие инверсий влияет на вид хроматографических фронтов и в адиабатических сорбционных колонках, где тепловые эффекты могут изменять относительное сродство компонентов к сорбенту. В результате возникают комбинированные (стационарно-расплывающиеся) концентрационные волны. Можно считать их формирование проявлением «перекрестных» эффектов, которые рассматриваются в термодинамике неравновесных процессов.^{23, 24}

III. Теория нелинейной многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии, концентрационные волны и скорости

Ниже будем говорить об изучаемых системах как о хроматографических, подчеркивая этим, что рассматривается поведение динамических систем, хотя все изложение относится как к многокомпонентной динамике сорбции, так и к хроматографии.

Характер движения, взаимодействия, размывания многокомпонентных концентрационных волн, образующихся при движении смеси сорбирующихся веществ через дисперсную среду (а следовательно, и разделение веществ в смеси), зависит от вида изотерм сорбции смеси и от факторов неидеальности хроматографического процесса. К таким факторам относятся: конечная скорость массообмена между компонентами смеси в непрерывной и дисперсной фазах (кинетическое торможение); продольная дисперсия (обычно характеризуемая эффективным дисперсионным коэффициентом D_L) веществ в непрерывной фазе, обусловленная различными нерегулярностями потока в пористой среде сорбента (динамический фактор).

В отсутствие факторов неидеальности, когда движение смеси веществ определяется только свойствами изотерм сорбции смеси, нелинейная теория динамики сорбции и хроматографии описывается в рамках так называемой идеальной модели.^{1, 20–22, 25–73, 80, 81}

В общем случае теоретическое решение задачи сорбционного разделения смеси интерферирующих веществ требует решения системы уравнений в частных производных относительно концентрационных функций — системы нелинейных уравнений материального баланса.

Большое количество исследований основано на численном решении таких задач с помощью ЭВМ.^{95–103, 106–132, 160–179} При этом чаще всего используют аналитическую запись изотерм смеси в виде ленгмюровских соотношений (8). В этих работах в основе численного моделирования различных хроматографических режимов лежат уравнения баланса масс.

Особенно следует отметить теоретические и экспериментальные исследования, выполненные под общим руководством профессора Гионона, посвященные в основном моделированию хроматографических элютивных режимов для бинарных смесей.^{106–122, 156–158, 167–173} В этих работах численный расчет проводился на основе так называемой полуйдеальной модели динамики сорбции и хроматографии, в которой все размывающие эффекты описываются одним, характеризующим колонку эффективным параметром (например, длиной элементарного слоя[†]).^{180, 181}

Теоретические исследования показали,¹⁰⁶ а эксперименты подтвердили,^{111, 146, 184–187} что в нелинейной элютивной хроматографии двухкомпонентной смеси возникают два новых эффекта (не существующие в линейной модели хроматографии) — вытеснения и «затягивания».

Оба эффекта являются следствием статических эффектов конкуренции сорбируемых молекул двух элютивно вымываемых компонентов за сорбционные места. Вытеснительный эффект приводит к тому, что слабее сорбирующийся компонент «выдавливается» вперед, а лучше сорбирующийся компонент остается сзади, при этом задний фронт первого пика на хроматограмме принимает характерную *L*-образную форму.⁶⁰ Второй эффект проявляется в виде плато второго компонента, которое возникает на выходе колонки после окончания выхода первого менее удерживаемого компонента (tag-along effect). Как показано в работе⁵⁸, экспериментальные условия, при которых существует второй эффект, приводят к уменьшению вытеснительного эффекта, и наоборот.⁶⁰ На основе идеальной модели с использованием ленгмюровского уравнения двухкомпонентной смеси показано,¹¹⁵ что интенсивность обоих эффектов определяется отношением факторов загрузки[‡] каждого компонента.

В случае смесей с большим количеством отличающихся по свойствам компонентов численный расчет проводится методом конечных разностей.^{95–103, 131, 132, 168, 174–179}

Рассмотрим, следуя представлениям Гельфериха и Клейна²¹ движение концентрационных волн и сорбционные процессы в сорбционной колонке. Скорость движения *i*-го вещества *u_i* есть средняя скорость распространения молекул данного *i*-го компонента в направлении потока

$$u_i = \frac{u_0}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)a_i/c_i}$$

или в безразмерном виде

$$U_i = \frac{X_i}{Y_i}. \quad (16)$$

Скорость *u_i* вещества меньше скорости потока *u₀*, так как молекулы *i*-го вещества, проводя часть времени в сорбенте, задерживаются относительно потока. Как видно из отношения (16), скорость вещества определяется лишь равновесными свойствами сорбционной системы.

[†] Ранее численный расчет такого типа с использованием длины элементарного слоя применялся в отечественной литературе и более известен под названием «послойный расчет».^{182, 183} Этот метод может применяться только в случае, если все компоненты смеси имеют одинаковые параметры неидеальности.

[‡] Фактор загрузки есть отношение объема вводимого образца к емкости колонки.^{61, 115}

Концентрационная скорость — скорость *k*-й волны (λ_k) — имеет физический смысл только в случае, если концентрационные переменные $\{X_i\}$ имеют градиент по длине колонки *z* (или по времени *t*, если рассматривается выходная кривая). Аналогично скорость обрывной (ударной) *s*-й волны σ_s можно определить, если соответствующие концентрационные распределения имеют разрыв, сохраняющийся при движении по колонке. Соотношения для концентрационных скоростей λ_k определяются из уравнений материального баланса и связаны со скоростями веществ соотношениями^{21, 188}

$$\lambda_k = U_k + Y_k \frac{\partial U_k}{\partial Y_k}, \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (17)$$

Выражение (17) представляет запись уравнений материального баланса в терминах скоростей, оно полностью аналогично соотношению, известному в механике жидкостей.^{4, 189} Это соотношение связывает скорость распространения данной плотности со скоростью частиц. Скорости волны (λ_k) и частицы (*U_k*) в механике жидкостей различались всегда, это же различие существует и в теории хроматографии и динамики сорбции.^{1, 21}

В соответствии с уравнениями (17) скорости волны и веществ отличаются как по смыслу, так и по величине. Таким образом, сорбируемые молекулы (или ионы) могут распространяться со скоростью *U_k* большей (или меньшей) скорости волны λ_k , двигаясь от больших концентраций к меньшим или наоборот. При этом в соответствии с требованиями непрерывности потока, молекулы увеличивают (или уменьшают) свою скорость относительно скорости в профиле концентраций в волне. Это приводит к эффектам обострения или размывания концентрационных волн, к неустойчивости и ликвидации ударных волн (или наоборот, их устойчивости и сохранению), к накоплению (или к рассеиванию) вещества в области концентрационных плато.²¹

IV. Модель идеальной равновесной динамики сорбции и хроматографии

В рамках модели нелинейной идеальной равновесной динамики сорбции и хроматографии (в отсутствие размывающих кинетических и динамических эффектов) основными параметрами, определяющими поведение многокомпонентных сорбционных фронтов концентрации, являются изотермы сорбции компонентов смеси. Интерференция веществ приводит к нелинейным эффектам воздействия на концентрационные фронты. Идеальная модель развивалась авторами многих исследований.^{1, 20–22, 25–73}

Действие факторов неидеальности (кинетического торможения и продольной дисперсии) приводит к сглаживанию нелинейных эффектов и асимптотическому установлению нелинейных эффектов («когерентного») ^{21, 22} состояния в системе. Например, вместо ударных концентрационных волн образуются размытые стационарные волны на асимптотической стадии. Однако факторы неидеальности не могут изменить принципиально нелинейного воздействия статических эффектов интерференции веществ.[§]

§ При введении для многокомпонентных систем кинетических уравнений сложного вида или неординарных статических соотношений с последующим решением характеристических уравнений в работах^{190–192} для скоростей волн λ_k получены комплексные значения. Это приводит к изменяющимся по амплитуде концентрационным колебаниям в волнах. На практике, однако, такие теоретические режимы пока не обнаружены. К тому же, как показано в работе⁵⁰, на основе термодинамических соображений в хроматографических системах теоретически реализуются концентрационные волны с различными волновыми скоростями (характеристические значения λ_k действительные и различные).

В общих математических терминах многокомпонентные нелинейные хроматографические системы описываются системой нелинейных уравнений в частных производных относительно функций (концентраций в динамике сорбции и хроматографии), зависящих от двух или более независимых переменных (время и расстояние в динамике сорбции и хроматографии). Совокупность функций, описывающих поведение системы, не может быть получена суперпозицией решений отдельных уравнений системы для каждой из функций отдельно. Любая неравновесность в начальных условиях генерирует в системе сложный отклик, который описывается наилучшим образом на основе теории движущихся многокомпонентных концентрационных волн.^{4, 21, 22, 46, 47, 50–73, 80, 81} Термин «волна» определяет для сорбционных систем изменение величин концентрационных функций.^{77, 193}

V. Концентрационные волны в многокомпонентных хроматографических системах

В приближении идеальной равновесной модели система уравнений материального баланса сорбирующихся компонентов в изотермических условиях в случае неподвижной дисперсной фазы имеет вид^{1, 20–22, 25–74}

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial a_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (18)$$

Для согласованного времени $\tau = c_0(u_0 t - z)$ и для нормированных концентраций $X_i = c_i/c_0$, $Y_i = a_i/a_0$ эти уравнения записываются в виде^{21, 22}

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \frac{\partial X_i}{\partial z} = 0. \quad (19)$$

Здесь ε — порозность слоя, u_0 — линейная скорость потока.

Учет интерференции веществ требует одновременного решения уравнений (18) (или (19)), которые составляют систему квазилинейных уравнений в частных производных. Определяющую роль в решении таких систем уравнений играют характеристические направления или концентрационные скорости $\lambda_k = (dz/d\tau)_k$. Характеристическое уравнение системы (19), определяющее эти направления, имеет вид^{21, 74–79}

$$|A - \lambda L| = 0, \quad (20)$$

где $|A|$ — матрица вида $|A| = |\partial X_i / \partial Y_j|$, а $|L|$ — единичная матрица. Решениями уравнения (20) являются характеристические (или собственные) значения λ_k ($k = 1, \dots, m$). Каждому собственному значению концентрационной скорости λ_k соответствует многокомпонентная волна k -го рода, которая в дальнейшем будет обозначаться как k -волна. В общем случае число характеристических направлений (λ_k) равно вариантности (m) хроматографической нелинейной системы.

Динамическое поведение таких нелинейных многокомпонентных сорбционных систем определяется топологией характеристических направлений в композиционном пространстве. Эти топологии для различных нелинейных систем с вариантностью $m = 2$ изображены в качестве наглядных примеров на рис. 1–4 и будут обсуждаться в дальнейшем.

Для многокомпонентных лэнгмюровских сорбционных систем (8) (или систем обмена равновалентных ионов (2), (3)) характеристическое уравнение, соответствующее системе уравнений (19), имеет простой вид^{21, 35, 39}

$$H(h, X) = \sum_i \frac{X_i}{h - \alpha_{1i}} = 0, \quad \text{где } i = 1, \dots, n. \quad (21)$$

Функция H описывает переход от композиционного пространства $\{X_i\}$ (рис. 1,а) к пространству функций $\{h_i\}$ (рис. 1,б) — инвариантов Римана.²¹ Показано,²¹ что обратный переход от пространства инвариантов $\{h_i\}$ к композиционному пространству $\{X_i\}$ или $\{Y_i\}$ описывается соотношениями

$$X_j = \frac{\prod_i (h_i - \alpha_{1j})}{\prod_i (\alpha_{1i} - \alpha_{1j})},$$

$$Y_j = \frac{\prod_i (1/h_i - 1/\alpha_{1j})}{\prod_i (1/\alpha_{1i} - 1/\alpha_{1j})}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad (22)$$

где символ $\prod_i A_i \equiv A_1 A_2 \dots A_n$ означает произведение всех величин A_i .

Система уравнений (18) или (19) называется гиперболической в узком смысле, если все собственные значения λ_k вещественны и различны:⁴⁷

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_m. \quad (23)$$

Эти значения определяют движущиеся с различными скоростями λ_k многокомпонентные концентрационные волны (рис. 1,с).

Используя основные представления термодинамики и критерии устойчивости термодинамических многокомпонентных систем, авторы работы⁵⁰ показали, что для физически реальных сорбционных систем корни (собственные значения) характеристического уравнения (20) действительны, положительны и различны. В работах^{103, 190–192} теоретически рассмотрены варианты поведения многокомпонентных сорбционных систем с комплексными и кратными собственными значениями.

Предметом дальнейшего изложения являются концентрационные волны, образующиеся в сорбционной колонке, поэтому обсудим коротко это понятие. Единого определения волн не существует. В монографии¹⁹³ волна определяется как любой различимый сигнал, передающийся от одной части среды до другой с некоторой определенной скоростью. Такой сигнал может быть возмущением любого вида (например, импульс или ступенька) при условии, что возмущение может быть четко выделено или в любой заданный момент можно определить его местонахождение. Сигнал может исказиться или изменить свою величину, но он должен оставаться различимым. Например, неограниченное концентрационное плато не может быть волной. Распространенное обычно деление волн на два класса — диспергирующие и гиперболические волны — не является исчерпывающим, так как существуют исключения, не соответствующие ни одному из этих классов. В сорбционной колонке образуются в основном концентрационные гиперболические волны. Существует четкое определение гиперболичности,⁴⁷ связанное с различием характеристических значений λ_k (см. соотношение (23)).

Одним из наиболее интересных явлений в нелинейных сорбционных системах в отсутствие факторов неидеальности являются ударные волны, представляющие собой резкие разрывы (скачки) концентраций (например, волна $M^1 M^2$ на рис. 1,а). Ударные волны возникают в нелинейных системах при «опрокидывании» волн,^{4, 21, 47, 193} иными словами, при пересечении характеристик на физической плоскости (z, τ) . Ударные волны могут появляться и распространяться даже не будучи вызванными начальным разрывом. После возникновения разрыва ударные волны в нелинейных системах не разрушаются при дальнейшем движении только в определенных условиях устойчивости.^{21, 39, 74, 78, 79} Для существенно нелинейных систем гиперболического типа такие условия были введены в работе¹⁹³ и названы условиями энтропии. В

математической литературе часто используется термин «условия Лакса». ⁷⁹ Эти условия имеют простой физический смысл — ударная волна устойчива, если:

а) s -волна «опрокидывается», т.е. характеристики одного и того же s -го рода пересекаются на физической плоскости (z, t) , образуя линию разрыва или ударную линию σ (см. рис. 1, d);

б) $(s-1)$ -волна не может догнать данную s -волну, которая в свою очередь не может догнать следующую (более быструю) $(s+1)$ -волну рода (см. рис. 1, c, d).

