

КОМПЬЮТЕРНОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Цель настоящего исследования состоит в моделировании динамического поведения многокомпонентных нелинейных сорбционных (ионообменных) систем. Для реальных многокомпонентных систем эта задача может быть решена только на основе компьютерного моделирования на современных быстродействующих персональных компьютерах (PC). В рассматриваемую модель входит нелинейная система кинетических и динамических уравнений баланса масс – система уравнений в частных производных, а также многокомпонентная система статических соотношений, определяющих многокомпонентное равновесие между концентрациями компонентов смеси в подвижной фазе и в фазе сорбента. При этом естественно, что основные трудности в решении нелинейных многокомпонентных систем уравнений баланса масс – математические.

Для моделирования же многокомпонентных равновесий – многокомпонентных изотерм сорбции – основная трудность заключается в том, что известно очень мало моделей, описывающих эти равновесия для реальных сорбционных систем. Одна из широко используемых до сих пор моделей равновесия – многокомпонентная Ленгмюровская модель (или эквивалентная ей многокомпонентная система обмена равновалентных ионов) [1, 2], которая может рассматриваться как идеальная [1, 2], т.к. в такой нелинейной системе коэффициенты разделения компонентов – постоянны. Известна также обобщенная ленгмюровская модель равновесий, где неидеальность системы вводится в виде феноменологических поправочных экспоненциальных коэффициентов, и которая может феноменологически описывать двухкомпонентные системы в ряде частных случаев [2].

В случае многокомпонентных систем, для которых сорбируемые компоненты имеют коэффициенты разделения, зависящие от концентрационного состава смеси, модели для описания многокомпонентных равновесий в сорбенте (изотерм смеси) практически отсутствуют [2]. Рассматриваемая ниже модель образования поверхностных комплексов [3], описывающая многокомпонентные равновесия в сорбенте-ионообменнике, представляет собой очень удачную реализацию многокомпонентных ионооб-

* © Калиничев А. И., 1999

менных равновесий – нелинейных изотерм сорбции (ионного обмена) для смеси взаимодействующих сорбируемых компонентов.

В данной посвященной динамическим расчетам работе для описания многокомпонентных ионообменных концентрационных равновесий – многокомпонентных изотерм ионного обмена (сорбции) используется современная теоретическая модель, именуемая ее авторами моделью образования поверхностных комплексов [3]. В этом теоретическом подходе принимается, что фиксированные группы и противоионы (которые считаются в этом состоянии сорбированными) образуют так называемые поверхностные комплексы. Электрические заряды фиксированных групп образуют электрическое поле, перпендикулярное поверхности сорбента ионообменника. Противоионы каждого отдельного вида из смеси локализируются на индивидуальном сорбционном слое с определенной плотностью заряда. Каждый из сорбционных слоев противоионов расположен на различном расстоянии от поверхности. Образованные таким образом двойные электрические слои расположены параллельно друг другу и потому образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. К этим слоям примыкает диффузионный слой, в котором концентрация всех противоионов убывает экспоненциально (по распределению Больцмана). Применение всех этих постулатов, включая соотношения электронейтральности, позволяет получить количественные теоретические соотношения для обобщенных коэффициентов разделения компонентов [3].

Полученные на основе этой модели теоретические результаты для многокомпонентных ионообменных равновесий подтверждены экспериментально для целого ряда разнообразных сорбентов-ионообменников: комплексобразующих, хелатных, слабодиссоциирующих, а также для алюмогелей и активированных углей [3-5].

В случае, если концентрацией компонентов в диффузионном слое можно пренебречь, описание многокомпонентных ионообменных равновесий приобретает аналитический вид [3]

$$\ln K_{s+1}^s + (\ln 10) m(s, s+1) \sum_{s=A} y_{s+1} = \ln Q_{s+1}^s \quad (1)$$

где

$$Q_{s+1}^s = \frac{y_s (X_{s+1}/z_{s+1})^{w_{s+1}} C_0^{w_s}}{y_{s+1} (X_s/z_s)^{w_s} C_0^{w_{s+1}}}; \quad y_s = \frac{a_s}{a_0}, \quad X_s = \frac{z_s C_s}{C_0}, \quad s = A, B, C, \dots,$$

$$W_s = 2 / z_s,$$

$$m(s, s+1) = 0.4343 \frac{zF^2 a_0}{A_0 C_{st}(s, s+1) RT}$$

с учетом условий стехиометричности (эквивалентности обмена), описывающего постоянство эквивалентных фракций компонентов в фазе смолы и в жидкой фазе соответственно

$$\sum_{s=A} X_s = 1; \quad \sum_{s=A} y_s = 1; \quad s = A, B, C, E, \dots \quad (2)$$

