

УДК 541.183

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АППРОКСИМИРУЮЩИХ ФУНКЦИЙ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

В предыдущих сообщениях [2—5] были получены приближенные аналитические решения неравновесных динамических задач для таких случаев, когда изотермы сорбции или обмена могли быть представлены в явном виде, т. е.  $\vartheta = f(\varphi)$  или  $\varphi = F(\vartheta)$ , где  $\vartheta$  и  $\varphi$  — безразмерная концентрация вещества соответственно в неподвижной и подвижной фазах. Были рассмотрены динамика молекулярной физической адсорбции и динамика обмена разнозарядных ионов, для которых справедли-

ва изотерма ленгмюровского типа, а также динамическое осаждение ионов, изотерма которого тоже может быть выражена упомянутым выше способом [2—5].

Данная работа посвящена дальнейшему рассмотрению неравновесной динамики ионного обмена в обоих кинетических вариантах (плечном и гелевом) с учетом продольных эффектов при любых, реально существующих зарядах ионов в растворе и обменнике.

Для описания статических закономерностей процесса воспользуемся изотермой Никольского. Считая, что влияние термодинамических факторов (активностей) невелико, выразим ее через концентрацию [7, 9]

$$M_i^{z_i} M_j^{-z_j} = K_{ij} m_i^{-z_j} m_j^{z_i},$$

где  $Z$  — заряд ионов;  $M$  и  $m$  — концентрации обменивающихся ионов соответственно в фазе ионита и раствора;  $K_{ij}$  — коэффициент ионообменного равновесия.

Рассматривать это уравнение в условиях фильтрации раствора через колонку удобно в линейных концентрациях  $N$  и  $n$ , связанных с объемными соотношениями  $N = M(S_0 - Q)$ ,  $n = mQ$ , где  $Q = S_0 \epsilon$  — площадь переноса раствора;  $S_0$  — сечение колонки;  $\epsilon$  — доля свободного от ионита пространства (порозность). Теперь изотерма ионного обмена запишется

$$N_j^{z_j} N_i^{-z_j} = K'_{ij} n_i^{-z_j} n_j^{z_i}; K_{ij} = K'_{ij} \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)^{z_i - z_j}, \quad (1)$$

где  $K'_{ij}$  — колоночный коэффициент ионного обмена. Перейдем, как обычно, к безразмерным концентрациям  $\varphi = n/n_0$ ,  $\Phi = N/N_0$  и введем ионное отношение  $h = n_0/N_0 = \sum n_k / \sum N_k$ , где  $k = 1, 2, \dots, j, \dots$ . Если  $N_0$  — обменная емкость единицы длины иона в колонке сечения  $S_0$  при порозности  $\epsilon$ , то условие эквивалентности обмена  $N_0 = \sum N_k = \text{Const}$ ,  $n_0 = \sum n_k = \text{Const}$  перейдет в  $\sum \varphi_k = \sum \Phi_k = 1$  и уравнение (1) примет следующий вид:

$$\Phi_i \varphi_j^{-\lambda} R_{ij} = \varphi_i \Phi_j^{-\lambda}; R_{ij} = K'_{ij} {}^{1/2} h; \lambda = \frac{z_i}{z_j}. \quad (2)$$

При анализе обмена двух конкретных ионов формулу (2) можно представить для иона, поступающего в колонку, таким образом

$$R(1 - \Phi) \Phi^{-\lambda} = (1 - \varphi) \varphi^{-\lambda}. \quad (3)$$

Значения безразмерной константы ионного обмена  $R > 1$  соответствуют выпуклости изотермы (3), т. е. при данной входной концентрации поступающего в колонку иона  $n_{0j}$  и в зависимости от сродства ионов к обменнику ( $K_{ij}$ ) наблюдается вытеснение заряжающего иона ( $i$ ) в количестве, обеспечивающем условие  $d\Phi/d\varphi|_{\varphi=0} > 1$ .