Применительно к динамике сорбции и хроматографии условия Лакса иногда называют «условиями выпуклости» изотерм ^{98–103, 163–165} по аналогии с одновариантной ($m = 1$) системой, в которой ударный сорбционный фронт одного компонента реализуется при выпуклой изотерме $f(c)$. ²⁰

Хроматографические системы, равновесие в которых описывается ленгмюровскими соотношениями (8), являются примером гиперболических или существенно нелинейных систем. Для более сложных нелинейных систем, имеющих линейно вырожденные области, условия устойчивости содержат больше ограничений. ^{78, 79, 98, 99} В этих системах возможно возникновение комбинированных концентрационных волн, в которых разрыв контактирует с расплывающейся волной того же семейства. Такого типа контактные разрывы могут образовываться в хроматографических системах при наличии областей обращения селективности компонентов.

На линии разрыва σ (см. рис. 1, d) дифференциальные уравнения материального баланса не справедливы. Они должны быть заменены законом сохранения, представленным в интегральной форме. ^{47, 75, 76, 79} В интегральном виде этот закон не теряет смысла для разрывных решений и из него следуют соотношения, связывающие значения концентраций на плато слева (X_i^s, Y_i^s) и справа (X_i^{s+1}, Y_i^{s+1}) от разрыва в ударной s -волне (пример концентрационного плато представлен на рис. 1, c , волна M^1M^2). Эти соотношения не зависят от номера (i) компонента и потому для любых i, j справедливы соотношения

$$\sigma_s = \frac{\Delta X_i}{\Delta Y_i} = \frac{\Delta X_j}{\Delta Y_j}, \quad (24)$$

$$\Delta X_i = X_i^{s+1} - X_i^s, \quad \Delta Y_i = Y_i^{s+1} - Y_i^s; \quad 1 \leq i, j \leq m,$$

которые в математике называют условиями Гюгонно или Ренкин – Гюгонно, ^{4, 47} а в теории хроматографии — условием совместности ^{41, 43} или интегральным условием когерентности. ²¹ Эти соотношения образуют систему алгебраических уравнений, с помощью которых можно определить композицию $\{X_i^s\}$ по одну сторону от разрыва, если известны скорость ударной волны σ_s и композиция $\{X_i^{s+1}\}$ по другую сторону от разрыва.

Для более глубокого понимания поведения концентрационных волн в многокомпонентных системах необходим анализ эффектов неидеальности. Ударные концентрационные волны являются идеализацией. В неидеальных моделях при учете дисперсионных эффектов ударные волны приобретают вид распределения с конечной шириной. ¹⁹⁴ В таких моделях на асимптотической стадии ударным волнам соответствует стационарный режим движения волны. ^{20, 21, 65, 92–94, 104, 105, 125–128, 195–200}

Наибольший интерес при решении уравнений материального баланса (18) или (19) для многокомпонентных хроматографических систем вызывает специальный класс решений, относящийся к простым волнам. Такие волны возникают в существенно нелинейных системах. Примером такого рода сорбционных динамических систем служат системы с равновесиями, описываемыми соотношениями Ленгмюра (8). Начальные и граничные условия, соответствующие фрон-

тально-вытеснительному варианту динамики сорбции и хроматографии

$$X_i(0, z) = X_i^0, 0 \leq z; X_i(t, 0) = X_{i0}H(t) \text{ при } i = 1, 2, \dots, m, \quad (25)$$

(X_i^0, X_{i0} — постоянные значения, $H(t)$ — функция Хевисайда), приводят к классу центрированных простых волн.

Решение уравнений материального баланса (18), (19) в этих условиях называется решением задачи Римана. ^{40, 43, 74, 76, 78, 79} В отечественной литературе эта задача носит название «распад начального разрыва». ⁴⁷

В соответствии с критерием устойчивости ударных волн ^{74, 78, 79} задача распада имеет единственное решение в классе центрированных расплывающихся и ударных волн. ^{47, 74, 78} Применительно к теории динамики сорбции и хроматографии такие решения для различных условий рассматривались в работах ^{21, 31–34, 37, 39, 40, 43}.

В нелинейных m -компонентных хроматографических системах с неизменной последовательностью компонентов в сорбционном ряду начальный разрыв сопровождается образованием m концентрационных волн. Это число волн соответствует общему числу инвариантов h , которые определяются характеристическим уравнением (21).

В m -мерном композиционном пространстве $\{X_i\}$ решение $X_i(h)$ описывает кривую Γ с характеристическим параметром h , изменяющимся вдоль нее. Кривая Γ представляет собой геометрический образ решения (см. рис. 1, a и 2–4). Иногда композиционное пространство называют пространством годографа, ^{4, 40, 43, 158} хотя чаще этот термин используют в математике для частного случая $m = 2$ (см. ⁴), когда композиционное пространство есть плоскость.

Кривые Γ^k называют композиционными путями, ²¹ а соответствующие концентрационные волны — когерентными ^{21, 22} или простыми. ^{46, 47, 77} Термином «когерентность» авторы работ ^{21, 22} определяют взаимосогласованность концентраций компонентов в концентрационной k -волне, движущейся по сорбционной колонне.

Любые изменения композиций вдоль сетки композиционных линий Γ^k когерентны, а все другие изменения не когерентны. Важно отметить, что сетка линий определяется видом уравнений материального баланса и параметрами системы — коэффициентами разделения в процессах адсорбции и ионного обмена, относительными проницаемостями в многофазовом потоке в пористых средах. Вид сетки композиционных линий не зависит от композиций (или составов) во входном и начальном потоках. Поэтому для данных компонентов сетка линий Γ^k может быть определена и затем использована для предсказания отклика системы при произвольных начальных и граничных условиях. Комбинирование диаграмм время – расстояние с маршрутом $M^1M^2M^{m+1}$, который соответствует композиционной волне в композиционном пространстве, дает полное и компактное количественное описание поведения системы во времени и пространстве. Пример такого описания представлен на рис. 1: маршрут $M^1M^2M^{m+1}$ на рис. 1, a и соответствующая ему хроматограмма $M^1M^2M^{m+1}$ на рис. 1, c , а также физическая плоскость (z, t) с ударной волной M^1M^2 и расплывающейся волной M^2M^{m+1} на рис. 1, d . При наличии сетки в композиционном пространстве легко предсказать (по крайней мере качественно) отклик многокомпонентной системы на любое ее возмущение.

В композиционном пространстве любая пара постоянных композиций, образы которых лежат на одной кривой Γ^k , соединяются простой волной и решение дается однопараметрическим семейством $\{X_i(h)\}$. Образы начальных и граничных условий представляют две различные точки M^1 и M^{m+1} соответственно. При этом образ решения задачи Римана (19) и (25) в композиционном пространстве представляет маршрут $M^1M^2 \dots M^{m+1}$, состоящий из отрезков линий Γ^k , каждый из которых соответствует k -й волне M^kM^{k+1} различного

($k = 1, \dots, m$) рода. Маршрут содержит самое большое m различных отрезков, которые располагаются последовательно от Γ^1 до Γ^m . Каждая точка M^k излома маршрута (см. рис. 1, а, с) соответствует постоянному состоянию $\{X_i^k\}$. Таким образом, вместе с концевыми точками M^1 и M^{m+1} в многокомпонентной хроматограмме имеется $(m+1)$ концентрационных плато (см. рис. 1, а, с, d).

Решение, изображенное в физической плоскости (z, τ), дает обратный образ этого маршрута (см. рис. 1, d). Физический смысл рассмотренной картины в том, что начальный разрыв концентраций (25) распадается на m концентрационных волн. Самая медленная волна соответствует характеристическому значению λ_1 , а самая быстрая — значению λ_m . Любая из волн может быть расплывающейся или ударной. Каждая волна k -го рода отделена от предыдущей ($k-1$)-й волны концентрационным плато $M^k\{X_i^k\}$ (см. рис. 1, с). Значения концентраций $\{X_i^k\}$ на концентрационном плато не зависят от величины дисперсионных факторов и поэтому могут определяться на основе расчетов, проводимых в рамках идеальной равновесной модели.

VI. Когерентность

Условия когерентности определяют специальный режим движения многокомпонентной концентрационной волны в хроматографической системе, при котором все концентрации компонентов смеси движутся синхронно в k -волне. Для двухкомпонентной системы это условие в виде постулата было выдвинуто в работе²⁹. Позднее условие когерентности было использовано Глюкауфом³⁰ для получения решения в таких нелинейных системах. Изучение этой проблемы показало,⁴⁶ что условие когерентности выполняется вдоль характеристик.⁵⁵

Концепция когерентности описывает состояния хроматографических систем, которые они стремятся достигнуть, подобно тому как закрытые системы стремятся к состоянию равновесия, а открытые системы с фиксированными границами и постоянными граничными условиями — к стационарным состояниям.²²

Концепция когерентности была развита Гельферихом и Клейном.^{21, 35, 36, 80} Она позволяет качественно трактовать и количественно рассчитывать хроматограммы в многокомпонентных хроматографических системах при произвольных начальных и граничных условиях. Эта концепция была обобщена Гельферихом.^{22, 81} Впоследствии область ее применения распространилась на многокомпонентные многофазовые потоки в пористых средах,¹⁹⁵ на процессы многокомпонентной дистилляции¹⁹⁶ и на процессы соосаждения и растворения в многокомпонентных системах. Концепция когерентности вплоть до настоящего времени обоснованно применяется в динамике многокомпонентных нелинейных (сорбционных) систем.^{21, 22, 55, 80}

Эта концепция носит глобальный характер^{22, 80, 81} и указывает направление развития многокомпонентной системы к конечному когерентному состоянию, которое может достигаться за конечное время в идеальной модели или асимптотически при наличии факторов неидеальности в системе. При этом равновесные и стационарные состояния системы рассматриваются как частные случаи.

Любая многокомпонентная волна может рассматриваться как сложная, состоящая из волн отдельных компонентов, но в отличие от линейных систем многокомпонентная волна не является их суперпозицией. Определение скорости многокомпонентной волны сводится к вычислению собственных значений λ_k (по уравнению типа (20)). Значения λ_k характеризуют скорость когерентной k -волны, а собственные векторы определяют изменение композиции смеси при переходе через такую волну. Скорость волны по отношению к любому компоненту должна быть одинакова в любой точке когерентной волны, поэтому полный набор концентраций,

сосуществующих в такой точке пространства, должен двигаться в одном направлении и с одинаковой скоростью.

Однако понятие когерентности имеет более широкое применение, так как оно включает в себя проблему распространения произвольных возмущений в открытых системах.^{21, 80, 81} Как показано в работах^{21, 22}, когерентность может быть определена как состояние, в котором все независимые переменные (функции) движутся в синхронизированном режиме, т.е. без сдвига их (концентрационных) профилей друг относительно друга. В математике так ведут себя «простые волны».^{46, 47, 77} Таким образом, простые волны когерентны по определению.

Принцип когерентности отражает тот факт, что произвольные возмущения в системе «разрешаются» (распадаются) на ряд простых волн. Математическое доказательство этого положения с помощью метода характеристик⁴⁶ дано Гельферихом^{22, 55} для системы двух уравнений гиперболического типа. Однако ранее в математическом исследовании⁷⁵ было доказано, что область, соседняя с областью постоянных состояний типа (24), есть простая волна.

Если возмущение на входе системы плавное, то его «разрешение» на когерентные волны не происходит мгновенно даже в идеальной модели. Время достижения когерентного состояния зависит от нескольких факторов, из которых самым важным является различие величин собственных значений λ_k ($k = 1, 2, \dots$). Если на сетке композиционных путей линии отдельных семейств почти параллельны, разрешение (переход к когерентному состоянию) требует большого промежутка времени. Более того, если в системе учитывать факторы неидеальности, то состояние когерентности может быть достигнуто только на асимптотической стадии.

VII. Описание концентрационных распределений в многокомпонентной ленгмюровской сорбционной системе с помощью h -преобразования

Решение задачи Римана упрощается, если найдены специальные функции: инварианты Римана (обозначенные здесь как h)^{35, 43} или обобщенные вектор-инварианты Римана.^{39, 40, 43, 65} Такие функции найдены для ленгмюровских сорбционных систем (8) или для эквивалентных им систем обмена равновалентных ионов (9).^{21, 39, 40, 43}

Для изменяющегося вдоль линии Γ^k инварианта h_k справедливо уравнение

$$\frac{\partial h_k}{\partial \tau} + \frac{dX_i}{dY_i} \frac{\partial h_k}{\partial z} = 0 \quad \text{для всех } i, j = 1, 2, \dots, m, \quad (26)$$

$$\lambda = \frac{\partial z}{\partial \tau} = \frac{dX_i}{dY_i} = \frac{dX_j}{dY_j} \quad \text{для любого компонента } i, \quad (26a)$$

где d — знак полного дифференциала.

Уравнение (26) представляет собой фундаментальное дифференциальное уравнение задачи Римана.^{40, 43, 65} Оно описывает «закон сохранения», из которого следует основное свойство этих инвариантов, существенно облегчающее решение задачи: вдоль ударной или расплывающейся волны k -го рода меняется только k -й инвариант Римана h_k , а все остальные инварианты h_i ($i \neq k$) постоянны. В монографии²¹ соотношение (26a) названо дифференциальным условием когерентности.

Решение дифференциального уравнения (26) дает однопараметрическое семейство $X(h)$ или кривую Γ в m -мерном композиционном пространстве $\{X_i\}$ (см. рис. 1, а), а также ломаную кривую в пространстве инвариантов $\{h_k\}$ (см. рис. 1, б).

Соотношения для характеристической скорости ударной s -й (σ_s) и распывающейся k -й (λ_k) волн выведены теоретически в работе²¹ с использованием понятия когерентности

$$\sigma_s = h_s^1 h_s^{m+1} Q \left(\prod_{i \neq k} h_i \right),$$

$$\lambda_k = (h_k)^2 Q \left(\prod_{i \neq k} h_i \right), \quad Q \equiv \left(\prod_i \alpha_{i1} \right), \quad (27)$$

где h_s^1 , h_s^{m+1} — значения убывающего вдоль s -й волны инварианта h_s соответственно слева и справа от ударной s -волны (см., например, волну $M^1 M^2$ на рис. 1,а, а также ее отображение — волну $N^1 N^2$ на рис. 1,б);

$\prod_{i \neq k} h_i$ — произведение всех сомножителей h_i , кроме h_k ;

h_k — значения возрастающего вдоль распывающейся k -й волны инварианта h_k (см., например, распывающуюся волну $M^2 M^{m+1}$ на рис. 1,а, а также ее отображение — волну $N^2 N^{m+1}$ на рис. 1,б);

$\prod_i \alpha_{i1}$ — произведение всех сомножителей α_{i1} , $i = 1, 2, \dots, n$.

