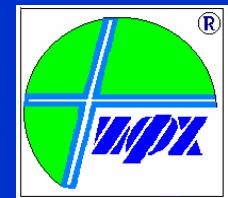


THEORETICAL PRINCIPLES for MULTICOMPONENT  
FRONTAL, and DISPLACEMENT - ELUTION CHROMATOGRAPHY  
&  
*Surface Complexation Theory (S C T\_MODEL)*  
*for* MULTI-IONIC EQUILIBRIA in ION EXHANGERS

A. Kalinitchev

Inst. Phys. Chem. & ElectroChem.  
Rus. Acad. of Sci. (RAS, Moscow, RUSSIA )



W. Hoell

Research Center , Karlsruhe, Inst. Techn. Chem.,  
ITC-WGT, FZK ( GERMANY )



SCI Int. Conference: IEX 2008  
July 2008  
FitzWilliam College , Cambridge , UK

# THEORY of MULTICOMPONENT CHROMATOGRAPHY & *Surface Complexation Theory - SCT\_MODEL*

A. Kalinichev (RUSSIA), and W. Hoell (GERMANY)

## C O N T E N T

### 1. INTRODUCTION

#### SECTION I

SCT-MODEL: DESCRIPTION of MULTICOMPONENT I<sub>EX</sub> EQUILIBRIA

2. SCT-MODEL in I<sub>EX</sub> EQUILIBRIA : POSTULATES & RELATIONSHIPS
3. SCT-COUPLED PARAMETERS { logK<sub>j</sub><sup>i</sup>; m<sub>ij</sub> } for BINARY (i/j) I<sub>EX</sub>
4. EXPERIMENTAL SCT-PARAMETERS for the set of the RESINS (*PUROLITE*, UK)
5. CONCLUSIONS (PROPERTIES of the SCT-MODEL)

#### SECTION II

SCT-MODEL APPLICATIONS in THEORY of MULTICOMPONENT I<sub>EX</sub> CHROMATOGRAPHY

6. THEORY of MULTICOMPONENT I<sub>EX</sub> CHROMATOGRAPHY & SCT-MODEL
7. ANIMATIONS & PICTURES with COLUMN CHROMATOGRAPHY PROCESS & SCT-PARAMETERS INFLUENCE
8. CONCLUSIONS (THEORY of NONLINEAR MULTICOMPONENT CHROMATOGRAPHY & SCT-MODEL)

SCI Int. Conference I<sub>EX</sub>-2008, Cambridge,  
FitzWilliam College, UK, July 2008

*Surface Complexation Theory - S C T\_MODEL*

&

THEORY of MULTICOMPONENT PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY

A. Kalinichev (RUSSIA), and W. Hoell (GERMANY)

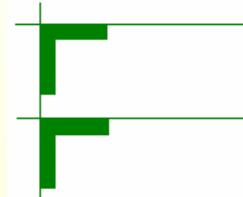
## 1. INTRODUCTION

SCI Int. Conference IEX-2008, Cambridge , UK  
FitzWilliam College, July 9, 2008

*Surface Complexation Theory - SCT\_MODEL (1990 - 2007)*  
*Description of Multi-Ionic Equilibria onto Ion Exchangers*

Karlsruhe Research Center  
FZK (GERMANY)

*ITC-WGT*



*Inst. Techn. Chem.*

*prof. W. Hoell group :*

**S C T**

**Surface Complexation Theory**



# *Results of the Dynamic Researches with SCT\_Model have been published:*

SCT\_MODEL + Multicomponent IEX DYNAMICS

Review :

W. H. Hoell

A. I. Kalinitchev

“Russian Chem. Reviews”  
(English) 73 (4) 2004, P. 351

«Uspekhi Khimii» (Russian)  
73 (4) 2004, P. 383

## The theory of formation of surface complexes and its application to the description of multicomponent dynamic sorption systems

W H Höll, A I Kalinitchev

### Contents

|   |     |
|---|-----|
| I. Introduction   | 351 |
| II. Uptake of ions due to protonation/dissociation reactions of surface groups  | 352 |
| III. Uptake of ions due to Lewis acid/Lewis base interactions   | 355 |
| IV. Evaluation of the SCT model parameters from experimental data   | 356 |
| V. Calculations of multicomponent equilibria using the SCT model  | 360 |
| VI. Application of the SCT model to nonlinear theory of multicomponent sorption dynamics and chromatography                   | 362 |
| VII. Steady-state binary concentration distributions  | 364 |
| VIII. Computerised description of ion exchange dynamics in multicomponent systems using the SCT model                         | 364 |
| IX. Modelling of the dynamics of ion exchange due to Lewis acid/Lewis base interactions, as applied to multicomponent systems | 365 |
| X. Dynamics of ion exchange in multicomponent systems with allowance for ion complexation in the mobile liquid phase          | 366 |
| XI. Conclusion  | 368 |

**Abstract.** The fundamentals of the theory of formation of surface complexes (or the surface complexation theory, SCT), which is used in processing the results of studies on the equilibria in multicomponent ion exchange sorption systems, are outlined. The advantage of the theory is the use of the sorption characteristics of binary ion exchange systems for the description and calculation of multicomponent equilibria with allowance for the medium pH value. The solutions to some problems of nonlinear sorption dynamics theory obtained using the description of multicomponent equilibria in the framework of the SCT model are considered. Experimental data on the concentration distributions of components in frontal and displacement chromatograms are compared with the results of corresponding numerical calculations using various sets of parameters of the SCT model (including versions with allowance for the effect of complexation reactions in the mobile phase). The bibliography includes 88 references.

### I. Introduction

The aim of this review is to highlight a recently developed model for the description of multicomponent ion exchange equilibria and its applications to nonlinear sorption dynamics theory. The model is called the theory of formation of surface complexes (or the surface complexation theory, SCT), because it assumes that near the surface of a sorbent (ion exchanger) each kind of counterion is located in the form of a surface complex within an individual Stern layer. Application of the SCT approach to nonlinear theory of multicomponent sorption dynamics and

W H Höll Institute for Technical Chemistry, Karlsruhe Research Centre, PO Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Helmholtz-Platz, Germany.  
Fax (49-724) 782 23 77. E-mail: wolfgang.hoell@itc.fzk.de  
A I Kalinitchev Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31, 11991 Moscow, Russian Federation.  
Fax (7-095) 952 53 08. Tel. (7-095) 955 44 05.  
E-mail: kalina@phyche.ac.ru

Received 23 September 2002

*Uspekhi Khimii* 73 (4) 383 – 403 (2004); translated by A M Raevsky

chromatography is a specific, complicated theoretical problem, which is solved by the authors of this review.

In the text below we will briefly outline a number of earlier models for the description of sorption phenomena (in some cases, with consideration of surface ion complexation).

Inorganic and organic ion exchange sorbents consist of either a crystalline or a polymeric matrix and various functional groups. Depending on the pH value of the solution contacting the ion exchanger, functional groups can be protonated or dissociated. Therefore, such sorbents can interact with ions in the liquid phase. As a result, sorption of ions at the surface of the ion exchanger becomes possible.<sup>1</sup> The surface charges produce an electric field directed normal to the surface. Consideration of the resulting electrostatic interactions led to development of various models for the description of sorption equilibria.<sup>2–5</sup>

Helmholtz postulated<sup>1</sup> that the surface charges are compensated by counterions which are located within an ordered (outer Helmholtz) layer some distance from the sorbent surface. The distribution of counterions is governed by the degree of hydration of the solute molecules. Gouy and Chapman<sup>3,4</sup> treated counterions as mass points randomly distributed over a diffusion layer. In this model, the corresponding electrostatic potential and charge density are described by the Poisson equation.

Later, Stern<sup>5</sup> used a combination of the two approaches mentioned above. He assumed that a fraction of counterions is located within an ordered layer near the sorbent surface, while the rest of the counterions are distributed over the neighbouring diffusion layer. The Stern model included finite sizes and thermal motion of hydrated ions.

Modern models consider not only electrostatic interactions but also chemical interactions (solvation of metal ions,<sup>6–8</sup> protonation of ligands,<sup>9</sup> adsorption) and a specific interaction between protons and hydroxyl ions.<sup>10</sup>

Yet another theoretical approach treats the adsorption of counterions as a result of (mainly) chemical interactions between functional groups located on the sorbent surface and dissolved species. Sorption of protons (or other ions) is considered as a local equilibrium established as a result of corresponding reactions. Specific (in the case of protons and hydroxyl ions) and non-specific (for other ions) interactions cause the formation of ion

# Most Important Preliminary PROBLEM in Modeling of LEX MULTI - Component DYNAMIC SYSTEMS

1. There are no ( practically ) MODELS for the real description  
of the Multi- Component LEX EQUILIBRIA

1a. Only one Model was known previously  
for the MultiComponent LEX EQUILIBRIA :

**Competitive Langmuir Model (CLM),**

where the binary separation coefficients  $Q_B^A$  – are ALWAYS **CONSTANT**  
( is not valid in reality for any Multi-Component SYSTEMS )

■ Alternative ( W.Hoell , Ju.Horst ; Germany )

**SURFACE COMPLEXATION THEORY = SCT\_MODEL**

# *Competitive Langmuir Model (CLM)*

1. *Constant hierarchy exists* between species
  - permanent affinity sequence :  $A > B$
2. Fair, but competitive distribution –  
the access of a species to the resource ,
  - ~ concentration ( $C$ ) & availability of sites
3. « *No monopoly, no trust* » –  
all species have access to all the available resource : with no monopolization of them
4. Equal Rates : for desorption  $\sim q/q_0 =$   
= for sorption  $\sim C_i * [1 - \sum(q/q_0)]$



*The Comprehensive Study of the Theory of Chromatography* with **CLM**  
is presented in the book :

F. Helfferich , G. Klein

“ Multicomponent Chromatography. Theory of Interference ”  
N.Y. M. Dekker, 1970

## *Multi - ( $n$ - Component) EQULIBRIA in Sorption DYNAMIC SYSTEMS DEFINITIONS and CHARACTERISTICS*

AFFINITY SEQUENCE (*The order of the decreasing adsorptivity*)

Components :  ${}_1A > {}_2B > {}_3C > \dots {}_iD > {}_{(i+1)}F > \dots > {}_nH$  form → *Affinity Row* → *A\_R*  
1,      2,      3, ...    i,      (i+1), ...      n

*Binary Separation Coefficients*  $Q_{i+1}^i > 1$

i – component in the *A\_R* has larger affinity to the sorbent than the next component - (i+1) :

$$i < (i+1) \rightarrow Q_{i+1}^i > 1$$

1. *Competitive Langmuir Model* (CLM,  $n$  - component system)

Basic PROPERTY (is not valid in reality) :

*Separation Coefficients*  $Q_{i+1}^i$  are CONSTANTS

2. Alternative (W.Hoell, Ju.Horst ; GERMANY) - SURFACE COMPLEXATION THEORY = S C T - MODEL

*Separation Coefficients*  $Q_B^A$  - DEPEND from species concentrations & pH – factor

EXAMPLES of *A\_R* are presented below for a number of PUROLITE(UK) RESINS :  
C100E ; S940 ; S950; D3343; D3342

## Section I

# Surface Complexation Theory (*SCT Model*)

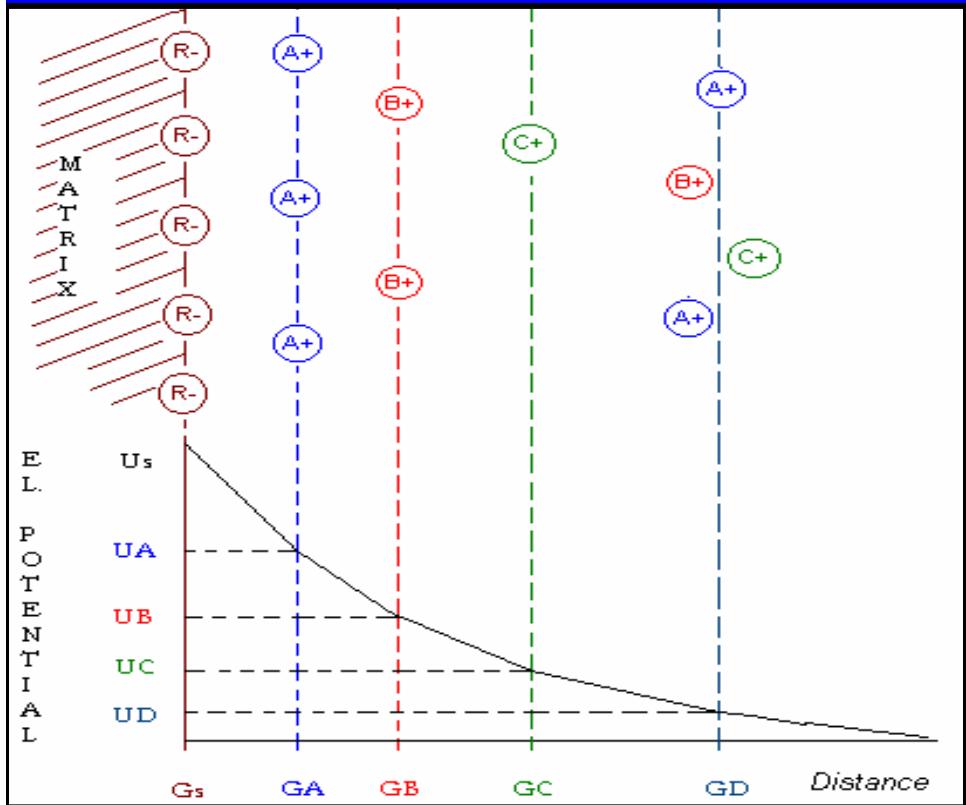
for the Description of

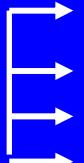
## Multicomponent Ion Exchange Equilibria

SCI Int. Conference IEX -2008, Cambridge , UK  
FitzWilliam College, July 9, 2008

## 2. Surface Complexation Theory - ( *SCT*\_Model POSTULATES )

Electric Potential Distribution (*down*) :  $U_e$  ( Distance<sub>surface</sub> )

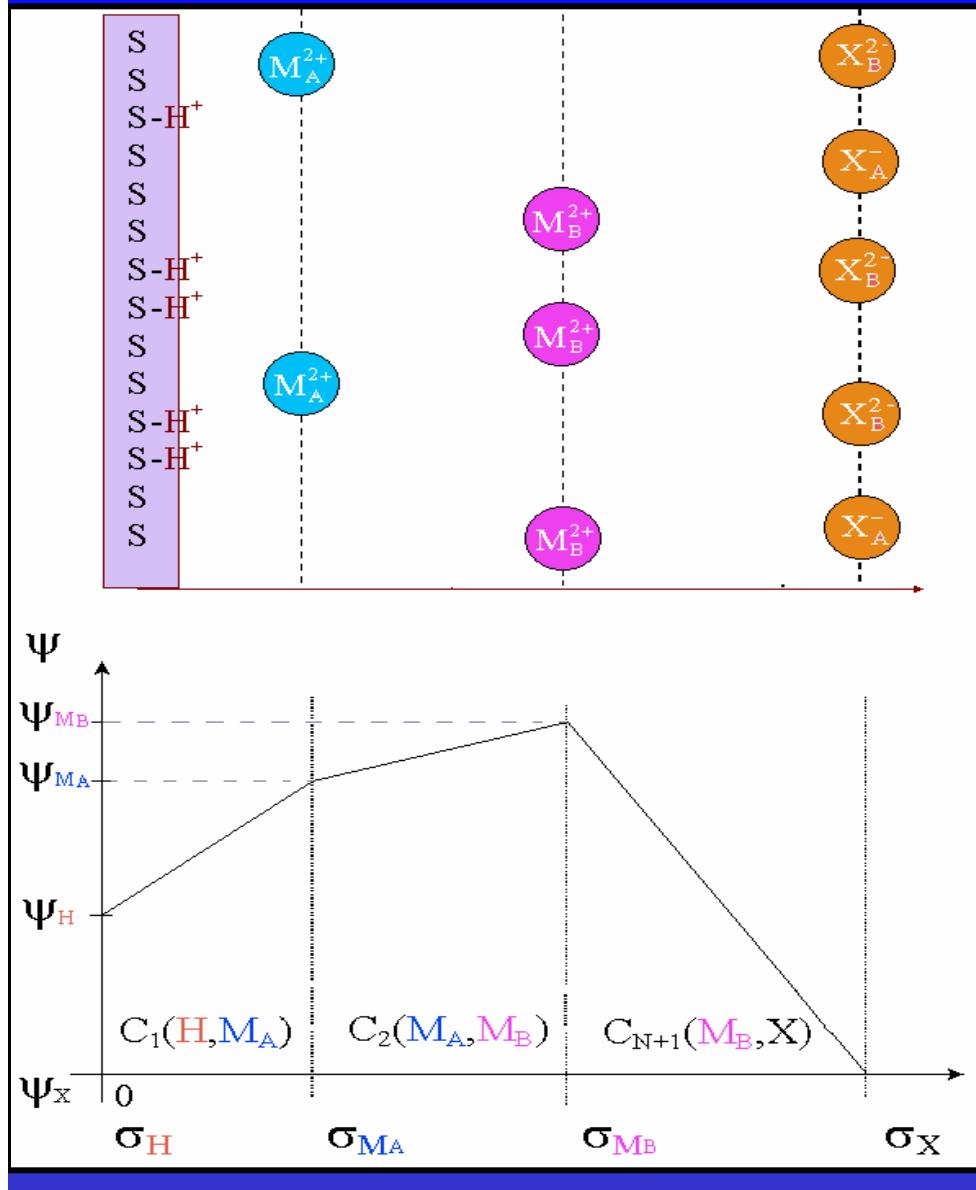


1. Electric Field is perpendicular to the Ionite Surface 
2. Surface Complexes -  $RA$ ,  $RB$ ,  $RC$  (up) are formed with Various Charge Densities -  $G_i$  (down)
3. Ions  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $C^+$  are localized onto Various STERN - Layers (up)
4. Surface Complexes -  $RA$ ,  $RB$ ,  $RC$  form Double Electric ( STERN ) Layers (up) :  
 $AB$ ,  $BC$ , ...  
( Electric. Capacities -  $C_{AB}$ ,  $C_{BC}$  )

- Concentrations of surface Ions in STERN Layers and theirs Concentrations in the Solution are connected by the Boltzman-Poisson Distribution.

## 2.1 SCT- MODEL for weakly basic resins (Lewis Mechanism)

### STERN Layers & Electric Potential Distribution



Sorption of Metal Salts :  $(M^+X^-)$   
 $M_i^{2+}$  ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ...) with Anions  $X^-$   
*Lewis Mechanism*

1. Electric Potential Distribution (down)  
 $\sigma_j$  - Charge Density for j - ions
2.  $M_{A}^{2+}$ ,  $M_{B}^{2+}$  - Metal ions (up)  
 $X_A^-$  or  $X_B^{2-}$  - Anions of Metal Salts
3. Ions :  $M_A^{2+}$ ,  $M_B^{2+}$ ,  $X^-$  (up)  
are localized onto Various STERN Layers
4.  $C_1(H, M_A)$ ;  $C_2(M_A, M_B)$ ;  $C_3(M_B, X)$  - (down)  
Electric Capacities of Double Electric Layers

## 2.2, 3. *SCT* - Multi-Component Equilibria : BASIC RELATIONSHIPS

*SCT*- MODEL  $\leftrightarrow$  Surface Complexation Theory

[ Ju. Horst, W. Hoell (GERMANY) – Karlsruhe Research Center - 1990<sup>th</sup> ]

- A. Charges on the Surface of the Ionite form the Electric Field in perpendicular Direction (Figs. previously);
- B. Consideration of the Multi-Component SYSTEM in the frame of the *SCT*- MODEL including Electric Field and the binary EQUILIBRIA: i / (i+1) leads to basic *SCT*-Relationships for the Generalized Separation Coefficients  $Q_{(i+1)}^i$ :

$$\text{Log } Q_{(i+1)}^i = \text{Log } K_{(i+1)}^i + k * m_{i,(i+1)} * \sum_{s=i+1}^n \{ Y_s \} \quad (\text{SCT})$$

$Y_s$  &  $X_i$  - equivalent fractions of the species S & i  
in a resin phase ( $Y_s$ ) & in a solution phase ( $X_i$ ).

