

І.М.Петрушка, О.В.Стокалюк*, М.С.Мальований, Я.М.Захарко
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ДВОКОМПОНЕНТНИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНИКІВ МЕТОДОМ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

© Петрушка І.М., Стокалюк О.В., Мальований М.С., Захарко Я.М., 2007

Розроблена математична модель хроматографічного розділення двокомпонентних сумішей для гетерогенної поверхні адсорбату із змінним складом рухомої фази та доведена її адекватність реальному процесу.

The mathematical model of chromatographic separations of 2th component mixtures is developed for the heterogeneity of the adsorbent surface with variable composition of mobile phase and its adequacy is led to to the real process.

Постановка проблеми. Очищення стічних вод, забруднених багатокомпонентними органічними сумішами, значно ускладнюється внаслідок їх однорідності. У таких випадках можна використовувати багатоступеневе очищення по кожному з забрудників, але отримати очищену стічну воду та класифікувати кожен з забрудників, які подібні за фізико-хімічними властивостями, не використовуючи складні схеми, практично неможливо. Тому ефективним методом очищення може бути процес рідинної хроматографії, завдяки якому вдається не тільки очистити стічні води від суміші розчинників, але й пізніше отримати окремо чисті розчинники, які можна використати в технологічному процесі.

У рідинній хроматографії, вивчення умов адсорбції з змінним складом рухомої фази часто використовується для покращання процесу хроматографічного розділення. Для гетерогенної поверхні адсорбенту механізм багатокомпонентної адсорбції ускладнений, оскільки це зумовлює конкуренцію між молекулами на кожному з центрів адсорбції [1,2]. Багатокомпонентну адсорбцію у цьому разі можна описувати моделлю IAS для кожної поверхні окремо; загальна адсорбція є сумою адсорбованих компонентів на кожному з активних місць [1]. У гетерогенній адсорбційній моделі (HIAS), поверхню адсорбенту зображають з врахуванням активності центрів адсорбції. Такий підхід вимагає низки регульованих параметрів, а також розрахунку енергії на адсорбуючій поверхні.

Основним завданням при цьому є перевірка відповідності моделі для компонентів-забрудників стічних вод, визначення можливості прогнозування рівноваги для бінарної системи щодо забрудників за наявності кількох активних центрів (тобто гетерогенній поверхні адсорбції).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процеси хроматографії моделюються на основі певних припущень і описуються теоретичними моделями.

Модифіковану модель ізотерми бі- Langmuira можна використовувати для розрахунку двомісної гетерогенної поверхні. Ізотерма виражається рівнянням

$$q_A^* = \frac{q_{A1}^\infty \cdot K_1 \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m}{1 + K_1 \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m} + \frac{q_{A11}^\infty \cdot K_{11} \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m}{1 + K_{11} \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m}. \quad (1)$$

Явище змінного рухомого фазового складу для нормальних фазових систем підпорядковується умовам лінійної ізотерми і описується на основі теоретичної моделі адсорбції [3–6]. У цих моделях, адсорбція на полярній адсорбуючій поверхні пояснюється, як конкуренція між молекулами розчину і модифікатора на центрах адсорбції.

Модифікована модель ізотерми Unilan використовується для розрахунку процесів адсорбції гетерогенності поверхні з врахуванням енергії активації. У рівнянні Unilan враховується загальна активна поверхня [2]. Енергія активації описується рівнянням:

$$f(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_{\max} - E_{\min}} & \text{for } E_{\min} < E < E_{\max} \\ 0 & \text{for } E < E_{\min} \text{ or } E > E_{\max} \end{cases} \quad (2)$$

Модифіковане рівняння Unilan для неідеальної рухомої фази може виражатись через інтегральну залежність:

$$q_A^* = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q_A^\infty \cdot K \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m}{1 + K \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m} f(E) dE; \quad (3)$$

$$q_A^* = \frac{q_A^\infty}{(2h)} \ln \left(\frac{1 + q_A^\infty \cdot K \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m \cdot \exp(h)}{1 + K \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m \cdot \exp(-h)} \right), \quad (4)$$

де $K = K_0 \exp(\bar{E}/RT)$; $\bar{E} = (E_{\min} + E_{\max})/2$; $h = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{2RT}$.