Для наглядной демонстрации h -преобразования вернемся к рассмотрению геометрической интерпретации задачи Римана.

Характеристическое уравнение для многокомпонентных систем обмена равновалентных ионов (21) описывает переход от композиционного пространства $\{X_i\}$ (см. рис. 1,а) к пространству инвариантов $\{h_k\}$ (см. рис. 1,б). Обратный переход описывается соотношениями (22).^{21, 35}

Из соотношений (27) получаются следующие критерии обострения или размывания концентрационной k -волны, выраженные через значения инварианта h_k : если вдоль концентрационной k -волны величина h_k возрастает, то увеличивается скорость λ_k и тогда k -волна — распывающаяся (см. волну $N^2 N^{m+1}$ на рис. 1,б и $M^2 M^{m+1}$ на рис. 1,а,с,д); если вдоль s -волны (пусть даже размытой вначале) инвариант h_s убывает, то эта волна имеет тенденцию к обострению, она станет ударной и будет дальше двигаться со скоростью σ_s , определяемой соотношением (27).

Изменяющийся вдоль k -й волны инвариант h_k уравнения (26) может быть найден путем решения уравнения (21), связывающего композицию в волне со значением этого инварианта.

Упрощение решения задачи на основе функции-инварианта h состоит в том, что маршруту $M^1 \dots M^m$ в композиционном пространстве, состоящему из отрезков линий Γ^k (см. рис. 1,а), в пространстве инвариантов $\{h_k\}$ соответствует маршрут $N^1 \dots N^m$, линии в котором ортогональны (см. рис. 1,б). Только инвариант h_k из совокупности $\{h_1 \dots h_m\}$ изменяется вдоль k -волны. Прямолинейность композиционных линий Γ^k в композиционном пространстве является тем свойством лэнгмюровских m -компонентных систем (или эквивалентных им систем обмена равновалентных ионов), которое допускает ортогонализацию пространства, что упрощает рассмотрение поведения этих нелинейных систем. Следует отметить, что прямолинейность линий Γ в композиционном пространстве сохраняется в концентрационных стационарных волнах для лэнгмюровских многокомпонентных систем даже при наличии дисперсионных факторов, одинаковых для каждого компонента.^{65, 104, 105, 197–200} Данное свойство позволяет получить решения, описывающие профили концентраций в стационарных волнах для этого случая.

В физической плоскости (z, τ) область, соответствующая линии Γ^k , покрывается набором линий-характеристик λ_k^l (пунктирная линия на рис. 1,д), соответствующих характе-

ристическому значению λ_k . Направление характеристик k -го рода в плоскости (z, τ) задается величиной λ_k . Так как функция h_k постоянна вдоль каждой характеристики λ_k^l , то каждое значение $\{X_{iQ}\}$ представляется точкой на линии Γ^k (например, точка Q на линии MN на рис. 2). При этом каждая характеристика λ_k^Q есть прямая линия в физической плоскости. Семейство таких прямых в плоскости (z, τ) представляет собой простую k -волну (см. рис. 1,д, семейство линий $\lambda_2^2 \dots \lambda_2^{m+1}$, $k = 2$). Если в области простой волны справедливо неравенство $d\lambda_k/dz > 0$, то характеристики расходятся, k -я волна распывается с течением времени. Такая волна называется «распывающейся»^{196, 201} или «необостряющейся».²¹

В монографии²¹ и обзоре²² отмечается, что в теории хроматографии h -преобразование (правда под другим названием) впервые было предложено Дэвидсоном в 1949 г. для ионного обмена, однако, оно осталось незамеченным.²² Это преобразование было независимо предложено Жуховицким с соавт.^{21, 22, 202, 203} для теории газовой хроматографии высоких концентраций, вакантной хроматографии и хроматографии без газа-носителя при постоянных коэффициентах распределения.

Как отмечается в обзоре²², полином (h) в уравнении (21) используется в дифференциальной геометрии, а для описания поведения многокомпонентных систем в электродиффузии, электрофорезе и дистилляции это преобразование было открыто заново. Преобразование (21) на основе h -инвариантов широко применяется к системам, в которых интерференция компонентов реализуется без какой-либо дискриминации, т.е. если вещества, участвующие в процессе разделения, конкурируют в условиях их постоянной относительной силы в реализации функции, определяющей данный процесс.²² Роль такой функции может играть параметр, характеризующий степень занятости адсорбционных мест в хроматографии, долю свободного пространства в вакантной хроматографии (или дистилляции), транспорт электрического тока в электрофорезе³ и т.д. При этом конкуренция компонентов в отсутствие дискриминации отвечает постоянным бинарным коэффициентам взаимодействия: коэффициентам разделения в хроматографии, относительным летучестям в дистилляции и относительным электрохимическим подвижностям в электрофорезе.

Разработана программа для ЭВМ, позволяющая рассчитывать как h -преобразование, так и концентрационные профили на основе идеальной модели.⁴⁹

Имеются работы, в которых результаты теории хроматографии многокомпонентной системы распространяются на системы с осадителями и растворением осадителей.^{201, 204}

Из изложенного выше следует схема решения задачи многокомпонентной фронтально-вытеснительной динамики сорбции и хроматографии. На основе решения характеристического уравнения (21) с использованием известных значений координат точек M^1 (входные концентрации) и M^{m+1} (начальные концентрации в колонке) в пространстве концентраций определяются координаты соответствующих точек N^1 и N^{m+1} в пространстве инвариантов $\{h_k\}$.

Затем в пространстве инвариантов определяются координаты $\{h_k^l\}$ ($l = 1, \dots, m$) промежуточных точек N^k на плато между k -й и $(k+1)$ -й волнами. При этом в расчете используется свойство ортогональности представления волн в пространстве инвариантов. Вдоль k -й волны ($N^k N^{k+1}$) в этом пространстве изменяется (от величины h_k^1 до h_k^{m+1}) только один инвариант h_k (все остальные инварианты h_i , $i \neq k$ остаются постоянными), а все k -волны от точки N^1 до точки N^{m+1} располагаются в порядке возрастания индекса $k = 1, \dots, j, \dots, m$. Затем, используя найденные координаты $\{h_k^l\}$, с помощью соотношений (22) определяют координаты $\{X_i^k\}$ точек M^k на концентрационных плато между k -й и $(k+1)$ -й волнами.

Такая схема расчета концентрационных плато применяется в совокупности с полученными для стационарных

волн решениями для многокомпонентных ленгмюровских систем.^{104, 105, 198, 204} Этот подход позволил показать,^{105, 198, 200} как теоретический расчет может быть применен для коррекции и проверки работы численных схем расчета на ЭВМ^{98, 99} задач теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии.

VIII. Эквивалентность многокомпонентных ленгмюровских сорбционных систем и многокомпонентных систем с переменной скоростью подвижной фазы, обусловленной сорбционным эффектом

Скорость потока u в уравнении материального баланса не может сохраняться постоянной, если в колонке имеют место большие изменения концентрации, при которых происходит последовательная цепь актов сорбции и десорбции молекул. Этот эффект впервые был описан в работах^{205, 206} для одного компонента. В работах^{207–218} изучались различные аспекты данного эффекта, в том числе и для многокомпонентных систем. Наибольший интерес представляют два обзора Гионона^{213, 217}, в которых обсуждаются результаты теории газовой хроматографии конечных концентраций. В этих же обзорах кратко рассматриваются проблемы решений нелинейных систем уравнений в частных производных методом характеристик и обсуждаются вопросы устойчивости ударных волн (концентрационных разрывов).

В процессе разделения цепь актов десорбции на заднем фронте и актов сорбции на переднем фронте хроматографической полосы соответственно выводит и вводит молекулы вещества в подвижную фазу. Поэтому скорость потока в области хроматографической полосы будет выше на заднем фронте и ниже на переднем.

Этот эффект, характерный для газовой хроматографии, иногда называют «сорбционным»,²¹⁶ а его влияние на форму полосы сорбции одного вещества рассмотрено в теории хроматографии без газа-носителя.^{203, 210, 211} Для однокомпонентной системы найдена зависимость скорости потока от концентрации вещества.²¹⁵ Значение сорбционного эффекта при хроматографическом разделении при высоких концентрациях подчеркнуто в работе²¹⁴.

В работах^{65, 69, 198, 199} рассмотрено поведение n -компонентной сорбционной системы C , в которой учитывается влияние сорбционных эффектов. У каждого компонента изотермы $f_i(c)$ линейны, а скорость потока u переменна из-за «сорбционного эффекта»

$$f_i(c) = \gamma_i c_i; \quad \sum_i c_i = c_0 = \text{const}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (28)$$

Предполагается, что перепадом давления в колонке можно пренебречь и что выполняется идеальный газовый закон. В газовой хроматографии сорбционный эффект учитывается, а в жидкостной хроматографии им обычно пренебрегают, хотя в последнем случае условие (28) описывает условие несжимаемости с сохранением суммарной концентрации c_0 всех компонентов. В жидкостной хроматографии этим эффектом можно пренебречь из-за малости изменений объема в актах сорбции-десорбции.

Ленгмюровскую систему (8) и систему C объединяет одно общее свойство: в обеих системах коэффициенты разделения i -го и m -го компонентов постоянны, т.е. $\alpha_{mi} = (a_m/c_m)/(a_i/c_i) = \text{const}$. Компоненты смеси $\{c_i\}$ образуют сорбционный ряд $1, 2, \dots, n$, в котором вещества нумеруются (и располагаются) в порядке убывания сродства компонентов к сорбенту

$$\gamma_1 > \dots > \gamma_i > \dots > \gamma_n \quad \text{или} \quad \alpha_{11} < \dots < \alpha_{1i} < \dots < \alpha_{1n},$$

где

$$\alpha_{1i} = \frac{\gamma_1}{\gamma_i}. \quad (29)$$

Наличие условия связи (28) позволяет исключить из уравнений одну переменную (c_n). Тогда система уравнений баланса масс определяет только $(n-1)$ независимых функций c_i .

В статьях^{65, 69, 198} на основе идеальной модели проанализированы инвариантные решения системы квазилинейных уравнений материального баланса. Эти решения описывают движение сорбционных ударных и расплывающихся концентрационных волн при больших концентрациях компонентов в многокомпонентной системе C .

В работах^{65, 200} для системы C впервые выведено соотношение для переменной скорости потока u , отражающее сорбционный эффект

$$u = \frac{Q}{H - R/c_0} = \frac{Q}{\mu}; \quad \frac{u}{1 + \gamma_i} = \frac{Q_i}{H - R/c_0}; \quad Q_i = \frac{Q}{1 + \gamma_i}, \quad (30)$$

где $H = \text{const}$, $R = \sum_i (f_i)$ и Q — константа интегрирования, определяемая из начальных условий.

Выведенное соотношение (30) представляет собой зависимость скорости потока u от концентраций смеси m -компонентов.^{65, 198, 200} С учетом соотношения (30) система дифференциальных уравнений для системы C совпадает с уравнениями баланса масс, описывающими многокомпонентную ленгмюровскую систему (8). Зависимости

$$\frac{ue_i}{1 + \gamma_i} = \frac{Q_i e_i}{H - R/c_0},$$

где $e_i = (\gamma_i - \gamma_n)c_i$, играют в уравнениях баланса масс для системы C роль многокомпонентных обратных ленгмюровских изотерм $G_i(a) = f_i^{-1}(c)$ (см. соотношение (7)).^{69, 198}

Характеристическое уравнение для системы C формально совпадает с соответствующим уравнением для многокомпонентной ленгмюровской системы.^{65, 69, 198, 200} Коэффициенты разделения (γ_m/γ_i) компонентов m и i в системе C аналогичны коэффициентам разделения $\alpha_{mi} = \gamma_m/\gamma_i$ (см. (29)),^{69, 198} используемым в многокомпонентной теории хроматографии.²¹ Инварианты μ_k/γ_1 имеют те же свойства, что и инварианты $1/h_k$, где h_k — функции, введенные для ленгмюровских систем.²¹ При этом все расчеты хроматограмм для ленгмюровской системы на основе равновесной модели могут быть сделаны и для системы C с использованием h_k и соотношения $\alpha_{1m} = \gamma_1/\gamma_m$ ($m = 1, 2, \dots, n$), учитывающего соответствие коэффициентов разделения рассматриваемых двух многокомпонентных систем. В ленгмюровской системе (8) компоненты тоже образуют сорбционный ряд $1, 2, \dots, m$, в котором компоненты располагаются в порядке уменьшения сродства к сорбенту, а именно $\alpha_{1m} > \alpha_{1i} > 1$ (см. соотношение (29), $\alpha_{11} \equiv 1$), где $i < m$.

Вдоль характеристического k -направления Γ^k (соответствующего волне k -го рода) изменяется только инвариант h_k (как и вектор-инвариант $\{J_{kk}\}$), в то время как остальные инварианты h_m ($m \neq k$) и $\{J_{mk}\}$ ($m \neq k$) не меняются (см. рис. 1, б). Соответствующее изменение инварианта h_k (возрастание или убывание) определяет тип многокомпонентной k -волны (расплывающаяся или ударная) в хроматограмме (см. рис. 1, б; убывание h_1 от h_1^1 до h_1^{m+1} для волны $M^1 M^2$ и возрастание h_2 от h_2^1 до h_2^{m+1} для волны $M^2 M^{m+1}$).

Для характеристических скоростей многокомпонентных концентрационных k -волн в хроматограмме справедливы соотношения, выражающие λ_s (для расплывающейся волны) или σ_k (для ударной волны) (см. рис. 1, д) через произведение инвариантов Римана $h_1 \dots h_m$ (или $\mu_1 \dots \mu_m$).