Coupled BINARY CONSTANT SCT – PARAMETERS

SELECTIVITY ;  
 $\{ \text{Log } K_{(i+1)}^i ;$

CONC. DEPENDENCE  
 $m_{i,(i+1)} \}$

CONSTANTS :  $K_B^A$  - COMPLEX\_FORMATION Constant ;

$m_{A,B} \sim 1/C_{(A,B)}$

Experiment for binary IEX Equilibrium : A / B

### 3, 4. *EXPERIMENT:* BINARY I<sub>LEX</sub> in a Resin : A / B

SCT-PARAMETERS - { Lg K<sub>B</sub><sup>A</sup> ; m<sub>A,B</sub> } → BINARY I<sub>LEX</sub>

1. Electric Field + STERN Layers

2. Binary I<sub>LEX</sub>: A / B

*Generalized Separation Coefficient* - Q<sub>B</sub><sup>A</sup> = [Y<sub>A</sub> X<sub>B</sub><sup>2/z</sup>] / [Y<sub>B</sub> X<sub>A</sub><sup>2/z</sup>]

Y<sub>i</sub> и X<sub>i</sub> - components fractions in a resin (Y<sub>i</sub>) & in a solution (X<sub>i</sub>)

SCT\_MODEL – BASIC Relationship *for the binary (A / B) EQUILIBRIUM:*

$$\text{Lg } Q_B^A = \text{Lg } K_B^A + m_{A,B} * \{ Y_B \} \quad (\text{SCT}_B^A)$$

EXPERIMENT: A / B

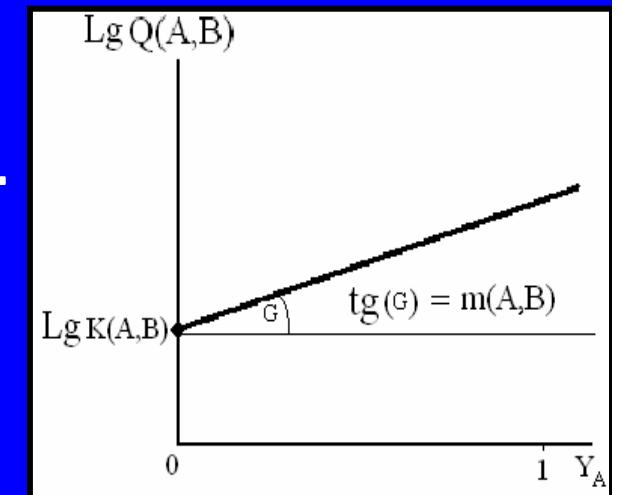
*Coupled SCT\_PARAMETERS :*

SELECTIVITY ; CONC. DEPENDENCE

$$\{ \text{Lg } K_B^A ; m_{A,B} \}$$

SCT\_CONSTANTS: K<sub>B</sub><sup>A</sup>; m<sub>A,B</sub>

K<sub>B</sub><sup>A</sup> - Constant for complex AB ; m<sub>A,B</sub> ~ 1/C<sub>A,B</sub>



## 4.1 *SCT-Model*: SCT-PARAMETERS { $\text{Lg } K_B^A$ ; $m_{A,B}$ } (Experiment, FZK)

II. Ion Exchanger S-950 ( *PUROLITE*, UK );

DYNAMICS of *L<sub>EX</sub>*: A( H<sup>+</sup> or Na<sup>+</sup> ) / <sub>B</sub>Me<sup>2+</sup> / <sub>C</sub>Me<sup>2+</sup> / E ( Na<sup>+</sup> or H<sup>+</sup> )

### II. S950 Selective Resin (aminophosphonate groups, Purolite, UK )

| S950                      | Na <sup>+</sup> | Ni <sup>2+</sup> (6) | Co <sup>2+</sup> (5) | Ca <sup>2+</sup> (4) | Cd <sup>2+</sup> (3) | Zn <sup>2+</sup> (2) | Cu <sup>2+</sup> (1) | H <sup>+</sup> |
|---------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| LgK <sub>i,j</sub> (H/Me) | 1.95            | 3.03                 | 2.96                 | 2.81                 | 2.44                 | 2.30                 | 1.66                 |                |
| <i>m</i> (H/Me)           | 1.82            | 3.31                 | 2.11                 | 4.81                 | 1.88                 | 1.18                 | 1.56                 |                |

| S950                       | Na <sup>+</sup> | Ni <sup>2+</sup> (6) | Co <sup>2+</sup> (5) | Ca <sup>2+</sup> (4) | Cd <sup>2+</sup> (3) | Zn <sup>2+</sup> (2) | Cu <sup>2+</sup> (1) | H <sup>+</sup> |
|----------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| LgK <sub>i,j</sub> (Na/Me) | (1.95)          | 1.08                 | 1.01                 | 0.86                 | 0.49                 | 0.35                 | -0.29                |                |
| <i>m</i> (Na/Me)           | (1.82)          | 1.49                 | 0.29                 | 2.99                 | 0.06                 | -0.64                | -0.26                |                |

IONITE

S950

Affinity Sequence

Ni<sub>6</sub> < Co<sub>5</sub> < Ca<sub>4</sub> < Cd<sub>3</sub> < Zn<sub>2</sub> < Cu<sub>1</sub>

## 5.1 Practical Important Properties for *SCT\_MODEL* :

- Determining role of *pH - Factor* is easily taken into consideration in the frame of *SCT-MODEL* for IEX EQUILIBRIA
- The sets of *binary SCT-PARAMETERS* :  
 $\{ K(A,B), m_{AB} \}$  ;  $\{ K(B,C), m_{BC} \}$  ; ...  
is used for the description of *MultiComponent IEX EQUILIBRIA*  
 $A, B, C\dots$
- *SCT-MODEL presents adequately MultiComponent IEX Equilibria*
- *SCT-MODEL describes Competitive Langmuir MODEL (CLM) EQUILIBRIA as partial cases: [ all SCT\_PARAMETERS :  $m_{i,j} = 0$  ].*

## 5.2 *SCT\_MODEL* → CONCLUSIONS :

- *SCT-MODEL for Multi-Component IEX EQUILIBRIA - Fundamental Basis for the Description of Multicomponent IEX DYNAMICS with the wide set of IEX RESINS*
- *Main Advantage of the SCT-MODEL - Description of Multicomponent IEX EQUILIBRIA by using the set of experimental binary SCT-PARAMETERS : { K (A,B) ; m (A,B) } , { K (B,C) ; m (B, C) } , ...*
- *SCT\_MODEL is included successfully into the Multicomponent SYSTEM of DYNAMIC Mass Balance Equations, including IEX onto weakly & strongly dissociating RESINS*

## 5.3. Practical Important Properties for *SCT-MODEL*:

- *SCT-MODEL* describes phenomenologically MultiComponent IEX for various classes of IEX RESINS, including :
  - strongly dissociating resins,
  - weakly\_dissociating resins,
  - ampholytes,
  - complex-forming resins,
  - aluminium oxides,
  - activated carbons.
- Possible various types of Chem. Reactions (M. A. Law) , are taken into the consideration on the basis of the *SCT\_MODEL*.
- *SCT\_MODEL* for IEX EQUILIBRIA is included smoothly into the Multicomponent DYNAMIC MASS BALANCE EQUATIONS, describing IEX DYNAMICS in Columns.

## **Section II**

**Theory of Multicomponent Preparative Chromatography**

**with *SCT - MODEL* for**

**Multicomponent IEX Equilibria**

SCI Int. Conference IEX -2008, Cambridge , UK

FitzWilliam College, July 9, 2008

## 6. *SCT-MODEL (Equilibria) + MULTICOMPONENT DYNAMICS :* *THEORY of FRONTAL & DISPLACEMENT - ELUTION CHROMATOGRAPHY*

IEX : A ( $\text{H}^+$  or  $\text{Na}^+$ ) |  $\text{B}^{\text{Me}^{2+}}$  |  $\text{C}^{\text{Me}^{2+}}$  | \_ E ( $\text{Na}^+$  or  $\text{H}^+$ )  
displacers ions in a column (initially)

- Elaboration of Computerized DYNAMIC MODELS  
( SCT\_MODEL + MULTICOMPONENT DYNAMICS )
- Computerized "Experiments" ( Calculations by a computer )

### RESULTS :

Computerized  
MULTICOMPONENT CONCENTRATION WAVES =  
= MultiComponent Chromatograms for Mixture Components  
in Columns

## 6.1 *SCT Model - FRONTAL IEX CHROMATOGRAPHY*

### Multicomponent Concentration Waves in IEX Column

IEX Column, Weakly Basic RESIN: *Purolite A109* (UK)

*Displacement Effect for Ni<sup>2+</sup> ions*

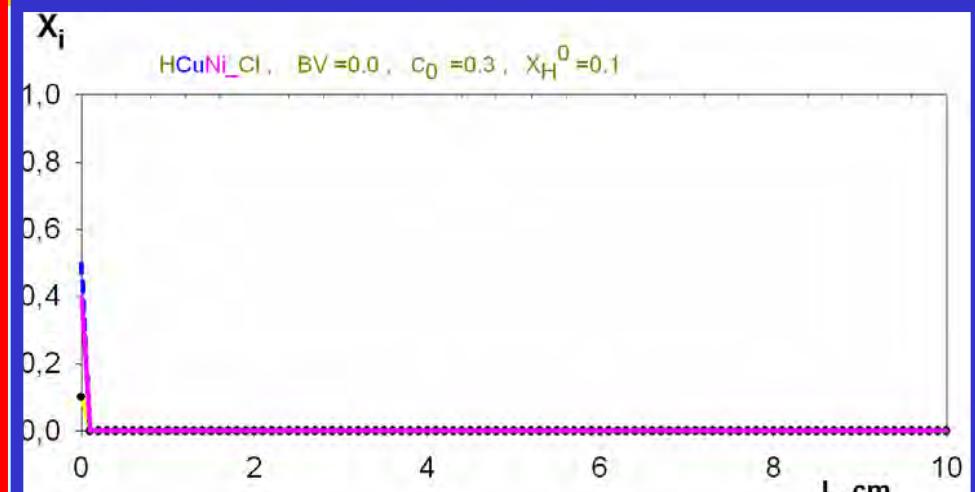
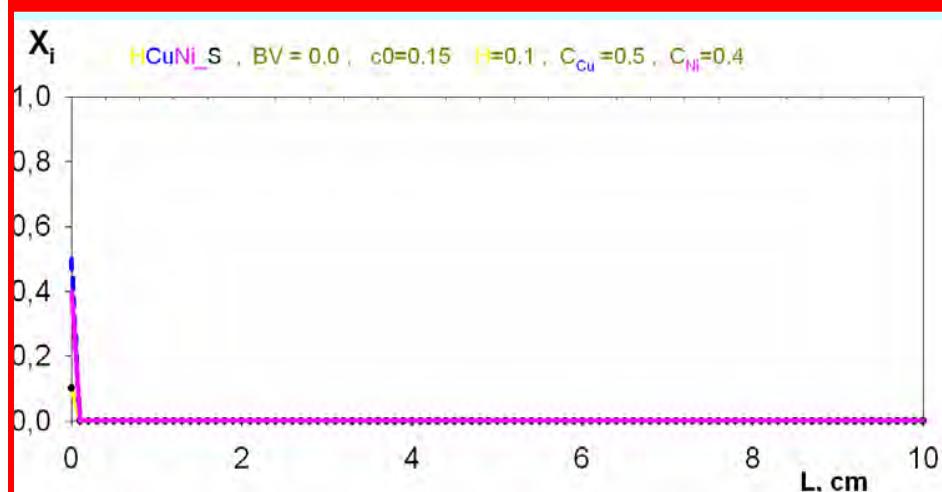
*INFLUENCES* of two (2) kinds of anions: An<sup>-</sup> = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> or Cl<sup>-</sup>

IEX: H<sup>+</sup> / Cu<sup>2+</sup> / Ni<sup>2+</sup> / An<sup>-</sup>; INPUT Concentration - C<sub>0</sub><sup>HAn</sup>

*AR* (Affinity Row): H<sup>+</sup> >> Cu<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>; Chromatograms X<sub>i</sub> (L,t)

An<sup>2-</sup> = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; C<sub>0</sub> = 0.15 mol/L

An<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>; C<sub>0</sub> = 0.3 mol/L



## 6.2 I. IONITE C -100E : Strongly - Acidic , Polystyrene , ( PUROLITE, UK )

EXPERIMENT [ Karlsruhe, Research Center, Inst.Tech.Chem. ]

SCT - PARAMETERS {  $\lg K_{ij}$  ;  $m_{ij}$  }

| Purolite<br>C 100E                 | $\text{Co}^{2+}$<br>(7) | $\text{H}^+$<br>(6) | $\text{Ca}^{2+}$<br>(5) | $\text{Cd}^{2+}$<br>(4) | $\text{Ni}^{2+}$<br>(3) | $\text{Cu}^{2+}$<br>(2) | $\text{Zn}^{2+}$<br>(1) | $\text{Na}^+$ |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| $\lg K_{ij} (\text{Na}/\text{Me})$ | 0.98                    | 0.93                | 0.46                    | 0.33                    | 0.13                    | 0.10                    | 0.08                    |               |
| $m_{\text{Na}/\text{Me}}$          | 0.99                    | 0.96                | 0.0                     | 0.33                    | 0.34                    | 0.33                    | 0.0                     |               |

I. C 100E :  $\text{Co}_7 < \text{H}_6^{(z=1)} < \text{Ca}_5 < \text{Cd}_4 < \text{Ni}_3 < \text{Cu}_2 < \text{Zn}_1 < \text{Na}^+$

Иониты      Сорбционные ряды сродства ( Affinity Sequence )

II. S 950       $\text{Ni}_6 < \text{Co}_5 < \text{Ca}_4 < \text{Cd}_3 < \text{Zn}_2 < \text{Cu}_1 < \text{H}_0^+$

III. S 940       $\text{Ca}_6 < \text{Co}_5 < \text{Ni}_4 < \text{Zn}_3 < \text{Cd}_2 < \text{Cu}_1 < \text{H}_0^+$

IV. D 3343       $\text{Ca}_6 < \text{Co}_5 < \text{Cd}_4 < \text{Zn}_3 < \text{Ni}_2 < \text{Cu}_1 < \text{H}_0^+$

V. D 3342       $\text{Co}_6 < \text{Ca}_5 < \text{Ni}_4 < \text{Cd}_3 < \text{Zn}_2 < \text{Cu}_1 < \text{H}_0^+$

6.3 *SCT-MODEL*: SCT- PARAMETERS {  $\text{Lg K}_B^A$ ;  $m_{A,B}$  } ( EXPERIMENT, FZK )

III. Ion Exchanger S-940 (*PUROLITE, UK*) :

*IEX DYNAMICS*: A ( $\text{H}^+$  or  $\text{Na}^+$ ) /  ${}_{\text{B}}\text{Me}^{2+}$  /  ${}_{\text{C}}\text{Me}^{2+}$  /  ${}_{\text{E}}\text{(Na}^+\text{ or H}^+\text{)}$   
displacers ions in column (initially)

### III. S940 Selective Resin (aminophosphonate groups, Purolite, UK )

| S940                                  | $\text{Na}^+(7)$ | $\text{Ca}^{2+}(6)$ | $\text{Co}^{2+}(5)$ | $\text{Ni}^{2+}(4)$ | $\text{Zn}^{2+}(3)$ | $\text{Cd}^{2+}(2)$ | $\text{Cu}^{2+}(1)$ | H |
|---------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---|
| $\text{lgK}_{ij}(\text{H}/\text{Me})$ | 1.34             | 3.37(6)             | 3.11(5)             | 2.63(4)             | 1.96(3)             | 1.65(2)             | 1.44(1)             |   |
| $m(\text{H}/\text{Me})$               | 3.71             | 5.62                | 2.22                | 4.22                | 2.02                | 3.28                | 2.15                |   |

| S940                                   | $\text{Na}^+(7)$ | $\text{Ca}^{2+}(6)$ | $\text{Co}^{2+}(5)$ | $\text{Ni}^{2+}(4)$ | $\text{Zn}^{2+}(3)$ | $\text{Cd}^{2+}(2)$ | $\text{Cu}^{2+}(1)$ | H |
|--|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---|
| $\text{lgK}_{ij}(\text{Na}/\text{Me})$ | 1.34             | 2.03                | 1.77                | 1.29                | 0.62                | 0.31                | 0.10                |   |
| $m(\text{Na}/\text{Me})$               | 3.71             | 1.91                | -1.49               | 0.51                | -1.69               | -0.43               | -1.56               |   |

IONITE

S940

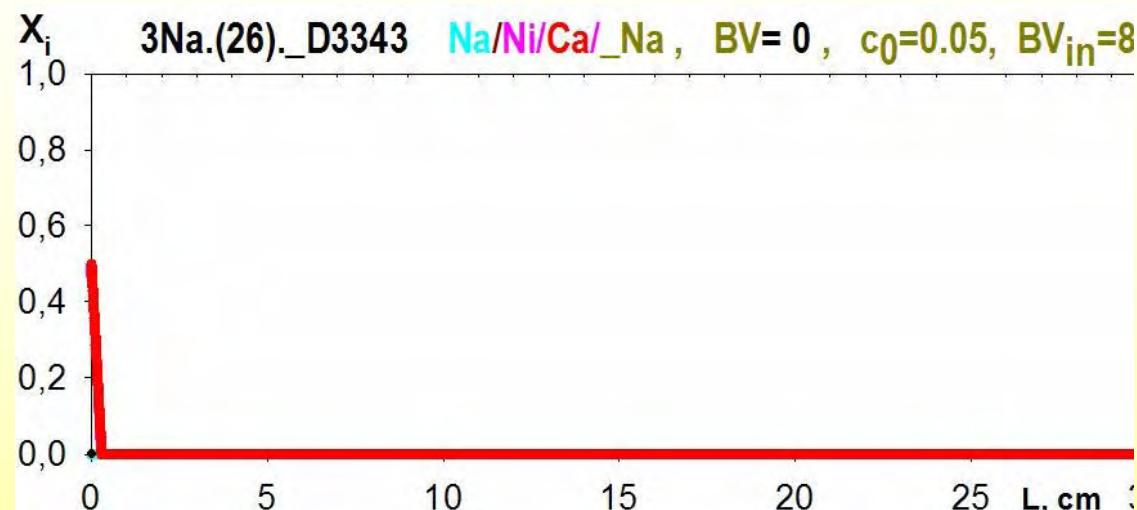
Affinity Sequence

$\text{Ca}_6 < \text{Co}_5 < \text{Ni}_4 < \text{Zn}_3 < \text{Cd}_2 < \text{Cu}_1$

7. *DISPLACER<sub>A</sub>* / *ELUTION<sub>B, C</sub>* / *CHROMATOGRAPHY*

*IEX*:  $A^+$  (=  $\text{Na}^+$  or  $\text{H}^+$ ) / ( $\text{BMe}^{2+}$ ) / ( $\text{CMe}^{2+}$ ) /  $\text{E}^+$  (=  $\text{Na}^+$  or  $\text{H}^+$ )

IONITES : (IV) D-3343 ; (II) S-950 : aminophosphonate groups, (*PUROLITE*, UK)



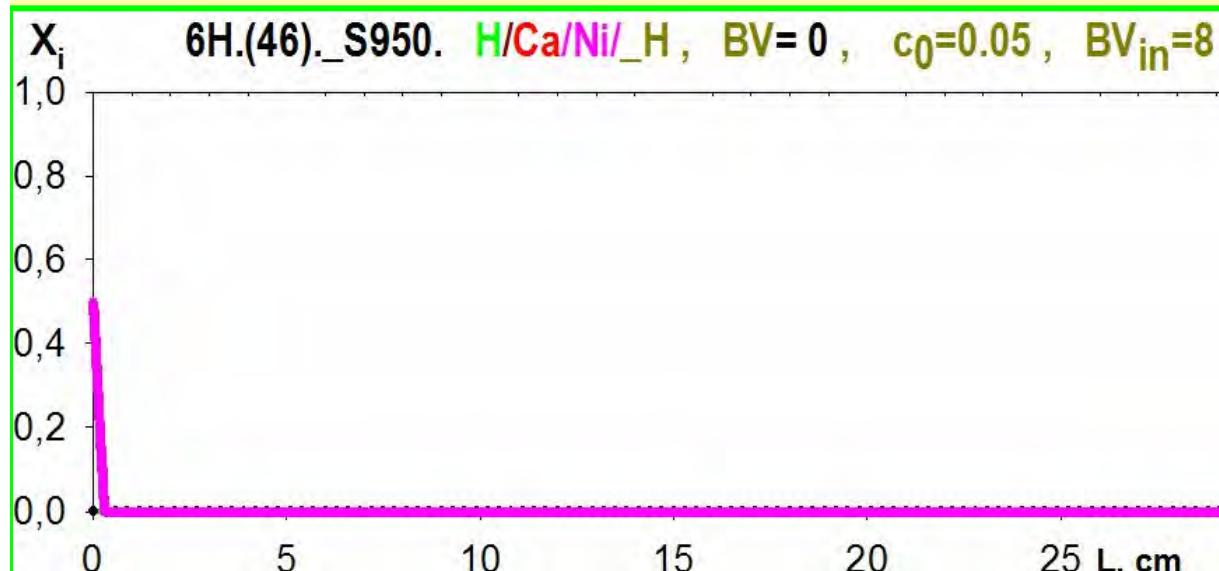
Animation of IEX Column Process



Displacer -  $\text{Na}^+$

Elution of

Components ( $\text{Me}^{2+}$ ):



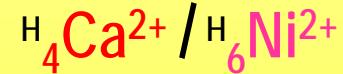
Animation of IEX Column Process



Displacer -  $\text{H}^+$

Elution of

Components ( $\text{Me}^{2+}$ ):

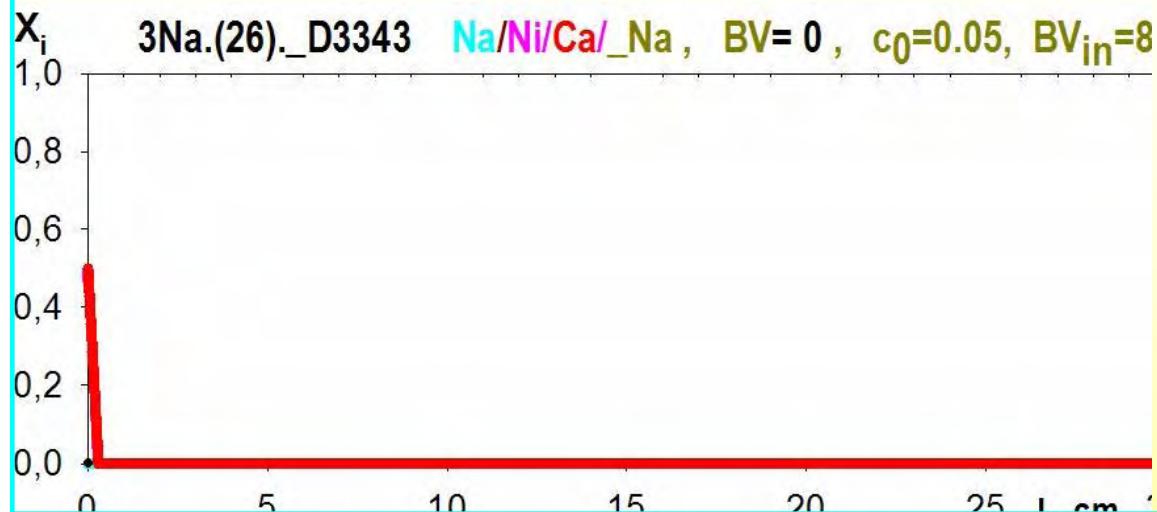


7.1

## DISPLACEMENT / - ELUTION<sub>B, C</sub> EFFECT

IEX : Na<sup>+</sup> (Displacer) / <sub>B</sub>Ni<sup>2+</sup> / <sub>C</sub>Me<sup>2+</sup> or (H<sup>+</sup>) / \_Na<sup>+</sup>

IONITES: (IV) D-3343 : aminophosphonate groups , (I) C-100E : strongly acidic  
(PUROLITE, UK)



