

Моделирование процессов разделения газов в микроканале на основе стохастического подхода

К.И. Поттенико¹, А.Н. Агафонов¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. Одной из основных проблем при разработке микрофлюидных газохроматографических колонок является сложность предварительного моделирования работы микрофлюидной системы, а именно, комплексного моделирования физико-химических процессов на внутренней поверхности стенок микроканала и моделирования движения газа-носителя. Целью данной работы является разработка методики моделирования процессов разделения газов в микрофлюидной газохроматографической колонке. Предложенная методика базируется на использовании уравнения Навье-Стокса для описания потока газа-носителя и стохастического подхода к описанию поведения частиц пробы. Результаты моделирования могут быть использованы для повышения эффективности разработки микрофлюидных газохроматографических колонок и других устройств, в которых происходит разделение газовых смесей.

1. Введение

Современные микрофлюидные системы (МФС) находят широкое применение в аналитической химии для дозирования, транспортировки, разделения самого широкого спектра веществ. В высокоэффективной газовой хроматографии за последние десять лет широко используются дозирующие устройства [1-5] и разделительные колонки [6-8], основанные на микрофлюидных системах и позволяющие работать в нанолитровых диапазонах расхода элюента. Ассортимент устройств для анализа газа, принципы работы которых основаны на микрофлюидных и микроэлектромеханических системах, показывает, что применение данных технологий позволяет создавать портативные аналитические приборы, чувствительность которых достигает 0.5 ppb, и сократить время одного цикла анализа до 0.2 мин.

Однако разработка и изготовление микрофлюидных устройств связаны с целым рядом технических и методических проблем, которые решены пока не полностью. В настоящее время для изготовления МФС наибольшее распространение получили полимерная технология и технология, основанная на плазмохимическом травлении кремниевых и стеклянных пластин. Однако первый метод не может быть применен при работе с высокими температурами или агрессивными средами, а стоимость второго сравнительно высока за счет использования при его реализации дорогостоящего оборудования.

Одна из методических проблем заключается в сложности предварительного моделирования физико-химических процессов, протекающих внутри канала вблизи внутренних стенок, которое позволило бы решить задачу оптимизации конструкции микрофлюидной системы и осуществить оптимальный выбор режима анализа еще до проведения конструкторско-технологических работ. Это связано с тем, что при характеристическом размере канала порядка

единиц или десятков микрометров, для корректного моделирования процессов, возникающих при течении газа, нельзя пренебречь межмолекулярным взаимодействием между молекулами исследуемого газа и молекулами на поверхности стенок канала, а также адсорбционными процессами. В данной работе для описания потока частиц газа-носителя используются уравнения Навье-Стокса, а описание межмолекулярных взаимодействий и поведения частицы вблизи внутренней поверхности стенки микроканала базируется на стохастическом подходе.

2. Разработка методики моделирования процессов разделения

2.1 Особенности газовой хроматографии

Область аналитической хроматографии ограничена использованием физико-химических процессов разделения смесей веществ, которые происходят в гетерофазных системах [9]. В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используется газ-носитель, а неподвижной – твердый сорбент или жидкость, нанесенный на внутреннюю поверхность стенки хроматографической колонки. В зависимости от типа используемой неподвижной фазы газовую хроматографию подразделяют на газоадсорбционную и газожидкостную хроматографию. В первом случае неподвижной фазой является твердый носитель (силикагель, уголь, оксид алюминия), во втором — жидкость, нанесенная на поверхность инертного носителя. В данной работе рассматривается газоадсорбционная хроматография, где исследуемое вещество имеет газообразное агрегатное состояние. В рассматриваемых системах происходят следующие процессы:

1. адсорбция – явление концентрирования вещества на границе раздела фаз,
2. десорбция – явление, обратное адсорбции,
3. абсорбция – явление преимущественного распределения вещества в объеме одной из контактирующих фаз,
4. диффузия – явление проникновения частиц одного вещества в другое при их соприкосновении,
5. самодиффузия – частный случай диффузии, при котором диффундируют собственные частицы вещества.