Для многокомпонентной системы C сетка композиционных путей в пространстве концентраций имеет те же свойства, что и для многокомпонентной ленгмюровской системы (8). Пример для двухкомпонентной ленгмюровской системы ($m = 2$) или для $n = 3$ представлен на рис. 1, а и 2 (при этом концентрации c_i отсчитываются в остроугольной системе координат). Условие связи (28) сводит трехмерное пространство концентраций $\{c_i\}$ к плоскости $P_1P_2P_3$, где $c_i(P_i) = c_0$ (см. рис. 1, а). Ударная k -волна (или стационарная в неидеальной модели) возникает в композиционном пространстве, если изменение концентраций, соответствующее этой волне, происходит в направлении, обратном направлению, указанному на рис. 1 и 2 (т.е. если инвариант h_k или соответствующий ему инвариант γ_1/μ_k уменьшается вдоль k -волны, см. рис. 1, б). Скорости ударной или расплывающейся волны определяются величиной h_k -инвариантов согласно соотношениям (27).²¹ В монографии²¹ дано большое количество примеров сеток композиционных путей для многокомпонентных (m -компонентных) ленгмюровских систем (или эквивалентной им системе обмена n равновалентных ионов, где $n = m + 1$). Такие же сетки на симплексе $P_1...P_n$ могут быть получены и для системы C . При этом распределения концентраций компонентов вдоль ударной или расплывающейся k -волны и ее скорость описываются с использованием h_k -инвариантов. Примеры таких расчетов приведены в исследовании²⁰⁰.

Эти данные свидетельствуют об эквивалентности многокомпонентных сорбционных систем: C , где присутствует сорбционный эффект, и ленгмюровской системы (8). Естественно, что основной результат заключается в возможности использовать для этих систем простой способ расчета многокомпонентных (ударных и расплывающихся) концентрационных волн на основе h -инвариантов.

IX. Многокомпонентные хроматографические системы с неизменным рядом селективности компонентов

Нелинейную теорию динамики сорбции и хроматографии можно использовать и для расчета стехиометрической n -компонентной системы, состоящей из ионов, для случая $n = 3$, когда все характеристики лежат в плоскости (см. рис. 1, а). Характеристики первого рода (Γ^1) изображены сплошными линиями, а второго рода (Γ^2) — штрихпунктир-

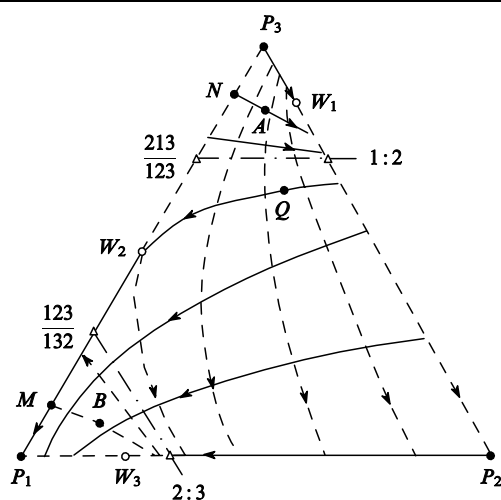


Рис. 3. Вариант годографа стехиометрической трехкомпонентной системы, для которой справедливы равновесные соотношения (типа закона действующих масс (15) для равновалентных ионов). Маршруты ANW_2MB и QW_2MB соответствуют различным вариантам концентрационных волн (см. текст).

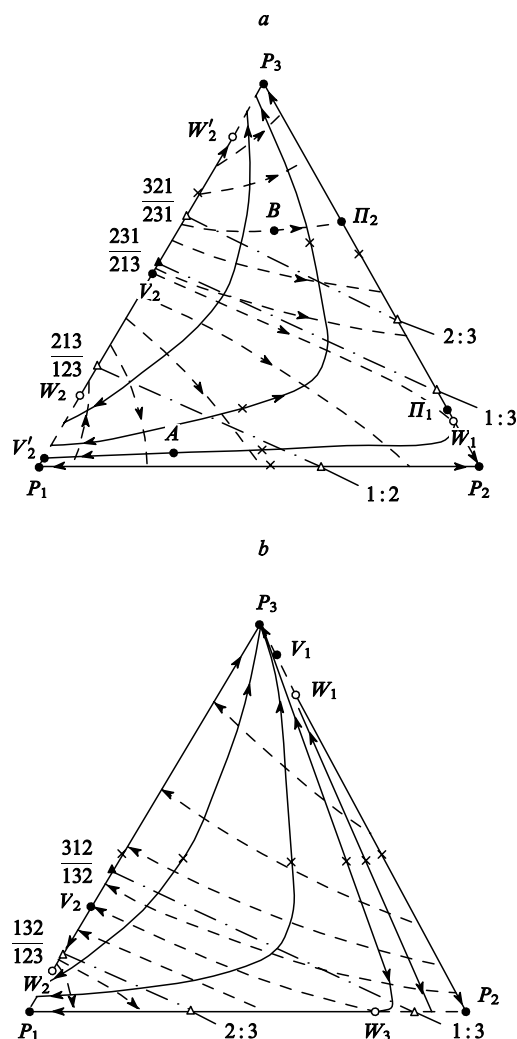


Рис. 4. Варианты годографов, полученных численным расчетом для стехиометрической трехкомпонентной системы, при наличии инверсий даже в бинарном обмене (когда бинарные изотермы f_{ij} имеют S-образный вид).

а — наличие инверсии $i:j$ (штрихпунктир) для компонент 1/2, 1/3 и 2/3 (соответствующие изотермы f_{ij} S-образные); б — наличие инверсии $i:j$ (штрихпунктир) для компонент 1/2 (соответствующая изотерма $f_{1/2}$ S-образная); крестиком отмечены концентрационные точки, в которых значение волновой скорости λ_k на характеристике Γ^k минимально; точки V_k соответствуют точкам пересечения границ симплекса с характеристиками Γ^k , проходящими (через различные точки водораздела W) внутрь композиционной области; маршруты AP_1P_2B , $P_3V_2W_1P_2$ (а) и $P_3V_2W_3P_2$ (б) соответствуют различным вариантам концентрационных волн (см. текст).

ными. В этом случае в пространстве инвариантов Римана $\{h_k\}$ треугольник симплекса $P_1P_2P_3$ преобразуется в прямоугольник $P'_1P'_2W'P'_3$ (см. рис. 1, а, б).

Точки W на рис. 1, а, б, а также на рис. 2–4, в которых совпадают характеристические скорости k -волн, называются точками водораздела.^{21, 37, 38} Координаты точки W для систем с постоянными коэффициентами разделения (8) определяются соотношением²¹

$$X_W = \frac{\alpha_{12} - 1}{\alpha_{13} - 1}.$$

Характеристики первого рода (Γ^1) начинаются на стороне P_2P_3 и заканчиваются на отрезке WP_1 . Все характеристики второго рода (Γ^2) начинаются на отрезке WP_3 и заканчи-

ваются на стороне P_1P_2 . Каждая характеристика первого рода пересекает все характеристики второго рода, и наоборот. Следствием этого является факт, что любые две композиционные точки, не лежащие на одной характеристике, могут быть соединены маршрутом, который идет сначала вдоль Γ^1 , а затем вдоль Γ^2 , т.е. в соответствующей хроматограмме последовательно образуются волны первого и затем второго рода. Границы симплекса P_1P_2 , P_1P_3 , P_2P_3 тоже характеристики и только они выходят из угловых точек P_1, P_2, P_3 . Характеристик, идущих из этих точек внутрь композиционной области, нет. Таким образом, два вещества не могут отсутствовать с одной стороны концентрационной волны и присутствовать с другой. В системах с переменной селективностью компонентов такие эффекты могут иметь место (см. раздел X).

В случае n -компонентной системы симплекс образует равностороннюю n -угольную пирамиду, однако никаких принципиальных отличий от случая $n = 3$ нет.²¹

Основные правила поведения простых (или когерентных) волн могут быть выведены из условия совместности (24) (для ударных волн) и соотношения (26а) (для расплывающихся волн), а также из свойств, связанных с непрерывностью потока молекул (см. уравнения (16) и (17)). Те же правила могут быть получены с помощью свойств инвариантов Римана h_i и соотношений (27). Однако эти выводы справедливы для систем с постоянными коэффициентами разделения α_{ij} . Правила поведения простых волн, полученные с использованием скоростей, менее строги: в этом случае требуется инвариантная последовательность селективности и конкурентная сорбция, отражаемая соотношениями (4) и (5).

В простой волне скорости веществ u_i отличаются от характеристических скоростей λ_i , поэтому молекулы различных веществ проходят через движущуюся волну в направлении потока или навстречу ему. Это поведение дает следующие эффекты.²¹

1. При пересечении волны изменяются скорости u_i и концентрации X_i сразу всех веществ.

2. Существование так называемого «сечения по родству». Это сечение разбивает вещества в ряд селективности $1, \dots, j, k, \dots, n$ на две группы: группу высокого родства $(1, \dots, j)$ и группу низкого родства $(k, \dots, n)$. Такое сечение обозначается $j|k$. Скорости u_i веществ первой группы ниже, а второй выше, чем композиционная скорость (λ_i для расплывающейся или σ_i для ударной) волны, концентрации веществ в волне также изменяются в противоположных направлениях (если в первой группе увеличиваются, то во второй уменьшаются и наоборот).

Для n -компонентной (но m -вариантной) стехиометрической системы (9) возможны $(n-1)$ положений сечения по родству, а именно от $1|2, \dots, n$ до $1, 2, \dots, (n-1)|n$, где сечение $k|(k+1)$ отвечает простой волне k -го рода с характеристической скоростью λ_k . Никакая концентрация не может измениться скачком, если все другие меняются плавно. Одно из наиболее важных следствий обсуждаемых правил состоит в том, что только вещества j и k , разделенные сечением $j|k$ могут присутствовать с одной стороны волны и отсутствовать с другой. Все другие компоненты или присутствуют с обеих сторон и внутри волны или вообще отсутствуют. Однако два вещества j и k не могут отсутствовать с одной и той же стороны волны, так как их концентрации изменяются в противоположных направлениях.

Преобразование m -компонентных (и m -вариантных) ленгмюровских систем (9) к стехиометрическим n -компонентным (но m -вариантным) системам позволяет изображать годографы и для ленгмюровских систем в пространстве симплекса. На рис. 2,а представлен годограф для двухкомпонентной ленгмюровской системы с конкурентной сорбцией ($b_1, b_2 > 0$). Концентрации компонентов i, j не превышают 1 и отсчитываются в остроугольной системе координат.

Осложнения могут возникнуть только в том случае, если некоторые коэффициенты b_i отрицательны. Например, на рис. 2,б изображен годограф для систем с синергетической сорбцией, когда соответствующие коэффициенты для одного или более веществ отрицательны ($b_i < 0$). В таких системах, как и в стехиометрических, начальный разрыв концентраций распадается в цепь ударных и/или расплывающихся простых волн. При этом возникают трудности в формировании многокомпонентных волн. Так, на рис. 2,б видно, что между определенными концентрационными точками B (композиция на входе колонки) и M (начальная композиция в колонке) невозможен маршрут вдоль характеристик в порядке увеличения их индексов: $B\Gamma^1\Gamma^2M$. В этом случае решение, определяющее хроматограмму, будет стремиться к маршруту BNM , проходящему частично вдоль огибающей, намеченной на рис. 2,б штрих-пунктирной линией. Этот маршрут не содержит промежуточных плато. Кроме того, на этом годографе вероятны маршруты, которые можно назвать метастабильными (например, маршрут ANB , соответствующий одной, но неустойчивой волне). Малые возмущения приводят к «переклещению» метастабильного маршрута ANB на маршрут AN_1B , соответствующий двум простым волнам: AN_1 — волна первого рода и N_1B — волна второго рода.²¹

В системах с неизменным расположением компонентов в ряду селективности топология характеристик в композиционном пространстве (см. рис. 3) сходна с той, которая имеет место в системах с постоянными коэффициентами разделения α_{ij} (см. рис. 1, 2), однако характеристики не будут прямыми линиями (см. рис. 3, средняя часть годографа). В результате в системах с переменными коэффициентами α_{ij} маршрут, соответствующий ударной волне, не совпадает с характеристикой, хотя и проходит близко от нее.²¹ Отклонения ударного маршрута обычно невелики, так что характеристики могут служить хорошим приближением и для ударных волн.

На основе нелинейной теории многокомпонентной динамики сорбции для идеальной модели с использованием годографов с переменными коэффициентами α_{ij} в работе²⁰⁰ рассмотрены задачи вытеснительной сорбции в системе с варианностью $m = 2$ и инвариантной последовательностью селективности, при которой первый компонент всегда сорбируется лучше чем второй.

Все варианты двухкомпонентных вытеснительных хроматограмм (как при выпуклых, так и при вогнутых изотермах) компонентов легко получить с помощью годографов, представленных на рис. 2. При этом в вытеснительных хроматограммах получаются и ударные, и расплывающиеся волны при наличии как концентрирования, так и разбавления (деконцентрирования) вытесняемого компонента.

Вначале рассмотрим вариант, когда обе изотермы вытеснителя и вытесняемого компонента — выпуклые (см. рис. 2,а).²⁰⁰

1. Если сорбируемость вытеснителя выше, чем вытесняемого компонента (т.е. вытеснитель — компонент 1, а вытесняется компонент 2), то режиму вытеснения соответствуют маршруты NMB или NMA на симплексе $P_1P_2P_3$. Соответствующие этим маршрутам вытеснительные хроматограммы приведены в работе²⁰⁰.

2. Если сорбируемость вытеснителя ниже, чем вытесняемого компонента (т.е. вытеснитель — компонент 2, а вытесняется компонент 1), то возможны два режима вытеснения, соответствующие маршрутам MNL или MQS . В этом случае, как отмечено в работе²⁰, будет происходить концентрирование вытесняемого первого компонента на плато (C_1^*) в промежуточной зоне (соответственно маршруты MNL или MQS), однако резкой (ударной) волны вытеснения при этом не возникнет, а реализуются двухволновые режимы вытеснения: расплывающаяся 1-волна MN (или MQ) и ударная 2-волна NL (или QS). Исключением является случай расплывающейся волны NT (см. рис. 2,а, маршрут MNT).

Общий характер всех вариантов хроматограмм в случае вогнутых изотерм заключается в том, что на плато между концентрационными k -волнами ($k = 1, 2$) концентрация вытесняемого компонента уменьшается. Волны концентрации могут быть как расплывающимися, так и ударными в соответствии с критериями (26).