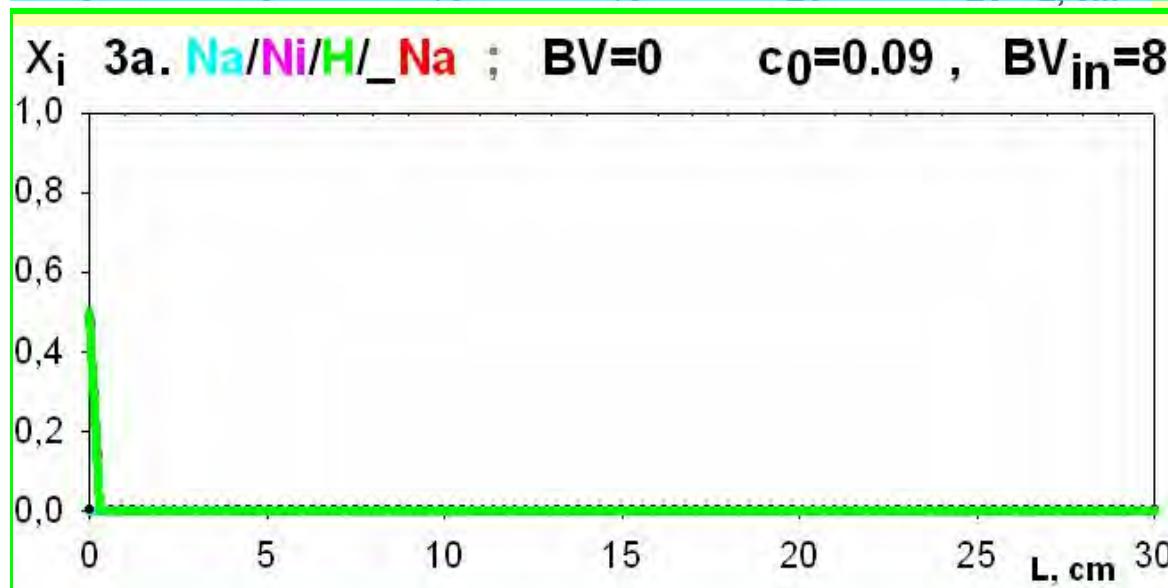
Animation ; Displacer – Na<sup>+</sup>

D 3343 → <sub>2</sub>Ni > <sub>6</sub>Ca – A.R

Na / <sub>2</sub>Ni<sup>2+</sup> / <sub>6</sub>Ca<sup>2+</sup> / Na

Na<sub>2</sub>Ni { IgK= 0.82 ; m<sub>NaNi</sub> = 1.14 }

Na<sub>6</sub>Ca { IgK= 1.74 ; m<sub>NaCa</sub> = 3.48 }



Animation ; Displacer – Na<sup>+</sup>

C100E → <sub>3</sub>Ni >> <sub>6</sub>H – A.R

Na / <sub>3</sub>Ni<sup>2+</sup> / <sub>6</sub>H<sup>+</sup> / Na

Na<sub>3</sub>Ni { IgK= 0.13 ; m<sub>NaNi</sub> = 0.34 }

Na<sub>6</sub>H<sup>+</sup> { IgK= 0.93 ; m<sub>NaH</sub> = 0.96 }

7.2       $\text{I}_\text{EX} : \text{A}^+ (\text{H or Na}^- \text{- Displacer}) / {}_\text{B}\text{Me}^{2+} / {}_\text{C}\text{Me}^{2+} / \text{E}^+ (\text{H or Na}^-)$

*CONCENTRATION WAVES -  $X(t)$ : MOVEMENT along I<sub>EX</sub> COLUMN*

SCT Model : {  $\text{Lg K}_\text{B}^\text{A}$ ;  $m_{\text{A},\text{B}}$  } - Displacer<sub>A</sub> Selectivity Dependence

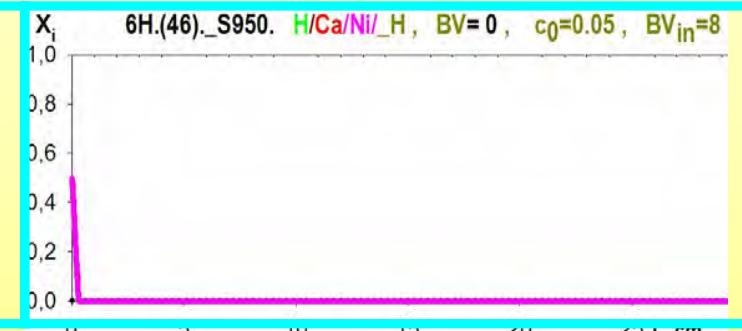
Ion Exchangers: S-950, S-940, D-3343, (PUROLITE, UK)

Input Concentrations -  $X_\text{B}^0 = X_\text{C}^0 = 0.5 \rightarrow X_\text{A}^0 = 1.0$



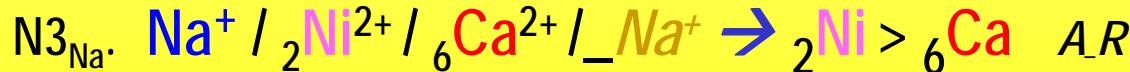
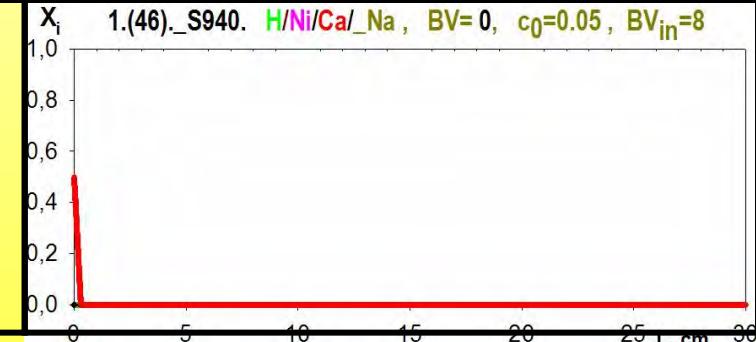
S 950: displacer -  $\text{H}^+$        ${}^{\text{H}}{}_4\text{Ca} \{ 2.81 ; 4.81 \}$

H-form of the column       ${}^{\text{H}}{}_6\text{Ni} \{ 3.03 ; 3.31 \}$



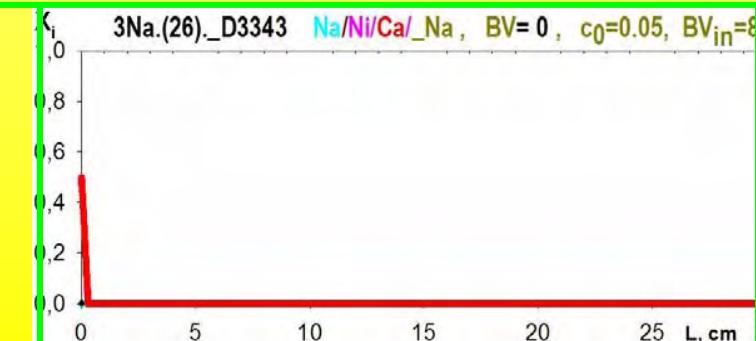
S 940: displacer -  $\text{H}^+$        ${}^{\text{H}}{}_4\text{Ni} \{ 2.63 ; 4.22 \}$

Na-form of the column       ${}^{\text{Na}}{}_6\text{Ca} \{ 3.37 ; 5.62 \}$



D 3343: displacer -  $\text{Na}^+$        ${}^{\text{Na}}{}_2\text{Ni} \{ 0.82 ; 1.14 \}$

Na-form of the column       ${}^{\text{Na}}{}_6\text{Ca} \{ 1.74 ; 3.48 \}$



## 7.3

## DISPLACER &amp; ELUTION SELECTIVITIES

CONCENTRATION WAVES -  $X(t)$  : MOVEMENT along IEX COLUMNS

SCT Model : {  $\lg K_B^A$  ;  $m_{A,B}$  }; IEX :  $A^+$  (Displacer) /  $_B\text{Me}$  /  $_C\text{Me}$  /  $_E^+ (\text{Na}^+)$

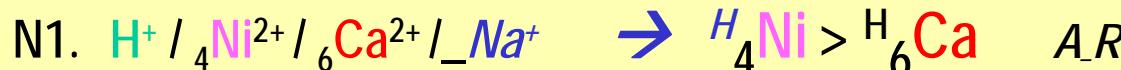
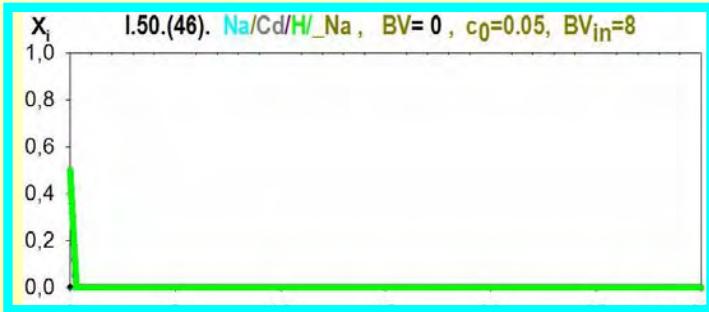
Ion Exchangers: C100 E , S 940 , D 3343 ( PUROLITE, UK )

Input Concentrations -  $X_B^0 = X_C^0 = 0.5 \rightarrow X_A^0 = 1.0$



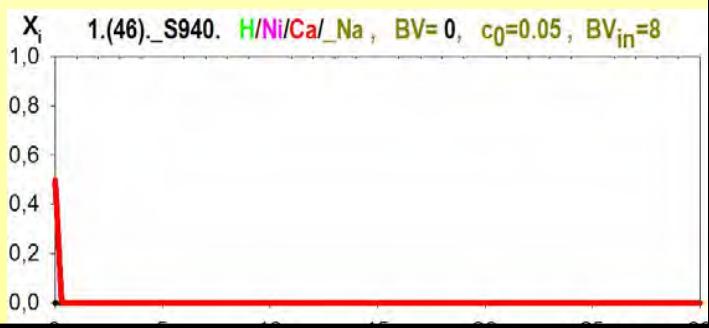
C 100E : Displacer -  $\text{Na}^+$        $\text{Na} {}_7\text{Cd} \{ 0.33 ; 0.33 \}$

Na – Form of the column       $\text{Na} {}_6\text{H}^+ \{ 0.93 ; 0.96 \}$



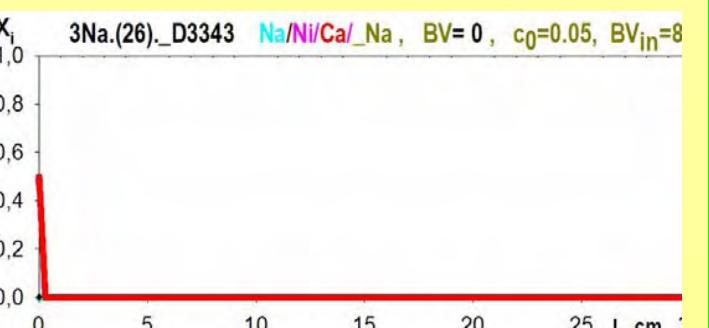
S 940 : Displacer -  $\text{H}^+$        ${}^H_4\text{Ni} \{ 2.63 ; 4.22 \}$

Na – Form of the column       ${}^H_6\text{Ca} \{ 3.37 ; 5.62 \}$



D 3343 : Displacer -  $\text{Na}^+$        ${}^{\text{Na}}_2\text{Ni} \{ 0.82 ; 1.14 \}$

Na – Form of the column       ${}^{\text{Na}}_6\text{Ca} \{ 1.74 ; 3.48 \}$



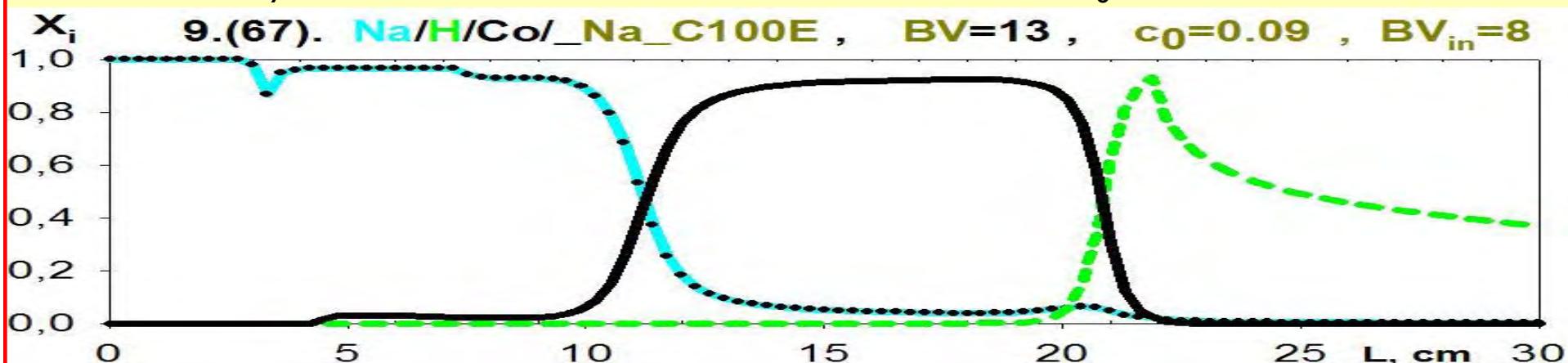
## 7.4 $DISPLACEMENT_A / ELUTION_{B,C}$ / Preparative CHROMATOGRAPHY

IEX:  $\text{Na}^+ / {}_7\text{Co}^{2+} / {}_6\text{H}^+ / \text{Na}^+$  ; INPUT Concentrations EFFECT-  $C_0^1 > C_0^2$

II. IONITE : **C 100E** - POLYSTERENE, Free Acidic, ( *PUROLITE*, UK )

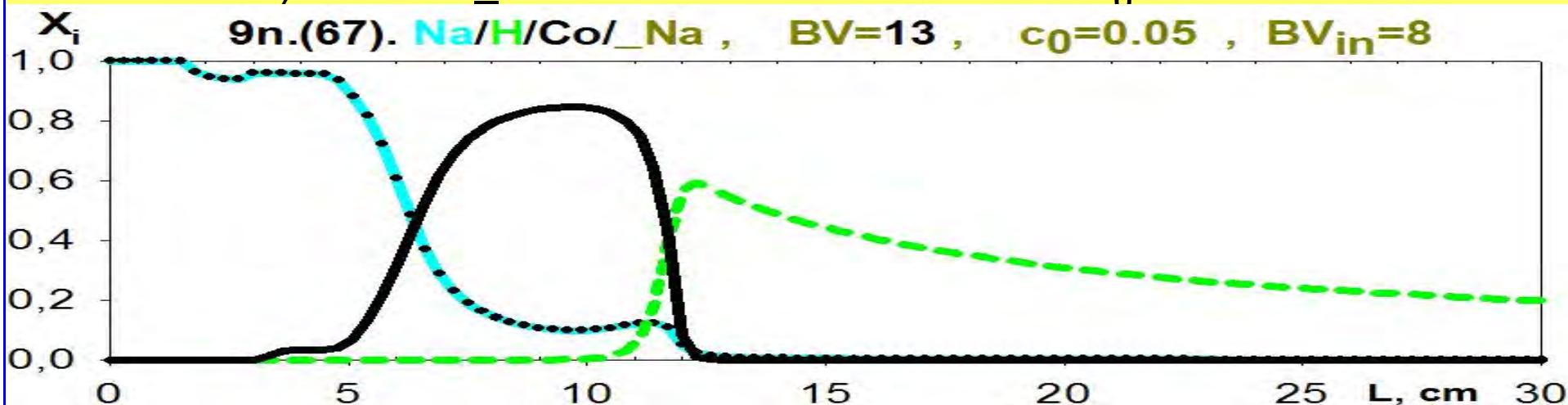
$\text{Na}^+ / {}_7\text{Co}^{2+} / \text{H}^+ / \text{Na}^+$

$C_0^1 = 0.09 \text{ mol/L}$



$\text{Na}^+ / {}_7\text{Co}^{2+} / \text{H}^+ / \text{Na}^+$

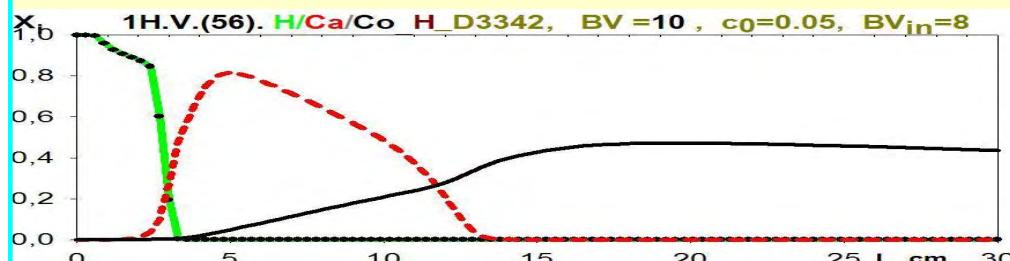
$C_0^2 = 0.05 \text{ mol/L}$



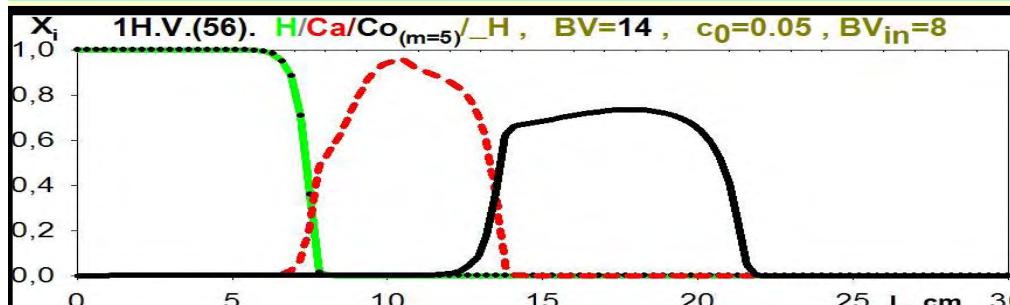
## 7.5 DISPLACEMENT - Elution PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY : H<sup>+</sup> / <sub>B</sub>Me<sup>2+</sup> / <sub>C</sub>Me<sup>2+</sup> / \_H<sup>+</sup>

$m_{HC}$  - SCT\_PARAMETER INFLUENCE :  $m_{HCm}$  - modification

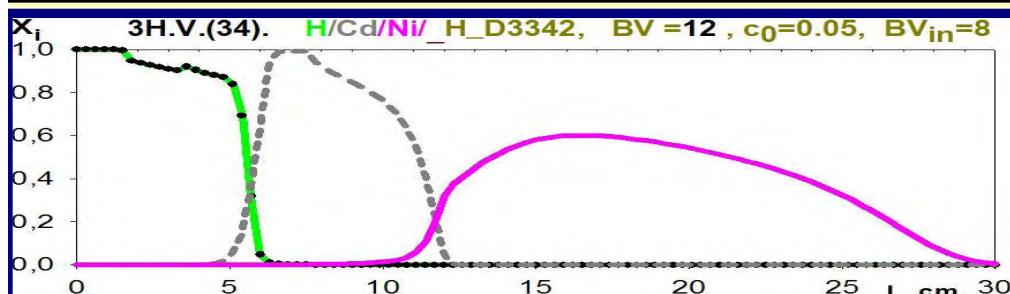
V. IONITE D-3342 - Aminophosphonate Groups, ( PUROLITE, UK )



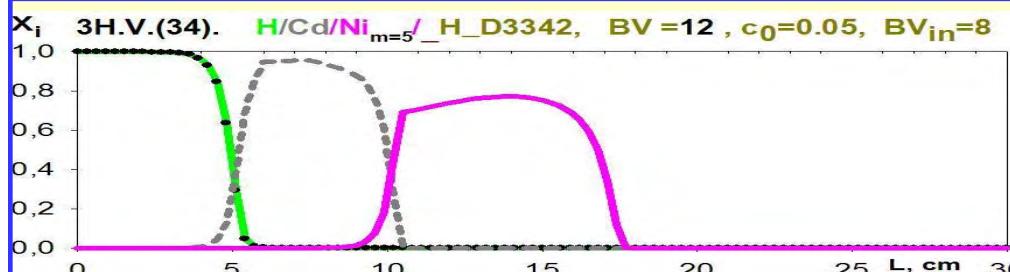
[1<sub>H</sub>.] Basic IEX: H / <sub>5</sub>Ca / <sub>6</sub>Co / \_H  
<sub>5</sub>Ca { lgK<sub>Ca</sub><sup>H</sup> = 3.47 ; m<sub>HCa</sub> = 2.69 }  
<sub>6</sub>Co { lgK<sub>Co</sub><sup>H</sup> = 3.63 ; m<sub>HCo</sub> = 1.55 }



[1<sub>H</sub>.] IEX<sub>\_m</sub>: H / <sub>5</sub>Ca / <sub>6</sub>Co<sub>m</sub> / \_H  
<sub>5</sub>Ca { 3.47 ; 2.69 }  
<sub>6</sub>Co<sub>m</sub> { 3.63 ; m<sub>HCom</sub> = 5.0<sub>m</sub> }



[3<sub>H</sub>.] Basic IEX: H / <sub>3</sub>Cd / <sub>4</sub>Ni / \_H  
<sub>3</sub>Cd { lgK<sub>Cd</sub><sup>H</sup> = 2.99 ; m<sub>HCd</sub> = 1.05 }  
<sub>4</sub>Ni { lgK<sub>Ni</sub><sup>H</sup> = 3.3 ; m<sub>HNi</sub> = 2.38 }

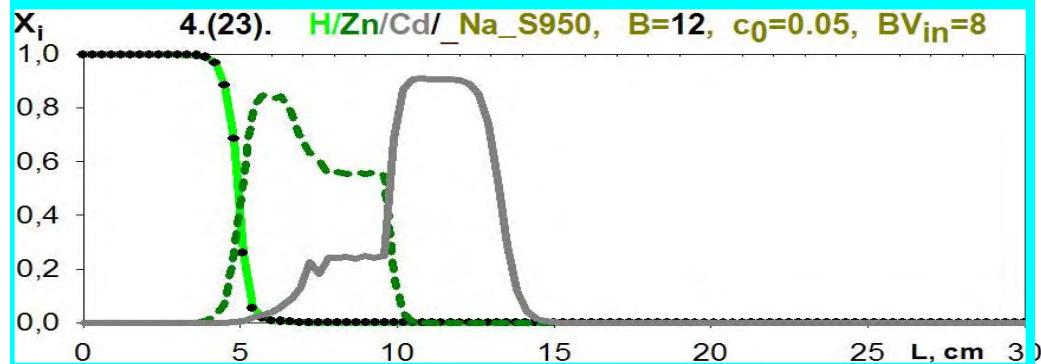


[3<sub>H</sub>.] IEX<sub>\_m</sub>: H / <sub>3</sub>Cd / <sub>4</sub>Ni<sub>m</sub> / \_H  
<sub>3</sub>Cd { 2.99 ; 1.05 }  
<sub>4</sub>Ni<sub>m</sub> { 3.3 ; m<sub>HNim</sub> = 5.0<sub>m</sub> }

## 7.6 DISPLACEMENT - Elution PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY

INFLUENCES of DISPLACER ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) & INITIAL FORM of IONITE