Здесь Q_{s+1}^s - обобщенный коэффициент разделения компонентов бинарной смеси ионов A/B; z_s - заряд компонента s; K_{s+1}^s - константа бинарного обмена A/B; y_s - концентрация компонента s в фазе сорбента-ионообменника (сорбированное состояние); постоянная $m(s, s+1)$ зависит от емкости сорбента a_0 , площади поверхности A и от емкости двойных электрических слоев Штерна $C(i, j)$, которые образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов [3]. Параметр m определяется из экспериментальных данных для статической зависимости бинарного обмена ионов A/B. Процесс определения параметров многокомпонентных ионообменных изотерм (1), (2) для разнообразных ионообменных смол - слабодиссоциирующих, комплексообразующих, хелатных с использованием экспериментальных данных для бинарного обмена A/B представлен в работах [3-5].

Основным преимуществом и одной из самых сильных сторон этой модели является полученное в результате такого подхода свойство в описании сорбентов: константы обмена K_{ij} и $m(s, s+1)$, определяемые экспериментально для бинарной системы, оказываются применимыми без изменений и для многокомпонентных ионных систем, включающих эти ионы в смеси [3-5].

В данной работе предложено использовать соотношения (1), (2) многокомпонентных ионообменных равновесий для компьютерного описания динамического поведения многокомпонентных хроматографических (сорбционных) систем. Для этого использовалась нелинейная многокомпонентная система динамических (3) и кинетических (4) (внешнедиффузионная лимитирующая стадия) уравнений баланса масс [2]:

$$\delta \frac{a_0}{C_0} \frac{\partial y_i}{\partial T} + \frac{\partial X_i}{\partial T} + u \frac{\partial (X_i)}{\partial Z} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

$$\frac{a_0}{C_0} \frac{\partial y_i}{\partial T} = \varsigma_i (X_i - X_i^{eq}(y)), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (4)$$

где $X_i^{eq}(y)$ - система многокомпонентных ионообменных изотерм смеси (1), (2); $\delta = (1 - \epsilon)/\epsilon$; ϵ - пористость сорбента; Z - координата сорбци-

онного слоя в колонке; ζ_i – кинетический коэффициент для компонента i ;
 u – скорость потока подвижной фазы.

В дальнейшем будут использоваться два варианта феноменологических модельных уравнений кинетики сорбции смеси, основанных на концепции линейных движущих сил [6, 7] для внешнедиффузионной лимитирующей стадии (4) и для внутридиффузионной кинетической стадии [2, 8-10]:

$$\frac{\partial y_i}{\partial T} = \beta_i (y_i^{eq} - y_i(X)), \quad i = 1, 2, \dots$$

В данной работе используется система уравнений внешнедиффузионной кинетики сорбции.

Для компьютерного решения нелинейной многокомпонентной системы уравнений материального баланса (3), (4) - уравнений в частных производных - использовался метод конечных разностей [11]. Соответствующая явная численная схема (предиктор-корректор) расчета концентраций на $(j+1)$ -м слое - $t(j+1)$ по известным значениям на предыдущем j -м слое (и на промежуточном $j+0.5$ слое) приобретает вид:

$$X_i^{j+1}(k) = \delta \frac{a_0}{C_0} y_i^j(k) - \tau \zeta_i X_i^{j+0.5}(k) - \delta \frac{a_0}{C_0} (y_i^j(k) + X_i^j(k) - \frac{\tau u}{h} (X_i^j(k) - X_i^j(k-1))) / [-(1 + \delta \tau \zeta_i)]$$

$$y_i^{j+1}(k) = \frac{a_0}{C_0} y_i^j(k) - \tau \zeta_i X_i^{j+0.5}(k) - \tau \zeta_i \delta \frac{a_0}{C_0} (y_i^j(k) + X_i^j(k) - \frac{\tau u}{h} (X_i^j(k) - X_i^j(k-1))) / \left[-\frac{a_0}{C_0} (1 + \delta \tau \zeta_i) \right]. \quad (5)$$

Основная трудность в численном решении многокомпонентной системы (1)-(4) (и соответственно уравнений явной трехточечной схемы (5)) заключается в организации процесса расчета многокомпонентных ионообменных равновесий (1), (2) в течение динамического процесса движения образующихся концентрационных волн n -компонентов в сорбционной среде. Для такого расчета многокомпонентных равновесий был внедрен итерационный процесс и в результате применения к соотношениям (1) итерационного метода Ньютона были выведены соотношения, определяющие равновесные концентрации X_i для каждого i -го иона многокомпонентной системы.