Возможные варианты расчета концентрационных волн в режиме вытеснительной динамики сорбции для двухкомпонентной ленгмюровской системы при различных выпуклых и вогнутых изотермах рассмотрены в работе²⁰⁰. Автор статьи⁹⁸ провел численный расчет на ЭВМ двух вариантов вытеснительных хроматограмм для двухкомпонентных ленгмюровских изотерм. Сравнение полученных результатов с результатами работы²⁰⁰ показало, что в численных расчетах получены частные случаи рассмотренных в исследовании²⁰⁰ режимов. При других начальных и граничных условиях возможно получение и других режимов вытеснения.²⁰⁰ Таким образом, не всегда результаты численного расчета позволяют сделать общие выводы о поведении концентрационных волн в нелинейных хроматографических системах.

Х. Хроматографические системы при наличии областей обращения селективности компонентов

Вначале рассмотрим систему, в которой обмен ионов стехиометричен и описывается законом действующих масс. Для идеального ионного обмена этот вариант соответствует обмену разновалентных ионов, однако в общем случае к этим системам могут быть отнесены и сорбционные системы. При этом стехиометрические коэффициенты v_i и v_s могут считаться эмпирическими, для которых соблюдаются соотношения (15).

Для систем, в которых сорбционное равновесие описывается соотношениями (15), показано,²¹ что сорбция всех компонентов, кроме двух произвольно выбранных k, l , уменьшается, если концентрация компонента k с более высоким сродством к сорбенту увеличивается за счет уменьшения концентрации компонента l с более низким сродством. Таким образом, сорбция, равновесие которой описывается соотношениями (15) является конкурирующей. Условие конкурентности, полученное для этих систем в монографии²¹, относится к дифференциальным изменениям концентрации при данной композиции смеси и не устраняет возникающих в системе обращений селективности, которые будут обсуждаться ниже.

Характеристическое уравнение для таких систем дает $(n-1)$ действительных корней λ_k (см.²¹), которые попадают в интервал

$$V_k < \lambda_k < V_{k+1}, \text{ где } V_k = \frac{X_k}{Y_k}, \quad k = 1, 2, \dots, (n-1). \quad (31)$$

Как и в системах с неизменной селективностью в рассматриваемой системе имеется сечение по сродству. Условие конкурентности сорбции и существование $(n-1)$ -го сечения по сродству для произвольной композиции не устраняет обращения селективности. Внутри каждой области с неизменной селективностью свойства систем (15) те же, что и ленгмюровских систем, однако с той разницей, что теперь характеристики не являются прямыми линиями (пример на рис. 3, 4) и не могут быть ортогонализированы с помощью инвариантов Римана (h -преобразованием). В этом случае сетка характеристик может быть найдена численным интегрированием уравнения, связывающего концентрации компонентов в волне.^{21, 66, 200} Коэффициент разделения α_{ij} в этих системах — переменный и зависит от концентраций. При условии $v_i \neq v_j$ коэффициент разделения изменяется как с изменением распределительного отношения компонентов, так и с изме-

нением состава смеси. Если при таком изменении коэффициент разделения α_{ij} меняется в интервале $0 < \alpha_{ij} < 1$, то компоненты i, j меняются местами в сорбционном ряду. Это явление и называется обращением селективности или инверсией. В случае неравенства $v_i < v_j$ коэффициент разделения α_{ij} больше в той концентрационной области, где больше распределительное отношение Y_j/X_j , т.е. там, где меньше конкуренция со стороны компонента (i) с более высоким сродством к сорбенту. Если композиция изменяется в сторону большего удельного веса веществ с низким сродством, то сродство веществ с меньшим стехиометрическим коэффициентом v_i увеличивается относительно других веществ.²¹

Линии в композиционном пространстве, на которых происходит инверсия компонентов i, j (т.е. на этой линии соблюдается равенство $\alpha_{ij} = 1$), названы в работах^{21, 36, 37} «реверсами» и в данном обзоре обозначены как « $i:j$ » (штрихпунктирные линии на рис. 3 и 4). С точки зрения появления возможной инверсии определение нумерации веществ в сорбционном ряду модифицировано.²¹ Вещества нумеруются по правилу

$$i < j, \text{ если } K_{ij} > 1. \quad (32)$$

В бинарной системе i/j из двух произвольных веществ у вещества с меньшим номером сродство выше. В системах без инверсий определение (32) эквивалентно приведенному выше. Если в системе имеется инверсия, то композиционное пространство разделяется реверсами $i:j$ на области, где $\alpha_{ij} < 1$ и $\alpha_{ij} > 1$ (см. рис. 3 и 4). Для систем (15) реверс $j:k$ в композиционном пространстве описывается уравнением $(n-2)$ -мерной гиперплоскости, параллельной ребру $P_j P_k$ в симплексе Y_i или X_i (при $n = 3$ это прямая линия; см. линии реверсов $1:2$ и $2:3$ на рис. 3).²¹ Для любых двух веществ j, k такая гиперплоскость существует, если $v_j \neq v_k$. Есть только одна гиперплоскость j/k такого вида, поэтому множественное обращение селективности компонентов j, k не имеет места. Все эти правила можно наблюдать на примере графика, изображенного на рис. 3.

Достаточное условие существования реверса $j:k$

$$(K_{ij})^{v_k} > (K_{ik})^{v_j} \text{ при } j < k, \quad i \neq j, k. \quad (33)$$

Система (15) имеет по крайней мере один реверс $j:k$ или $k:l$, если коэффициенты v_i для трех компонентов j, k, l удовлетворяют условию

$$v_j, v_l > 2v_k \text{ при } j < k < l. \quad (34)$$

В монографии²¹ отмечено, что условие (34) не содержит коэффициенты K_{ij} , поэтому широко распространенное мнение, что обращения селективности не существует при $K_{1n} > K_{2n} > K_{(n-1)n}$, является ошибочным. Например, трехкомпонентная система ($n = 3$) при $v_1 = 2, v_2 = 1, v_3 = 3$ имеет по крайней мере один реверс независимо от величины K_{ij} .²¹

Влияние реверсов на расположение характеристик и соответственно на динамическое поведение хроматографических систем, описываемых равновесиями типа (15), не очень сильно из-за наличия следующих правил, которым подчиняются реверсы.

1. Все реверсы таковы, что местами в сорбционном ряду обмениваются только соседние вещества. Таким образом, для реверса $j:k$ сорбционный ряд изменяется следующим образом: $1, \dots, j, k, \dots, n \rightarrow 1, \dots, k, j, \dots, n$, даже если j и k не соседние вещества.

2. Реверс $j:k$ не пересекается характеристикой с сечением j/k (например, на рис. 3 характеристики Γ^1 пересекают реверс $2:3$, а характеристики Γ^2 пересекают реверс $1:2$ соответственно). Поэтому вдоль любой характеристики Γ^k состав групп высокого и низкого сродства не меняется. В результате все концентрации в соответствующей концентрационной волне меняются монотонно.

3. Сорбция остается конкурирующей несмотря на реверсы, поэтому в пределах каждой области между реверсами ориентация характеристик и качественный динамический отклик хроматографической системы остаются теми же, что и в системах с неизменной селективностью.

Однако появляются и новые особенности — большее число точек водораздела (точки W_1, W_2, W_3 на рис. 3,а). Точка W_2 на отрезке P_1P_3 необычна тем, что она включает характеристики Γ^1 и Γ^2 , которые являются касательными к границе симплекса P_1P_3 . Это свойство было впервые описано в работе³⁷. Кроме того, теперь перестает быть несправедливым положение о том, что все характеристики одного рода пересекают все характеристики другого рода, применимое для систем без инверсий (сравните годографы на рис. 2 и 3).

Годографы в системах с инверсией имеют характеристики, вдоль которых скорость λ_s постоянна, такие характеристики совпадают с реверсом (j/k -характеристика на $j:k$ реверсе). Например, на рис. 3 реверс 1:2 совпадает с характеристикой Γ^1 и реверс 2:3 совпадает с характеристикой Γ^2 . Концентрационные изменения в волне, соответствующие перемещению вдоль этих характеристик, в идеальной модели не обостряются и не размываются. Очевидно, что при наличии дисперсионных эффектов в неидеальной модели такие волны размываются.

В отличие от систем с неизменной селективностью в системах, где некоторый компонент участвует более чем в одном реверсе (например, компонент 2 имеет инверсию в реверсах 1:2 и 2:3; см. рис. 3), начальный разрыв концентрации может распадаться на большее число концентрационных волн, превышающее вариантность системы (m).

Так, на рис. 3 маршрут ANW_2MB от концентрационной точки A через точку водораздела W_2 к точке B , пересекающий два реверса, дает три концентрационные волны: AN , NW_2M и MB . При этом компонент (в данном случае компонент 2) может присутствовать при начальном заполнении колонки (точка B) и подаваться на вход (точка A), однако он отсутствует в промежуточной концентрационной волне NW_2M .^{21, 200}

Такой вариант может реализоваться и в случае, если маршрут идет вдоль характеристики Γ , которая касается границы симплекса в точке водораздела W (см. концентрационную волну QW_2M на рис. 3, точка Q соответствует составу смеси на входе в колонку).

Рассмотрим свойства нелинейных хроматографических систем при наличии статических эффектов комплексообразования, когда инверсия $i:j$ может возникнуть даже при бинарном обмене i/j для пары компонентов i, j . В этом случае бинарная изотерма обмена f_{ij} может иметь S - или σ -образный вид.^{48, 66} Общая особенность комплексообразующих систем при наличии инверсий заключается в том, что концентрационная волна может быть комбинированной, т.е. содержать как разрывные, так и расплывающиеся участки.

На рис. 4,а,б представлены некоторые варианты годографов (из полученных численным интегрированием)⁶⁶ для системы, моделирующей статические эффекты комплексообразования, в которой многокомпонентные изотермы представлены в виде билингвировских многокомпонентных изотерм.¹⁴⁹ Немонотонное изменение волновой скорости вдоль волны означает, что соответствующая волна концентрации может быть частично ударной, частично расплывающейся — свойство, которое отсутствует в сорбционных системах (9) и (15).

Возможные реверсы для трехкомпонентной системы показаны на рис. 4,а — 1:2, 1:3 и 2:3. Годограф такого типа приведен в работе⁴⁸, в которой рассматривался обмен равновалентных ионов при наличии комплексообразования. В этом случае все три изотермы бинарных обменов — $f_{1/2}, f_{1/3}, f_{2/3}$ имеют S -образный вид. Такая же топология характеристик, но с двумя реверсами обнаружена в работе⁴⁸ и получена в теоретическом исследовании⁶⁶. При этом

бинарные изотермы $f_{1/3}$ и $f_{2/3}$ S -образные, а изотерма $f_{1/2}$ — выпуклая. Другие возможные варианты годографов для трехкомпонентной системы при наличии комплексообразования приведены в работе⁶⁶. Так же как и для систем (15) на годографах в этих системах имеется несколько точек водораздела (ср. рис. 3 и 4). Имеются также характеристики, проходящие по касательной к границе композиционного треугольника внутрь композиционной области (см. характеристики Γ^1 , проходящие через точки водораздела: через точку W_1 на рис. 4,а и через точку W_3 на рис. 4,б).

В предыдущем разделе отмечалось, что в годографах существенно нелинейных систем отсутствуют композиционные линии, идущие из угловых точек симплекса внутрь композиционной области. Значит, на хроматограмме два компонента не могут отсутствовать с одной стороны волны и присутствовать с другой. Для комплексообразующих стехиометрических систем хроматограммы такого вида возможны. Например, на хроматограмме, соответствующей маршруту $P_3V_2P_2$ (рис. 4,б), два компонента i ($i = 1, 2$) присутствуют лишь с одной (левой) стороны ударной 2-волны V_2P_2 . В обычных стехиометрических системах компонент 3 разделяет компоненты 1 и 2 на хроматограмме, тогда как на хроматограмме, соответствующей маршруту $P_3V_2P_2$, компоненты 1 и 2 не могут быть отделены друг от друга (подробнее об этом см. в работе⁶⁶). Определяющую роль в образовании такой хроматограммы играет инверсия компонентов 1 и 3 на изотерме $f_{3/1}$ (см.^{66, 200}).

Для бинарной изотермы $f_{1/3}$ S -образного вида и бинарных выпуклых изотерм $f_{1/2}$ и $f_{2/3}$ на основе качественных соображений изучена возможность формирования хроматограмм, состоящих из двух ударных волн (см. рис. 4,б):²¹⁹ 1-волна P_3V_2 и 2-волна V_2P_2 . В работе²²⁰ экспериментально показано формирование вытеснительных хроматограмм такого вида.

Выше указывалось, что в нелинейных хроматографических n -компонентных стехиометрических системах с неизменной селективностью компонентов в общем случае возникают $(n-1)$ концентрационных волн, разделенных $(n-2)$ промежуточными плато (Π_k). Таким образом, в трехкомпонентных стехиометрических системах с комплексообразованием возможны маршруты с одним промежуточным плато — Π_1 (например, маршрут AP_1V_2 на рис. 4,а).⁶⁶ При этом на хроматограмме две концентрационные волны могут быть ударными или расплывающимися или частично ударными, частично расплывающимися. Однако в хроматографических системах при наличии инверсий компонентов, маршрут с одним промежуточным плато реализуется не всегда.

Для таких систем несправедливо положение, согласно которому каждая характеристика одного рода пересекает все характеристики другого рода, поэтому в ряде случаев нельзя добраться из некоторой области симплекса (область $P_1V_2W_1P_2$ на рис. 4,а) в другую область по маршруту, включающему последовательно только две характеристики (Γ^1 и Γ^2). Для таких случаев в статье³⁸ предложен вариант маршрута, который проходит через точку водораздела и содержит три концентрационные волны и два промежуточных плато.

При этом возникает маршрут (например, маршрут $AP_1\Pi_2B$ на рис. 4,а), соответствующий хроматограмме с тремя концентрационными волнами: AP_1 , $\Pi_1\Pi_2$, Π_2B и с двумя промежуточными плато (Π_1 и Π_2), в котором один из компонентов (компонент 1) присутствует при начальном заполнении (точка B) и во входной зоне (точка A) хроматограммы, но отсутствует в промежуточной области (отрезок $\Pi_1\Pi_2$). В отдельных случаях (когда маршрут проходит вдоль характеристики $V_2W_3P_2$, см. рис. 4,б) концентрация компонента 1 может стать нулевой на ударной концентрационной 2-волне (участок W_3P_2).⁶⁶

XI. Взаимодействие концентрационных волн в многокомпонентных хроматографических системах

Исходный разрыв концентраций (от входного до начального заполнения в колонке) в задаче фронтально-вытеснительной многокомпонентной динамики сорбции распадается на m концентрационных волн, разделенных между собой концентрационными плато. В циклических хроматографических процессах колонку необходимо регенерировать, поэтому на входе будет создан еще один разрыв концентраций. В результате в колонке возникнет еще один набор (k) концентрационных волн разного рода ($k = 1, 2, \dots$). Таким образом, возможна ситуация, когда быстрая волна k -го рода догонит медленную волну s -го рода ($k > s$), образованную при предыдущем разрыве концентраций, при этом произойдет интерференция двух концентрационных (k, s)-волн различного рода. В отличие от линейных систем, при интерференции волн в нелинейных системах принцип суперпозиции не имеет места, что приводит к специфическим результатам взаимодействия волн.