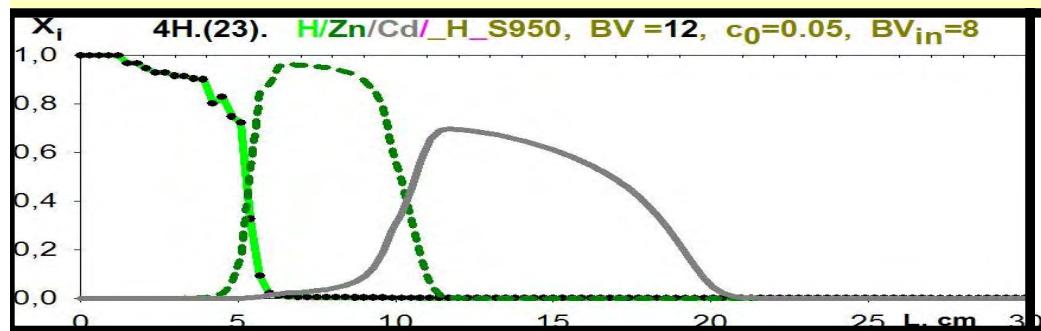
II. ION EXCHANGER S-950 : IEX ( $\text{H}^+$  or  $\text{Na}^+$ ) /<sub>B</sub> $\text{Me}^{2+}$ /<sub>C</sub> $\text{Me}^{2+}$ /<sub>\_</sub> $\text{Na}^+$  (or  $\text{H}^+$ )



[4.] IEX:  $\text{H} / {}_2\text{Zn} / {}_3\text{Cd} / \text{Na}$

$${}^{\text{H}}_2\text{Zn} \quad \{ \lg K_{\text{Zn}}^{\text{H}} = 2.3 ; m_{\text{HZn}} = 1.18 \}$$

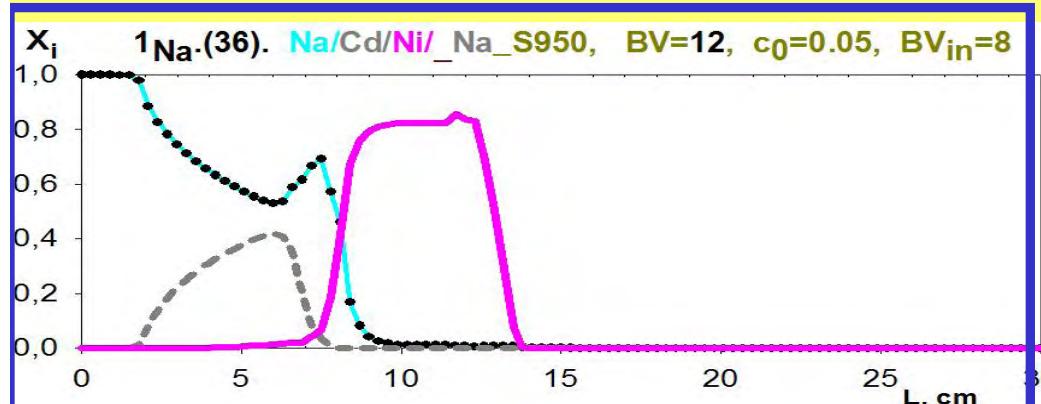
$${}^{\text{H}}_3\text{Cd} \quad \{ \lg K_{\text{Cd}}^{\text{H}} = 2.44 ; m_{\text{HCD}} = 1.88 \}$$



[4<sub>H</sub>.] IEX:  $\text{H} / {}_2\text{Zn} / {}_3\text{Cd} / \text{H}$

$${}^{\text{H}}_2\text{Zn} \quad \{ \quad 2.3 \quad ; \quad 1.18 \}$$

$${}^{\text{H}}_3\text{Cd} \quad \{ \quad 2.44 \quad ; \quad 1.88 \}$$



[1<sub>Na</sub>.] IEX:  $\text{Na} / {}_3\text{Cd} / {}_6\text{Ni} / \text{Na}$

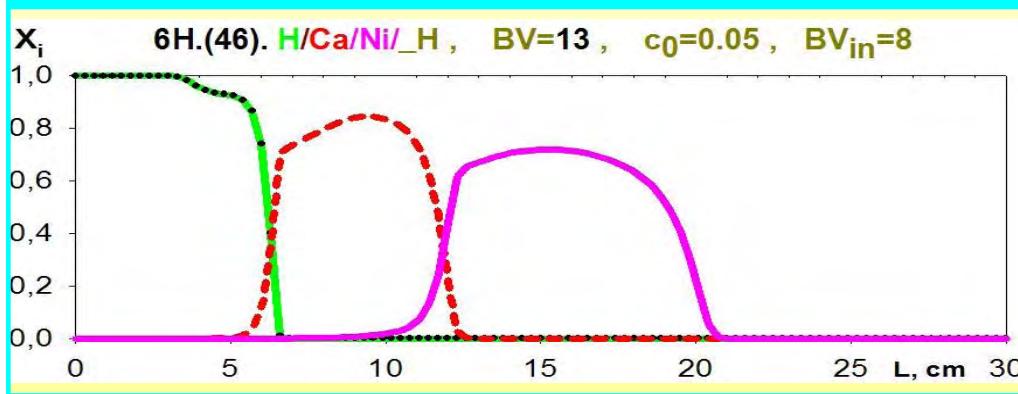
$${}^{\text{Na}}_3\text{Cd} \quad \{ \lg K_{\text{Cd}}^{\text{Na}} = 0.49 ; m_{\text{NaCd}} = 0.06 \}$$

$${}^{\text{Na}}_6\text{Ni} \quad \{ \lg K_{\text{Ni}}^{\text{Na}} = 1.08 ; m_{\text{NaNi}} = 1.49 \}$$

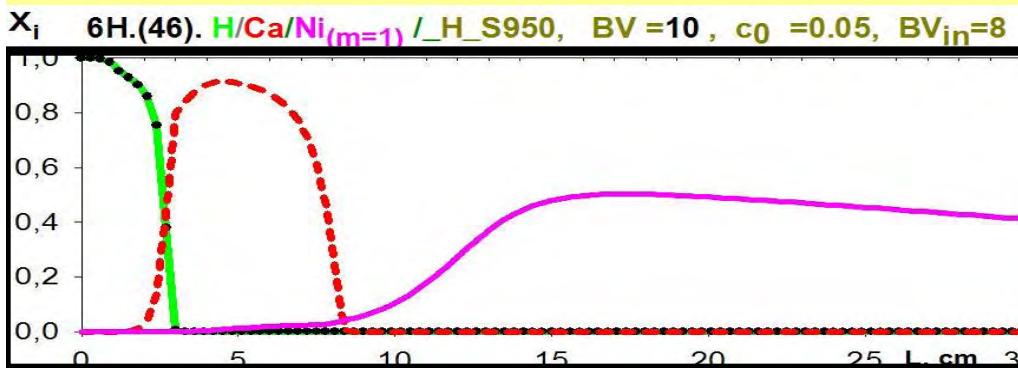
## 7.7 DISPLACEMENT - ELUTION Preparative CHROMATOGRAPHY

SCT: K - SELECTIVITY & m-Parameter INFLUENCES: {  $\lg K_{Ca}^H$ ;  $m_{H_{Ca}m}$  }

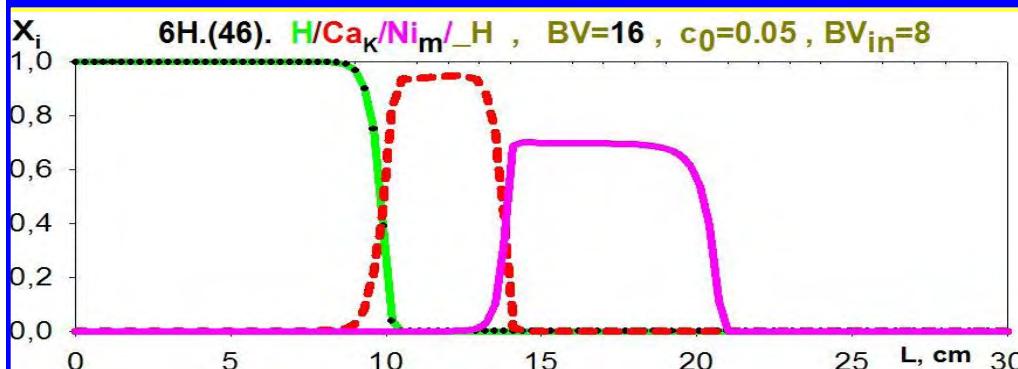
II. IONITE S-950, IEX:  $H^+ / {}_B Ca^{2+} / {}_C Ni^{2+} / {}_H^- H^+$



[6<sub>H</sub>.] Basic IEX:  $H / {}_4 Ca / {}_6 Ni / {}_H^- H^+$   
 ${}^H {}_4 Ca$  {  $\lg K_{Ca}^H = 2.81$ ;  $m_{H_{Ca}} = 4.81$  }  
 ${}^H {}_6 Ni$  {  $\lg K_{Ni}^H = 3.03$ ;  $m_{H_{Ni}} = 3.31$  }



[6<sub>H</sub>.] IEX<sub>\_m</sub>:  $H / {}_4 Ca / {}_6 Ni_m / {}_H^- H^+$   
 ${}^H {}_4 Ca$  {  $2.81$ ;  $4.81$  }  
 ${}^H {}_6 Ni_m$  {  $3.03$ ;  $m_{H_{Ni_m}} = 1.0_m$  }  
 $m_{H_{Ni}}$  - modification

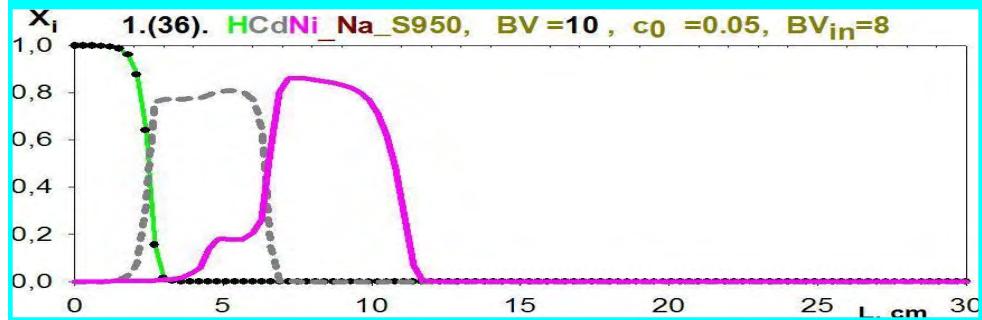


[6<sub>H</sub>.] IEX<sub>\_km</sub>:  $H / {}_4 Ca_k / {}_6 Ni_m / {}_H^- H^+$   
 ${}^H {}_4 Ca_k$  {  $\lg K_{Ca_k}^H = 1.5_k$ ;  $4.81$  }  
 ${}^H {}_6 Ni_m$  {  $3.03$ ;  $m_{H_{Ni_m}} = 6.0_{m1}$  }  
 $K_{Ca}^H$  - modific.  $m_{H_{Ni}}$  - modification1

## 7.8 DISPLACEMENT - ELUTION PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY

INFLUENCE of DISPLACER ( A=H or Na ) & METAL IONS PAIR ( B, C )

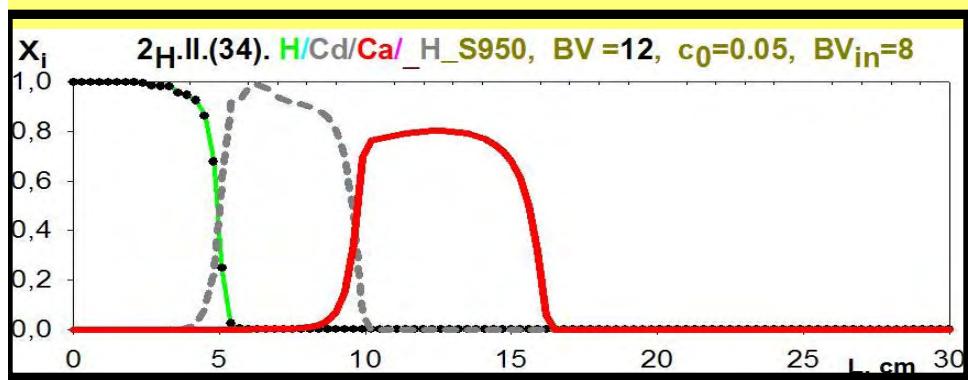
II. IONITE S-950, IEX : H<sup>+</sup> (or Na<sup>+</sup>) / <sub>B</sub>Cd<sup>2+</sup> / <sub>C</sub>Me<sup>2+</sup> / \_Na<sup>+</sup> (or H<sup>+</sup>)



[1.] IEX: H / <sub>3</sub>Cd / <sub>6</sub>Ni / \_Na

<sub>3</sub>Cd { lgK<sub>Cd</sub><sup>H</sup> = 2.44 ; m<sub>H,Cd</sub> = 1.88 }

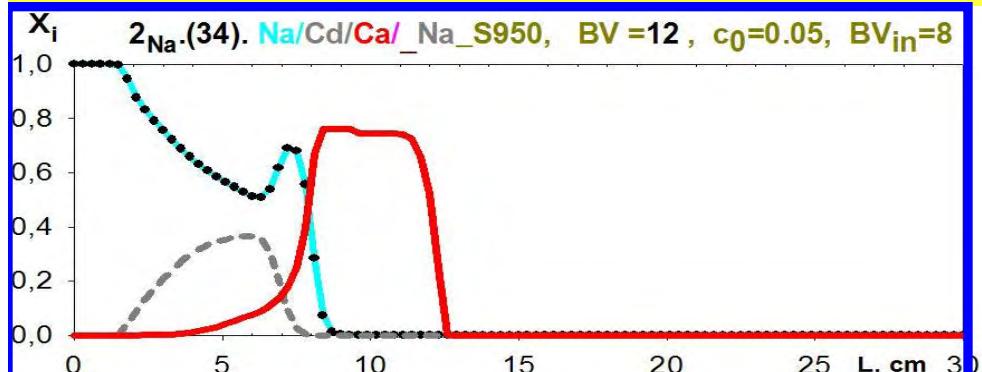
<sub>6</sub>Ni { lgK<sub>Ni</sub><sup>H</sup> = 3.03 ; m<sub>H,Ni</sub> = 3.31 }



[2<sub>H.</sub>] IEX: H / <sub>3</sub>Cd / <sub>4</sub>Ca / \_H

<sub>3</sub>Cd { 2.44 ; 1.88 }

<sub>4</sub>Ca { lgK<sub>Ca</sub><sup>H</sup> = 2.81 ; m<sub>H,Ca</sub> = 4.81 }



[2<sub>Na.</sub>] IEX: Na / <sub>3</sub>Cd / <sub>4</sub>Ca / \_Na

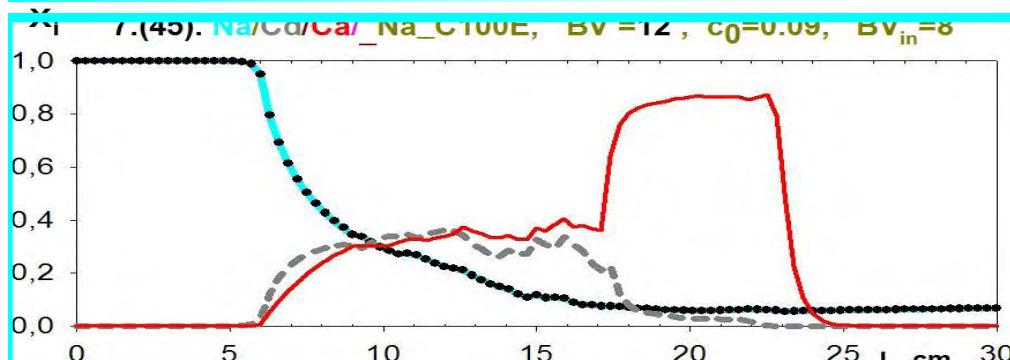
<sub>3</sub>Cd { lgK<sub>Cd</sub><sup>Na</sup> = 0.49 ; m<sub>Na,Cd</sub> = 0.06 }

<sub>4</sub>Ca { lgK<sub>Ca</sub><sup>Na</sup> = 0.86 ; m<sub>Na,Ca</sub> = 2.99 }

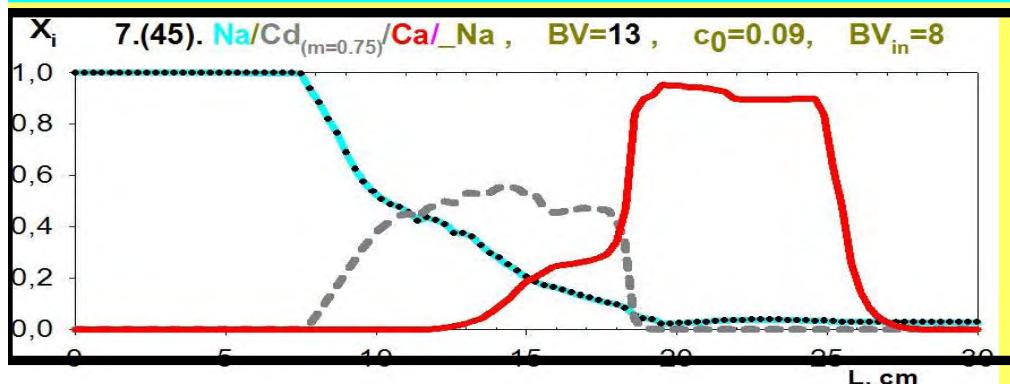
## 7.9 DISPLACEMENT - Elution PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY

INFLUENCE of  $m_{\text{NaCd}}$  SCT -PARAMETER  $\rightarrow$  IEX :  $\text{Na}^+ / {}_4\text{Cd}^{2+} / {}_5\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$

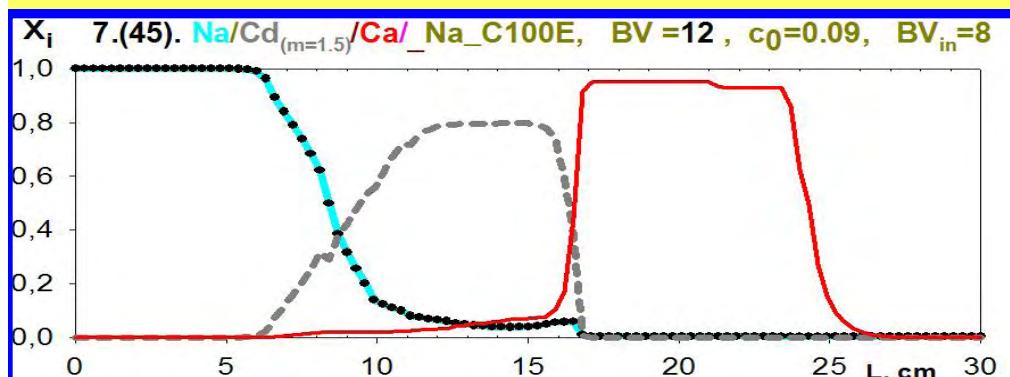
I. IONITE C 100E - Strongly-acidic , Polystyrene , ( PUROLITE, UK )



$[7_{\text{Na}}]$  Basic IEX:  $\text{Na} / {}_4\text{Cd} / {}_5\text{Ca} / \text{Na}$   
 $\text{Na}_4\text{Cd} \quad \{ \lg K_{\text{Cd}} = 0.33; m_{\text{NaCd}} = 0.33 \}$   
 $\text{Na}_5\text{Ca} \quad \{ \lg K_{\text{Ca}} = 0.46; m_{\text{NaNi}} = 0. \}$



$[7_{m1\text{Na}}]$  IEX<sub>-m1</sub>:  $\text{Na} / {}_4\text{Cd}_{m1} / {}_5\text{Ca} / \text{Na}$   
 $\text{Na}_4\text{Cd}_{m1} \quad \{ \lg K = 0.33; m_{\text{NaCd}m1} = 0.75_{m1} \}$   
 $\text{Na}_5\text{Ca} \quad \{ \quad 0.46; \quad 0. \}$   
 $m_{\text{NaCd}}$  -modification1



$[7_{m2\text{Na}}]$  IEX<sub>-m2</sub>:  $\text{Na} / {}_4\text{Cd}_{m2} / {}_5\text{Ca} / \text{Na}$   
 $\text{Na}_4\text{Cd}_{m2} \quad \{ \lg K = 0.33; m_{\text{NaCd}m2} = 1.5_{m2} \}$   
 $\text{Na}_5\text{Ca} \quad \{ \quad 0.46; \quad 0. \}$   
 $m_{\text{NaCd}}$  -modification2

## 8. Theory of Nonlinear Preparative IEX CHROMATOGRAPHY & *SCT\_Model*

### CONCLUSIONS

- *SCT\_Model* describes ADEQUATELY MultiComponent IEX EQUILIBRIA in PREPARATIVE Nonlinear IEX CHROMATOGRAPHY.  
*SCT has HIGH Degree of Freedom in Comparison with CLM*  
*SCT is MUCH CLOSER to the REALITY;*  
*SCT is Perspective in THEORY of MULTICOMPONENT CHROMATOGRAPHY.*
- ESTIMATIONS of *SCT-PARAMETERS* {  $K_{i+1}^i : m_{i,i+1}$  } INFLUENCE in PREPARATIVE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION for the set of the RESINS :  
S-950, S-940, D3343, D3342, C100E (PUROLITE, UK)  
with EXPERIMENTAL DATA for the binary<sub>i+1</sub><sup>i</sup> EQUILIBRIA (Karlsruhe, FZK, GERMANY).
- *SCT\_MODEL* includes CONCENTR. DEPENDENCE of SEPARATION COEFFICIENTS by the *SCT-PARAMETERS* : {  $m_{i,i+1}$  }
- *SCT-PARAMETERS*<sub>i+1</sub><sup>i</sup> : {  $K_{i+1}^i$  - affinity ;  $m_{A,B}$  - Concentration Dependence } determine i-component SELECTIVITY & CONCENTRATING DEGREE ;  
*SCT-PARAMETERS*<sub>i+1</sub><sup>i</sup> determine CONCENTRATION WAVES BEHAVIOUR.  
*SCT-PARAMETERS*<sub>i+1</sub><sup>i</sup> determine CARDINALLY the EFFECTIVENESS of SEPARATIONS in IEX Columns.
- *INCREASE* of the input concentration ( $C_0$ ) in columns leads to the *INTENSIFICATION* of all Frontal - Displacement Effects

*Surface Complexation Theory - S C T\_Model*

&

THEORY of MULTICOMPONENT CHROMATOGRAPHY

A. Kalinichev (RUSSIA), and W. Hoell (GERMANY)

THANKS

for your ATTENTION

SCI Int. Conference IEX -2008, Cambridge , UK  
FitzWilliam College, July 2008

## *Obtained RESULTS are presented :*

- Review in Rusian Journal «Advances in Chemistry»: SCT\_Model + Dynamics ( N3 , 2004 )
- They are presented :
  - All\_Russian Conferences , 1998 - 2008  
( Moscow, S-Peterburg, Tula, Klyazma, Voronezh, Vladimir, etc.) ;
  - Int. Conference : IEx – 2000, IEx- 2004, IEX2008 ( Cambridge, 2000, 2004, 2008 ) ;
  - Seminars, Karlsruhe Research Center, ITC-WGT (Germany-1997, 2001) ;
  - Lecture at Institute of Sci. & Technology ( Kwangzhu , South Korea ) , March 2002 .
  - IEx 03 ( Japan , Kanazawa University , 2003 ) ;
  - ICIE' 07 (Japan , Chiba University , October , 2007 )
  - Four Lectures at fourv (4) Universities in Taiwan, October, 2007
- Last International Conferences :
  - «Phys. Chem. Mechanics» (Moscow, MSU, 2008, June), oral lecture
  - IEx\_2008 ( Cambridge , FitzWilliam College , 2008, July ), oral lecture .