Параметр h характеризує гетерогенність поверхні, а для однорідної поверхні $h = 0$.

Для математичного моделювання рівноваги між концентрацією компоненту в рухомих та стаціонарних фазах необхідно передбачити диференційний масовий баланс для одного та i -го компоненту в рухомій фазі [3–6]:

$$\frac{\partial c_i^m}{\partial t} + F \frac{\partial \Gamma_i^*}{\partial t} + \omega \frac{\partial c_i^m}{\partial z} = D_a \frac{\partial^2 c_i^m}{\partial z^2}, \quad (5)$$

де $\omega = u / \varepsilon_t$ – швидкість в найвужчому перерізі; ε_t – загальна пористість колони; D_a – коефіцієнт дисперсії, пов'язаний з ефективністю колони, $N = \omega L / 2D_a$; c_i^m – концентрація компоненту в рухомій фазі; t, z – координати часу та простору, Γ_i^* – додаткова адсорбція в рівновазі з c_i^m .

Теорія рівноваги під час хроматографії описується ідеальною моделлю, яка враховує рівновагу між складовими концентраціями в рухомій та стаціонарній фазах і нехтує осьовою дисперсією та кінетичними ефектами.

Найпростіша модель була запропонована в [9] з назвою “конкурентна ізотерма Langmuira” для розрахунку рівноваги адсорбції в бінарній системі (розчин-модифікатор). Якщо коефіцієнти ізотерми “розчинник-модифікатор” відомі, тоді коефіцієнти конкурентної ізотерми “розчин-модифікатор” за відомих концентрацій модифікатора можна визначити.

У гетерогенній адсорбційній моделі (HIAS), розробленій в [9], поверхня адсорбенту подана з врахуванням активності центрів адсорбції. Такий підхід вимагає низки регульованих параметрів, а також розрахунку енергії на адсорбуючій поверхні.

Мета роботи. Метою роботи було розробити математичну модель технологічного процесу хроматографічного розділення двокомпонентних органічних розчинників, які містяться в стічних водах, здійснити експериментальні дослідження процесу та довести адекватність математичної моделі реальному процесу.

Математична модель процесу. Для математичного моделювання рівноваги між концентрацією компоненту в рухомих і стаціонарних фазах необхідно передбачити диференційний масовий баланс для одного та i -го компоненту в рухомій фазі, використовуючи рівняння (5).

Додаткова адсорбція для суміші компоненту рухомої фази в адсорбційній колоні і інертної фази виражається таким рівнянням :

$$\Gamma_A^* = q_A^* - q_A^* \cdot x_A^m = q_A^* (1 - x_A^m) \quad (6)$$

Для розчину з незначною концентрацією $\Gamma_i^* \cong q_i^*$.

Розрахунок в мольних частках здійснювали за рівнянням

$$\frac{\partial x_i^m}{\partial t} + F \frac{\partial \Gamma_i^*}{\partial t} \cdot \frac{M^m}{\rho^m} + \omega \frac{\partial x_i^m}{\partial z} = D_a \frac{\partial^2 x_i^m}{\partial z^2}, \quad (7)$$

де M^m і ρ^m – еквівалентна мольна маса і густина рухомої фази; $M^m = f(x_i^m)$, $\rho^m = f(x_i^m)$.

Для опису хроматографічного процесу використовуємо пограничні умови Danckwerts-типу, для яких

$$t > 0; \quad z = 0; \\ u(x_i, F(t) - x_i^m(t, 0)) = -D_a \frac{\partial x_i^m(t, 0)}{\partial z}, \quad (8)$$

де $x_i, F(t)x$ – визначає профіль імпульсу зразка.