Если встречаются две волны различного рода, то возникает на некоторое время локальная некогерентность, разрешающаяся переходом к когерентному состоянию, как и в случае введения возмущения в систему. При интерференции волн остается верным общее положение о том, что некогерентное состояние волны, как суперпозиция когерентных волн, будет разрешаться в процессе движения и стремиться к когерентному состоянию.²¹

Для расчета такого взаимодействия в идеальных системах с постоянными коэффициентами разделения в работе²¹ использовались инварианты Римана. В случае переменных коэффициентов разделения, в системах с неизменным рядом селективности особенности взаимодействия концентрационных волн остаются теми же, однако характеристики Γ^k на годографе уже не являются прямыми, что существенно усложняет количественный расчет взаимодействия концентрационных волн.

В работе⁶⁸ показано, что для трехкомпонентной стехиометрической системы с инвариантной селективностью компонентов, но с переменными коэффициентами разделения существуют два частных случая взаимодействия концентрационных волн. Если при взаимодействии двух волн в трехкомпонентной стехиометрической системе граничные концентрационные плато находятся на границах симплекса, а одна из взаимодействующих волн ударная, то взаимодействие рассчитывают с использованием только бинарных изотерм f_{ij} (см.⁶⁸). Этот принцип был применен при расчете циклического четырехстадийного процесса препаративного хроматографического многокомпонентного разделения на основе идеальной модели.⁶⁷

XII. Стационарные концентрационные волны в многокомпонентных нелинейных хроматографических системах при наличии дисперсионных факторов

Условия возникновения стационарных режимов в многокомпонентной динамике сорбции для ленгмюровских изотерм смеси (8) были проанализированы в работах^{21, 39, 40} на основе общей теории квазилинейных уравнений гиперболического типа^{46, 47} и модели равновесной идеальной динамики сорбции и хроматографии. В работе³⁹ показано, что в случае ленгмюровских изотерм смеси (8) для возникающих ударных волн выполняются условия устойчивости Лакса. Поэтому при определенных соотношениях между набором входных концентраций и их набором на начальном этапе заполнения колонок в хроматографической системе возникают различ-

ные ударные S -волны (где S может принимать значения от 1 до m).

В рассматриваемых неидеальных моделях при наличии дисперсионных эффектов многокомпонентным ударным S -волнам соответствуют стационарные режимы движения многокомпонентных концентрационных S -волн конечной ширины, величина которой зависит от дисперсионных факторов и от «кривизны» многокомпонентных изотерм сорбции.

Условия достижения стационарных режимов в многокомпонентных хроматографических системах с неизменным рядом селективности компонентов не зависят от величины дисперсионных факторов и поэтому определяются на основе идеальной модели. Однако время достижения стационарной стадии движения многокомпонентной концентрационной S -волны зависит от значений факторов неидеальности. Эти факторы приводят к размыванию ударной концентрационной S -волны, ширина которой после некоторого времени станет постоянной. Время установления стационарных режимов зависит от высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ или НЕТР) и «кривизны» многокомпонентной изотермы. Дисперсионный параметр ВЭТТ хорошо известен и широко применяется в теории и практике хроматографии. Он определяет ширину концентрационных волн и эффективность работы сорбционного слоя.

После установления стационарного режима (на асимптотической стадии) многокомпонентная S -волна неизменной ширины будет двигаться в этом режиме с постоянной скоростью, равной скорости ударной волны σ_S . Эта скорость не зависит от дисперсионных эффектов, а определяется значениями концентраций на концентрационных плато слева (c_i^S) и справа (c_i^{S+1}) от S -й волны (см.^{20, 65, 69, 104, 105, 197–200}). Методы нахождения значений концентраций на концентрационных плато обсуждались выше, а примеры таких расчетов можно найти в работах^{105, 198, 200}.

При наличии дисперсионных эффектов уравнения материального баланса приобретают общий вид

$$\frac{\partial(a_i + c_i)}{\partial t} + \frac{\partial(c_i u)}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (35)$$

где D_i — эффективные коэффициенты продольной дисперсии для m компонентов смеси.

Эту систему необходимо дополнить кинетическими уравнениями сорбции. Разумной аппроксимацией кинетических уравнений являются модельные феноменологические уравнения, основанные на концепции линейных движущих сил. Когда скорость установления равновесия лимитируется внутренней диффузией, обычно используется предложенное Глюкауфом^{221, 222} для однокомпонентной системы уравнение кинетики, распространенное на многокомпонентные системы

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \beta_i(f_i(c) - a_i), \quad i = 1, \dots, m. \quad (36)$$

Если скорость установления равновесия лимитируется внешней диффузией, то используют аналогичные феноменологические уравнения^{223, 224}

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \zeta_i(c_i - \varphi_i(a)), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (37)$$

Здесь $f_i(c)$ и $\varphi_i(a)$ — изотермы сорбции смеси, обратные по отношению друг к другу, т.е. $f_i(c) = \varphi_i^{-1}(a)$.

В работах^{65, 104, 105, 197–200} рассмотрено решение систем дифференциальных уравнений (35), (36) и (35), (37), описывающее профили стационарных k -волн для двух частных типов нелинейных многокомпонентных хроматографических систем — L и C .

Система L — многокомпонентная сорбционная ленгмювская система (8) с постоянными коэффициентами разделения компонентов и постоянной скоростью подвижной фазы u .

Система C — система n сорбирующихся компонентов при наличии сорбционного эффекта с линейными изотермами и переменной скоростью потока u .

В работах ^{65, 69, 198, 200} на основе идеальной многокомпонентной модели показано, что системы L и C эквивалентны.

Для обеих систем доказано, ^{65, 69, 104, 105, 197–200} что в случае одинаковых для каждого компонента дисперсионных факторов соотношение между концентрациями компонентов в стационарной многокомпонентной S -волне является линейным:

для системы L

$$c_i - c_i^S = A_i^S (V - V^S), \text{ где } A_i^S = \frac{c_i^{S+1} - c_i^S}{V^{S+1} - V^S}, \quad (38a)$$

для системы C

$$c_i - c_i^S = B_i^S (R - R^S), \text{ где } B_i^S = \frac{c_i^{S+1} - c_i^S}{R^{S+1} - R^S}, \quad (38b)$$

$i = 1, 2, \dots, m$.

Линейные соотношения (38) описывают зависимость концентраций компонентов вдоль многокомпонентной концентрационной S -волны на стационарной стадии при одинаковых для каждого компонента дисперсионных факторах. Эти зависимости описывают в концентрационном пространстве сетку характеристических S -направлений, которая совпадает с сеткой характеристик Γ^k для идеальной модели. Для двухкомпонентной модели примеры сеток характеристик такого вида представлены на рис. 1, а и 2. Линейные зависимости (38) могут служить надежными тестами для проверки правильности, сходимости и точности численных схем, разрабатываемых для решения нелинейных задач многокомпонентной динамики сорбции (см. примеры в работах ^{105, 198, 200}).

В идеальной модели параметры A_i^S и B_i^S представляют собой вектор-инварианты Римана. ^{40, 43, 65, 69, 198} Большое число примеров сеток характеристических направлений Γ^k в том числе и для многокомпонентных систем представлено в монографии ²¹.

В работах ^{65, 104, 105, 198–200} получены точные аналитические решения, описывающие для систем L и C в подвижной координатной системе (c, Z) стационарные многокомпонентные волны концентраций S -го рода для различных комбинаций дисперсионных факторов.

1. Система L (см. ^{104, 105, 198, 200})

Для равновесной динамики сорбции можно записать

$$D_i = D \text{ и } \frac{1}{\beta_i} = 0 \left(\text{или } \frac{1}{\zeta_i} = 0 \right); \text{ НЕТР} = \frac{2D}{u}.$$

Для неравновесной (внутридиффузионной) динамики сорбции без учета продольной диффузии

$$D_i = 0 \text{ и } \beta_i = \beta; \text{ НЕТР} = \frac{2(1 - \sigma_S/u)\sigma_S}{\beta}, \quad (39)$$

$$V^S \ln|E| - V^{S+1} \ln|1 - E| = \frac{2(1 - \sigma_S/u)(V^S - V^{S+1})Z}{\text{НЕТР}} + K_S,$$

$$V^S = 1 + \sum_i b_i c_i^S, \quad S = 1, 2, \dots, \quad Z = z - \sigma_S t$$

Для описания неравновесной (внешнедиффузионной) динамики сорбции без учета продольной дисперсии используют выражения

$$D_i = 0 \text{ и } \zeta_i = \zeta; \text{ НЕТР} = \frac{2(1 - \sigma_S/u)^2 u}{\zeta}, \quad (40)$$

$$V^{S+1} \ln|E| - V^S \ln|1 - E| = \frac{2(1 - \sigma_S/u)(V^S - V^{S+1})Z}{\text{НЕТР}} - K_S,$$

$$K_S = V^S - V^{S+1},$$

$$E = E_S = \frac{c_i - c_i^S}{c_i^{S+1} - c_i^S} = \frac{V - V^S}{V^{S+1} - V^S}.$$

Здесь распределение концентраций E_S вдоль многокомпонентной концентрационной S -волны не зависит от номера i компонента ($i = 1, 2, \dots, m$), если принять во внимание соотношение (38). Распределение концентрации записано в безразмерном виде и нормировано, так как справедливы соотношения $0 \leq E \leq 1$.

Для описания размывания волны применяют широко распространенный эмпирический параметр — эффективную ширину волны Δz_S

$$\Delta z_S = \frac{\text{НЕТР}(V^S + V^{S+1})}{(V^S - V^{S+1})2(1 - \sigma_S/u)} \ln \left| \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right|, \quad (41)$$

где ε — произвольно выбранная малая безразмерная величина (обычно на практике $\varepsilon = 0.1$).

2. Система C (см. ^{65, 198–200})

В случае равновесной многокомпонентной динамики сорбции

$$D_i = D \text{ и } \frac{1}{\beta_i} = 0 \left(\text{или } \frac{1}{\zeta_i} = 0 \right); \text{ НЕТР} = \frac{2D}{u}$$

$$\ln|E| - \ln|1 - E| = \frac{2(\sigma_S/u)(R^S - R^{S+1})Z}{c_0 \text{НЕТР}}. \quad (42)$$

Для неравновесной внутридиффузионной многокомпонентной динамики сорбции без учета продольной диффузии имеем

$$D_i = 0 \text{ и } \beta_i = \beta; \text{ НЕТР} = \frac{2(1 - \sigma_S/u)\sigma_S}{\beta},$$

а для неравновесной внешнедиффузионной многокомпонентной динамики сорбции без учета продольной дисперсии

$$D_i = 0 \text{ и } \zeta_i = \zeta; \text{ НЕТР} = \frac{2(1 - \sigma_S/u)^2 u}{\zeta},$$

$$(u^S - \sigma_S) \ln|E| - (\sigma_S - u^{S+1}) \ln|1 - E| =$$

$$\frac{2(1 - \sigma_S/u)(R^S - R^{S+1})\sigma_S Z}{c_0 \text{НЕТР}} + K_S,$$

$$K_S = u^{S+1} - u^S, \quad (43)$$

где u^S — значение скорости на концентрационных плато слева от концентрационной S -волны, u^{S+1} — значение скорости на концентрационных плато справа от концентрационной S -волны (для системы C скорость u переменная).

Из распределений (42), (43) получают соотношения для оценки эффективной ширины многокомпонентной стационарной S -волны

$$\Delta z_S = \frac{\text{НЕТР} c_0 (u/\sigma_S)}{(R^{S+1} - R^S)} \ln \left| \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right|, \quad (44)$$

$$\Delta z_S = \frac{\text{НЕТР} c_0 [1 - (u^S + u^{S+1})/2\sigma_S]}{(R^{S+1} - R^S)(1 - \sigma_S/u)} \ln \left| \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right|. \quad (45)$$

Постоянные интегрирования K_S в уравнениях (39), (40), (42), (43) получены из соображения, что центр тяжести S -волны равен нулю в подвижной системе координат $Z = z - \sigma_S t$ (см. ^{65, 104, 105, 199, 200}).

Из соотношений (41), (44), (45), включающих в знаменатель разность $(V^{S+1} - V^S)$ или $(R^{S+1} - R^S)$, следует, что чем меньше концентрационный скачок в S -волне, тем больше ее ширина и размытие.

Аналитические решения уравнений (38)–(45) легко могут быть использованы для анализа стационарной стадии двухкомпонентной вытеснительной динамики сорбции двух компонентов (или для эквивалентной системы обмена трех ионов).²⁰⁰ Из этого анализа следует, что статические эффекты интерференции веществ приводят к дополнительному размытию концентрационной волны по сравнению с их размытием в однокомпонентной системе. Это дополнительное размытие имеет место для концентрационных профилей как вытеснителя, так и вытесняемого компонента и тем больше, чем сильнее кривизна изотерм сорбции.

Для сильно изогнутых лэнгмюровских изотерм вытеснителя (большие значения b_1 в уравнении (8)) в работах ^{198, 200} показано, что в режиме вытеснения для двухкомпонентной системы дополнительное размытие волны вытеснителя ($i = 1$) приходится на область малых концентраций в 2-волне ($S = 2$) для внутридиффузионной и на область больших концентраций для внешнедиффузионной кинетической стадии.

Из соотношений (39)–(41) следует, что в двухкомпонентной системе L при вытеснении компонента 2 компонентом 1 взаимное влияние компонентов (из-за наличия сорбционного эффекта) приводит к дополнительному размытию концентрационных волн обоих компонентов по сравнению с однокомпонентной системой.^{198, 200} В системе C такое действие статического эффекта интерференции веществ аналогично эффекту, который возникает в лэнгмюровских сорбционных системах L . Это дополнительное размытие тем больше, чем больше коэффициент Генри вытесняемого компонента и чем меньше коэффициент Генри вытеснителя.^{199, 200}

XIII. Заключение

На основании проведенного анализа нелинейной теории многокомпонентных сорбционных и хроматографических систем можно сделать общие заключения о современном состоянии этой области исследования и тенденции ее развития.