THANKS for the ATTENTION

### Практически Важные Свойства (I) :

- Определяющая роль  $pH$ -фактора в И\_О сорбции легко учитывается в рамках *SCT\_Модели* .
- Пары бинарных *SCT-Параметров* - {  $\text{LgK}_B^A$  ;  $m_{A,B}$  } используются для описания : многокомпонентных Ионо-Обменных равновесий без каких-либо изменений.
- *SCT\_Модель* адекватно представляет многокомпонентные Ионо-Обменные равновесия .
- *SCT\_Модель* описывает многокомпонентные Ленгмюровские изотермы (КЛМ) как частный случай : [ когда все *SCT\_параметры* :  $m_{i,j} = 0$  ] .

## ЗАКЛЮЧЕНИЯ по SCT-Модели

- **SCT\_Модель Многокомпонентных И\_О Равновесий** -  
Фундаментальная Основа в Описании Равновесий  
в Динамике Многокомпонентных Гетерофазных Систем  
для широкого набора Ионо-Обменных сорбентов.
- **Основное Преимущество** -  
Описание Многокомпонентных Равновесий  
на основе **SCT\_Модели**  
с использованием Экспериментальных **Бинарных**  
**SCT\_Параметров**: {  $\text{LgK}_B^A$ ;  $m_{A,B}$  }.
- **SCT\_Модель И\_О Равновесий** успешна включена в  
Много-компонентную Систему  
Динамических Уравнений Баланса Масс,  
например, при Ионном Обмене  
как на Обычных так и  
на Слабо-диссоциирующих Ионитах.

# Theory of nonlinear preparative I\_Ex CHROMATOGRAPHY

&

## SCT\_Model

- основе *SCT\_Model* Многокомпонентных И\_О Равновесий осуществлено компьютерное моделирование препаративного процесса хроматографического разделения на ионообменных колонках
- Проведены оценки влияния различных величин *SCT-Параметров* {  $K_{i+1}^i$  ;  $m_{i,i+1}$  } на эффективность препаративного хроматографического разделения в вытеснительно-элютивном режиме для целого набора ионитов ( *Purolite*, UK ) : S-950, S-940, D3343, D3342, C100E с использованием экспериментальных данных ( Карлсруэ, KRC, Germany ) по равновесию в бинарных обменах
- *SCT\_Модель* учитывает зависимость коэффициентов разделения от концентрации ( *SCT-Параметры* {  $m_{i,i+1}$  } ), поэтому имеет больше степеней свободы в сравнении с КЛМ и гораздо ближе к реальности при применении в теории много-компонентной ионо-обменной хроматографии.
- *SCT-параметры* : {  $K_{i+1}^i$  -сродство ;  $m_{A,B}$  – зависимость от концентрации } характеризуют селективность компонента В и определяют движение концентрационной волны и степень концентрирования этого компонента, а также эффективность разделения в ионо-обменной колонке.

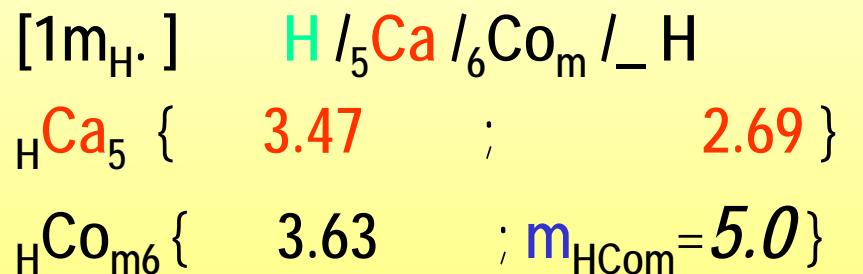
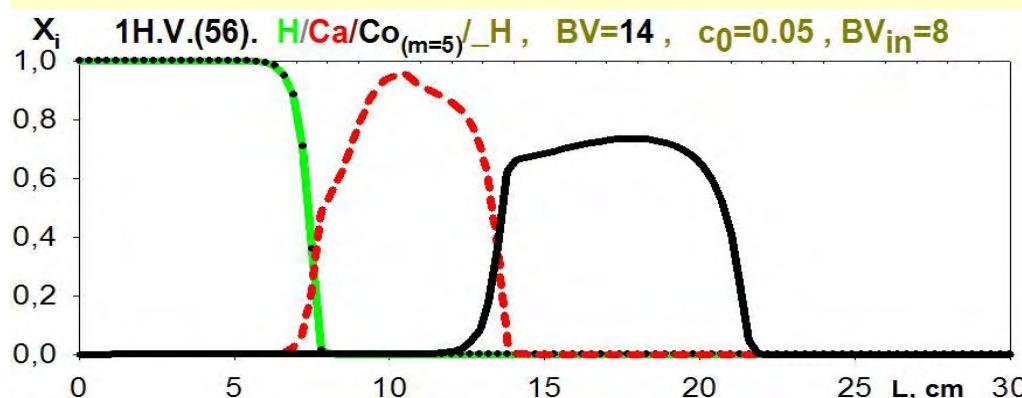
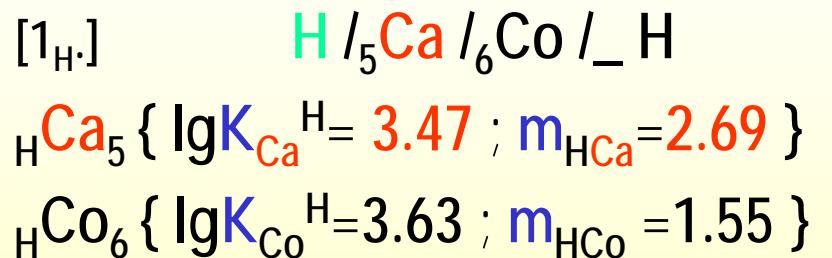
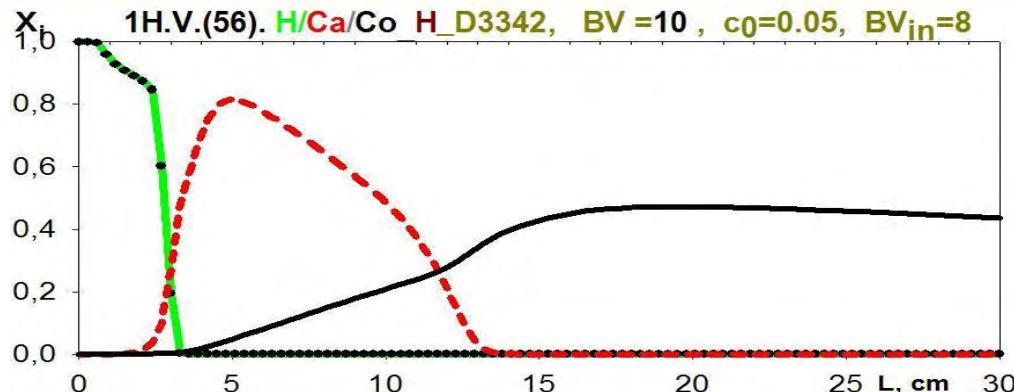
### Практически Важные Свойства ( II ) :

- *SCT\_Модель* описывает феноменологически многокомпонентный Ионный Обмен для различных классов И.О. сорбентов, включая :
  - сильнодиссоциирующие иониты,
  - слабодиссоциирующие иониты,
  - амфолиты,
  - комплексо-образующие смолы,
  - глиноземы,
  - активированные угли.
- Разнообразные возможные типы химических реакций (ЗДМ) , также включаются в рассмотрение на основе *SCT\_Модели*.
- *SCT\_Модель Равновесий* может быть органично внедрена в многокомпонентную систему Уравнений Баланса Масс , описывающую Динамические Системы Ионного\_Обмена.

# Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография

Влияние SCT - Параметра:  $m_{HCo}$

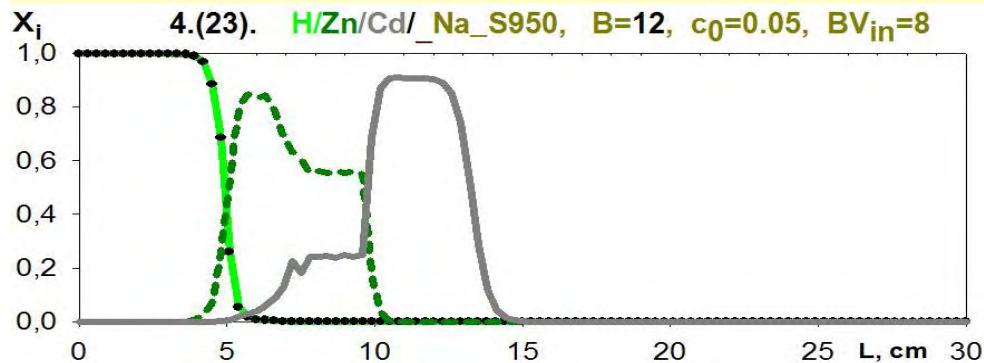
V. Ионит D-3342 ( aminophosphonate groups, Purolite, UK )  $H^+ / {}_B Me / {}_C Me / {}_H^-$



# Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография

$\text{H}^+(\text{Na}^+)/_B\text{Me}/_C\text{Me}/_{-\text{Na}}^+$

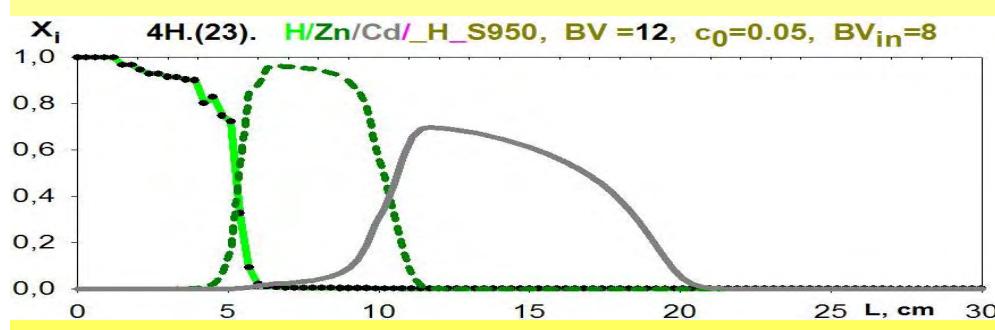
## II. Ионит S-950



$\text{H} / {}_2\text{Zn} / {}_3\text{Cd} / \text{Na}$

${}_{\text{H}}\text{Zn}_2 \{ \lg K_{\text{Zn}}^{\text{H}} = 2.3; m_{\text{HZn}} = 1.18 \}$

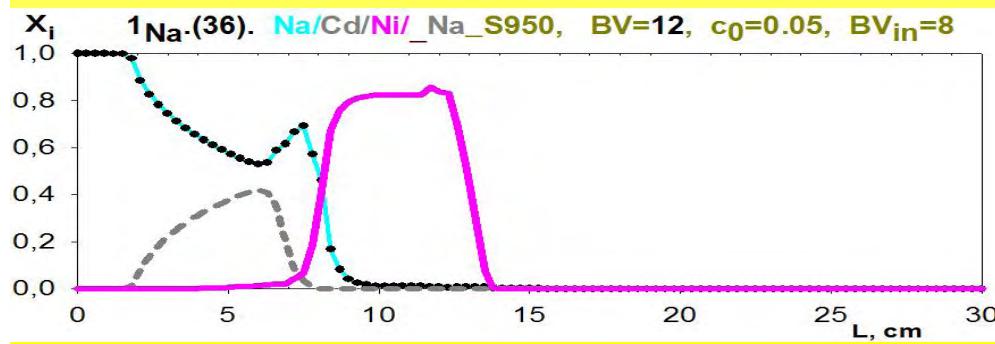
${}_{\text{H}}\text{Cd}_3 \{ \lg K_{\text{Cd}}^{\text{H}} = 2.44; m_{\text{HCd}} = 1.88 \}$



$\text{H} / {}_2\text{Zn} / {}_3\text{Cd} / \text{H}$

${}_{\text{H}}\text{Zn}_2 \{ \lg K_{\text{Zn}}^{\text{H}} = 2.3; m_{\text{HZn}} = 1.18 \}$

${}_{\text{H}}\text{Cd}_3 \{ \lg K_{\text{Cd}}^{\text{H}} = 2.44; m_{\text{HCd}} = 1.88 \}$



$\text{Na} / {}_3\text{Cd} / {}_6\text{Ni} / \text{Na}$

${}_{\text{Na}}\text{Cd}_3 \{ \lg K_{\text{Cd}}^{\text{Na}} = 0.49; m_{\text{NaCd}} = 0.06 \}$

${}_{\text{Na}}\text{Ni}_6 \{ \lg K_{\text{Ni}}^{\text{Na}} = 1.08; m_{\text{NaNi}} = 1.49 \}$

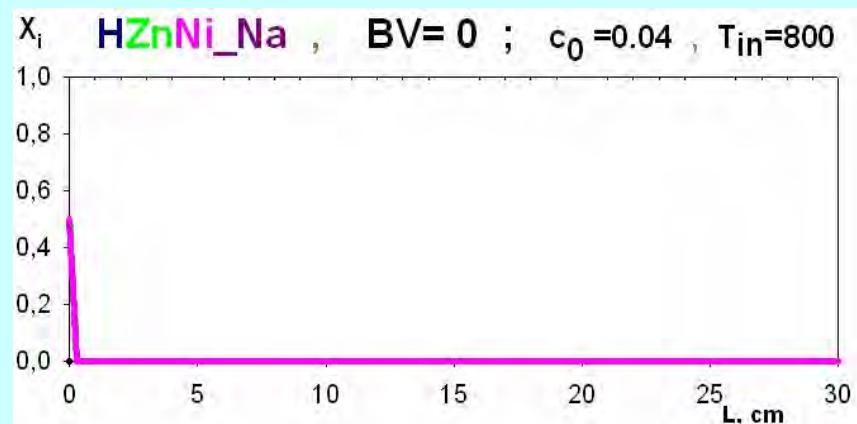
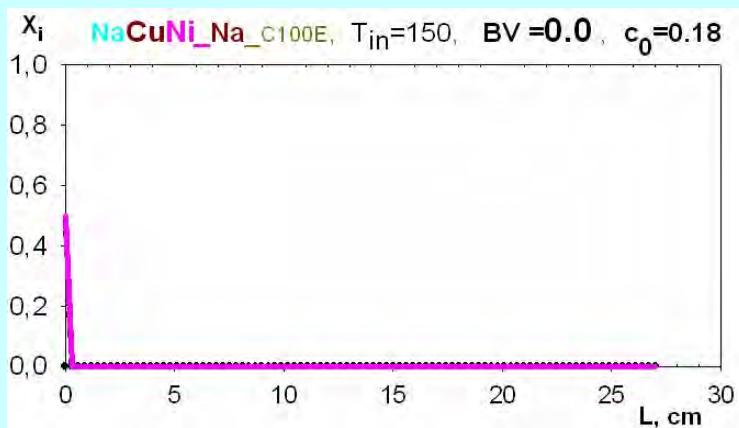
# Много\_Компонентные Концентрационные Волны

в колонке ( смола Purolite C100E, UK ) -  $X_i(z,t)$  :

IEx :  $\text{Na}^+/\text{Me}_B^{2+}/\text{Me}_C^{2+}/\text{Na}$

SCT\_Модель

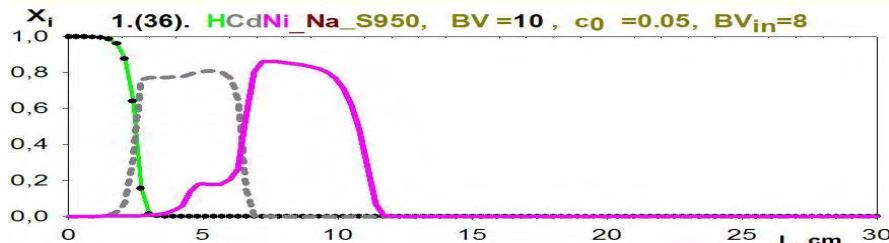
входные концентрации -  $X_B^0 = X_C^0 = 0.5 \rightarrow X_{\text{Na}}^0 = 1.0$



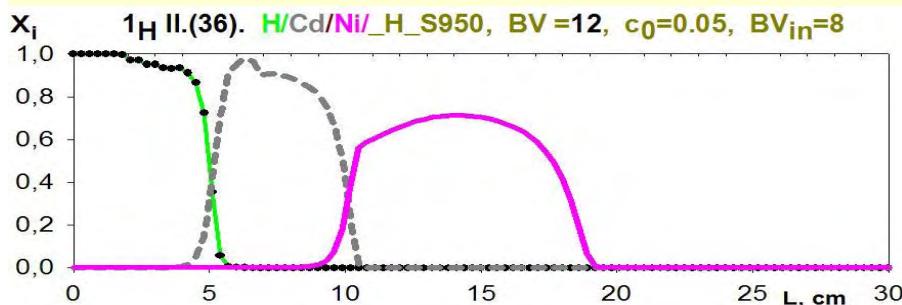
# Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография

$H^+ / Me_B / Me_C / Na^+$

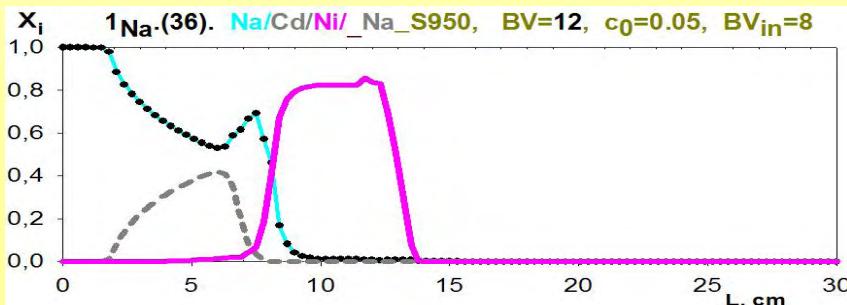
## II. Ионит S-950



$H^{Cd_3}$  { $\lg K_{Cd}^H = 2.44$ ;  $m_{H^{Cd}} = 1.88$ }  
 $H^{Ni_6}$  { $\lg K_{Ni}^H = 3.03$ ;  $m_{H^{Ni}} = 3.31$ }



$H^{Cd_3}/Ni_6/H$   
 $H^{Cd_3}$  { $\lg K_{Cd}^H = 2.44$ ;  $m_{H^{Cd}} = 1.88$ }  
 $H^{Ca_6}$  { $\lg K_{Ca}^H = 2.81$ ;  $m_{H^{Ni}} = 4.81$ }



$Na^{Cd_3}$  { $\lg K_{Cd}^{Na} = 0.49$ ;  $m_{Na^{Cd}} = 0.06$ }  
 $Na^{Ni_6}$  { $\lg K_{Ni}^{Na} = 1.08$ ;  $m_{Na^{Ni}} = 1.49$ }

## Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография

$H^+ / {}_B^{Me} / {}_C^{Me} / \_Na^+$  ;  $Na^+ / {}_B^{Me} / {}_C^{Me} / \_Na^+$

### II. Ионит S-940

$H / {}_3^{Cd} / {}_6^{Ni} / \_Na$

${}_H^{Cd}_3 \{ IgK_{Cd}^H = 1.65 ; m_{HCd} = 3.28 \}$

${}_H^{Ni}_6 \{ IgK_{Ca}^H = 3.37 ; m_{HNi} = 5.62 \}$

$H / {}_3^{Cd} / {}_6^{Ni} / \_H$

${}_H^{Cd}_3 \{ IgK_{Cd}^H = 1.65 ; m_{HCd} = 3.28 \}$

${}_H^{Ni}_6 \{ IgK_{Ca}^H = 3.37 ; m_{HNi} = 5.62 \}$

$Na / {}_3^{Cd} / {}_6^{Ni} / \_Na$

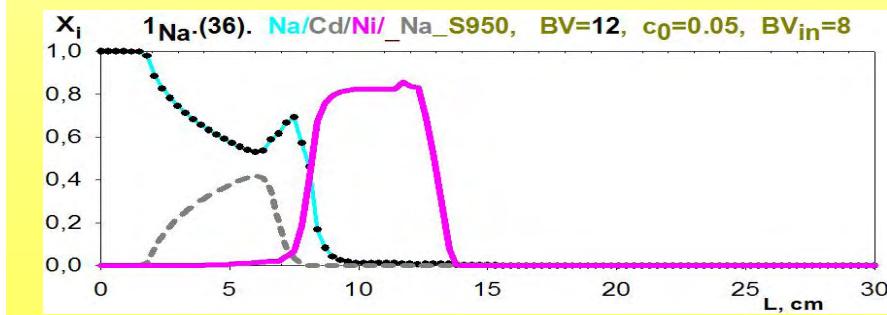
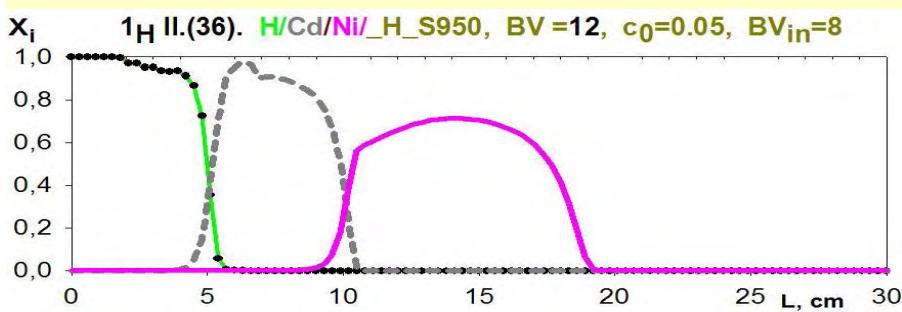
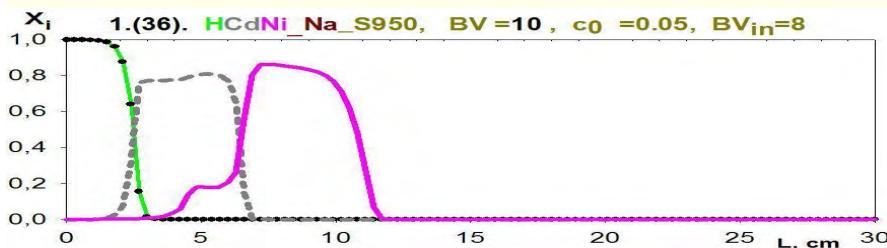
${}_H^{Cd}_3 \{ IgK_{Cd}^H = 1.65 ; m_{HCd} = 3.28 \}$

