

Исследование колебаний, наблюдаемых при сорбции аминокислоты на зернах ионита, на основе математического моделирования

Н. А. Тихонов^a, М. С. Щепанский^b

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра математики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^a niktandr@yandex.ru, ^b m.shchepanskiy@gmail.com

Статья поступила 29.04.2009, подписана в печать 24.07.2009

В процессе сорбции аминокислоты из раствора на зернах ионита могут происходить колебания концентрации и размера зерен. Это явление наблюдалось экспериментально в ряде работ. Теоретическое объяснение явления ранее было дано в рамках простейшей модели. В настоящей работе процесс изучается с помощью физически более полной модели, представляющей собой систему уравнений в частных производных. В результате математического моделирования исследована экспериментально не определяемая структура колебаний внутри зерна ионита.

Ключевые слова: математическое моделирование, колебания, сорбция, аминокислота.

УДК: 519.635.8. PACS: 02.70.Bf, 82.20.Wt.

Введение

В работах [1–3] наблюдалась аномальная кинетика сорбции аминокислот на зернах ионита. Эксперименты состояли в следующем. Зерна катионита КУ-2-8 в Н-форме или анионита АВ-17-8 в Сl-форме опускались в раствор аминокислот Phe (фенилаланин) или Trp (триптофан) с концентрацией 0.01 моль/л. Происходили ионный обмен и сорбция аминокислот на сорбенте. В экспериментах измерялась зависимость количества сорбированной аминокислоты от времени. При этом вместо обычной зависимости, соответствующей диффузионному процессу, наблюдались колебания количества сорбированного вещества и объема зерна. Для примера, на рис. 1 приведены результаты экспериментальных наблюдений, взятые из работы [3].

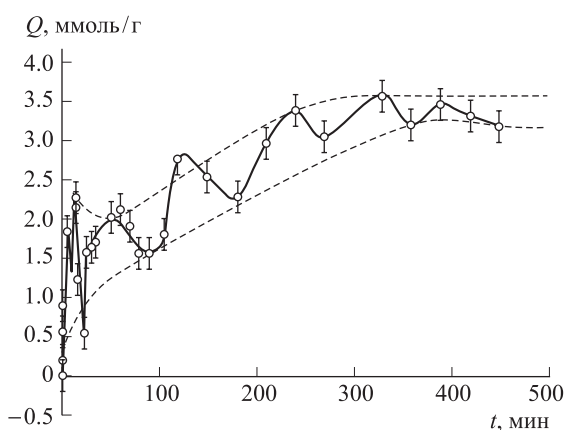


Рис. 1. Сорбция Trp на катионите КУ-2-8, первоначально находившегося в Н-форме (результаты экспериментальных наблюдений из работы [3])

В работе [4] показано, что колебания, возникающие при сорбции аминокислот, могут быть объяснены, если учесть изменение объема зерна при изменении в нем концентрации внутреннего раствора. В случае, когда объем зерна возрастает при диффузии аминокислоты внутрь зерна, возникает положительная обратная

связь между изменениями потоков раствора, входящего в зерно, и изменениями концентрации внутри зерна. Это является фактором, вызывающим неустойчивость в процессе диффузии вещества.

В работе [4] путем усреднения концентрации по объему задача сводилась к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих баланс вещества. Это является довольно грубым приближением, поэтому в настоящей работе была построена более полная модель, состоящая из уравнений в частных производных.

Результаты численных расчетов позволили проанализировать правомерность предложенной теоретической модели и исследовать процессы внутри зерна.

1. Модель процесса

Для определенности далее будем рассматривать аминокислоту Trp и считать сорбент катионитом.

В экспериментах использовался катионит в Н⁺-форме. Сорбент селективен к ионам Trp⁺. Это означает, что ионы Н⁺ катионита замещаются ионами Trp⁺ из раствора. Таким образом осуществляется процесс сорбции. Процесс ионного обмена Н⁺ на Trp⁺ происходит в относительно тонком слое, постепенно продвигающемся в глубь сорбента. Обозначим координату этого слоя как $L(t)$ и будем отсчитывать ее от центра зерна. Таким образом, граница $L(t)$ разделяет сорбент на две области. Во внутренней области ионит еще находится в Н⁺-форме, а во внешней уже в Trp⁺-форме.