Применение концепций, связанных с описанием поведения нелинейных многокомпонентных хроматографических систем в рамках многокомпонентных концентрационных волн для определения, в частности, собственных значений волновых скоростей является исключительно плодотворным. При этом следует использовать достижения, полученные в теории механики жидкостей и газов, а также в математической теории систем нелинейных уравнений гиперболического типа.

Теория многокомпонентной нелинейной динамики сорбции и хроматографии на основе идеальной модели хорошо развита для нелинейных лэнгмюровских систем с постоянными

коэффициентами разделения компонентов. Найдены инварианты Римана, описывающие движение многокомпонентных концентрационных волн, возникающих в процессе разделения. На этой основе получены общие закономерности поведения веществ в многокомпонентных хроматографических системах с учетом эффектов интерференции. Применение инвариантов Римана на основе идеальной модели позволяет проводить не только расчеты многокомпонентных ударных и размывающихся концентрационных волн с учетом эффектов интерференции веществ, но и различных форм взаимодействия многокомпонентных концентрационных волн.

Такие результаты получены с применением как h -преобразования, так и концепции когерентности, которая носит общий характер и применима к подавляющему большинству нелинейных многокомпонентных хроматографических систем. Результаты имеют простую и наглядную геометрическую интерпретацию, которая основана на свойствах ортогонализации композиционного пространства $\{c_i\}$ при переходе к пространству инвариантов $\{h_k\}$.

Применение h -преобразования, основанное на свойствах инвариантов Римана и подробно развитое в монографии²¹, позволяет вычислять значения концентраций $\{c_i^k\}$ на концентрационных плато для распределений, соответствующих многокомпонентным волнам $(k-1)$ -го и k -го родов.

Предсказательная сила этих вычислений основана на том, что рассчитанные значения на концентрационных плато в многокомпонентных волнах не зависят от величины дисперсионных факторов (факторов неидеальности). Для лэнгмюровских многокомпонентных систем с использованием критерия установления стационарных режимов концентрационных k -волн (определяемым как убывание инварианта h_k вдоль этой волны) легко определить, достигается ли этот режим для данной k -волны при заданных начальных и граничных условиях хроматографирования смеси веществ.

Концентрационные профили, рассчитанные на основе постулатов идеальной модели, нереалистичны, так как не учитывают дисперсионные факторы сорбционных процессов (хотя эти факторы действуют всегда). Тем не менее идеальная модель дает хорошее первое приближение, особенно для концентрационных распределений размывающихся k -волн. В таких волнах факторы нелинейности и статической интерференции веществ, учитываемые в уравнениях многокомпонентных изотерм смеси, играют основную роль в размытии k -волн.²¹

Решения, представленные в разделе XII данного обзора, дополняют подход, основанный на идеальной модели теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии. Полученные решения описывают стационарные распределения концентраций в многокомпонентной k -волне конечной ширины (Δz) с учетом факторов неидеальности динамического сорбционного процесса. Согласно этим решениям, ширина (Δz) стационарной k -волны пропорциональна величинам НЕТР, а также величинам статических факторов интерференции веществ, которые связаны с параметрами многокомпонентных изотерм сорбции. Преимущество этих простых аналитических решений состоит в возможности учета совместного влияния факторов неидеальности и интерференции сорбируемых веществ на стационарной стадии движения многокомпонентных сорбционных k -волн.

Более точные результаты могут быть получены при численном интегрировании нелинейных многокомпонентных уравнений динамики сорбции. Однако и в этом случае представленные здесь аналитические решения (в особенности линейные зависимости (38)) могут служить надежными тестами для проверки правильности, сходимости и точности численных схем, разрабатываемых для решения нелинейных задач многокомпонентной динамики сорбции.

Кроме того, результаты, основанные на аналитических решениях (в отличие от частных численных решений), позво-

ляют получить общие оценки влияния эффектов интерференции веществ в нелинейных многокомпонентных динамических сорбционных системах.^{198–200} Из представленных здесь аналитических решений следует, что эффекты интерференции веществ ведут к дополнительному уширению концентрационных распределений в сорбционных многокомпонентных волнах, образующихся в колонке.

Для многокомпонентных систем с переменными коэффициентами разделения, особенно для систем, имеющих области обращения селективности компонентов, теория развита пока не достаточно хорошо. Для таких систем возможны нетривиальные хроматограммы с наличием определенного компонента на входе и выходе и отсутствием его внутри многокомпонентных концентрационных распределений в волне.

Концепция когерентности,^{21, 22, 81} применяемая для учета эффектов интерференции веществ, носит фундаментальный характер в описании поведения нелинейных многокомпонентных динамических систем, играет кардинальную роль в развитии общей теории многокомпонентной нелинейной динамики сорбции и хроматографии для многокомпонентных систем общего вида. Эта концепция облегчает качественное описание и количественные вычисления для многокомпонентных систем, особенно при произвольных начальных и граничных условиях. Фундаментальный характер этой концепции распространяется на описание поведения широкого круга многокомпонентных нелинейных динамических систем, таких как многофазовые потоки в пористых средах,¹⁹⁵ хроматографические реакторы и нестационарная дистилляция.¹⁹⁶

Литература

1. *Percolation Process: Theory and Applications*. (Eds A.E.Rodrigues, D.Tondeur). Sijthoff and Nordhoff, The Hague, 1981
2. G.B.Wallis. *One dimensional two-phase flow*. McGraw-Hill, New York, 1969
3. В.Г.Бабский, М.Ю.Жуков, В.И.Юдович. *Математическая теория электрофореза*. Наукова думка, Киев, 1983
4. Р.Курант, К.Фридрихс. *Сверхзвуковое течение и ударные волны*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1950
5. D.Tondeur. In *Percolation Process: Theory and applications*. (Eds A.E.Rodrigues, D.Tondeur). Sijthoff and Nordhoff, The Hague, 1981. P.4
6. I.Prigogine, R.Herman. *Kinetic theory of Vehicular Traffic*. Elsevier, New York, 1971
7. The 8th International Biotechnology Symposium, Societe Francaise de Microbiologie. Paris, 1989
8. F.D.Antia, C.Horvath. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 961 (1989)
9. F.D.Antia, C.Horvath. *J. Chromatogr.*, **590**, 119 (1991)
10. S.M.Cramer, G.Subramanian. *Sep. Purif. Methods*, **19**, 31 (1990)
11. G.Cretier. *Spectra 2000*, **18**, 12 (1990)
12. *Препаративная жидкостная хроматография*. (Под ред. Б.Бидлингмайера). Мир, Москва, 1990
13. K.Jones. *Chromatographia*, **32**, 469 (1991)
14. S.-G.Hu, D.D.Do, M.M.Hossain. *J. Chromatogr.*, **605**, 175 (1992)
15. N.-H.L.Wang, R.D.Whitley. In *4th International Conference Fundam. Adsorpt. (Kyoto)*. Extend. Abstracts, 86 (1992). P.66
16. R.D.Whitby, K.E.Van Cott, N.-H.L.Wang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 149 (1993)
17. G.Guiochon. In *12th International Symposium on Microchem. Techn. (ISM'92, Cordoba)*. *Anal. Chem. Acta*, **283**, 309 (1993)
18. Г.В.Самсонов. *Хим. пром-сть*, (7), 292(1993)
19. J.G.Dorsey, W.T.Cooper, J.F.Wheeler, H.G.Barth, J.P.Foley. *Anal. Chem.*, **66**, 500R (1994)
20. В.В.Рачинский. *Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии*. Наука, Москва, 1964
21. F.Helfferich, G.Klein. *Multicomponent Chromatography. Theory of Interference*. Marcel Dekker, New York, 1970
22. F.Helfferich. *J. Chromatogr.*, **373**, 45 (1986)
23. П.Гленсдорф, И.Пригожин. *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций*. Мир, Москва, 1973
24. С.Де Гроот, П.Мазур. *Неравновесная термодинамика*. Мир, Москва, 1964
25. J.N.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1583 (1940)
26. D.De Vault. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 532 (1943)
27. J.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 297 (1943)
28. A.C.Offord, J.Weiss. *Discuss Faraday Soc.*, **7**, 25 (1949)
29. A.C.Offord, J.Weiss. *Nature*, **155**, 725 (1945)
30. E.Gluekauf. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **186**, 35 (1946)
31. E.Gluekauf. *Discuss Faraday Soc.*, **7**, 1247 (1949)
32. S.Klaesson. *Ark. Mineral. Geol.*, **A23**, 1 (1946)
33. G.Klein, D.Tondeur, T.Vermeulen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 339 (1967)
34. G.Klein, D.Tondeur. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 351 (1967)
35. F.Helfferich. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **6**, 362 (1967)
36. F.Helfferich. *Adv. Chem. Ser.*, **79**, 30(1968)
37. D.Tondeur. *Chem. Eng. J.*, **1**, 337 (1970)
38. D.Tondeur. *J. Chim. Phys. (France)*, **68**, 311 (1971)
39. Н.Н.Кузнецов. В кн. *Вычислительные методы и программирование. Вып.6*. МГУ, Москва, 1967. С.242
40. H.K.Rhee, R.Aris, N.R.Amundson. *Philos. Trans. R. Soc. A, Phys. Sci. Eng.*, **267**, 419 (1970)
41. H.K.Rhee, R.Aris, N.R.Amundson. *Philos. Trans. R. Soc. A, Phys. Sci. Eng.*, **269**, 187 (1971)
42. H.K.Rhee, N.R.Amundson. *AIChE J.*, **28**, 423 (1982)
43. H.K.Rhee. In *Percolation Process: Theory and applications*. (Eds A.E.Rodrigues, D.Tondeur). Sijthoff and Nordhoff, The Hague, 1981. P.295
44. В.В.Рачинский, А.М.Кияновский. *Журн. физ. химии*, **48**, 964 (1974)
45. В.В.Рачинский, А.М.Кияновский. *Журн. физ. химии*, **47**, 2855 (1973)
46. R.Aris, N.R.Amundson. *Mathematical Methods in Chemical Engineering. V.2*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1973
47. Б.Л.Рождественский, Н.Н.Яненко. *Системы квазилинейных уравнений и их приложение к газовой динамике*. Наука, Москва, 1978
48. F.M.Golden, K.I.Shiloh, G.Klein, T.Vermeulen. *J. Phys. Chem.*, **78**, 926 (1974)
49. G.Klein, M.Nassiri, J.M.Vislocky. *AIChE Symp. Ser.*, **80**, 14 (1984)
50. E.Kvaalen, L.Neel, D.Tondeur. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1191 (1985)
51. D.Basmadjian, P.Coroyannakis. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1723 (1987)
52. D.Basmadjian, P.Coroyannakis, C.Karayannopoulos. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1737 (1987)
53. D.Basmadjian, P.Coroyannakis, C.Karayannopoulos. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1752 (1987)
54. P.K.DeBorx, P.C.Baarslag, H.P.Urbach. *J. Chromatogr.*, **594**, 9 (1992)
55. F.Helfferich. *Chem. Eng. Commun.*, **44**, 275 (1986)
56. Y.L.Hwang, F.Helfferich. *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1547 (1989)
57. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **484**, 125 (1989)
58. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4143 (1989)
59. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Phys. Chem.*, **94**, 495 (1990)
60. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *Chromatographia*, **30**, 613 (1990)
61. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *Anal. Chem.*, **62**, 217 (1990)
62. Z.Ma, A.Katti, B.Lin, G.Guiochon. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6911 (1990)
63. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. In *Proceedings of 9th International Symposium «PREP 92»*. Nancy, France, 1992. P.1
64. M.Z.El Fallah, S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **511**, 1 (1990)
65. А.И.Калиничев. *Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов*, **91** (1985)
66. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, **18**, 468 (1984)
67. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, **19**, 768 (1985)
68. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, **21**, 697 (1987)
69. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, (в печати) (1996)
70. N.H.Wang, S.Huang. *AIChE Symp. Ser.*, **79**, 26 (1984)
71. S.C.Jen., N.G.Pinto. *J. Chromatogr.*, **590**, 3 (1992)
72. H.P.Urbach. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Ser.*, **437**, 403 (1992)
73. H.P.Urbach. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Ser.*, **440**, 303 (1993)
74. P.Lax. *Comm. Pure Appl. Math.*, **10**, 537 (1957)