${}_H^{Ni}_6 \{ IgK_{Ca}^H = 2.03 ; m_{HNi} = 1.91 \}$

# Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография

$H^+$  /  $Me_B$  /  $Me_C$  /  $_N Na^+$

## II. Ионит S-950 ( aminophosphonate groups, Purolite, UK )



## **Полученные Результаты Исследования представлены :**

- Обзор в журнале « УСПЕХИ ХИМИИ » : SCT\_Модель + Динамика (N3 2004 )
- представлялись ранее :
  - ВсеРоссийские конференции , 1998 - 2006 ( Москва, С-Петербург, Тула, Клязьма, Воронеж и др.) ;
  - Int. Conference : IEx – 2000, - 2004 ( Cambridge, Churchill Col., 2000, 2004 ) ;
  - Seminars, Karlsruhe Research Center, ITC-WGT (Germany-1997, 2001) ;
  - Lecture at Institute of Sci. & Technology ( Kwangzhu , South Korea ) , March 2002 .
  - IEx 03 ( Japan , Kanazawa University , 2003 ) ;
- Включены в Программы предстоящих Международных Конференции
  - Физико - Химическая Механика (Москва, МГУ, 2008, Июнь)
  - IEx\_2008 ( Cambridge , FitzWilliam College , 2008, July ) .
- Отчеты о результатах ( 2001 - 2003 ) представлялись (февраль 2003) в Немецкое Научно - Исследовательское Общество ( DFG )

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**

## **Полученные Результаты Исследования представлены :**

- **Обзор в журнале « УСПЕХИ ХИМИИ » : SCT\_Модель + Динамика (N3 2004 )**
- **представлялись ранее :**
  - ВсеРоссийские конференции , 1998 - 2005  
( Москва, С-Петербург, Тула, Клязьма, Воронеж ) ;
  - Int. Conference : IEx – 2000, - 2004 ( Cambridge, Churchill Col., 2000, 2004 ) ;
  - Seminars, Karlsruhe Research Center, ITC-WGT (Germany-1997, 2001) ;
  - Lecture at Institute of Sci. & Technology ( Kwangzhu , South Korea ) ,  
March 2002 .
  - IEx 03 ( Japan , Kanazawa University , 2003 ) ;
- **Включен в Програмы предстоящих Международных Конференции IEx\_2008 ( Cambridge , FitzWilliam College , 2008, July ) .**
- **Отчеты о результатах ( 2001 - 2003 ) представлен (февраль 2003) в Немецкое Научно - Исследовательское Общество ( DFG )**

# **SURFACE COMPLEXATION THEORY - *SCT\_MODEL***

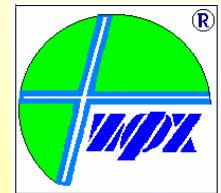
**for MULTI-IONIC EQUILIBRIA onto ION EXCHANGERS**

&

## **THEORY of MULTICOMPONENT NONLINEAR PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY**

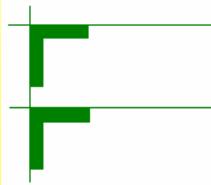
**A. Kalinichev**

**Inst. Phys. Chem. & ElectroChem. RAS (Moscow, RUSSIA)**



**W.H. Hoell**

**Karlsruhe Res. Center, Inst. Techn. Chem., ITC-WGT (GERMANY)**



**Int. Conference ICC -2008, MSU, Moscow, RUSSIA**

**Phys. Chem. Mechanics & Colloid Chem., June 2008**

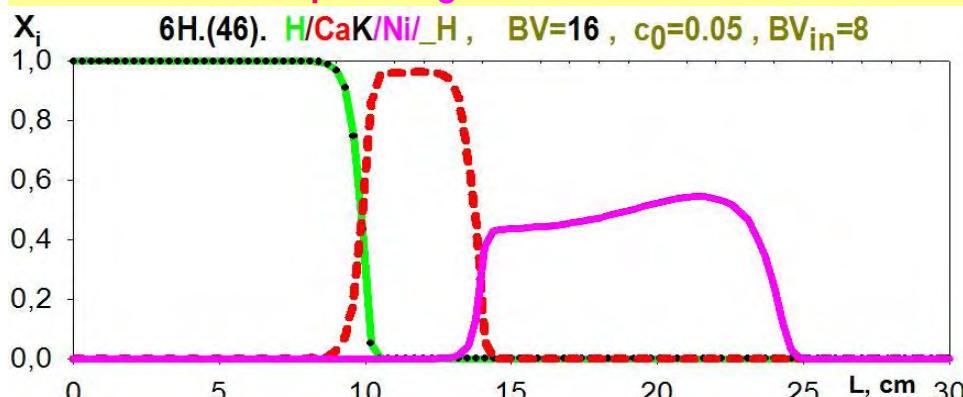
# Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография

*IEx H<sup>+</sup> & Na<sup>+</sup> / Me<sub>B</sub> / Me<sub>C</sub> / \_ Na<sup>+</sup>*

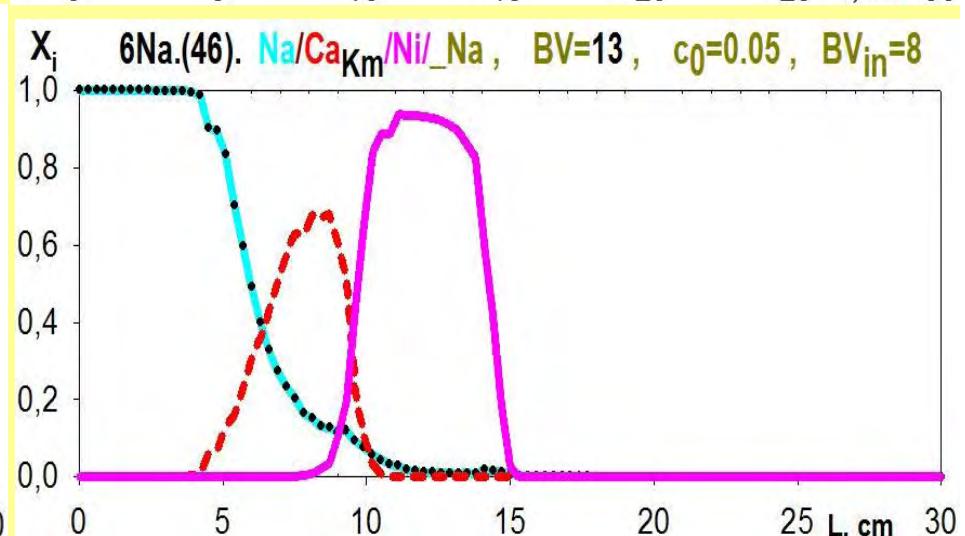
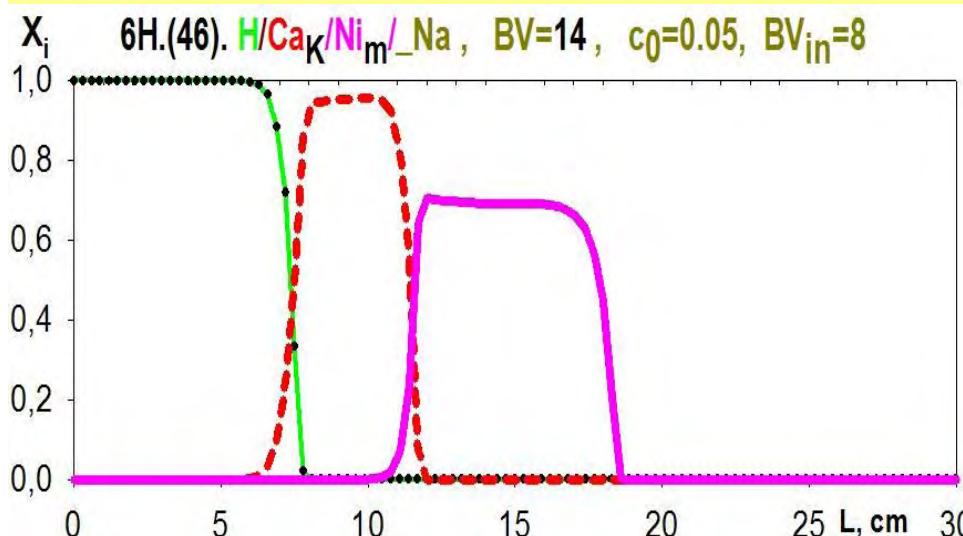
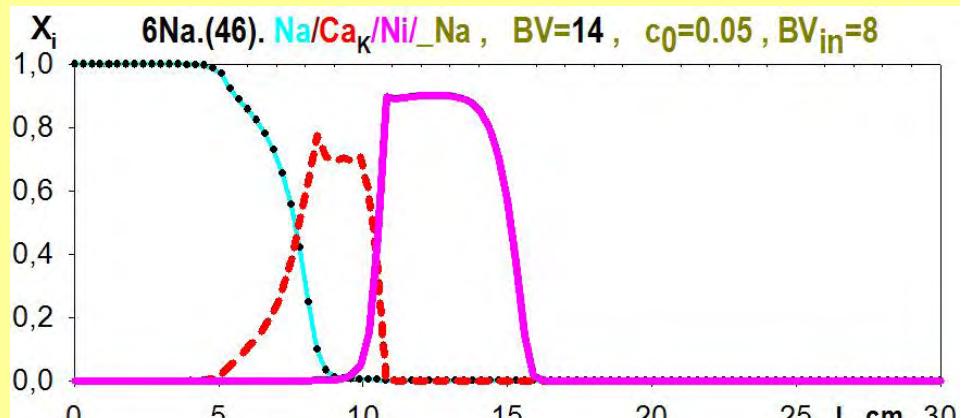
**II. Ионит S-950 ( aminophosphonate groups, Purolite, UK )**

Два различных иона-вытеснителя : H<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup>

H / Ca<sub>4</sub> / Ni<sub>6</sub> / \_ H



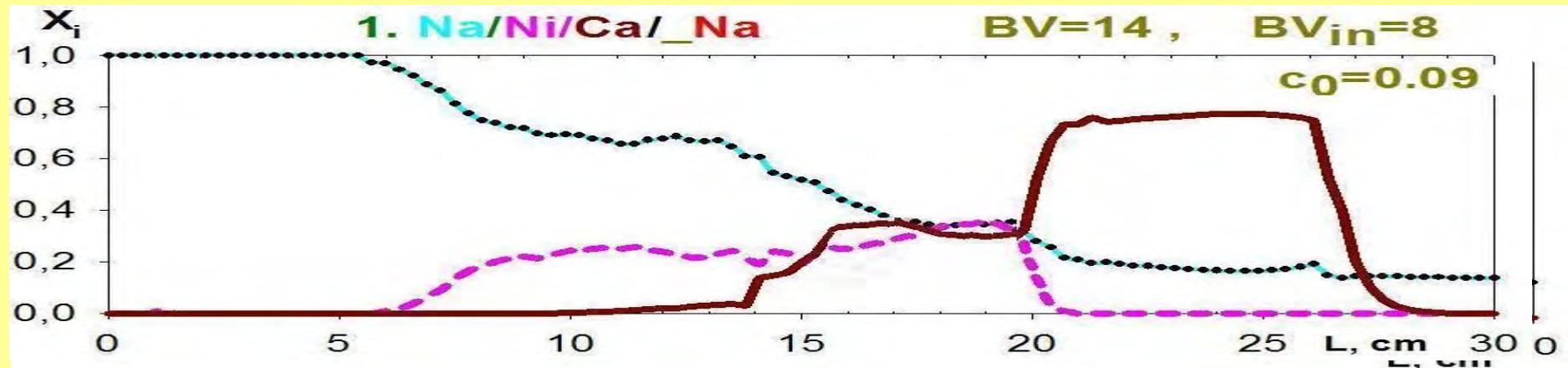
Na / Ca<sub>4</sub> / Ni<sub>6</sub> / \_ Na



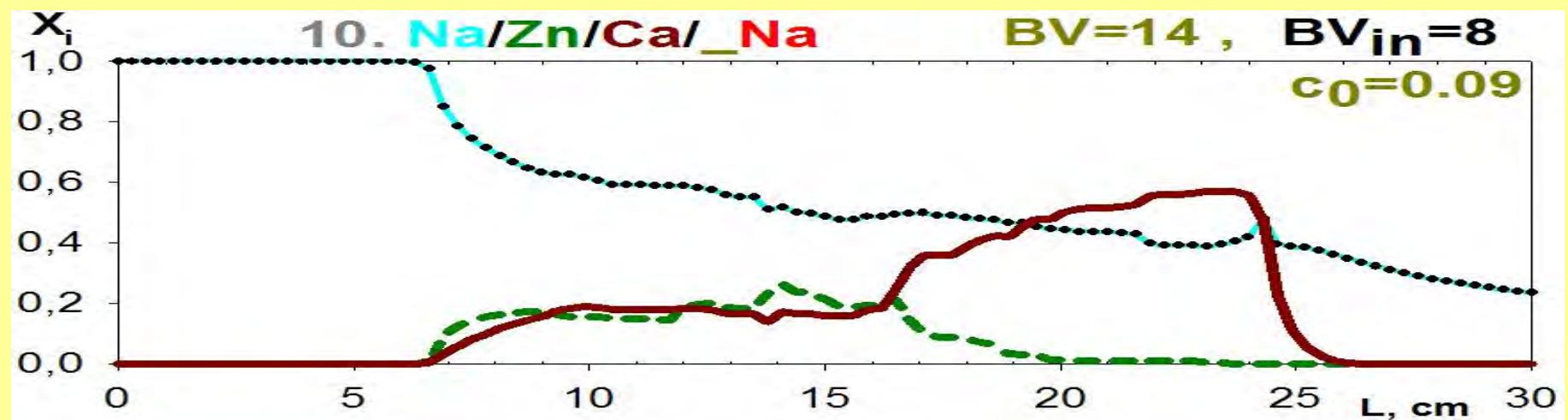
# I. Вытеснительно - Элютивная Хроматография с SCT\_Моделью

SCT –Параметры : {  $\lg K_B^A$ ;  $m_{AB}$  }

1.  $\text{Na} / \text{Ni}_{\{0.13; m=0.34\}} / \text{Ca}_{\{0.46; m=0\}} / \text{Na}$

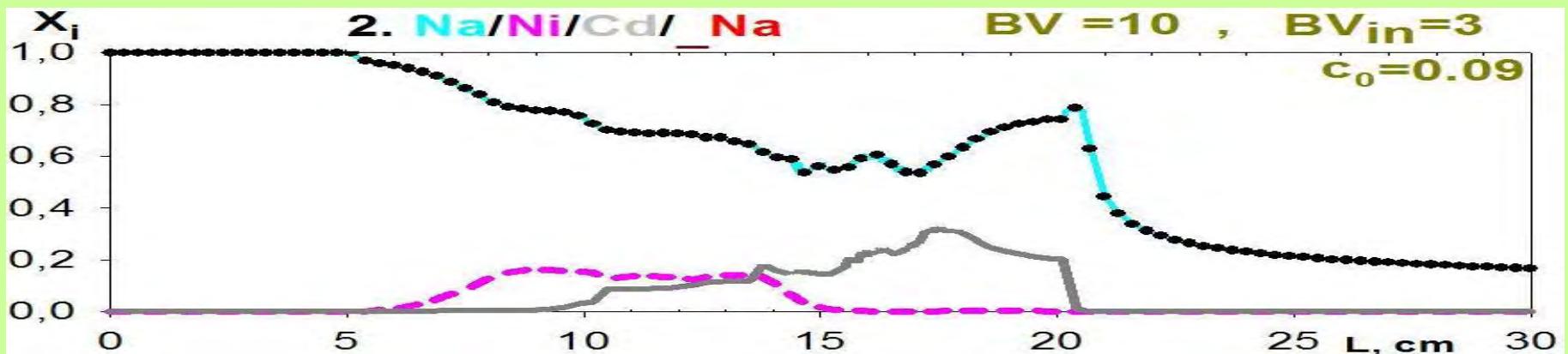


10.  $\text{Na} / \text{Zn}_{\{0.08; m=0\}} / \text{Ca}_{\{0.46; m=0\}} / \text{Na}$

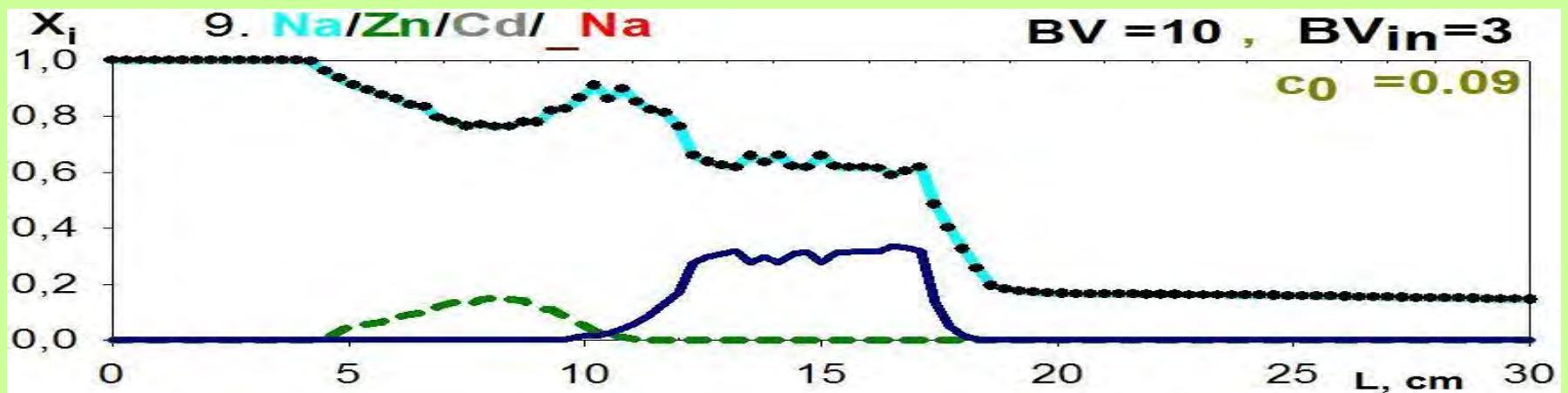


II. Сравнение хроматограмм для двух ионо-обменных систем : 2 , 9

2. Na / Ni {0.13 ; m= 0.34} / Cd {0.33 ; m= 0.33} / \_Na

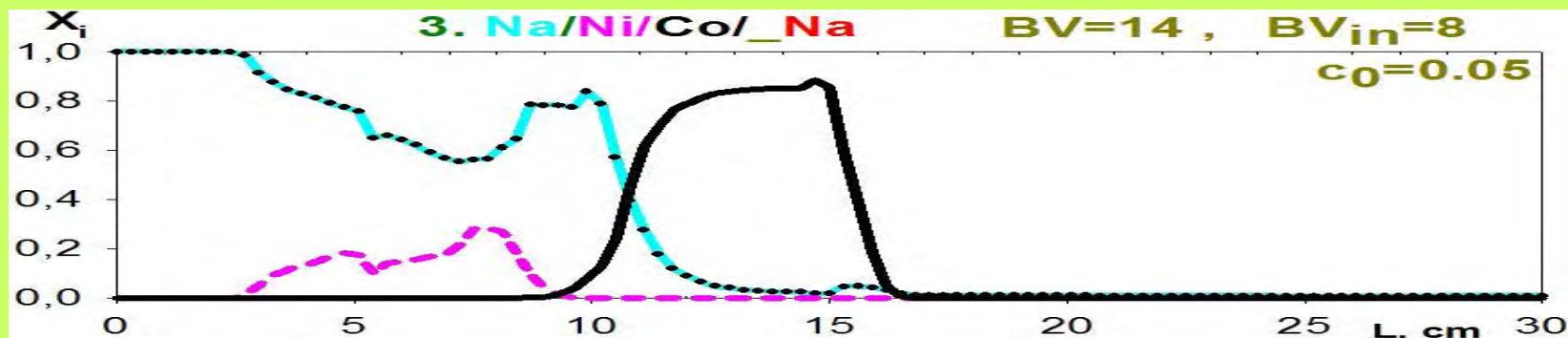


9. Na / Zn {0.08 ; m= 0. } / Cd {0.33 ; m= 0.33} / \_Na

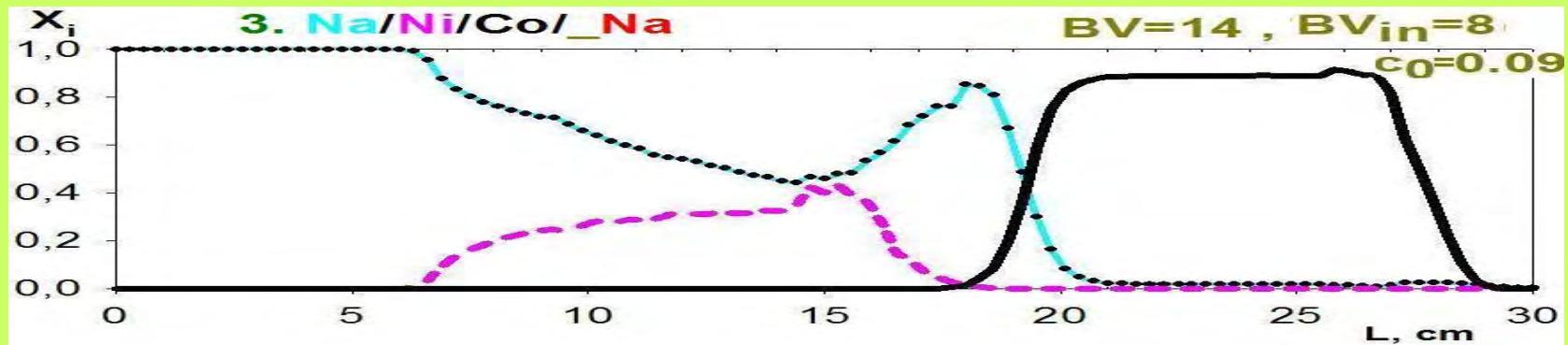


### III. Сравнение хроматограмм для ионо-обменной системы 3 с двумя $C_0$

3.  $\text{Na} / \text{Ni}_{\{0.13 ; m=0.34\}} / \text{Co}_{\{0.98 ; m=0.99\}} / \text{-Na}$  ;  $C_0=0.05\text{mol/L}$