Метод газовой хроматографии имеет ряд характерных особенностей:

- применяется процесс свободной сорбции, когда природа и плотность газа носителя практически не оказывает влияния на удерживание вещества, иными словами, исключается химическое взаимодействие газа-носителя с неподвижной фазой (сорбентом) и компонентами пробы;
- взаимодействие газа-пробы с неподвижной фазой имеет адсорбционный характер, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями;
- разделение смеси происходит благодаря различной способности ее компонентов к взаимодействию с неподвижной фазой;
- вероятность взаимодействия частиц пробы между собой крайне мала;

Вышеперечисленные условия использовались при разработке методики моделирования разделения газовой смеси внутри микрофлюидной газохроматографической колонки.

2.2. Основные положения предложенной методики моделирования

Задача моделирования процессов разделения исследуемых газов в микроканале решается совместным решением двух подзадач:

1. нахождение стационарного решения поля скоростей газа-носителя с помощью одной из прикладных программ, например, ANSYS или Comsol Multiphysics (моделирование потока газа-носителя на базе уравнений Навье-Стокса, учет макрогеометрии канала);
2. моделирование поведения газа-пробы внутри микроканала на основе стохастического подхода с учетом межмолекулярного взаимодействия с газом-носителем и адсорбционных процессов вблизи стенки канала.

Решения данных подзадач можно проводить последовательно, так как поведение пробы не оказывает существенного влияния на поведение газа-носителя. Решения двух

вышеперечисленных подзадач интегрируются в комплексную модель, описывающую поведение газа-пробы в микроканале микрофлюидной газохроматографической колонки.

Блок-схема разработанной модели представлена на рисунке 1:

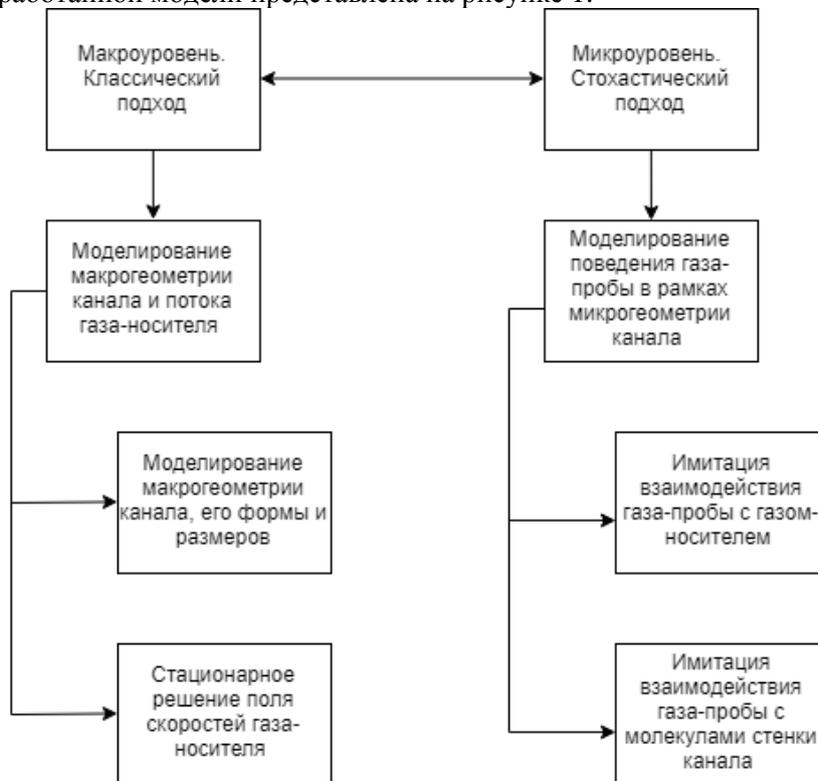


Рисунок 1. Блок-схема разрабатываемой модели.

Для решение стационарного течения в простых каналах применяется система дифференциальных уравнений Навье-Стокса, в которая не учитывает молекулярную природу газов и жидкостей и рассматривает их как сплошную среду, описываемую с точки зрения пространственных и временных изменений плотности, скорости, давления, температуры и других макроскопических величин потока. Модель непрерывности потока легче обрабатывается математически, чем альтернативные молекулярные модели, позволяя использовать дифференциальное исчисление. Уравнение Навье-Стокса для этого случая приведено ниже:

$$\rho(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v} = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla\vec{v} + (\nabla\vec{v})^T)] + F, \tag{1}$$

где ρ – плотность потока [кг/м³], p – давление [Па], \vec{v} – векторное поле скорости [м/с], ∇ – оператор набла, F – внешняя удельная сила [Н/м³], μ – коэффициент динамической вязкости [Па×с], I – тензор тождественности, T – абсолютная температура [К].