Тоді отримаємо

$$x_i, F(t) = \begin{cases} x_{i,F} & \text{for } t \in [0, t_p] \\ 0 & \text{for } t > t_p \end{cases}. \quad (9)$$

Визначення додаткової адсорбції проводили з використанням імпульсного методу. Математичний аналіз ґрунтується на принципах класичної теорії рівноваги.

Теорія рівноваги під час хроматографії описується ідеальною моделлю, яка враховує рівновагу між складовими концентраціями в рухомих і стаціонарних фазах і нехтує осьовою дисперсією і кінетичними ефектами. Ідеальну модель для i -го стандартного компонента можна розрахувати за залежністю

$$\frac{\partial x_i^m}{\partial t} + \left(\frac{\omega}{1 + F(d\Gamma_i^* / dx_i^m)(M^m(x_i^m) / \rho^m(x_i^m))} \right) \frac{\partial x_i^m}{\partial z} = 0. \quad (10)$$

Час появи імпульсу виражений як

$$t_{\Gamma_1}(x_i^m) = t_{\Gamma_0} \left(1 + F \frac{d\Gamma_i^*}{dx_i^m} \frac{M^m(x_i^m)}{\rho^m(x_i^m)} \right), \quad (11)$$

де $t_{\Gamma_0} = \frac{L}{\omega}$ – час до появи імпульсу (тобто, мертвий час колони), при довжині колони L .

Залежність (11) можна використовувати для розрахунку додаткової адсорбції компоненту $i = A$

$$\Gamma_A^* = \int_0^{x_A} \left(\frac{t_{\Gamma}/t_{\Gamma_0} - 1}{F} \right) \frac{\rho^m(x_i^m)}{M^m(x_i^m)} dx_A \quad (12)$$

або

$$\Gamma_A^* = \int_0^{x_A} \left(\frac{t_{\Gamma}/t_{\Gamma_0} - 1}{F} \frac{\rho^m(x_i^m)}{M^m(x_i^m)} dx_A \right). \quad (13)$$

У рівняннях. (12) і (13), Γ_A^* – це додаткова адсорбція, відповідна об'єму адсорбенту (наприклад, моль/(см³ адсорбенту)).

Експериментальні дослідження. Для досліджень використовувався рідинний хроматограф. HPLC LaChom MERCK. Експеримент проводили з насиченням колони полярним розчинником (тобто, етиловим ацетатом або ізопропанолом). Довжина та діаметр колони відповідно 250мм і 4мм, яка заповнена кремнеземом LiChrospher® Si 60 з діаметром пор 60 Å, розміром частинок 5 μm фірми (Merck, Darmstadt, Німеччина).. Для того, щоб встановити ізотерми адсорбції, колону врівноважувалась для кожної з концентрацій стандартної суміші, тобто до отримання горизонтальної лінії на детекторі, яка характеризує насичення адсорбату відповідної концентрації

компонентом рухомої фази, імпульс подавався з незначним надлишком концентрації. Досліджувались двокомпонентні суміші “етилацетат – гексан”, “С5-гексан” та “ізопропанол – гексан”.

Розрахунок моделі ізотерми для двокомпонентних сумішей. Отримані дослідні дані у вигляді залежності $t_r = f(C)$ застосовані для взаємозаміни моделі ізотерми. Перша похідна із рівняння ізотерми для дифузійного піка пов'язана з часом появи піка в ідеальній моделі за допомогою рівняння:

$$t_r(C) = t_0 \left(1 + F \frac{dq^*}{dx} \left(\frac{M_e}{\rho_e} \right) \right). \quad (14)$$

Для того, щоб можна було розрахувати баланс маси моделі використовували коефіцієнт перерахунку концентрації між коефіцієнтом активності та концентрацією в мольних частках. Значення густини рухомої фази, яка характеризує мольну масу розраховано згідно з рівнянням:

$$\text{де } \rho_e = \sum_{i=1}^N \rho_i x_i; M_e = \sum_{i=1}^N M_i x_i, \quad (15)$$

де X_i – масова частка компоненту в рухомій фазі.