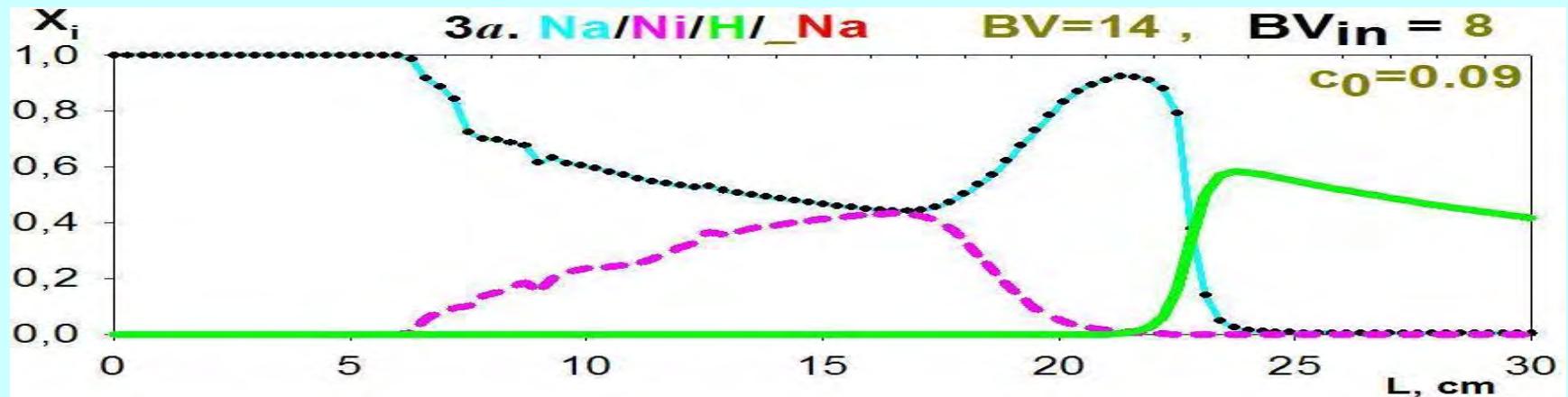


3.  $\text{Na} / \text{Ni}_{\{0.13 ; m=0.34\}} / \text{Co}_{\{0.98 ; m=0.99\}} / \text{-Na}$  ;  $C_0=0.09\text{mol/L}$

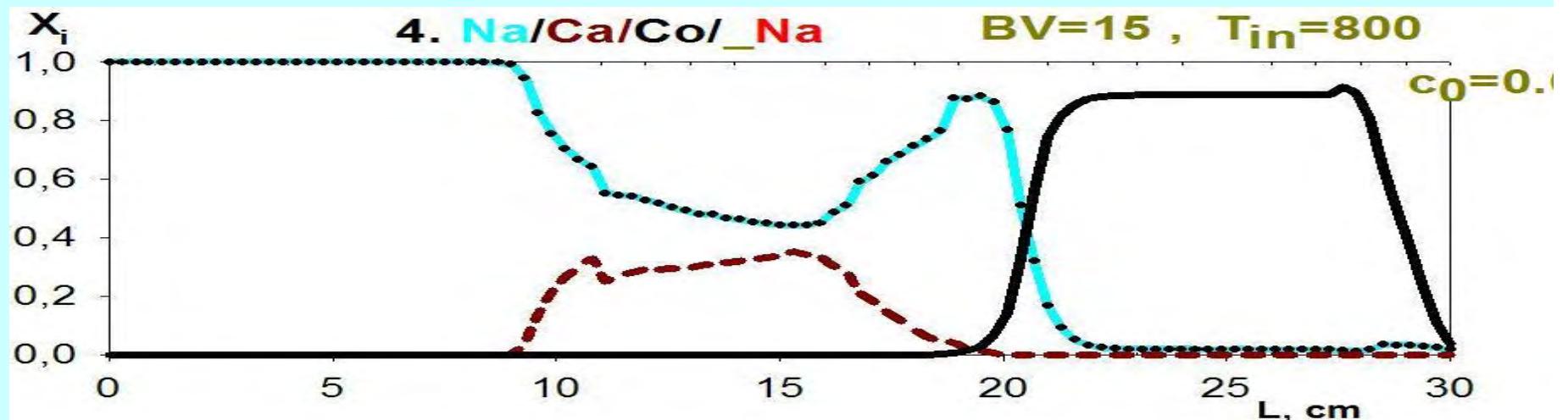


#### IV. Сравнение хроматограмм для двух ионо-обменных систем : 3a,4

**3a.**  $\text{Na} / \text{Ni} \{0.13 ; m= 0.34\} / \text{H}^+ \{0.93 ; m= 0.96\} / \text{Na}$

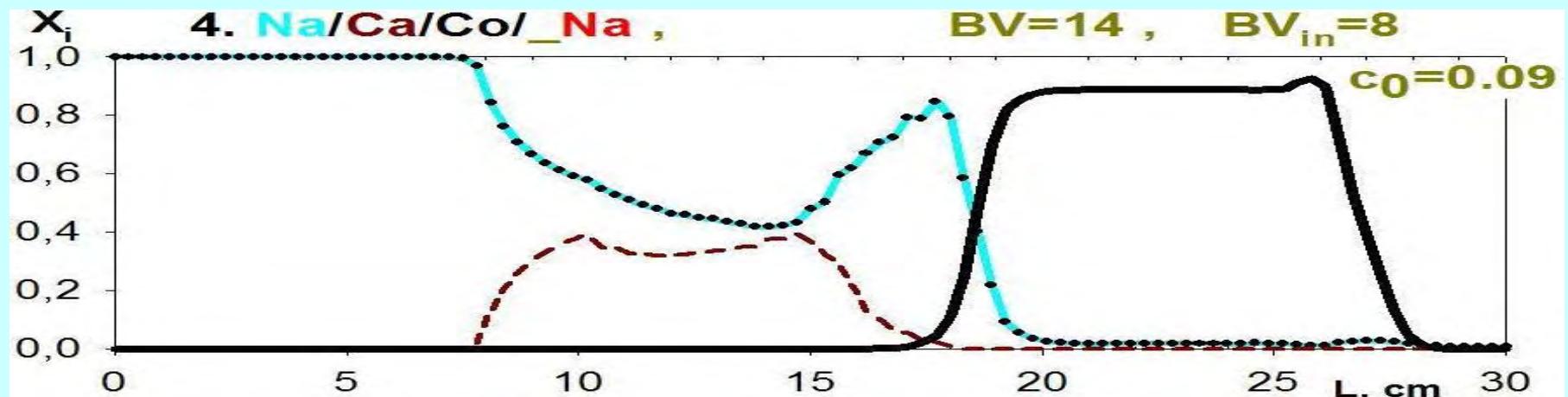


**4.**  $\text{Na} / \text{Ca} \{0.46 ; m= 0\} / \text{Co} \{0.98 ; m= 0.99\} / \text{Na}$

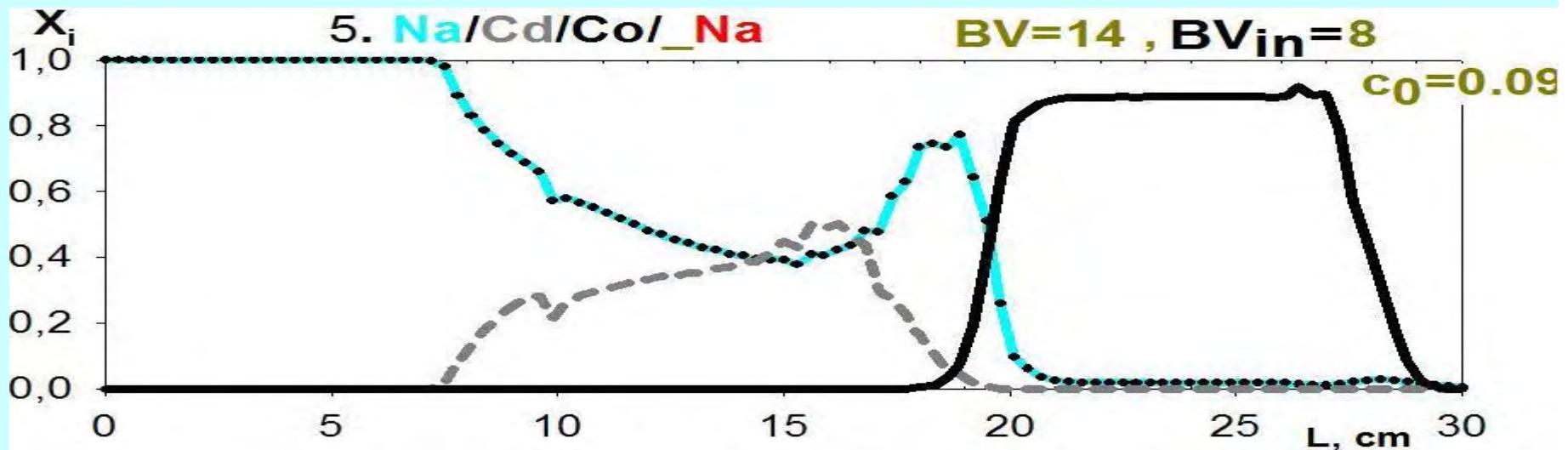


## V. Сравнение хроматограмм для двух ионо-обменных систем : 4 , 5

4.  $\text{Na} / \text{Ca}_{\{0.46; m=0\}} / \text{Co}_{\{0.98; m=0.99\}} / \text{Na}$

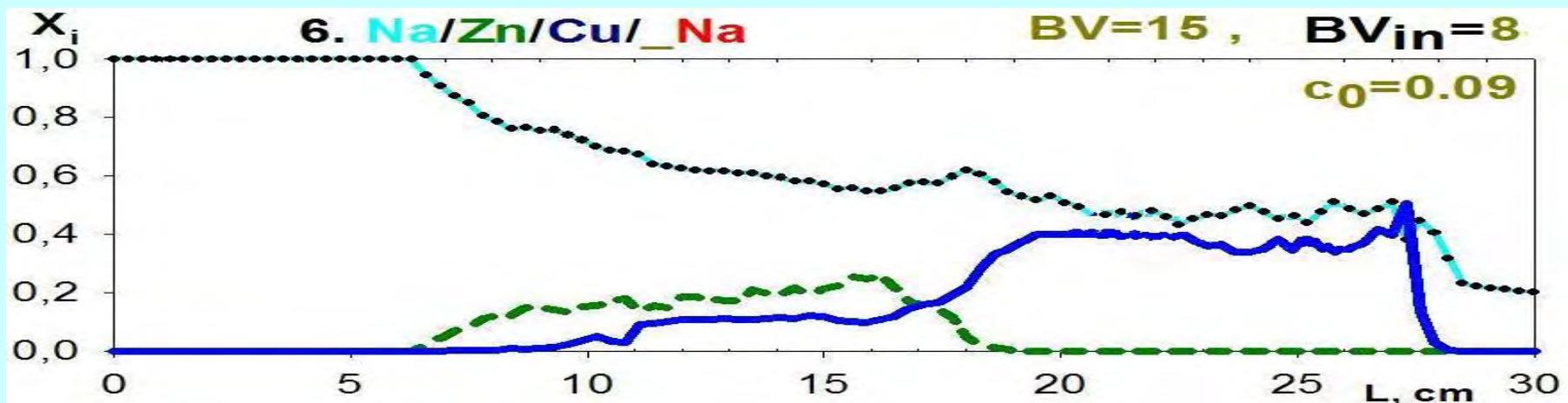


5.  $\text{Na} / \text{Cd}_{\{0.33; m=0.33\}} / \text{Co}_{\{0.98; m=0.99\}} / \text{Na}$

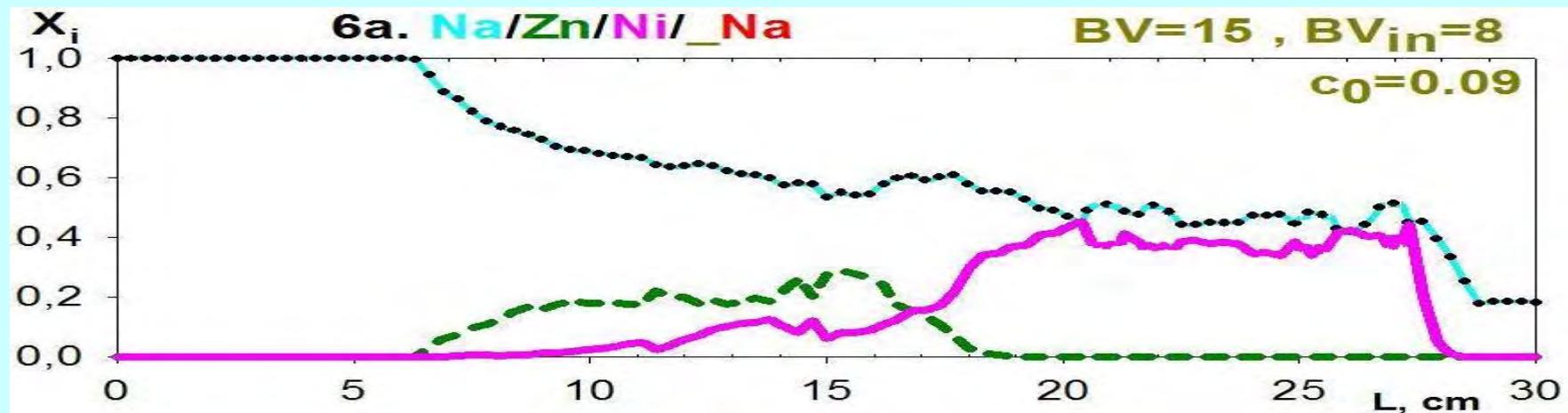


## VI. Сравнение хроматограмм для двух ионо-обменных систем : 6 , 6a

6. Na / Zn { 0.08 ; m=0 } / Cu { 0.10 ; m=0.33 } / \_Na

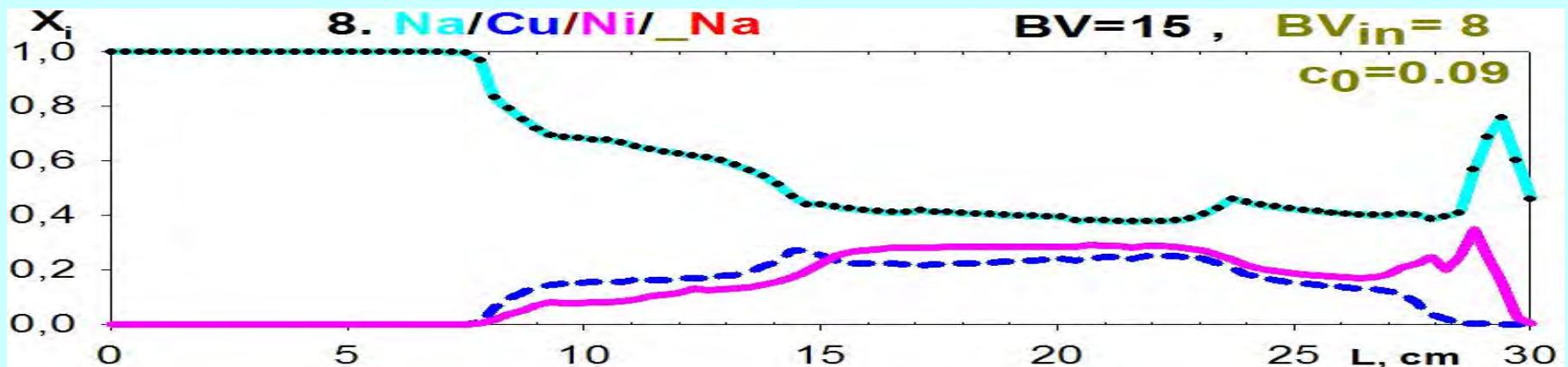


6a. Na / Zn { 0.08 ; m=0 } / Ni { 0.13 ; m= 0.34 } / \_Na

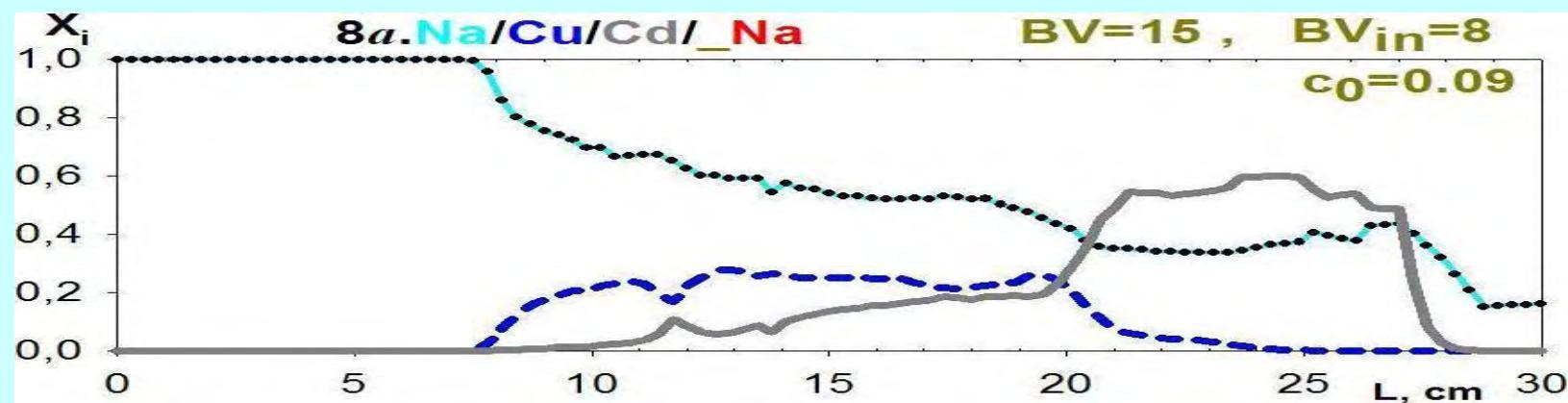


## VII. Сравнение хроматограмм для двух ионо-обменных систем : 8 , 8а

8. /<sub>Na</sub> Cu {0.10 ; m=0.33} / Ni {0.13 ; m= 0.34} /<sub>Na</sub>

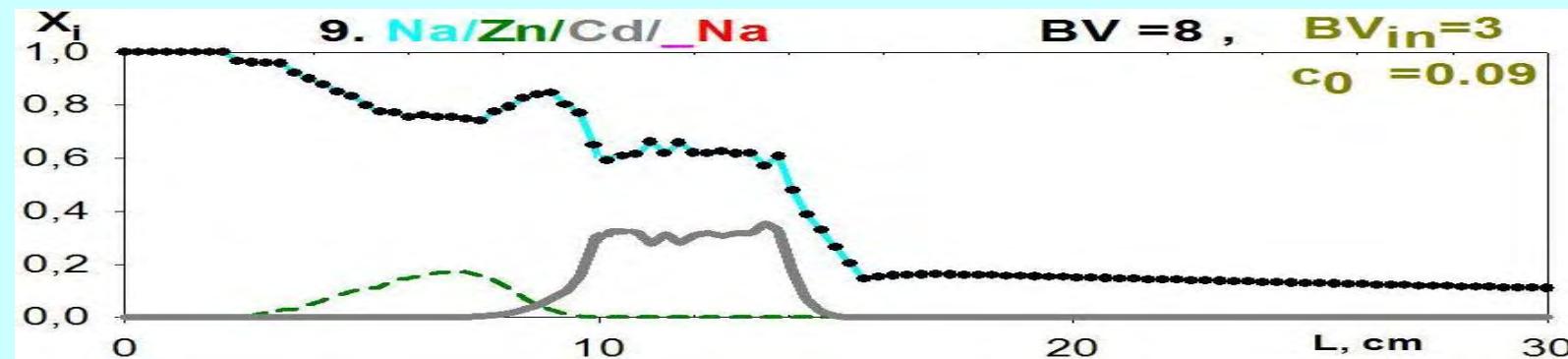


8a. /<sub>Na</sub> Cu {0.10 ; m=0.33} / Cd {0.33 ; m= 0.33} /<sub>Na</sub>

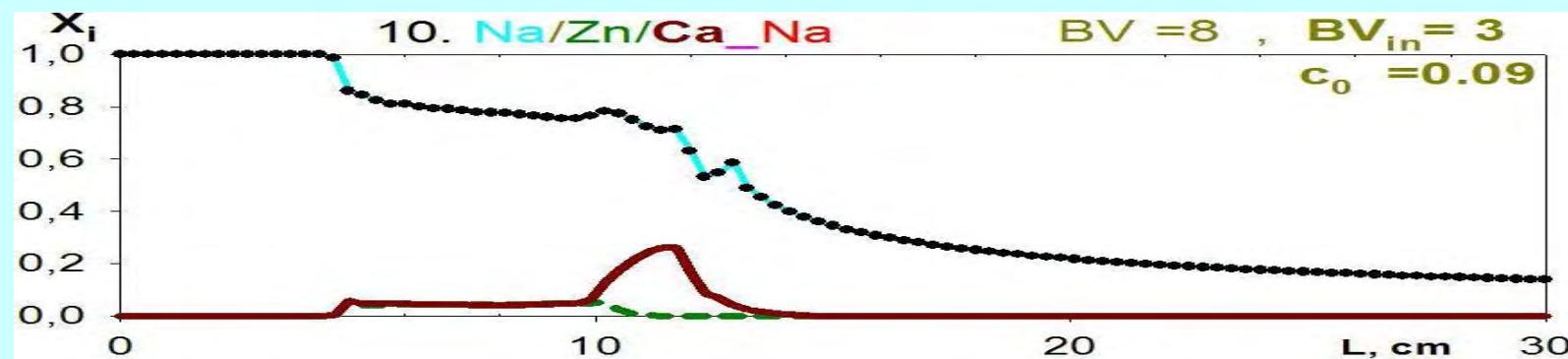


### VIII. Сравнение хроматограмм для двух ионо-обменных систем : 9 , 10

9.  $\text{Na} / \text{Zn} \{ 0.08 ; m=0 \} / \text{Cd} \{ 0.33 ; m= 0.33 \} / \text{Na}$



10.  $\text{Na} / \text{Zn} \{ 0.08 ; m=0 \} / \text{Ca} \{ 0.46 ; m= 0 \} / \text{Na}$





# *SCT\_Модель или Surface Complexation Theory*

- ***SCT\_Модель Многокомпонентных И\_О Равновесий*** -  
Фундаментальная Основа в Описании  
Динамики Многокомпонентных Гетерофазных Систем  
для широкого набора Ионо-Обменных сорбентов.
- ***Основное Преимущество*** -  
Описание Многокомпонентных Равновесий на основе  
*SCT\_Модели* с использованием только ***Бинарных***  
*SCT\_Параметров* : {  $K_B^A$  ;  $m_{A,B}$  }, полученных в Эксперименте
- ***SCT\_Модель И\_О Равновесий*** успешна включена в  
Много-компонентную Систему  
Динамических Уравнений Баланса Масс,  
включая, например Ионный Обмен  
как на Обычных так и  
на Слабодиссоциирующих Ионитах.