Заметим, что, как следует из константы  $R_{ij}$  (2), вопрос о выпуклости изотермы решается неоднозначно при  $\lambda \neq 1$ , поскольку  $R$  зависит не только от  $K_{ij}$ ,  $h$ , но и от знака показателя степени при  $h$ . Поэтому во избежание инверсии условия обмена подбираются соответствующим образом. Кроме того, при  $\lambda \neq 1$  соотношение (3) не позволяет выразить  $\Phi$  или  $\varphi$  в явном виде, поэтому представим (3) в параметрической форме через равновесный параметр  $s = F(\Phi)/\Phi$

$$\Phi = (1 - R s^\lambda) (s - R s^{\lambda-1})^{-1} = \Phi(s, R, \lambda). \quad (4)$$

Такая форма использовалась нами в работе [7], где неравновесность процесса описывалась кинетическим уравнением со временем запаздывания по Бреслеру, ограниченность которого и неадекватность во многих случаях ионного обмена нами доказана [2]. Поэтому в дальнейшем будем описывать кинетику феноменологическими линейными уравнениями внешне- и внутридиффузионного типа, которые вместе с

уравнением динамики для фронтальной ионообменной хроматографии дают следующую систему [2, 3]:

$$\varphi - \vartheta = \frac{D^*h}{v} \frac{d\varphi}{dz}; \quad \frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_1 h}{v} [F(\vartheta) - \varphi]; \quad \frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_2}{v} [\vartheta - f(\varphi)], \quad (5)$$

где  $D^*$  — эффективный коэффициент продольного массопереноса;  $\beta_1, \beta_2$  — параметры внешне- и внутридиффузионного массообмена;  $v = uh(1+h)^{-1}$  — скорость движения стационарного фронта;  $z = x - vt$  — подвижная координата;  $u$  — средняя скорость раствора.

Рассмотрим круг вопросов, связанных с возможностью применения внешнедиффузионного уравнения кинетики. Это может быть ионный обмен при низких концентрациях или при использовании материала, имеющего непроницаемую внутреннюю структуру или содержащего активные центры на поверхности гранул. Кроме того, кинетику обмена больших органических ионов и тяжелых комплексов, не способных диффундировать внутрь набухших гелеподобных гранул ионита на основе сшитого полистирола и подобных ему материалов, также можно описывать уравнением внешнедиффузионного типа [6, 8, 9]. Используя параметрическую форму [4], исключив  $dz$  из первого и второго уравнения системы (5), получим соотношение

$$G_1 (\xi' \vartheta + \vartheta' \xi) \vartheta^{-1} = (\xi - 1)(s - \xi)^{-1}; \quad G_1 \equiv D^* h^2 \beta_1 v^{-2}, \quad (6)$$

где  $G_1$  — динамический параметр ( $0 < \infty$ );  $\xi = \varphi/\vartheta$  — неравновесный параметр, аналогичный  $s$  (4),  $\vartheta' = d\vartheta/ds$ ,  $\xi' = d\xi/ds$ . Решение, удовлетворяющее (6), представляет собой межфазное соотношение концентраций втекающего иона в параметрической форме, которое мы будем искать в виде аппроксимирующей функции  $\xi(s, R, \lambda, G_1)$  такого характера.

$$\xi(s, R, \lambda, G_1) = (A + Bs + Es^2)(1 + Cs)^{-1}. \quad (7)$$

Функция вида (7) будет использоваться также для аппроксимации решения уравнений динамики и кинетики внутридиффузионного типа — первое и третье из (5) — для параметрического представления которых введем равновесный  $g = f(\varphi)/\varphi$  и неравновесный  $\gamma = \vartheta/\varphi$  параметры. Тогда получаем выражения ( $\gamma' = d\gamma/dg$ ,  $\varphi' = d\varphi/dg$ )

$$\varphi = \frac{R - g\lambda}{Rg - g\lambda}; \quad \frac{\gamma'\varphi + \varphi'\gamma}{\varphi\gamma} = G_2 \frac{\gamma - g}{1 - \gamma}; \quad G_2 = \frac{D^* h \beta_2}{v^2}, \quad (8)$$

первое из которых является уравнением изотермы  $\varphi(R, g, \lambda)$ , а из второго, аналогичного (6), мы будем определять межфазное соотношение концентраций в виде  $\gamma(g, R, \lambda, G_2) = (A + Bg + Eg^2)(1 + Cg)^{-1}$ .