Для потока газа в цилиндрическом канала поле скоростей удобно записать в следующем виде:

$$\vec{v}(r) = \frac{p_1 - p_2}{4\mu L} (R^2 - r^2), \tag{2}$$

где $\vec{v}(r)$ – поле скоростей газа-носителя вдоль канала [м/с], r – расстояние от оси канала [м], R – радиус канала [м], $p_1 - p_2$ – разность давлений на входе и выходе из канала [Па], L – длина канала [м].

Поведение газов в системе на микроуровне по мере упрощения может быть описана следующими способами:

- 1) динамически, когда для каждой частицы рассчитываются действующие на неё силы и записываются уравнения движения – полностью детерминированный и самый детальный способ описания, но избыточный, если нас не интересует кинематика отдельных частиц. Если говорить лишь о многочастичном распределении $f_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N, t)$ по координатам и

скоростям (N – число частиц), то его эволюция во времени для гамильтоновой динамической системы описывается уравнением Лиувилля.

2) кинетическим уравнением Больцмана на эволюцию одночастичного распределения $f_1(\vec{r}, \vec{v}, t)$ – пример сокращённого описания, в котором цепочка уравнений Боголюбова (ББГКИ), рекуррентно связывающая многочастичные распределения f_N и f_{N+1} и эквивалентная уравнению Лиувилля, обрывается на уровне парных взаимодействий между частицами при условии разреженности системы, когда время взаимодействия мало по сравнению с временем свободного движения. Столкновения между двумя частицами учитываются в кинетическом уравнении Больцмана через так называемый интеграл столкновений.

3) стохастически через случайные блуждания независимых друг от друга частиц, взаимодействие между которыми учитываются введением случайных величин. В этом случае столкновениями между собой частиц компоненты с малой концентрацией в смеси можно пренебречь: примером служит броуновское движение, исторически впервые описанное именно как случайное блуждание [10].

В данной работе для описания поведения частиц газа внутри микроканала используется третий подход ввиду наименьшей сложности компьютерных вычислений и удовлетворительной точности получаемых результатов.

Суть стохастического подхода состоит в том, что влиянию структуры микроканала и газ-носителя на газ-пробу присваивается вероятностный характер. Вторая подзадача решается путем:

1. разработки вероятностной модели взаимодействия частиц газа-пробы с газом-носителем: профиль потока газа-носителя задает направление течения газа-пробы, причем, величина скорости каждой частицы газа-пробы имеет случайный характер;

2. разработки вероятностной модели взаимодействия частиц газа-пробы с внутренней поверхностью стенки микроканала: адсорбция и десорбция частиц газа-пробы вблизи стенки микроканала происходят с определенной вероятностью.

Разделение нескольких компонент газа-пробы в микрофлюидной газохроматографической колонке реализуется за счет различной вероятности активации адсорбционных процессов и различной вероятности взаимодействия различных частиц пробы с газом-носителем.

3. Результаты моделирования

На первом этапе разработки модели было рассчитано поле скоростей газа-носителя в разделе «Ламинарные течения» прикладной программы Comsol Multiphysics 5.3. Данный расчет базируется на решении дифференциального уравнения Навье-Стокса. В ходе моделирования в качестве газа-носителя были использованы аргон и гелий, параметры которых были заданы из встроенной библиотеки материалов [11]. Перепад давлений на моделируемом участке рассчитывался исходя из предположения о равномерном падении давления по всей длине канала микрофлюидного устройства при следующих параметрах микроканала: длина 2,5м, перепад давлений между входом и выходом – 2×10^5 Па. Полученное поле скоростей соответствует ламинарному режиму течения и представлено на рисунке 2.

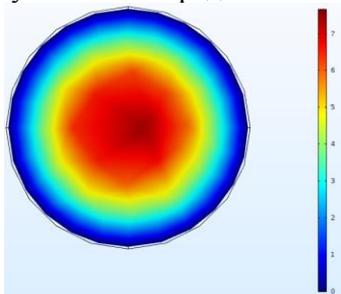


Рисунок 2. Начальное поле скоростей газа-носителя.

В результате разработки в пакете Scilab 6.01.1 была получена комплексная модель процессов разделения компонентов газовой смеси в микрофлюидной газохроматографической колонке.