Во внешнем и внутреннем растворах сорбента аминокислота может находиться в виде нейтральных молекул Trp или в форме ионов Trp⁺ в результате образования связи Trp–Н⁺. Преимущественная форма, в которой пребывают молекулы аминокислоты, зависит от концентрации ионов Н⁺. В дальнейшем будем рассматривать радиально-симметричный случай, поэтому введем координату r — расстояние от центра зерна, R — радиус зерна. Координату r будем считать привязанной к частицам сорбента, т.е. лагранжевой координатой. Обозначим концентрацию аминокислоты во внутреннем растворе сорбента как $C(r, t)$. Возле

фронта ионного обмена ($r = L$), там, где ионы H^+ переходят из сорбированного состояния во внутренний раствор, их концентрация высока, следовательно, в этой части внутреннего раствора аминокислота находится в форме Tgr^+ . Поскольку ионит селективен к ионам Tgr^+ и коэффициент равновесия ионного обмена в законе действующих масс для ионов Tgr^+ высок, то концентрация аминокислоты C на фронте ионного обмена много меньше концентрации ионов H^+ , поэтому концентрацию аминокислоты во внутреннем растворе вблизи фронта ионного обмена можно считать близкой к нулю.

В области $r \approx L$ на функциональной группе катионита происходит обмен H^+ на Tgr^+ . Последний образовался при ассоциации молекул Tgr и иона H^+ . Поэтому с точки зрения баланса вещества такой ионный обмен эквивалентен простому извлечению из раствора нейтральной молекулы Tgr и «осаждению» ее в составе иона Tgr^+ на функциональной группе. Как итог, мы имеем в области $r \approx L$ процесс, отбирающий Tgr из раствора так, что концентрация в этой точке $C \approx 0$, и не меняющий общего количества водорода в растворе. Будем в дальнейшем $r \approx L$ называть фронтом ионного обмена.

Обозначим долю объема зерна, приходящегося на внутренний раствор, как $V(r, t)$. Эксперименты [1–3] показали, что объем гранул при сорбции аминокислот заметно меняется. Поэтому мы должны считать V переменной величиной, зависящей от концентрации C .

Можно перечислить несколько факторов, способных увеличить объем внутреннего раствора с ростом C , а именно аминокислота во внутреннем растворе может ослаблять связь между нитями сорбента, нарушая водородные связи и позволяя им раздвигаться. Еще одним фактором является изменение осмотического давления при изменении C . Действительно, будем рассматривать поверхностный слой сорбента как полупроницаемую мембрану, через которую легко проходят молекулы воды, но значительно хуже — большие молекулы Tgr с водными оболочками. В момент опускания зерна в раствор концентрация Tgr во внешней среде равна C_0 , а во внутреннем растворе зерна равна нулю, что порождает осмотическое давление. Под его воздействием часть воды покидает зерно. Обозначим значение объема оставшегося внутреннего раствора V как V_0 . Это состояние является начальным для процесса диффузии аминокислоты внутрь зерна и ее сорбции. Последующее увеличение концентрации C во внутреннем растворе приводит к уменьшению осмотического давления, и сорбент «распрямляется». Будем предполагать, что изменение давления во внутреннем растворе при проникновении аминокислоты внутрь сорбента линейно зависит от C и равно αC , где α — постоянный коэффициент.

При изменении объема зерна возникают силы упругости. Введем функцию $W(V)$, описывающую отклонение сил упругости от их начального значения (при $V = V_0$), для различных V . Тогда избыточное давление во внутреннем растворе будет равно $p = W(V) - \alpha C$, причем функция $W(V)$ должна быть линейной вблизи $V = V_0$ (закон Гука) и удовлетворять следующим условиям: $W(V) \rightarrow -\infty$ при $V \rightarrow 0$, $W(V_0) = 0$.