Константы аппроксимирующих функций вида (7) находятся из формул, получающихся при подстановке в уравнения (6) или (8) крайних условий  $\varphi = 0$ ,  $\vartheta = 0$ ,  $s = s_0$ ,  $\xi = \xi_0$  ( $g = g_0$ ,  $\gamma = \gamma_0$ ) и  $\varphi = \vartheta = 1$ ,  $s_1 = \xi_1 = 1$  ( $g_1 = \gamma_1 = 1$ ). После ряда преобразований получаем эти формулы

$$C = (2s_0 N_1)^{-1} [N_2 \pm (N_2^2 - 4N_3 N_1 s_0)^{1/2}], \quad (9)$$

$$\text{где } N_1 = (1 - s_0)(\xi_1' + s_0 \xi_0') - (1 - \xi_0)(1 + s_0); \quad N_2 = (1 + 3s_0)(1 - \xi_0) - 2s_0 \xi_0'(1 - s_0) - \xi_1'(1 - s_0^2); \quad N_3 = (1 - s_0)(\xi_0' + \xi_1') - 2(1 - \xi_0).$$

$$D = [\xi_1'(1 + C)^2 - \xi_0'(1 + Cs_0)^2](1 - s_0)^{-1} [2 + C(1 + s_0)]^{-1}, \quad (10)$$

$$B = C(1 + \xi_1') + \xi_1' - 2D; \quad A = 1 + C - B - D. \quad (11)$$

Входящие сюда крайние значения вычисляются из уравнения (6)

$$\xi_0' = G_1 \xi_0 [1 + G_1 \xi_0 + 2G_1(\xi_0 - s_0)]^{-1}; \quad s_0 = R^{-1/\lambda}, \quad (12)$$

$$\xi_1' = (2G_1)^{-1} \{G_1 - \vartheta_1' - G_1 \vartheta_1' \pm [(G_1 - \vartheta_1' - G_1 \vartheta_1')^2 + 4G_1^2 \vartheta_1']^{1/2}\}, \quad (13)$$

$$\xi_0 = (2G_1)^{-1} \{G_1 s_0 - 1 \pm [(G_1 s_0 - 1)^2 + 4G_1]^{1/2}\}; \quad \vartheta_1' = (R - 1)^{-1}. \quad (14)$$

По формулам (9), (10), (11) определяются константы аппроксимирующей функции для внутридиффузионной задачи (8) при подстановке вместо  $s_0, \xi_0, \xi_0', \xi_1'$  соответственно краевые значения  $g_0, \gamma_0, \gamma_0', \gamma_1'$ . Последние определяются

$$\gamma_0' = G_2 (G_2 + 3\gamma_0 - 2)^{-1}; \quad \varphi_1' = R(1 - R)^{-1}; \quad g_0 = R^{1/\lambda}, \quad (15)$$

$$\gamma_1' = 0,5 \{ -\varphi_1' (1 + G_2) \pm [(1 + G_2)^2 \varphi_1'^2 + 4G_2\varphi_1']^{1/2} \}, \quad (16)$$

$$\gamma_0 = 0,5 [1 - G_2 \pm \sqrt{(1 - G_2)^2 + 4G_2g_0}]. \quad (17)$$

Проверку соответствия аппроксимации (7) точному решению уравнений (6) и (8) осуществляли подстановкой конкретных значений параметров, получающихся при выборе наиболее неблагоприятных условий — сильно выпуклые изотермы при средних значениях  $G_i$  ( $1 \div 10$ ). Можно констатировать вполне удовлетворительное совпадение правой и левой частей уравнений (6) и (8) и весьма незначительное колебание аналитического приближенного решения вокруг точного. Небольшой вариацией значений  $\xi_1'$  (13) и  $\gamma_1'$  (16) для соответствующих задач можно добиться отклонения решений в пределах  $\sim 5\%$  в практически важной области концентраций  $\varphi$  и  $\psi$  ( $0,1 \div 0,9$ ) за счет некоторой потери точности на концах интервала, где экспериментальные ошибки также сильно возрастают.