Кроме того, была создана визуализация физико-химических процессов внутри канала (рисунок 3). Геометрические параметра канала приближены к размерам некоторых типов реальных микрофлюидных газохроматографических колонок: диаметр колонки составляет 5 мкм.

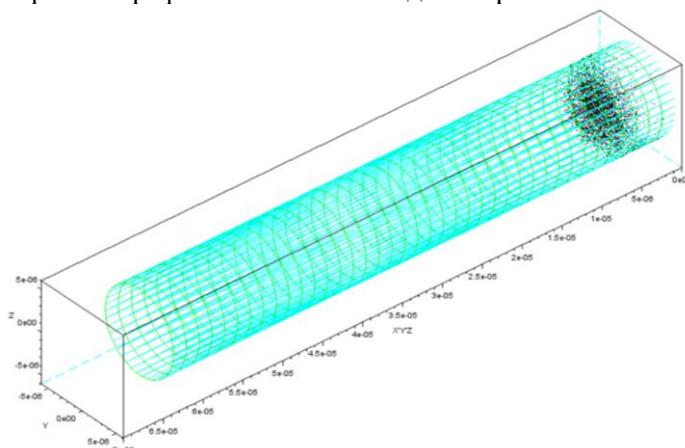


Рисунок 3. Внешний вид моделируемой системы.

Эксперимент проводился при абсолютной температуре $T=300$ К, масса частиц газа-пробы при этом составляла $m_0 = 6.63 \times 10^{-26}$ кг, а диаметр $D = 3,08 \times 10^{-10}$ м. Время моделирования $t_{max} = 10^{-6}$ с.

Разработанная модель учитывает адсорбционные процессы, что наглядно отражает распределение частиц по координате вдоль канала (рисунок 4). Время моделирования $t_{max} = 10^{-5}$ с.



Рисунок 4. Гистограмма распределения частиц газа по пространственной координате, параллельной оси колонки.

Для реализации процессов разделения газа-пробы внутри канала была выбрана двухкомпонентная смесь, состоящая из модельных газов А и В, имеющих различную вероятность взаимодействия со стенкой канала. Пример полученного в ходе моделирования разделения газовой смеси отражен на рисунке 5.

Эксперимент проводился при абсолютной температуре $T=300$ К, масса частиц газа-пробы при этом составляла $m_A = 5 \times 10^{-26}$ кг, $m_B = 10 \times 10^{-26}$ кг а диаметр $D_A = 4 \times 10^{-10}$ м, $D_B = 3 \times 10^{-10}$ м. Время моделирования $t_{max} = 2,25 \times 10^{-6}$ с. Скорость частиц газа-носителя в эксперименте составляет 5 м/с, что соответствует реальным скоростям газа в микроканале.

Результат моделирования можно представить как в пространственной области (в виде распределения частиц газа-пробы в объеме микроканала), так и во временной области (в виде хроматограммы).

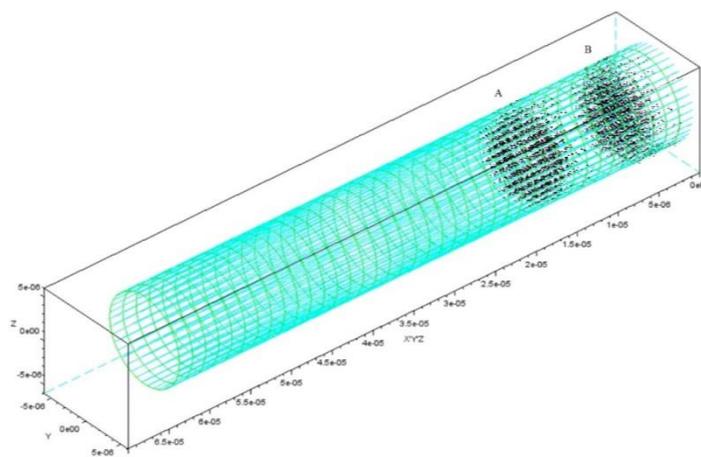


Рисунок 5. Процесс разделения газовой смеси на компоненты А и В.