Для отримання оптимального рівняння моделі ізотерми сорбції системи “С5-гексан” використано моделі ізотерм: bi Langmuira, Tothat та Unilan.

Внаслідок розрахунків отримано такі залежності:

Ізотерма bi-Langmuira :

$$q_{C5}^* = \frac{b_I \Gamma_I^\infty \gamma_1 x_1}{(1-x_1)\gamma_3 + b_I \gamma_1 x_1} + \frac{b_{II} \Gamma_{II}^\infty \gamma_1 x_1}{(1-x_1)\gamma_3 + b_{II} \gamma_1 x_1}. \quad (16)$$

Ізотерма Unilan:

$$q_{C5}^* = \frac{\Gamma_{C5}^\infty}{(2h)} \ln \left(\frac{(1-x_1)\gamma_3 + b_1 x_1 \gamma_1 \exp(h)}{(1-x_1)\gamma_3 + b_1 x_1 \gamma_1 \exp(-h)} \right). \quad (17)$$

Ізотерма Totha:

$$q_{C5}^* = \frac{\Gamma_{C5}^\infty x_1 \gamma_1}{\left[b_1 + (x_1 \gamma_1)^h \right]^{\frac{1}{h}}}. \quad (18)$$

Результати розрахунків моделей ізотерми та розраховані параметри рівнянь наведені в таблиці та на рис. 1.

Як видно із даних, всі запропоновані ізотерми мають похибку $\pm 0.05\%$. Модель ізотерми Totha не враховувалась, оскільки сталі рівняння не мають фізичного значення. Порівняння наведених даних свідчить, що найкоректнішою є модель Unilana, яку використано для подальшої обробки даних.

Розрахункові значення параметрів моделі ізотерми

Склад	Модель ізотерми	Сталі моделі ізотерми			
		Γ_{C5}^∞	b_1	Γ_{C5}^∞	b_2
C5 : hex	bi Langmuira	$\Gamma_{C5 1}^\infty = 3.3665$	$b_1 = 17.457$	$\Gamma_{C5 2}^\infty = 36.0722$	$b_2 = 482.06$
	Totha	$\Gamma_{C5}^\infty = 99.958$	$b_1 = 0.2769$	$b_2 = 0.0446$	+
	Unilan	$\Gamma_{C5}^\infty = 0.5914$	$b_1 = 0.5864$	$h = 6.9708$	+
ETA : hex	Unilan	$\Gamma_m^\infty = 0.4470$	$b_1 = 4.8300$	$h = 1e-5$	+
	Langmuira	$\Gamma_m^\infty = 0.7472$	$b_1 = 1.0106$	+	+
Iso : hex	Unilan	$\Gamma_m^\infty = 0.1418$	$b_1 = 4.7696$	$h = 1.7927$	+
	Unilan	$\Gamma_m^\infty = 0.2135$	$b_1 = 905.9$	$h = 3.4187$	+
	Langmuira	$\Gamma_m^\infty = 0.1118$	$b_1 = 2272.4$	+	+