Используя уравнение (7), построим семейство динамических кривых, представляющих собой решение внешнедиффузионной и внутридиффузионной задач для ионного обмена при  $R=10, \lambda=1/3, \lambda=3$  и некоторых значениях  $G_i$  (рис. 1). Как следует из графических данных (кривые 2, 4, 5), несмотря на резкое различие статических закономерностей (крутизна изотерм  $df/d\varphi|_{\varphi=0}$  различается в сотни раз), вид динамических кривых при пленочной диффузии и небольших значениях  $G_1$  ( $\approx 1$ ), т. е. межфазные распределения концентраций вытесняющего иона, практически сходен. Следовательно, формы и ширина колоночных кривых также будут мало различаться. При больших значениях  $G_1$  ( $\sim 10$ ) динамические кривые различаются намного сильнее, т. е. резче проявляются закономерности статики, которые при малых  $G_1$  смазаны. Таким образом, при разделении смеси ионов во внешнедиффузионной кинетической области желательнее подбирать условия, соответствующие большим значениям  $G_1$ , хотя, как показано нами в [3, 5], это значительно продлевает эксперимент, поскольку  $G_1 \approx 0,035 (ud)^{-1/2}$

где  $u$  — линейная скорость движения раствора;  $d$  — средний диаметр гранул сорбента.

При гелевой кинетике наблюдается тенденция влияния характера изотермы на вид динамического межфазного распределения при любых значениях  $G_2$  (рис. 1, 6 и 7), что позволяет заключить, что разделение ионов, особенно неорганических катионов, проявляющих невысокую селективность на смолах, следует вести, обеспечив лимитирование кинетики внутренней диффузией. Например, некоторое увеличение коэффициентов селективности неорганических ионов при увеличении содержания ДВБ в сульфополистирольных смолах [8] соответствует в динамике ионообмена большому вкладу внутренней диффузии в кинетику процесса и, естественно, попадает под рассмотрение нашей модели

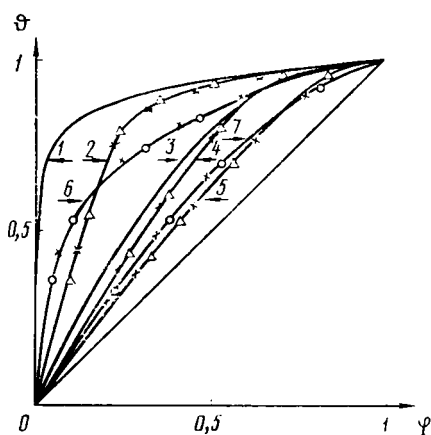


Рис. 1. Межфазные соотношения концентраций обменивающихся ионов при  $R=10$  изотермы (3).

1, 3 — изотермы соответственно при  $\lambda=1/3$  и  $\lambda=3$ ; 2, 4, 5 — внешнедиффузионная кинетика при  $G$  и  $\lambda$ , равных соответственно 10 и  $1/3, 1$  и  $1/3, 1$  и 3; 6, 7 — внутридиффузионная кинетика при  $G$  и  $\lambda$ , равных соответственно 1 и  $1/3, 1$  и 3.

Представляя уравнение динамики (5) в параметрической форме, можно получить с учетом (4), (7) уравнения стационарного фронта:  $z(s)$  — колоночное распределение концентраций в ионите для внешнедиффузионной задачи и  $z(g)$  — выходную кривую для внутридиффузионной задачи в общем виде, где в качестве аргументов выступают равновесные параметры  $s$  или  $g$

$$z(s) = D^* h v^{-1} \int [\xi (\ln \theta)' + \xi'] (\xi - 1)^{-1} ds + \text{Const}, \quad (18)$$

где  $\xi = \xi(s)$ ,  $(\ln \theta)' = d \ln \theta(s) / ds$ ,

$$z(g) = \frac{D^* h}{v} \int \frac{d \ln \varphi(g) / dg}{1 - \gamma(g)} dg + \text{Const}. \quad (19)$$

Интегрирование выражений (18), (19) ведется при конкретных значениях  $\lambda$  и принципиальных трудностей не представляет, так как множители в знаменателе  $\xi(s, R, G_1) - 1$  или  $1 - \gamma(g, R, G_2)$  всегда имеют один корень, равный единице, и легко раскладываются на множители. Это позволяет свести выражения (18) и (19) к сумме табличных интегралов, хотя для некоторых значений  $\lambda$  полученные выражения могут быть достаточно громоздкими.