Первое из приведенных условий вызвано невозможностью сжать зерно до нулевых размеров. Экспериментальный характер зависимости $W(V)$ нам неизвестен, поэтому при математическом моделировании был выбран следующий вид $W(V)$:

$$W(V) = kV_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (1)$$

Определенная таким образом $W(V)$ линейна вблизи $V = V_0$ и удовлетворяет приведенным выше условиям.

Избыточное давление p создает приток (или отток) раствора внутрь зерна $J = -\beta \nabla p$ до тех пор, пока давление внутри и вовне не сравняются. Вместе с потоком раствора внутрь переносятся молекулы аминокислоты. Будем считать положительным направлением потока раствора направление, совпадающее с направлением возрастания r , и рассчитывать его значение по формуле

$$J = -\beta \nabla(W(V) - \alpha C) = -\beta(W'(V) \nabla V - \alpha \nabla C). \quad (2)$$

Изменение положения фронта ионного обмена определяется потоком поступившей в слой $r \approx L$ аминокислоты:

$$a_\Sigma \frac{\partial L}{\partial t} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=L}, \quad (3)$$

где a_Σ — обменная емкость ионита, а D — коэффициент диффузии аминокислоты внутри сорбента.

Закон сохранения количества вещества имеет следующий вид:

$$(VC)_t + \text{div}(JC - D \nabla C) = 0, \quad (4)$$

где $JC - D \nabla C$ — поток аминокислоты, порожденный переносом вещества и его диффузией. Уравнение неразрывности записывается как

$$V_t + \text{div} J = 0. \quad (5)$$

На фронте ионного обмена концентрация равна нулю:

$$C \Big|_{r=L} = 0. \quad (6)$$

Поскольку в области, куда не проникла аминокислота, сильны водородные связи, удерживающие нити сорбента вблизи друг друга, то эта область сжата, и поток через фронт ионного обмена равен нулю. Отсюда

$$\nabla(W(V) - \alpha C) \Big|_{r=L} = 0. \quad (7)$$

Аминокислоты способны образовывать длинные цепочки [5, 6], при этом крайняя молекула такой цепочки сорбирована на поверхности зерна. Такие цепочки образуют «шубу», препятствующую диффузии аминокислоты через поверхность зерна. «Шуба» представляет собой тонкий слой на границе зерна ионита. В дальнейшем будем называть этот тонкий слой «поверхностным слоем».

Поток раствора J_b через поверхностный слой пропорционален разности давлений δp на границах этого слоя. Будем отсчитывать давление от давления во внешнем растворе. Тогда поток раствора через поверхностный слой равен

$$J_b = \rho \beta \delta p = \rho \beta (W(V) - \alpha C) \Big|_{r=R}, \quad (8)$$

где ρ — постоянный коэффициент. С другой стороны, для потока, уходящего внутрь зерна, остается справедливым соотношение (2). Отсюда получаем

$$\rho (W(V) - \alpha C) \Big|_{r=R} = -\frac{\partial}{\partial r} (W(V) - \alpha C) \Big|_{r=R}. \quad (9)$$

Из условия сопряжения потоков аминокислоты на границах поверхностного слоя

$$-J_b C|_{r=R} + D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = -J_b C_0 + \gamma (C_0 - C|_{r=R}),$$

где γ — коэффициент диффузии в поверхностном слое, деленный на толщину этого слоя. После преобразования последнего выражения получим

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = (C|_{r=R} - C_0)(\gamma - J_b). \quad (10)$$

Уравнения (1)–(10) вместе с начальными условиями $V(r, 0) = V_0$, $C(r, 0) = 0$ образуют математическую модель рассматриваемого процесса.

2. Результаты численного моделирования

В соответствии с приведенной выше моделью была составлена компьютерная программа и проведен ряд численных расчетов. Полученные результаты показывают возможность наблюдать колебания при сорбции аминокислоты для наборов физических параметров, лежащих в некоторых диапазонах.