75. Б.Л.Рожественский. *Успехи мат. наук*, **15**, 95 (1960)
76. Р.Курант. *Уравнения с частными производными*. Мир, Москва, 1964
77. A.Jeffrey. *Quasilinear Hyperbolic Systems and Waves*. Pitman, London, 1976
78. T.P.Liu. *J. Differ. Equ.*, **18**, 218 (1975)
79. T.P.Liu. *Mem. Am. Math. Soc.*, **30**, 1 (1980)
80. F.Helfferich. *AIChE Symp. Ser.*, **80**, 1 (1984)
81. F.Helfferich. In *New Directions in Adsorption Technology*. (Eds G.Keller, R.Yang). Butterworth, Boston, 1989. P.1
82. G.Klein. In *Percolation Process: Theory and applications*. (Eds A.E.Rodrigues, D.Tondeur). Sijthoff and Nordhoff, The Hague, 1981. P.363
83. Б.П.Никольский, М.М. Шульц, Р.Б.Добротин. *Журн. физ. химии*, **50**, 3019 (1976)
84. Ф.М.Куни. *Журн. физ. химии*, **50**, 3031 (1976)
85. А.И.Русанов, Д.А.Фридрихсберг. *Журн. физ. химии*, **50**, 3039 (1976)
86. А.В.Сторонкин, В.Т.Жаров, А.Н.Мариничев. *Журн. физ. химии*, **50**, 3048 (1976)
87. С.Ю.Елович. *Докл. АН СССР*, **101**, 293 (1955)
88. В.И.Горшков, М.С.Сафонов, Н.М.Воскресенский. *Ионный обмен в противоточных колоннах*. Наука, Москва, 1982
89. G.Guiochon, M.Diack, M.Z.El-Fallah, S.Golshan-Shirazi, P.Jandera. *Pittsburgh Conference Presents (PITTCON'92 New Orleans. La. March 9–12 1992). Book Abstracts*, **337**, 10 (1992)
90. I.Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916)
91. G.M.Schwab. *Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften. V.7*, Springer-Verlag, Berlin, 1928
92. О.М.Тодес. *Журн. прикл. химии*, **18**, 591 (1945)
93. Я.М.Биксон. *Журн. физ. химии*, **28**, 1017 (1954)
94. П.П.Золотарев, А.И.Калиничев. *Журн. физ. химии*, **46**, 122 (1972)
95. М.Л.Александров, Н.С.Рейфман, Е.В.Семененко. *Журн. физ. химии*, **49**, 207 (1975)
96. Л.А.Рыбкина, Ю.С.Лезин, Т.Г.Плаченов, А.А.Себалло, Е.И.Баранов. *Теорет. основы хим. технологии*, **9**, 600 (1975)
97. А.А.Себалло, В.И.Кваша, Ю.С.Лезин, Т.Г.Плаченов, Е.И.Баранов. *Журн. прикл. химии*, **50**, 63 (1977)
98. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **52**, 660 (1978)
99. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **50**, 741 3145 (1976)
100. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **54**, 689 (1980)
101. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **55**, 2176 (1981)
102. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **56**, 451 (1982)
103. Л.К.Филиппов-Цабек. *Журн. физ. химии*, **56**, 938 (1982)
104. А.И.Калиничев. *Журн. физ. химии*, **59**, 2000 (1985)
105. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, **20**, 532 (1985)
106. G.Guiochon, S.Ghodbane. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3682 (1988)
107. S.Ghodbane, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **440**, 9 (1988)
108. S.Ghodbane, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **444**, 275 (1988)
109. S.Ghodbane, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **450**, 27 (1988)
110. S.Ghodbane, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **452**, 209 (1988)
111. S.Ghodbane, G.Guiochon. *Chromatographia*, **24**, 53 (1989)
112. M.Z.El Fallahi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **522**, 1 (1990)
113. B.Lin, Z.Ma, S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **500**, 185 (1990)
114. Z.Ma, G.Guiochon. *Anal. Chem.*, **62**, 2330 (1990)
115. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *Chromatographia*, **30**, 613 (1990)
116. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **517**, 229 (1990)
117. M.El-Fallah, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **522**, 1 (1990)
118. M.El-Fallah, S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **511**, 1 (1990)
119. M.Czok, G.Guiochon. *Anal. Chem.*, **62**, 189 (1990)
120. A.M.Katti, M.Czok, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **556**, 205 S (1991)
121. S.Jacobson, S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *AIChE J.*, **37**, 836 (1991)
122. S.Golshan-Shirazi, J.X.Huang, G.Guiochon. *Anal.Chem.*, **63**, 1147 (1992)
123. Tingyue Gu, Jen Tsai Gow, George T.Tsao. *AIChE J.*, **37**, 1333 (1991)
124. H.P.Urbah, P.K.DeBorx. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **438**, 371 (1992)
125. А.С.Каменев. *Журн. физ. химии*, **65**, 2168 (1991)
126. А.С.Каменев. *Журн. физ. химии*, **67**, 1218, 1225 (1993)
127. А.С.Каменев, Ю.А.Громов. *Изв. Тимирязев. с-х. акад.*, (3), 143 (1992)
128. Ю.А.Громов. *Журн. физ. химии*, **68**, 2183 (1994)
129. A.Felinger, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **590**, 31 (1992)
130. H.Poppe. *J. Chromatogr.*, **556**, 95 (1991)
131. Tingyue Gu, Jen Tsai Gow, George T.Tsao. *AIChE J.*, **36**, 784 (1990)
132. H.K.S.Tan, I.H.Spinner. In *New Developments in Ion Exchange*. (Eds M.Abe, T.Kataoka, T.Suzuki). Kodansha, Tokyo, 1991. P.573
133. I.Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
134. E.Huckel. *Adsorption and Kapillarkondensation*. Leipzig, 1982
135. R.H.Fowler, E.A.Guggenheim. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge, 1939
136. A.Boutaric. *J. Chim. Phys.*, **35**, 158 (1938)
137. F.Cernuschi. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (Paris)*, **206**, 585 (1938)
138. Я.Де Бур. *Динамический характер адсорбции*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
139. E.Gluekauf. *Trans. Faraday Soc.*, **A186**, 35 (1946)
140. E.Cremer, J.F.K.Huber. *Angew. Chem.*, **73**, 461 (1961)
141. D.H.James, C.S.G.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 1066 (1954)
142. G.Schay, G.Szekely. *Acta Chim. Hung.*, **5**, 167 (1954)
143. J.M.Jacobson, J.P.Frenz, Cs.Horvath. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 43 (1987)
144. J.M.Jacobson, J.P.Frenz. *J. Chromatogr.*, **499**, 5 (1990)
145. J.-X.Huang, G.Guiochon. *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 577 (1989)
146. A.Katti, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **499**, 21 (1990)
147. Z.Ma, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **603**, 13(1992)
148. A.Katti, Z.Ma, G.Guiochon. *AIChE J.*, **36**, 1722 (1990)
149. А.И. Калиничев. *Инж.-физ. журн.*, **42**, 488 (1982)
150. M.D.LeVan, T.Vermeulen. *J. Phys. Chem.*, **85**, 3247 (1981)
151. A.L.Myers, J.M.Prausnitz. *AIChE J.*, **11**, 121 (1965)
152. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **545**, 1 (1991)
153. B.C.Lin, S.Golshan-Shirazi, Z.Ma, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **475**, 1 (1989)
154. M.Moreau, P.Valentin, C.Vidal-Madjar, B.S.Lin, G.Guiochon. *J. Colloid Interface Sci.*, **141**, 127 (1991)
155. A.Velayudhan, Cs.Horvath. *J. Chromatogr.*, **443**, 13 (1988)
156. S.Golshan-Shirazi, J.-X. Huang, G.Guiochon. *Anal. Chem.*, **63**, 1147 (1991)
157. J.Zhu, A.Katti, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **552**, 71 (1991)
158. S.Jacobson, S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6492 (1990)
159. Г.В.Самсонов. В кн. *Хроматография*. (Под ред. Н.Н.Никольского). 1956. С.23
160. Б.И.Волков, В.А.Никашина, Р.Н.Рубинштейн, М.М.Сенявин. *Журн. физ. химии*, **46**, 686 (1972)
161. Ю.С.Лезин, А.А.Себалло, В.А.Киселев. В кн. *Тез. докл. симпозиума по хроматографии, посвященного памяти М.С.Цвета*. Ленинград, 1972. С.52
162. М.Л.Александров. *Журн. физ. химии*, **48**, 2292 (1974)
163. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **55**, 2173 (1981)
164. Л.К.Цабек. *Журн. физ. химии*, **56**, 447 (1982)
165. Л.К.Филиппов-Цабек. *Журн. физ. химии*, **56**, 933 (1982)
166. P.Rouchon, M.Schonauer, P.Valentin, G.Guiochon. *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1793 (1987)
167. A.Katti, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **449**, 25 (1988)
168. S.Jacobson, S.Golshan-Shirazi, A.M.Katti, M.Czok, Z.Ma, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **484**, 103 (1989)
169. B.S.Lin, G.Guiochon. *Sep. Sci. Technol.*, **24**, 31 (1989)
170. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **506**, 495 (1990)
171. Q.Yu, N.H.L.Wang. *Comput. Chem. Eng.*, **13**, 915 (1989)
172. A.M.Katti, E.V.Dose, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **540**, 1 (1991)
173. S.Golshan-Shirazi, G.Guiochon. *Anal. Chem.*, **61**, 1368 (1989)
174. J.Frenz, C.Horvath. *AIChE J.*, **31**, 400 (1985)
175. Е.Б.Гугля, Г.Л.Аранович. *Теорет. основы хим. технологии*, **23**, 483 (1989)
176. K.S.Tan, I.H.Spinner. *AIChE J.*, **30**, 770 (1984)
177. V.Svoboda. *J. Chromatogr.*, **518**, 77 (1990)
178. G.Patzay, B.Toth, I.Szabo. *Hung. J. Ind. Chem.*, **20**, 179(1992)
179. А.В.Чанов, И.В.Ломоносова. *Мат. моделирование*, **4**, 75(1992)
180. S.Golshan-Shirazi, M.Z.El Fallahi, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **541**, 195 (1991)

181. A.M.Katti, M.Diack, M.Z.El-Fallah, S.Golshan-Shirazi, S.Jacobson, A.Seidel-Morgenstern, G.Guiochon. *Account. Chem. Res.*, **25**, 366 (1992)
182. Е.В.Венецианов, Р.Н.Рубинштейн. *Динамика сорбции из жидких сред*. Наука, Москва, 1983
183. М.М.Сенявин, Р.Н.Рубинштейн, Е.В.Венецианов, Н.К.Галкина, Е.М.Махалов. *Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов*. Наука, Москва, 1972
184. G.Guiochon, A.Katti. *Chromatographia*, **24**, 165 (1987)
185. J.Newburger, L.Liebes, H.Colin, G.Guiochon. *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1933 (1987)
186. J.E.Eble, R.L.Grob, P.E.Antie, G.B.Cox, L.R.Snyder. *J. Chromatogr.*, **405**, 31 (1987).
187. J.Newburger, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **484**, 153 (1989)
188. S.Mandelsdorf. *Anal. Chem.*, **38**, 1540 (1966)
189. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Механика сплошных сред*. ГИТТЛ, Москва, 1953
190. Л.К.Филиппов-Цабек. *Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов*, **6**, 114 (1982)
191. Л.К.Филиппов-Цабек. *Докл. АН СССР*, **254**, 1372 (1980)
192. Л.К.Филиппов-Цабек. *Докл. АН СССР*, **260**, 557 (1981)
193. Д.Уизем. *Линейные и нелинейные волны*. Мир, Москва, 1978
194. Z.Ma, G.Guiochon. *J. Chromatogr.*, **609**, 19 (1992)
195. F.Helfferich. *Soc. Pet. Eng., J.*, **21**, 51 (1981)
196. K.Nandakumar, R.P.Andres. *AIChE J.*, **27**, 450 (1981)
197. А.И.Калиничев. *Журн. физ. химии*, **68**, 1658 (1994)
198. А.Калиничев. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2625 (1995)
199. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, (в печати) (1996)
200. А.И.Калиничев. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1985
201. G.Klein. In *Ion Exchange, Science and Technology*. (Ed. A.Rodrigues). Troia, Portugal, 1985; M.Nijhoff, A.aan de Rijn and NATO Sci. Division, 1986. P.199
202. Л.А.Жуховицкий, Н.М.Туркельтауб. *Докл. АН СССР*, **143**, 646 (1962)
203. Л.А.Жуховицкий, М.Л.Сазонов, А.Ф.Шляхов, А.И.Каримова. *Зав. лаб.*, **31**, 1048 (1965)
204. F.Helfferich. *AIChE J.*, **35**, 75 (1989)
205. C.Bosanquet, G.D.Morgan. In *Vapor Phase Chromatography*. (Ed. D.N.Desty). Butterworth, London, 1957
206. К.Бозанке. В кн. *Газовая хроматография*. Изв-во иностр. лит., Москва, 1962. С.102
207. A.B.Littlewood. *Gas Chromatography. Ch.2*. Academic Press, New York, 1962
208. D.L.Peterson, F.Helfferich. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1283 (1965)
209. J.R.Conder. *Progress in Gas chromatography*. (Ed. J.H.Purnell). Wiley-Interscience, New York, 1968. P.209
210. А.А.Жуховицкий, Н.М.Туркельтауб, В.П.Шварцман, А.Ф.Шляхов. *Докл. АН СССР*, **156**, 654 (1964)
211. Г.Г.Аренкова, М.Л.Сазонов, В.И.Лозгачев, А.А.Жуховицкий. *Зав. лаб.*, **3**, 304 (1971).
212. Г.Шай. В кн. *Успехи хроматографии*. (Под ред. К.В.Чмутова, К.И.Сакодынского). Наука, Москва, 1972. С.179
213. Г.Гюшон, Л.Жакоб. В кн. *Успехи хроматографии*. (Под ред. К.В.Чмутова, К.И.Сакодынского). Наука, Москва, 1972. С.170
214. P.Valentin, G.Guiochon. *Sep. Sci. Technol.*, **10**, 245 (1975)
215. Г.В.Ерошенкова, С.А.Волков, К.И.Сакодынский. *Журн. физ. химии*, **53**, 710 (1979)
216. С.А.Волков, В.Ю.Зельвенский. В кн. *Хроматография. Т.4. (Сер. итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1983. С.46
217. Ж.Гюшон, К.Гийемен. *Количественная газовая хроматография. Ч.1. Гл.5*. Мир, Москва, 1991
218. K.Chihara, N.Yanagisava, N.Hasegawa. In *The 4th International Conference Fundam. Adsorp. Extend. Abstr.*, 1992. С.120
219. В.В.Белов, А.И.Калиничев, П.П.Назаров. *Журн. физ. химии*, **52**, 2116 (1978)
220. В.М.Гелис, Г.Б.Маслова, П.П.Назаров, Г.Б.Маслова, Э.А.Чувелева. *Журн. физ. химии*, **50**, 38 (1977)
221. E.Glueckauf. *Soc. Chem. Ind. London*, 34 (1955)
222. T.Vermeulen, G.Klein, N.K.Hiester. In *Chem. Eng. Handbook. V.16*. (Eds R.H.Perry, C.H.Chilton). McGraw Hill, New York, 1973. P.1
223. Ф.Гельферих. *Иониты*. Мир, Москва, 1962
224. Ф.Гельферих. В кн. *Ионный обмен*. (Под ред. Я.Маринского). Мир, Москва, 1968. С.323

NONLINEAR THEORY OF MULTICOMPONENT SORPTION DYNAMICS AND CHROMATOGRAPHY

A.I.Kalinitech

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)955-5308

The results obtained in theory of multicomponent sorption dynamics and chromatography with interference effects of components are systematised and generalised. A comprehensive analysis of the main properties of multicomponent dynamic sorption systems, as well as of the results, arising from the nonlinearity of mass balance equilibria, has been carried out. These non-linear equilibria describe the movement and interference of multicomponent concentration waves, formed in sorption column during the chromatographic process for the multicomponent mixture of sorbing species. A number of solutions are considered (including ones accounting dispersion factors of sorption process), which describe the moving multicomponent concentration waves in non-linear multicomponent sorption dynamic systems. Bibliography — 224 references.

Received 27th March 1995