Из константы  $R$  следует, что при  $\lambda = Z_i / Z_j < 1$  (вытесняющий ион имеет больший заряд) значение  $R > 1$ , соответствующее выпуклой изотерме, достигается при незначительных величинах  $h$  за счет более высокого сродства входящего иона к обменнику. Это отвечает малым входным концентрациям и, следовательно, определяет тип кинетики в основном как внешнедиффузионный. При  $\lambda > 1$  (вытесняющий ион имеет меньший заряд) обеспечить выпуклость изотермы можно лишь при достаточно больших значениях  $h$ , т. е. при таких входных концентрациях, когда лимитирующей стадией кинетики будет внутренняя диффузия [6, 8, 9] при отсутствии прочих факторов, обуславливающих внешнедиффузионный массоперенос, ситовый эффект и т. п., что отмечалось при обосновании формулы (6). Разложение подынтегральных выражений в формулах (18) и (19) производится методом неопределенных коэффициентов при использовании определителей [1] или каких-либо других приемов решения линейных неоднородных уравнений.

Приведем в качестве примера уравнения стационарного фронта для внешнедиффузионной задачи при  $\lambda = 1/2$  (20) и внутридиффузионной задачи при  $\lambda = 2$  (21), которые соответственно выражены через равновесные безразмерные параметры  $s$  и  $g$

$$z(s) = \frac{D^* h}{Dv} \left[ \frac{H_1}{2} \ln s + H_2 \ln (R - \sqrt{s}) + \frac{H_3}{R} \ln (R \sqrt{s} - 1) + H_4 \ln (1 - \sqrt{s}) + H_5 \ln (1 + \sqrt{s}) - \frac{H_6}{2} \ln (a - s) + \frac{H_7}{2 \sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a} + \sqrt{s}}{\sqrt{a} - \sqrt{s}} \right] + \text{Const}, \quad (20)$$

$$\text{где } a = \frac{A-1}{D}; H_1 = -\frac{A}{a}; H_4 = \frac{(A+B+D)(2R-1)}{2(R-1)^2(1-a)};$$

$$H_5 = \frac{(A+B+D)(2R+1)}{2(R+1)^2(a-1)}; H_6 = D + H_5 + H_4 + H_1 + H_2 + \frac{H_3}{R};$$

$$H_7 = \{A + a[H_2 + H_1(R^2 + 1) + R(H_4 - H_5 + H_3)]\} R^{-1},$$

$$H_2 = \{R^2(a-1)[(R-1)H_4 - (R+1)H_5] + R^2(A+B+D) - A - DR^4 - a(R^2+1)H_1\} (R^2-1)^{-1}(R^2-a)^{-1}; H_3 = \{R^2[A+B+D - (a-1)(H_4 + H_5) + H_2(R^2-a) + 2AR] [R(aR^2-1)]^{-1}.$$

$$z(g) = \frac{D^* h R}{v} \left[ Q_1 \ln g + Q_2 \ln (g-1) + \frac{Q_3}{D} \ln (Dg + 1 - A) + \right.$$

$$+ Q_4 \ln(R-g) + \frac{Q_5}{2} \ln(R-g)^2 + \frac{Q_6}{2\sqrt{R}} \ln \frac{\sqrt{R}+g}{\sqrt{R}-g} \Big] + \text{Const}, \quad (21)$$

$$Q_1 = [R(A-1)]^{-1}; \quad Q_2 = (1+C)(R-1)^{-1}(1+D-A)^{-1};$$

где  $Q_3 = D(Q_5 - Q_4 - Q_2 - Q_1)$ ;  $Q_4 = [(DR-b)Q_5 -$   
 $-(a-1+A)Q_6 - C - (R-AR+1)Q_1 - RQ_2(1+D-$   
 $-A)](DR-A+1)^{-1}$ ;  $Q_5 = [2a(1-CR) - b(2C-1) - RQ_1(aA +$   
 $+ b)](a^2R - b^2)^{-1}$ ;  $a = 2(1-A) - D(1+R)$ ;  $b = 2DR + (R+1)(A-1)$ .