В качестве примера приведем результаты расчета при следующих параметрах: $R = 1.0 \cdot 10^{-2}$ см, $a_\Sigma = 1.0$ моль/л, $D = 0.4 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $C_0 = 0.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_0 = 3.0 \cdot 10^{-2}$, $\alpha = 1.8$ л/моль, $\beta = 1.8 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $\gamma = 2.0 \cdot 10^{-3}$ см/с, $\rho = 80$ см⁻¹. Изменение концентрации на поверхности зерна в начальный момент от C_0 до 0 задавалось в некотором

тонком слое. График зависимости количества сорбированного вещества от времени при вышеописанных параметрах приведен на рис. 2.

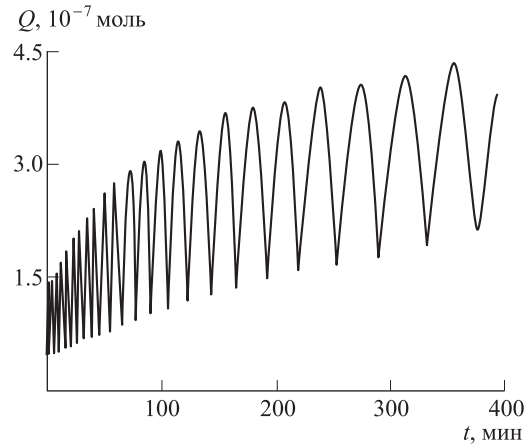


Рис. 2. График зависимости количества сорбированного одним зерном вещества от времени

На основе результатов математического моделирования было качественно исследовано влияние различных параметров задачи на характер колебаний. В рассмотренных случаях амплитуда колебаний возрастала с ростом концентрации аминокислоты во внешнем растворе C_0 , параметров α , β , ρ и убывала с ростом коэффициента диффузии внутри зерна D . Частота колебаний возрастала с ростом объемной емкости ионита a_Σ и па-