4. Выводы

В результате выполненных работ была разработана методика моделирования процессов разделения внутри микрофлюидной газохроматографической колонки. На базе предложенной методики была создана модель, имитирующая работу микрофлюидной газохроматографической колонки, которая заключается в транспорте и разделении газовой смеси на компоненты, подвергающиеся различному влиянию сорбента. Разработанная модель учитывает такие физико-химические процессы, как адсорбция и десорбция частиц газа-пробы на поверхности стенки микроканала колонки и межмолекулярное взаимодействия частиц газа пробы и газа-носителя. В данной работе для описания потока газа-носителя используется уравнение Навье-Стокса, а описание межмолекулярных взаимодействий и поведения частицы вблизи внутренней поверхности стенки микроканала базируется на стохастическом подходе. В процессе проведения численных экспериментов было получено пространственное распределение частиц газа-пробы, демонстрирующее наличие адсорбционных процессов и влияние газа-носителя на газ-пробу. Также был проведен ряд численных экспериментов, направленных на подтверждение адекватности предложенной методики моделирования. Полученные результаты находятся в качественном согласии с известными из литературы данными, что позволяет сделать вывод о том, что предложенная методика в перспективе может использоваться для предварительного моделирования работы микрофлюидной газхроматографической колонки с целью решения задачи оптимизации конструкции микрофлюидной системы и оптимального выбора режима анализа еще до проведения конструкторско-технологических работ.

5. Литература

- [1] Ericson, C. Electroosmosis- and Pressure-Driven Chromatography in Chips Using Continuous Beds/ C. Ericson, J. Holm, T. Ericson, S. Hjertén // *Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 72. – P. 81-87.
- [2] Malsche, W. Pressure-Driven Reverse-Phase Liquid Chromatography Separations in Ordered Nonporous Pillar Array Columns / W. De Malsche, H. Eghbali, D. Clicq, J. Vangelooen, H. Gardeniers, G. Desmet // *Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 79. – P. 5915-5926.
- [3] Jikun, L. Polymer Microchips Integrating Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography Using Reversed-Phase Polymethacrylate Monoliths / J. Liu, C.F. Chen, C.W. Tsao, C.C. Chang, C.C. Chu, D.L. DeVoe // *Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 81(7). – P. 2545-2554.
- [4] Wilm, M. Analytical Properties of the Nanoelectrospray Ion Source / M. Wilm, M. Mann // *Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 68. – P. 1-8.

- [5] Wang, X. Valveless gated injection for microfluidic chip-based liquid chromatography system with polymer monolithic column / X. Wang, Y. Zhu, Q. Fang // *Journal of Chromatography*. – 2012. – Vol. 1246. – P. 123-128.
- [6] Ruo-Nan, L.I. Preparation and Application of Porous Layer Open Tubular Capillary Columns with Narrow Bore in Liquid Chromatography / L.I. Ruo-Nan, Ya-N. Wang, M.-H. Peng, X.-Y. Wang, G.-Sh. Guo // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 45(2). – P. 1865-1873.
- [7] Nyholm, L.M. Column preparation for reversed-phase high-temperature open-tubular column liquid-chromatography / L.M. Nyholm, K.E. Markides // *Journal of Chromatography*. – 1998. – Vol. 813. – P. 11-20.
- [8] Thurmann, S. High-performance liquid chromatography on glass chips using precisely defined porous polymer monoliths as particle retaining elements / S. Thurmann, L. Mauritz, C. Heck, D. Belder // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – Vol. 1370. – P. 33-39.
- [9] Долгоносов, А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. – М.: Книжный дом «Либроком», 2013. – 256 с.
- [10] Резибуа, П. Классическая кинетическая теория газов / П. Резибуа, М. Де Ленер. – Москва: Мир, 1980. – 424 с.
- [11] Multiphysics Cyclopedia. Navier-Stokes Equations. Comsol Multiphysic, 2017 [Электронный ресурс]. – Access mode: <https://www.comsol.com/multiphysics/navier-stokes-equations> (дата обращения 14.06.18).

Study of the separation processes of gases in the microchannel based on the stochastic simulation

К.И. Potienko¹, А.Н. Agafonov²

¹ Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

Abstract. One of the main problems in the development of microfluidic gas chromatography columns is the complexity of the preliminary modeling of the microfluidic systems, namely, the complex modeling of physicochemical processes on the inner surface of the microchannel walls and the simulation of carrier gas movement. The purpose of this work is to develop a methodology for modeling of the separation processes of gases in a microfluidic gas chromatography column. The proposed method is based on using the Navier-Stokes equations to describe the carrier gas flow and the stochastic simulation to describe the behaviour of sample particles. The simulation results can be used to improve the development of microfluidic gas chromatography columns and other devices in which the separation of gas mixtures occurs.