На рис. 2 приведены профили стационарных фронтов в концентрационном выражении  $z(\theta)$  и  $z(\varphi)$  для различных случаев динамики ионного обмена (масштаб по оси  $z$  на рис. 2, А для удобства уменьшен в 3 раза по сравнению с рис. 2, Б). Сравнивая кривые распределения

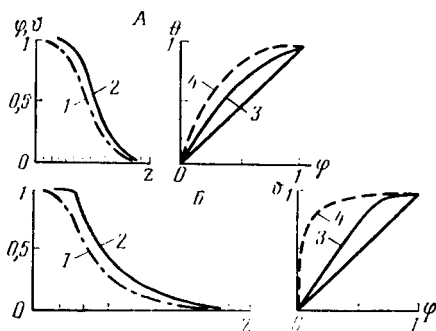


Рис. 2. Профили стационарного фронта ионообменной хроматографии и соответствующие им соотношения концентраций при  $R=10$ ,  $J_1=J_2=1$ . А — внутридиффузионная кинетика,  $\lambda=2$ ; Б — внешнедиффузионная кинетика,  $\lambda=1/2$ ; 1 — выходные кривые  $\Phi(Z)$  — жидкая фаза; 2 — колоночные кривые  $\Phi(Z)$  — твердая фаза; 3 — соотношения концентраций при  $G_1=1$ ; 4 — соответствующие изотермы обмена. Остальные обозначения даны в тексте.

вещества по слою сорбента  $\theta(z)$  в том и другом случаях, можно видеть характерный «хвост» при низких относительных концентрациях  $\theta$  для внешнедиффузионной кинетики и «завал» фронта в области  $\theta$ , близкой к предельным значениям, соответствующий внутридиффузионной задаче, в противоположность резкому обрывистому профилю при внешней диффузии (рис. 2, Б). Таким образом, на основании решения поставленной задачи полученные результаты, адекватные известным экспериментальным фактам.

Заметим в заключение, что, хотя большее или меньшее совпадение правой и левой частей дифференциального уравнения при подстановке аппроксимирующей функции и конкретных значений аргументов является достаточным критерием соответствия точно и приближенного решений при условии непрерывности и гладкости иско-

мой функции, мы также производим дополнительную проверку предлагаемой аппроксимации путем точного численного интегрирования на ЭВМ. На графиках (рис. 1 и 2) результаты точного численного интегрирования отмечены крестиками. Можно констатировать хорошее соответствие точного и приближенного аналитического решений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. Изд. 10-е. М.: Наука, 1965.— 2. Каменев А. С. Феноменологическое решение некоторых задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения с использованием аппроксимирующих функций.— Автореф. канд. дис. М.: ТСХА, 1980.— 3. Каменев А. С. Использование аппроксимирующих функций для решения задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения.— Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 169—174.— 4. Каменев А. С. Решение задачи неравновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов при помощи аппроксимирующих функций. Сообщ. III.— Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 11, с. 2879—2880.— 5. Каменев А. С., Рачинский В. В. Решение задачи неравновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов при помощи аппроксимирующих функций. Сообщ. IV.— Там же, с. 2880—2882.— 6. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1980.— 7. Рачинский В. В., Каменев А. С. Феноменологическая модель динамической сорбции и хроматографии.— Изв. ТСХА, 1978, вып. 2, с. 193—200.— 8. Римап В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973.— 9. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980.

Статья поступила 18 ноября 1983 г.

#### SUMMARY

An approximate analytical solution of ion-exchange dynamik problem by the different charges for the film and gel Rinetics separately is obtained, in view of axial diffusion.