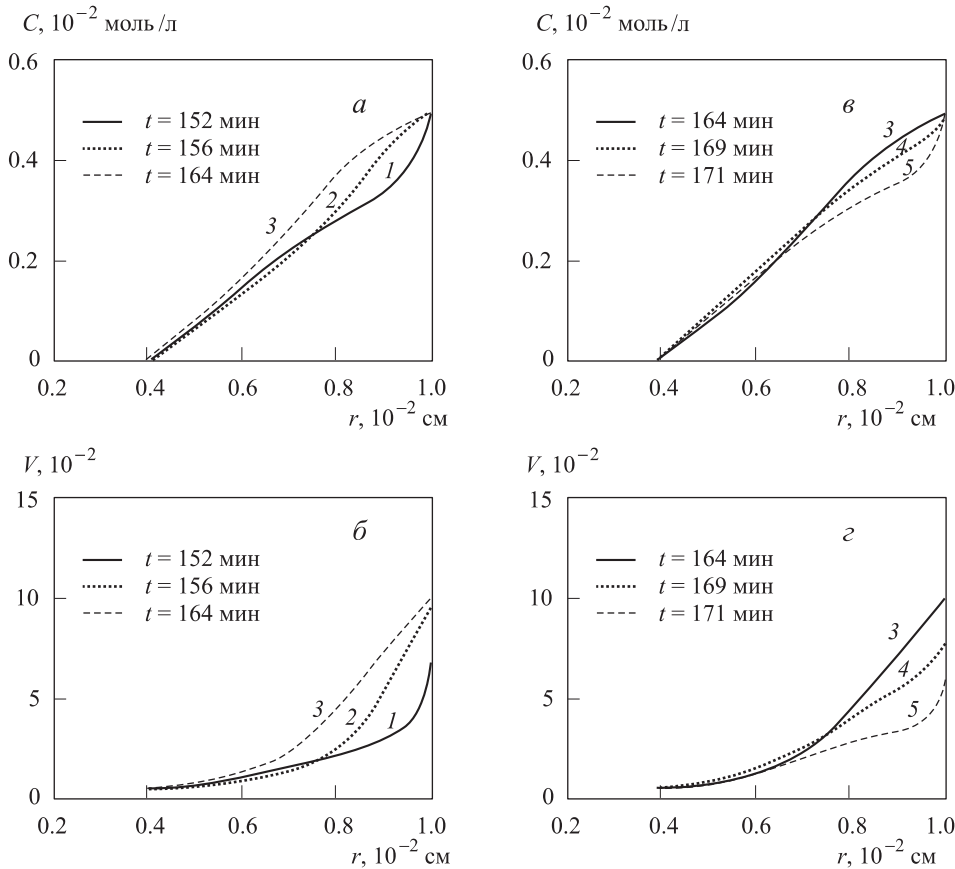


Рис. 3. Графики зависимостей концентрации аминокислоты в растворе (верхние) и локального объема раствора (нижние) от пространственной координаты внутри зерна сорбента в различные моменты времени

раметра γ . Скорость движения фронта ионного обмена убывала с ростом a_{Σ} . Скорость затухания колебаний зависела от равновесного объема V_0 . При увеличении этого параметра колебания затухали раньше и быстрее вплоть до полного отсутствия колебаний.

При моделировании исследовалась структура колебаний внутри зерна. На рис. 3 приведены графики зависимостей концентрации аминокислоты и локального объема раствора от пространственной координаты в различные моменты времени. На рис. 4 показано, каким фазам колебаний количества сорбированного вещества эти графики соответствуют. Параметры рассматриваемой задачи такие же, как приведенные для рис. 2.

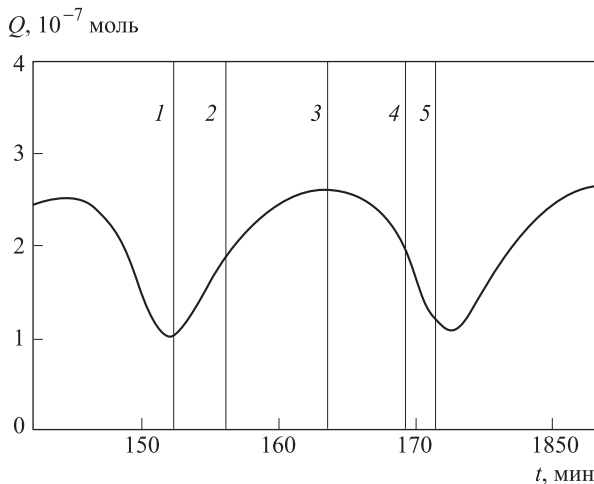


Рис. 4. Зависимость количества сорбированного вещества от времени для одного периода колебаний, которому соответствуют результаты, приведенные на рис. 3

Из рис. 3 и 4 видно, что возрастание (1–2–3) и убывание (3–4–5) количества сорбированного вещества происходит сначала за счет увеличения (убывания) локального объема раствора вблизи границы зерна (2, 4), а затем за счет увеличения (убывания) объема во внутренней зоне (3, 5). При этом максимум скорости увеличения (убывания) концентрации аминокислоты в растворе также переносится от границы внутрь зерна. Концентрация и локальный объем вблизи фронта ионного обмена меняются незначительно, и все колебания происходят вблизи границы.

В экспериментах сорбция проводилась на большом количестве зерен одновременно. Так как физические параметры зерен, например их размеры, несколько различны, то несколько различаются и их колебания. На рис. 1 представлена суммарная картина колебаний многих зерен, а в результате моделирования на рис. 2 мы получили зависимости от времени для индивидуального зерна. Для сравнения экспериментальных данных и результатов расчетов необходимо провести дополнительный этап моделирования, в котором учесть наличие большого количества зерен с несколько различными размерами.

Поставим задачу следующим образом. Путем математического моделирования получена кривая $f(t)$, описывающая количество сорбированного вещества от

времени и рассчитанная для одного зерна радиуса R . Определим, как следует изменить результат моделирования, чтобы он соответствовал случаю большого количества зерен.