Для системы обмена четырех ионов A/B/C/E итерационные соотношения (от шага итерации n к шагу $(n+1)$) имеют, например для иона A, вид:

$$X_A^{n+1} = X_A^n \left[1 + \frac{f_{A/B} [W_{BC} X_E^n + W_{BE} X_C^n + W_{CE} X_B^n] + f_{B/C} [W_{BC} X_E^n + W_{BE} X_C^n] + f_{C/E} [W_{BC} X_E^n]}{W_{ABC} X_E^n + W_{ABE} X_C^n + W_{BCE} X_B^n + W_{ACE} X_B^n} \right] \quad (6)$$

$$f_{s/s+1} = W_{s+1} \ln \left[\frac{X_{s+1}}{Z_{s+1}} \right] - W_s \ln \left[\frac{X_s}{Z_s} \right] - m(s, s+1) \sum_{s=A} y_s + \ln \left[\frac{y_s}{y_{s+1}} \right] - \ln K_{s+1}^s (W_{s+1} - W_s) \ln(C_0),$$

где X_A^{n+1} – значение концентрации иона A на $n+1$ шаге итерации, а $f_{s/s+1}$ – значение соответствующей функции невязки для соответствующего бинарного обмена.

Итерационный метод с соотношениями (6), (7) однозначно сходится для любого числа компонентов при соответствующем подборе значений концентраций X_s в начале итерационного процесса.

Составлены и отлажены ФОРТРАН и ПАСКАЛЬ программы, реализующие явную численную схему «предиктор-корректор» с включением итерационного процесса (6) расчета многокомпонентных равновесий.

Для проверки точности и правильности работы программы на современном быстродействующем компьютере (Pentium Pro) проделан ряд тестовых расчетов фронтально - вытеснительных хроматограмм (рис. 1-4) для различных нелинейных ионо-обменных систем при значениях параметров m ($i, i+1$) = 0:

Iа Бинарная система обмена (A/B) равновалентных ионов $Z_B=Z_A$;

Iб Бинарная система обмена (A/B) равновалентных ионов $Z_B=2, Z_A=1$;

Iс Бинарная система обмена (A/B) равновалентных ионов $Z_B=3, Z_A=1$ (рис. 1);

II - Тернарная система обмена (A/B/C) равновалентных ионов (рис. 2);

III - Система обмена четырех (A/B/C/E) равновалентных ионов (рис. 3).

Системы II и III полностью эквивалентны многокомпонентным ленгмювским системам с изотермами смеси

$$X_i^{eq} = \frac{\alpha_{i1} y_i}{U} = \frac{y_i}{\sum_s \alpha_{is} y_s}; \quad U = \sum_{s=1} \alpha_{1s} y_s = 1 + \sum_s (\alpha_{1s} - 1) y_s, \quad (7)$$

где $\alpha_{i1} = \frac{y_1/X_1}{y_i/X_i}$; $\alpha_{is} = \frac{y_i/X_i}{y_s/X_s}$ - бинарные коэффициенты разделения компонен-

тов, которые при $m(s, s+1)=0, W_s=1$ полностью соответствуют обобщенным коэффициентам разделения Q_{s+1}^s (и константам обмена K_{s+1}^s) в соотношении (1) для многокомпонентных ионнообменных равновесий.