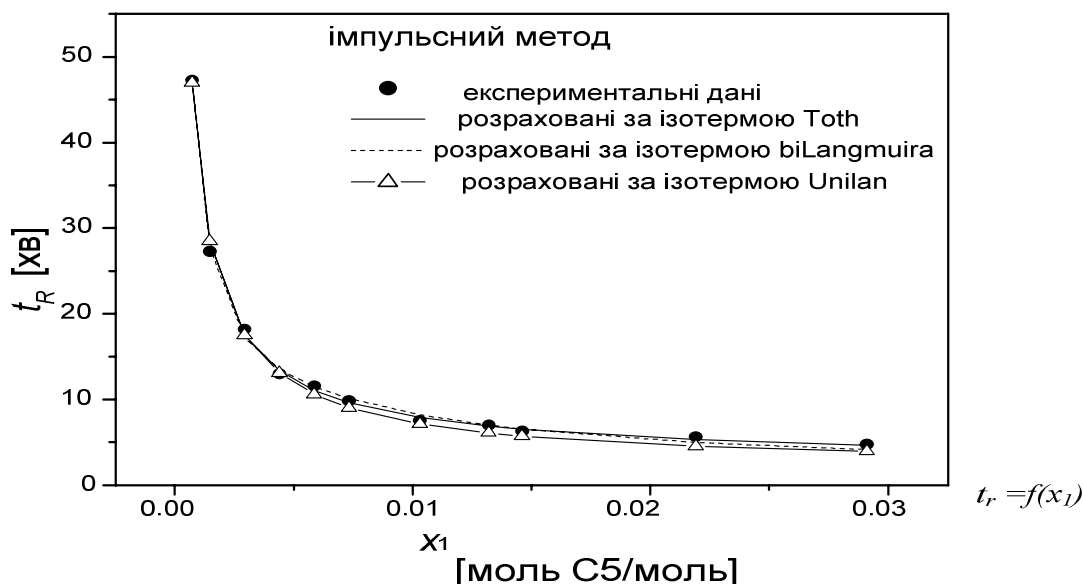


Рис. 1. Ізотерми системи “С5-гексан” за умови $t_r = f(x_1)$

Для розрахунку оптимального рівняння ізотерми сорбції для систем “ізопропанолу – гексан” та “етилацетат – гексан” розглянуто такі моделі ізотерми: Unilan, Langmuira.

Ізотерма Langmuira:

$$q_m^* = \frac{\Gamma_m^\infty b_2 \gamma_2 x_2}{b_2 \gamma_2 x_2 + (1-x_2)\gamma_3} - \Gamma_m^\infty x_2. \quad (19)$$

Ізотерма Unilan:

$$q_m^* = \frac{\Gamma_m^\infty}{(2h_2)} \ln \left(\frac{(1-x_2)\gamma_3 + b_2 x_2 \gamma_2 \exp(h_2)}{(1-x_2)\gamma_3 + b_2 x_2 \gamma_2 \exp(-h_2)} \right) - \Gamma_m^\infty x_2. \quad (20)$$

Оптимізовані параметри моделі ізотерми для модифікатора розчину показані на рис. 2, 3.

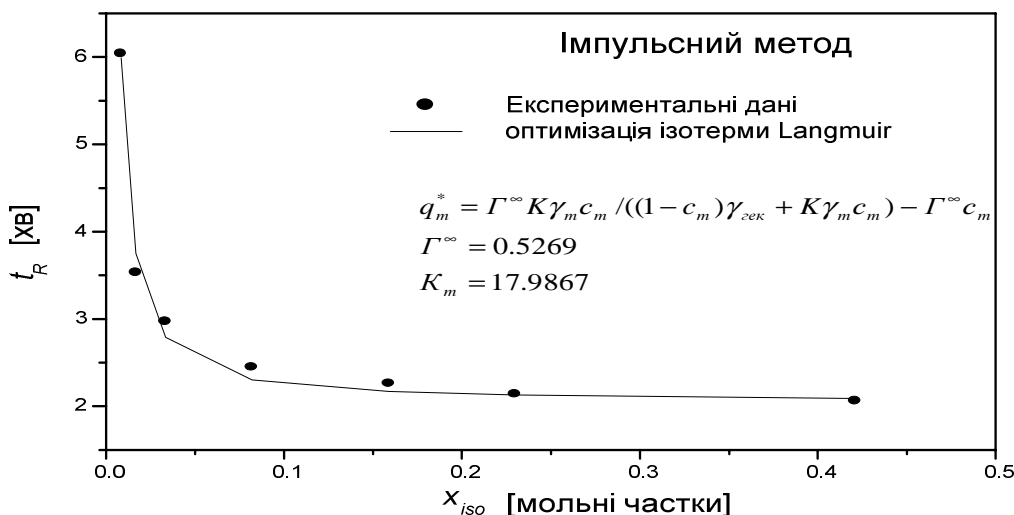


Рис.2. Ізотерма “ізопропанол–гексан” за умови $t_r = f(x_2)$.