Кривая $f(t)$ представляет собой колебания на фоне меняющегося среднего уровня $f_{mid}(t)$: $f(t) = g(t) + f_{mid}(t)$, где $g(t)$ — колебательная составляющая функции $f(t)$. Варьируя в процессе моделирования радиус зерна R , мы пришли к следующим выводам.

1. Вид кривых, описывающих колебания различных зерен, одинаков, но масштаб времени, амплитуда и высота средней линии $f_{mid}(t)$, зависящие от размера зерна, различны. Рассмотрим большое количество зерен, $i = 1, \dots, N$. Обозначим через ΔR_i отклонение радиуса i -го зерна от R . Тогда i -е зерно дает вклад в суммарную картину процесса, равный

$$\xi(\Delta R_i, t) = A(\Delta R_i)g\left(\frac{t}{\mu(\Delta R_i)}\right) + f_{mid}\left(\frac{t}{\mu(\Delta R_i)}\right) + Q(\Delta R_i),$$

где $\mu(\Delta R_i)$, $A(\Delta R_i)$, $Q(\Delta R_i)$ — зависимости масштаба времени, амплитуды колебаний и смещения высоты средней линии для i -го зерна от его радиуса соответственно.

2. При малых ΔR_i функции $\mu(\Delta R_i)$, $A(\Delta R_i)$, $Q(\Delta R_i)$ — линейные. Тогда $A(\Delta R_i) = a\Delta R_i + 1$, $\mu(\Delta R_i) = m\Delta R_i + 1$, $Q(\Delta R_i) = q\Delta R_i$. Обозначим $\mu_i = \mu(\Delta R_i) = m\Delta R_i + 1$.

На основе результатов математического моделирования для задачи, соответствующей рис. 2, были получены следующие значения коэффициентов: $a \approx 2.1$, $m \approx 2.3$, $q \approx 2.1$.

3. Полупериод колебаний Δt зависит от времени и является линейной функцией $\Delta t(t) = t_0 t + t_1$. Тогда для той же задачи $t_0 = 0.06$, $t_1 = 0.01$.

Пусть ΔR_i распределены по нормальному закону. Число зерен $n(\Delta R)$, имеющих значение отклонения радиуса зерна от R , равное ΔR , определяется выражением

$$n(\Delta R) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\Delta R^2/(2\sigma^2)}. \tag{11}$$

Вид $g(t)$ достаточно сложен, поэтому рассмотрим поставленную задачу в простейшем случае, пусть $g(t)$ имеет вид синусоиды с переменной частотой.

Рассмотрим отдельный полупериод функции $g(t)$. Пусть на этом участке $g(t)$ имеет вид синусоиды с амплитудой h , максимум достигается в точке t^* , а полупериод равен $\Delta t(t^*)$. Рассмотрим положение максимума функции $g(t/\mu_i)$ на рассматриваемом участке в момент времени $t = t^*$. Он сместится на $t^*|\mu_i - 1|$, и его ширина станет равной $\Delta t(\mu_i t^*)$. Таким образом,

$$g\left(\frac{t^*}{\mu_i}\right) = \cos\left[(t^* - \mu_i t^*)\frac{\pi}{\Delta t(\mu_i t^*)}\right]. \tag{12}$$

Принимая во внимание пункты 1–3 и формулы (11), (12), определим вид функции $F(t)$, описывающей колебания N зерен:

$$F(t) = \frac{1}{N} \int_{-R}^{\infty} n(\Delta R)\xi(\Delta R, t) d\Delta R =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-R}^{\infty} e^{-(x-1)^2/(2\sigma^2)} \times$$

$$\times \left[\left(\frac{a}{m}x - \frac{a}{m} + 1 \right) \cos \left((t - xt) \frac{\pi}{\Delta t(xt)} \right) + \frac{q}{m}(x - 1) \right] dx. \quad (13)$$

Функция $F(t)$ рассчитывалась численно. Она монотонно убывает, причем при малых t скорость убывания большая, а затем она ослабевает.