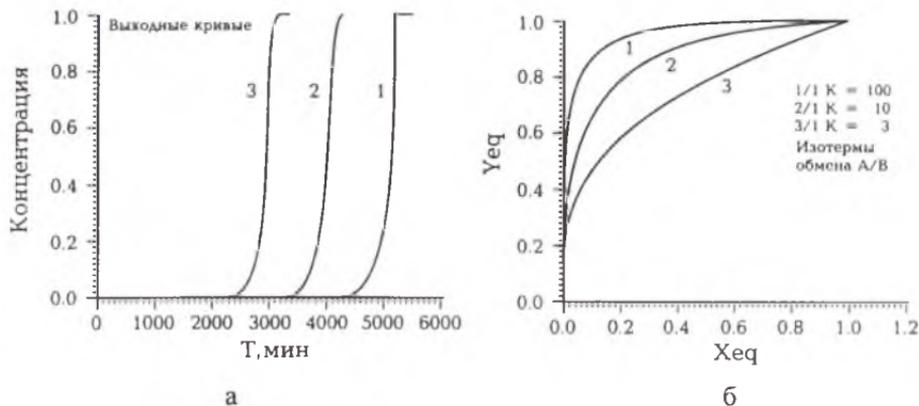


Рис. 1. Сравнение теоретических и численных стационарных профилей концентраций на выходе колонок различной длины L для бинарного обмена ионов А/В: $Q_B^A = K_B^A$; $W_s = 1/z_s$; $\zeta = 0.384$ 1/мин; $a_0/C_0 = 50$; $u = 1$ см/мин; а - выходные концентрационные профили обменов А/В; б - соответствующие бинарные изотермы А/В; 1 - $z_A = z_B$; $L = 100$ см; $K_{s+1}^s = 100$; 2 - $z_A = 2$, $z_B = 1$; $L = 60$ см; $K_{s+1}^s = 10$; 3 - $z_A = 3$, $z_B = 1$; $L = 80$ см; $K_{s+1}^s = 3$.

Для бинарной системы (Ia) аналитические решения для стационарного фронта обмена равновалентных ионов известны [7]. Для обмена разновалентных ионов (системы Ia, Ib) решения, описывающие стационарные фронты, получены здесь интегрированием обычных дифференциальных уравнений, в которые переходят уравнения баланса масс (3), (4).

Для ионообменной системы Ib ($Z_B/Z_A = 3$) аналитическое решение получено, но не приводится здесь из-за его громоздкости, а для ионообменной системы Ib ($Z_B/Z_A = 2$)

$$\frac{y}{1-y} \frac{(1 - X_{eq})^{1/z_A}}{X_{eq}^{1/z_A}} = K_B^A \quad (8)$$

это решение для стационарного фронта иона А (режим параллельного переноса) имеет вид:

$$\frac{\text{Ln}|-v|}{1-K_B^A} + \frac{\text{Ln}|+v|}{K_B^A+1} + \frac{\left[\left(K_B^A \right)^2 + 1 \right]}{\left[\left(K_B^A \right)^2 - 1 \right]} \left[\text{Ln} \left| K_B^A - v \right| + \text{Ln}(v) - \text{Ln} \left| 1 + K_B^A v - v^2 \right| \right] =$$

$$= \frac{C_0}{a_0} \frac{\xi}{w} (L - wt) + \text{const},$$

$$v = X_{\text{eq}}^{1/2}, \quad X = y = K_B^A v / (1 + K_B^A v - v^2), \quad (9)$$

где const - постоянная интегрирования, определяемая из условия, что центр тяжести сорбционной волны (в подвижной системе координат $L-wt$) равен нулю; w -скорость стационарной концентрационной волны A/B , $w = u / (1 + \delta a_0 / C_0)$; X_{eq} - равновесная (с концентрацией y) концентрация X входящего в колонку иона A .

Изотермы обмена A/B , соответствующие соотношениям (8), изображены на рис. 1,б. Соответствующие аналитические (типа (9)) и численные стационарные концентрационные распределения во фронте A/B для бинарных систем I приведены на рис. 1,а. Из сопоставления следует, что аналитические и численные решения практически совпадают для всех систем I бинарного обмена A/B . Ранее было показано [6], что при сильно изогнутых бинарных изотермах $X_i^{\text{eq}}(y)$ равновалентных ионов для внешнедиффузионной кинетики стационарный фронт размыт в основном при малых концентрациях иона A . Кривая 1 на рис. 1,а, полученная для сильно изогнутой изотермы (кривая 1 на рис. 1,б), подтверждает этот вывод и представляет собой пример такого распределения.

Компоненты - ионы образуют сорбционный ряд $A > B > C > E$ в порядке убывания сродства к сорбенту. Для многокомпонентных (варианты II, III) систем значения $\{X_i\}$ на концентрационных плато, разделяющих многокомпонентные концентрационные волны, рассчитывались аналитически на основе равновесной идеальной модели [1] и приведены в подписях к рисункам. Эти значения в установившемся режиме зависят исключительно от равновесных свойств многокомпонентных систем, не зависят от кинетических параметров и определяются здесь параметрами многокомпонентных изотерм (1), (2). Рассчитанные аналитически и численно значения $\{X_i\}$ на концентрационных плато (выделенные значения к подписям в рис. 2 и 3) полностью совпадают.