Розрахункові параметри моделі ізотерми

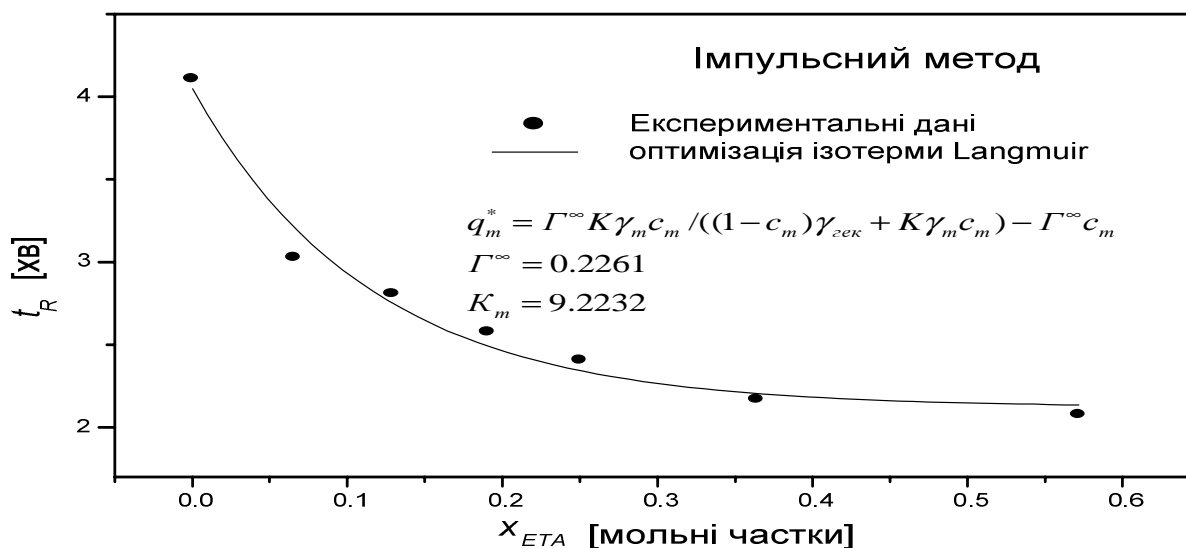


Рис.3. Ізотерма “етилацетат–гексан” за умови $t_r = f(x_2)$.
Розрахункові параметри моделі ізотерми

Обидві запропоновані моделі ізотерми дають похибку $\pm 0.02\%$.

Висновки. Запропоновану математичну модель можна використовувати для оцінювання поведінки процесу адсорбції на гетерогенній поверхні розчину за наявності різних розчинників, для яких рівновага адсорбції відома. Успішна експериментальна перевірка показала відповідність моделі прогнозування для подвійної рівноваги двокомпонентного розчину.

1. Ruthven D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York, 1989. 2. Suzuki M. *Adsorption Engineering*, Elsevier. – Amsterdam, 1990. 3. Guiochon G., Golshan-Shirazi S., Katti A.M. *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press. – Boston, 1994. 4. Guiochon G., Lin B. *Modeling for Preparative Chromatography*, Academic Press. – Amsterdam, 2003. 5. Myers A.L. *AIChE J.* 29 (1983) 691. 6. Valenzuela D.P., Myers A.I., Talu O., Zwiebel I. // *AIChE J.* 34 (1988) 397. 7. Helfferich F., Klein G. *Multicomponent Chromatography*, Marcel Dekker. – New York, 1970. 8. Helfferich F., Withley R.D., *Chromatogr J.* // A 734 (1996) 7. 9. Golshan-Shirazi S., Ghodbane S., Guiochon G. // *Anal. Chem.* 60 (1988) 2630. 10. Valenzuela D.P., Myers A.L. *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall // Englewood Cliffs, NJ, 1989. 7 p.