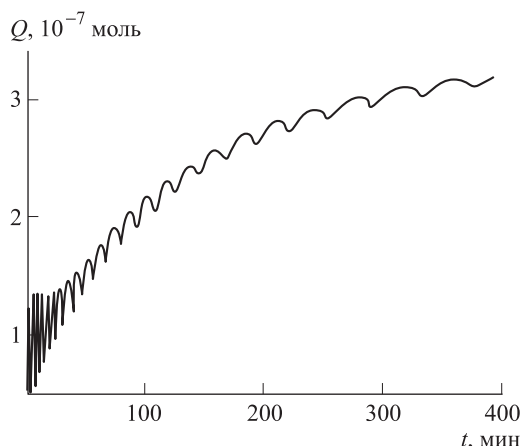


Рис. 5. Зависимость количества сорбированного вещества, в среднем приходящегося на одно зерно, от времени для случая многих зерен

Следует заметить, что коэффициенты a , q , m , t_0 , t_1 , входящие в (13), рассчитаны для индивидуальной кривой $f(t)$, приведенной на рис. 2. Вообще говоря, различным функциям $f(t)$ будут соответствовать различные значения этих коэффициентов.

Для сравнения экспериментальных и теоретических результатов расчетную кривую $f(t)$ необходимо трансформировать по формуле

$$F_{\text{com}}(t) = (f(t) - f_{\text{mid}}(t))F(t) + f_{\text{mid}}(t).$$

Функции $\Delta t(t)$ и $f_{\text{mid}}(t)$ оцениваются по кривой $f(t)$. Величина σ определяется разбросом размера зерен.

Для задачи, результат моделирования которой приведен на рис. 2, при $\sigma = 0.05R$ график функции $F_{\text{com}}(t)$ приведен на рис. 5.

Заключение

В настоящей работе с помощью модели (1)–(10) удалось объяснить колебания, возникающие при сорбции аминокислоты на зернах ионита, и получить результат, качественно совпадающий с результатом эксперимента. Также были исследованы влияние физических параметров на характер колебаний и пространственная структура колебаний внутри зерна.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-01-00200).

Список литературы

1. Карнов С.И., Матвеева М.В., Селеменов В.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. **75**, № 2. С. 266.
2. Карнов С.И., Селеменов В.Ф., Матвеева М.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. № 3. С. 380.
3. Карнов С.И., Матвеева М.В., Селеменов В.Ф. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. **5**, № 2. С. 198.
4. Тихонов Н.А. // Журн. физ. химии. 2007. **81**, № 8. С. 1466.
5. Муравьев Д.Н., Обрезков О.Н. // Журн. физ. химии. 1986. **60**, № 2. С. 396.
6. Селеменов В.Ф., Загородний А.А., Углянская В.А. и др. // Журн. физ. химии. 1992. **66**, № 6. С. 1555.

Research of oscillations appearing at sorption of amino acid on ion exchanger grains in terms of mathematical simulation

N. A. Tikhonov^a, M. S. Shchepanskiy^b

¹ Department of Mathematics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia.

E-mail: ^a niktandr@yandex.ru, ^b m.shchepanskiy@gmail.com

The oscillations of concentration and grains size could appear in the process of amino acids sorption on ion exchanger grains. This phenomenon was observed in some experimental works. Theoretical explanation of the phenomenon was given earlier by means of the elemental model. In this work the process was researched using physically more sophisticated model adds up to partial differential equations and the results of mathematical simulation are given. The structure of oscillations inside the grain couldn't be determined experimentally is also researched in this work.

Keywords: mathematical simulation, oscillations, sorption, amino acid.

PACS: 02.70.Bf, 82.20.Wt.

Received 29 April 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2009).

Сведения об авторах

1. Тихонов Николай Андреевич — докт. физ.-мат. наук, профессор; e-mail: niktandr@yandex.ru.
2. Щепанский Михаил Сергеевич — аспирант, e-mail: m.shchepanskiy@gmail.com.