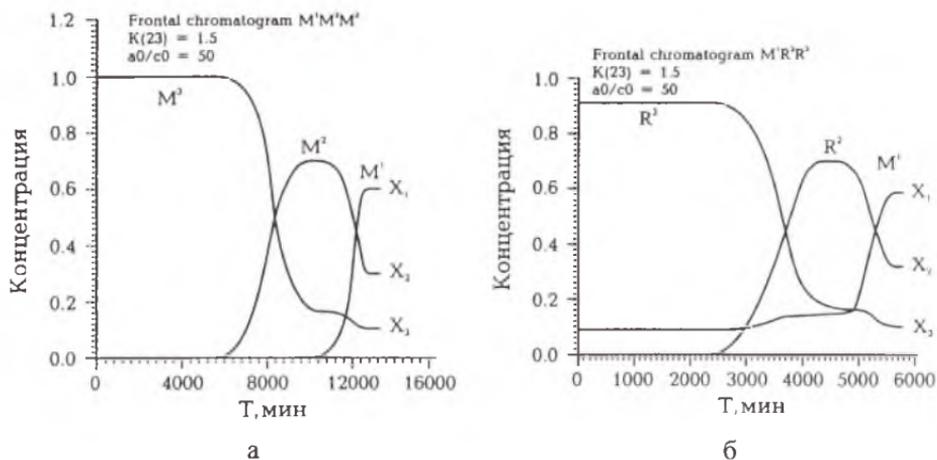


Рис. 2. Стационарные профили концентраций во фронтально вытеснительных хроматограммах ионообменной системы трех равновалентных ионов A/B/C: $Q_B^1 = 10$; $Q_C^1 = 1.5$, ($W_i = 1$); $L = 150 \text{ см}$; $\zeta_1 = \zeta_2 = 0.384 \text{ л/мин}$; $a_0/C_0 = 50$; $u = 1 \text{ см/мин}$; а - фронтальная хроматограмма M¹ M² M³, {X_i} - координаты концентрационных плато между «быстрой» волной M² M³ (волна 2-го рода) и «медленной» волной M¹ M² (волна 1-го рода): т.М¹ {0.6; 0.3; 0.1}, т.М² {0; 0.83; 0.17}, т.М³ {0; 0; 1}; б - фронтальная хроматограмма M¹ R² R³, {X_i} - координаты концентрационных плато между «быстрой» волной R² R³ (волна 2-го рода) и «медленной» волной M¹ R² (волна 1-го рода): т.М¹ {0.6; 0.3; 0.1}, т.Р² {0.137; 0.709; 0.154}, т.Р³ {0; 0.88; 0.12}

Для оценки численных концентрационных профилей в многокомпонентных волнах в стационарном режиме использовались аналитические решения [2, 8-10], полученные для многокомпонентных ленгмюровских систем (или им эквивалентным системам обмена равновалентных ионов) при равенстве дисперсионных параметров (здесь $\zeta_1 = \zeta_2 = \dots = \zeta_m$) для каждого компонента смеси. Особенно удобным для сравнения аналитических и численных решений является полученный при аналитических решениях критерий: соотношения между нормированными безразмерными распределениями концентраций N^l (в многокомпонентной волне l -го рода) каждого из компонентов многокомпонентной смеси в стационарных волнах (при одинаковых факторах размывания) для многокомпонентных ленгмюровских изотерм (8) являются линейными [2, 8-10]

$$N^l = \frac{X_s - X_s^1}{X_s^{l+1} - X_s^1} = \frac{X_j - X_j^1}{X_j^{l+1} - X_j^1}, \quad 1 < s, \dots, j < m. \quad (10)$$

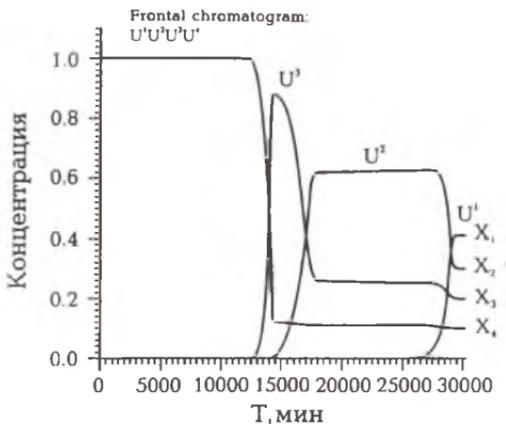


Рис. 3. Стационарные профили концентраций во фронтально вытеснительных хроматограммах ионообменной системы четырех равновалентных ионов $A/B/C/E$: $Q_B^A = 10$; $Q_C^B = 2$, $Q_E^C = 5$ ($W_s = 1$); $L = 250$ см; $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 0.384$ 1/мин; $a_0/C_0 = 50$; $u = 1$ см/мин: фронтальная хроматограмма $U^1 U^2 U^3 U^4$, $\{X_i\}$ - координаты концентрационных плато между тремя волнами: «самой быстрой» волной $U^3 U^4$ (волна 3-го рода); волной $U^2 U^3$ (волна 2-го рода) и «самой медленной» волной $U^1 U^2$ (волна 1-го рода): $\tau.U^1 \{0.4; 0.3; 0.2; 0.1\}$, $\tau.U^2 \{0; 0.629; 0.265; 0.106\}$, $\tau.U^3 \{0; 0; 0.885; 0.115\}$, $\tau.U^4 \{0; 0; 0; 1\}$

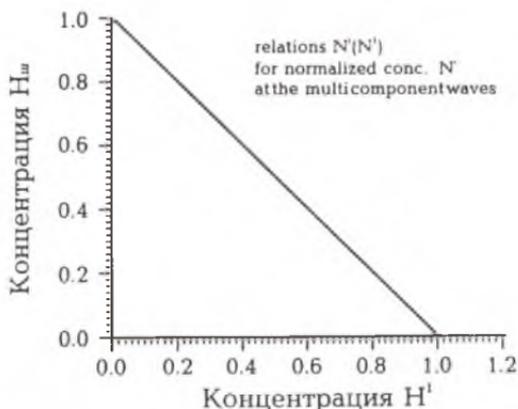


Рис. 4. Соотношения между нормированными концентрациями N^i компонентов в численных расчетах профилей многокомпонентных стационарных волн для фронтально-вытеснительных хроматограмм (рис. 2, 3) и их согласие с аналитическими решениями (10)

Такие линейные соотношения для профилей концентраций в многокомпонентных волнах (рис. 2 и 3) получены и в результате тестовых численных расчетов на ЭВМ для многокомпонентных систем II и III на рис. 4, что подтверждает правильность численных расчетов и их хорошую точность.

Таким образом выбранный метод итерационного счета многокомпонентных равновесий позволяет успешно внедрить модель образования поверхностных комплексов в расчет динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем.

Данная работа проведена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (DFG). Совместный германо-российский Проект N 436 RUS 113/83.

Библиографический список

1. Klein G., Helfferich F. Multicomponent Chromatography M.: Dekker, 1970.
2. Калиничев А.И. // Успехи Химии. 1996. Т. 65. С. 103.
3. Horst J., Hoell W.H., Eberle S. // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 209-231.
4. Hoell W.H., Horst Ju., Wernet M. // Reactive Polymers. 1991. V. 14. P. 251-261.
5. Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M. // Reactive Polymers. 1993. V. 19. P. 123-136.
6. Glueckauf E. Soc.Chem.Ind. Lond., 1955. P. 34.
7. Гельферих Ф. Иониты. М.: Мир, 1962. Гл. 5.
8. Калиничев А.И. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1658.
9. Калиничев А.И. // Журн. физ. Химии. 1985. Т. 59. С. 2000; Теор. осн. хим. техн. 1985. Т. 20. С. 532.
10. Kalinitchev A. Ind. Eng. Chem. Res. 34. 1995. P. 2625.
11. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989.

*Ю.Я.ЛЕБЕДЕВ**

*Государственный научно-исследовательский институт
особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург*

ХРОМАТОГРАММЫ УБЫВАЮЩЕГО ТИПА

Хроматографии как методу разделения веществ 95 лет. Немного меньше – главному принципу хроматографии, сформулированному М.С.Цветом (1910 г): зоны разделяемых веществ выходят из колонки в порядке увеличения их сорбируемости [1]. В настоящее время принцип М.С.Цвета распространяется не только на адсорбционный механизм, но и на другие механизмы разде-

* © Лебедев Ю.Я., 1999