# Подход Термодинамики Необратимых Процессов

## Много\_Компонентная Динамика Сорбции

- ❖ Уравнения баланса масс для многокомпонентных Гетерофазных Ионо-Обменных Систем :

I. [ Изменение массы в произвольном объеме ] , =  
= *Sum* { Мощность источников  $i$ -компонента }

- Поток  $i$  =  $K_{eff} * grad \{ concentrations_i \}$

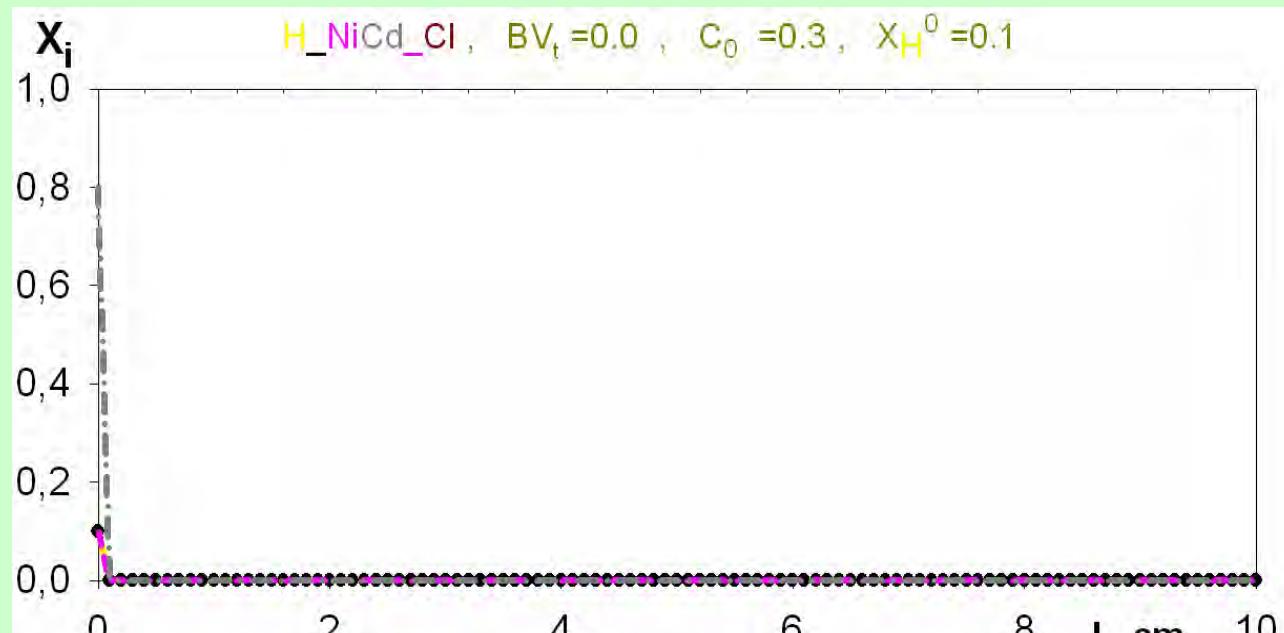
II. Многокомпонентное равновесие  
в гетерофазной системе

# Компьютерное моделирование Многокомпонентной И\_О Динамики :

- **SCT\_Model** + Уравнения баланса масс → Компьютерные Программы
- Компьютерные “Эксперименты” (Численные расчеты)

## РЕЗУЛЬТАТ :

Компьютерные *m*\_Компонентные Концентрационные Волны,  
распространяющиеся в среде Сорбента  
( Много\_Компонентные Хроматограммы )



# SCT\_Model для слабо-основных смол

Сорбция солей металлов ( $M^+An^-$ ):

Взаимодействие кислот / оснований LEWIS

$M_i$  (Cu, Ni, Zn, Cd, ...)

1. Сорбция сильной кислоты  $H X_n$ :



2. Сорбция солей металлов :



3. Соотношения SCT\_Модели :

$$\lg Q_{MbX} = \lg K_{MbX} + m_3 Y(X)$$

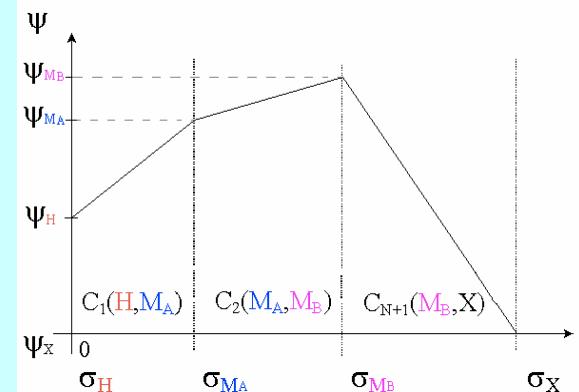
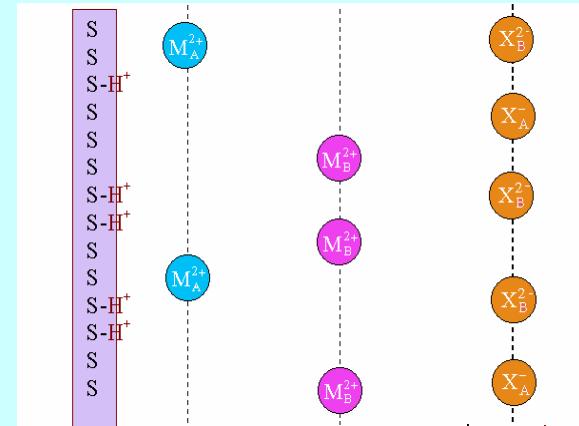
$$\lg Q_{MbX} = \lg K_{MbX} + m_2 [Y(M_B) - Y(X)] + m_3 Y(X)$$

$$\lg Q_{Hx} = \lg K_{Hx} + m_1 Y(H) + m_2 [Y(M_B) - Y(X)] + m_3 Y(X)$$

4.  $m_1 = -B/C_1(H, M_A)$ ;  $m_2 = +B/C_2(M_A, M_B)$ ;  $m_3 = -B/C_3(M_B, X)$

$C_1(H, M_A)$ ;  $C_2(M_A, M_B)$ ;  $C_3(M_B, X)$  - емкости двойных электр. слоев

$$B = 2 F^2 q_{max} / (\ln 10 R T A_0)$$



# 1. Условия Электронейтральности

Сорбция солей Металлов ( $\text{Me}^+\text{An}^-$ ):

Взаимодействия *LEWIS* кислот/оснований

Концентрации ( $X_i$ ) в подвижной фазе колонки

$$X_{\text{An}^-} = X_{\text{A}^+} + X_{\text{B}^+} + X_{\text{H}^+}$$

Концентрации ( $Y_i$ ) в фазе смолы колонки

$$Y_{\text{An}^-} = Y_{\text{A}^+} + Y_{\text{B}^+} + Y_{\text{H}^+}$$

2. Соотношение для коэф-та разделения ионов  $\text{Me}^+ = \text{A}, \text{B}$

$$\text{Lg } Q_{\text{B}}^{\text{A}} = \text{Lg } K_{\text{B}}^{\text{A}} - m_{\text{A}, \text{B}} * (Y_{\text{H}^+} + Y_{\text{A}^+})$$

# SCT\_Модель для слабоосновных смол

Сорбция солей Металлов (MeAn) :  
*LEWIS взаимодействие кислот / оснований*

$M_i$  (Cu, Ni, Zn, Cd, ...)

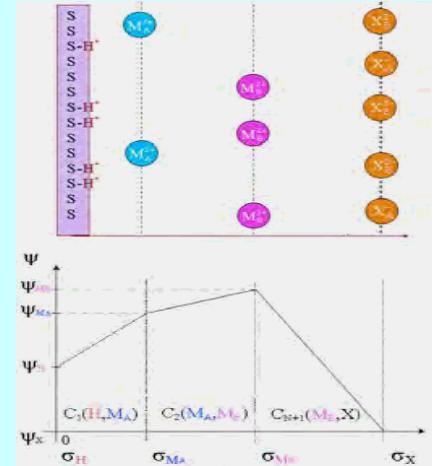
Соотношение SCT\_Модели

Обобщенные Коэффициенты Разделения компонентов (A , B) -

$$Q_B^A$$

$$\lg Q_B^A = \lg K_B^A - m_2 [Y(M_A) + Y(H)] \quad (P)$$

$M_A^{2+}$ ,  $M_B^{2+}$  – Ионы Металлов A, B



Эффект ИНВЕРСИИ компонентов (A , B) в сорбционном ряду :

$$A > B \rightarrow B > A$$

$$Q_B^A > 1 \rightarrow Q_B^A < 1$$

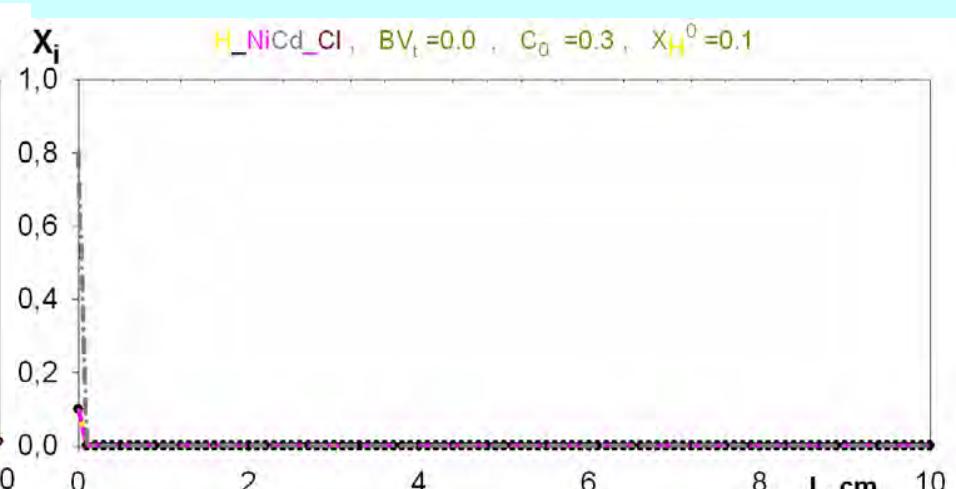
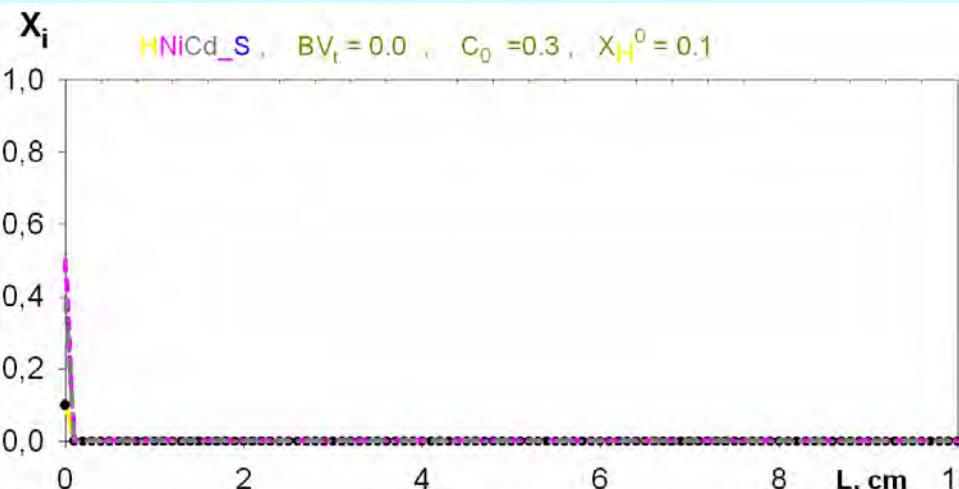
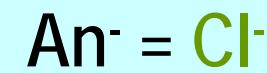
Много\_Компонентные Концентрационные Волны  
в среде сорбента (смола Fuji PEI-CS-07, JAPAN) -  $X_i(L,t)$ :

Ионный Обмен :  $H^+/\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}-\text{An}^-$  SCT\_Модель

**Инверсия** при замене аниона ( $\text{An}^-$ ):  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$

$$X_{\text{Ni}}^0 = 0.5 ; X_{\text{Cd}}^0 = 0.4$$

$$X_{\text{Ni}}^0 = 0.1 ; X_{\text{Cd}}^0 = 0.8$$



# Много\_Компонентные Концентрационные Волны

в среде сорбента (Purolite A109) -  $X_i(L,t)$  :

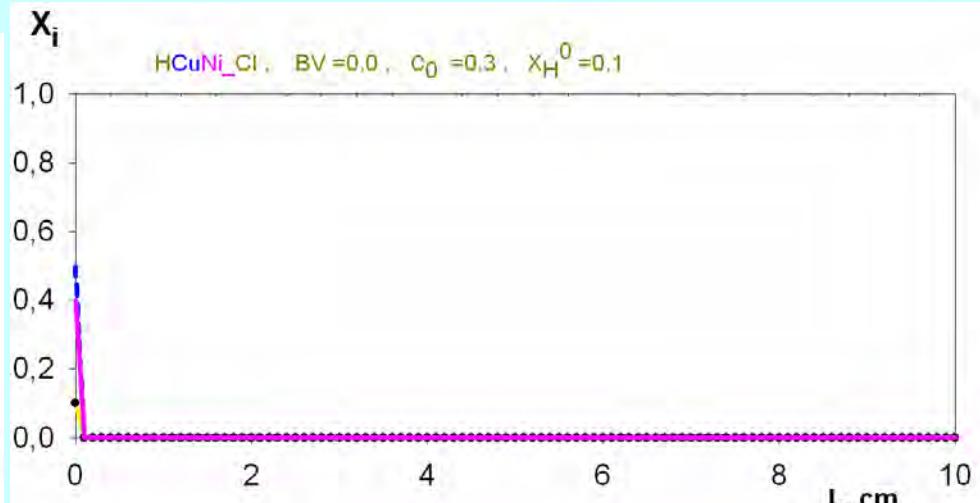
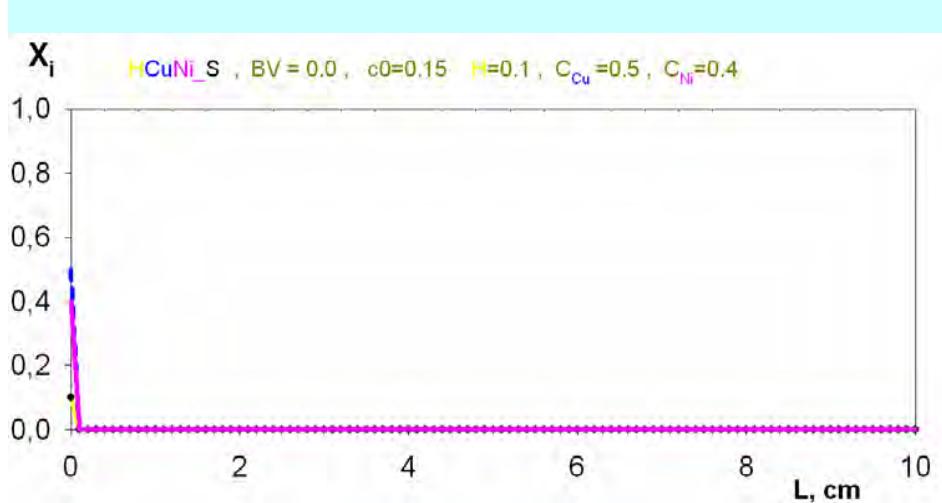
Изменение вытеснительного эффекта

при замене аниона ( $An^-$ ):  $SO_4^{2-} \rightarrow Cl^-$ , SCT\_Модель

Ионный Обмен :  $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}-An^-$

$An^{2-} = SO_4^{2-}$  ;  $C_0 = 0.15\text{моль/л}$

$An^- = Cl^-$  ;  $C_0 = 0.3\text{моль/л}$



## SCT\_Модель или Surface Complexation Theory

- Обзор в ж-ле «**УСПЕХИ ХИМИИ**» 78 (4) 2004 , С.383 :  
В. Хелль & А.Калиничев ; SCT\_Модель + **Динамика**
- Kalinitchev A.I., Hoell W.H. ,  
*“Ion Exchange Technology for Today and Tomorrow”*,  
Proceedings of IEX\_2004 , (Ed. M. Cox) ,  
(Soc. of Chem. Industry 2004) . p. 349.
- А.Калиничев, Сборник « 100 лет хроматографии » М. Наука. 2003. С.337.
- представлялись ранее :  
**Все\_Российские конференции** , 1998 - 2005  
( Москва, С-Петербург, Тула, Клязьма, Воронеж )
- International Conferences :
  - Ion Exchange - 2000 & 2004 & 2008( UK, Cambridge, Churchill College )  
FitzWilliam College
  - IEx\_03 ( Japan , Kanazawa University , 2003 )
  - Seminars, Karlsruhe Research Center, ITC-WGT ( Germany - 1997, 2001 )
  - Lecture at Institute of Sci. & Technology ( Kwangzhu , South Korea, 2002 )
- Отчет о результатах ( 2001 - 2003 ) представлен (февраль 2003) в  
Немецкое Научно - Исследовательское Общество ( DFG )

# Review

W. Hoell

(KRC, Germany)

A. Kalinichev

(Inst. Phys.Chem.&  
ElectroChem. RAS)

"Rus. Chem. Rev."

73 (4) 2004

P. 370 - 403

## Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем

В.Х.Хёлль, А.И.Калиничев

Исследовательский центр Карлсруэ, Институт технической химии

Бокс 3640, D-76021 Карлсруэ, площадь Гельмгольца, Германия, факс 49(724)782–2377

Институт физической химии Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308

Изложены основы теории образования поверхностных комплексов, которую авторы используют при обработке результатов исследований равновесий в различных многокомпонентных ионообменных сорбционных системах. Отмечено достоинство этой теории — использование сорбционных характеристик бинарных ионообменных систем для описания и расчета многокомпонентных равновесий с учетом pH среды. Рассмотрены результаты решений ряда задач нелинейной теории динамики сорбции, полученные с использованием описания многокомпонентных равновесий соотношениями модели образования поверхностных комплексов. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов численных расчетов, описывающих концентрационные распределения компонентов во фронтально-вытеснительных хроматограммах для различных наборов параметров модели образования поверхностных комплексов, включая варианты с учетом комплексообразования в подвижной фазе. Библиография — 88 ссылок.

### Оглавление

|   |     |
|---|-----|
| I. Введение   | 383 |
| II. Сорбция ионов в реакциях протонирования/диссоциации поверхностных групп   | 384 |
| III. Сорбция ионов по механизму взаимодействия кислот и оснований Льюиса  | 388 |
| IV. Использование экспериментальных данных для определения параметров теории образования поверхностных комплексов                     | 389 |
| V. Расчеты многокомпонентных равновесий с использованием модели образования поверхностных комплексов                                  | 392 |
| VI. Применение модели образования поверхностных комплексов в нелинейной теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии     | 395 |
| VII. Стационарные бинарные концентрационные распределения   | 397 |
| VIII. Компьютерное описание динамики ионного обмена в многокомпонентных системах с учетом модели образования поверхностных комплексов | 397 |
| IX. Моделирование динамики ионного обмена в многокомпонентных системах при взаимодействии кислот и оснований Льюиса                   | 398 |
| X. Динамика ионного обмена в многокомпонентных системах с учетом комплексообразования ионов в подвижной жидкой фазе                   | 399 |
| XI. Заключение  | 401 |

### I. Введение

Настоящий обзор посвящен описанию современной модели многокомпонентных ионообменных равновесий, а также ее

В.Х.Хёлль. Профессор, заместитель директора отдела гео- и водотехнологии Института технической химии Исследовательского Центра Карлсруэ, e-mail: wolfgang.hoell@itc.fzk.de  
А.И.Калиничев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией гетерогенной хроматографии ИФХ РАН

примениению в теории нелинейной динамики сорбции. Модель названа теорией образования поверхностных комплексов (ОПК), поскольку в ее постуатах принимается, что вблизи поверхности сорбента (ионита) каждый компонент-ион локализуется в виде поверхностного комплекса на индивидуальном слое Штерна. Применение теории ОПК в нелинейной многокомпонентной теории динамики сорбции и хроматографии представляет собой отдельную достаточно сложную теоретическую задачу, которая решается в работах соавторов данного обзора.

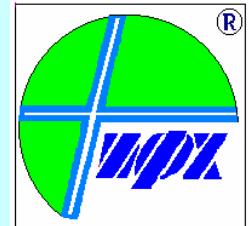
# Теория Образования Поверхностных Комплексов - *многокомпонентные ионообменные равновесия.*

Применение в динамическом  
массопереносе в колонках

А. И. Калиничев

Институт физ. химии и электрохимии РАН (Москва)  
им. А. Фрумкина

Лаб. препаративной хроматографии



## *Полученные Результаты Исследования представлены :*

- **Обзор в журнале « УСПЕХИ ХИМИИ » : SCT\_Модель + Динамика (N3 2004 )**
- **представлялись ранее :**
  - **ВсеРоссийские конференции , 1998 - 2002**  
( Москва, С-Петербург, Тула, Клязьма, Воронеж ) ;
  - Int. Conference : IEx – 2000, - 2004 ( Cambridge, Churchill Col., 2000, 2004 ) ;
  - Seminars, Karlsruhe Research Center, ITC-WGT (Germany-1997, 2001) ;  
- IEx\_2004 ( Cambridge, Churchill College, 2004 ).
  - Lecture at Institute of Sci. & Technology ( Kwangzhu , South Korea ) , March 2002 .
  - IEx 03 ( Japan , Kanazawa University , 2003 ) ;
- **Включен в Програму предстоящей Международной Конференции IEx\_2008 ( Cambridge , FitzWilliam College , 2008, July ) .**
- **Отчет о результатах ( 2001 - 2003 ) представлен (февраль 2003) в Немецкое Научно - Исследовательское Общество ( DFG )**

## Теория в Описании Нелинейной Много\_Компонентной Динамики Сорбции :

I. Нелинейные Уравнения Баланса Масс для каждого  
*i*- компонента в среде Сорбента (С-ма Ур-ний в частн. производных)

$$\delta Y_i / \delta T + \delta X_i / \delta T + u \delta X_i / \delta Z = 0$$

II. Кинетические Ур-ния, описывающие Неравновесность  
в среде Сорбента (С-ма Ур-ний в частн. производных )

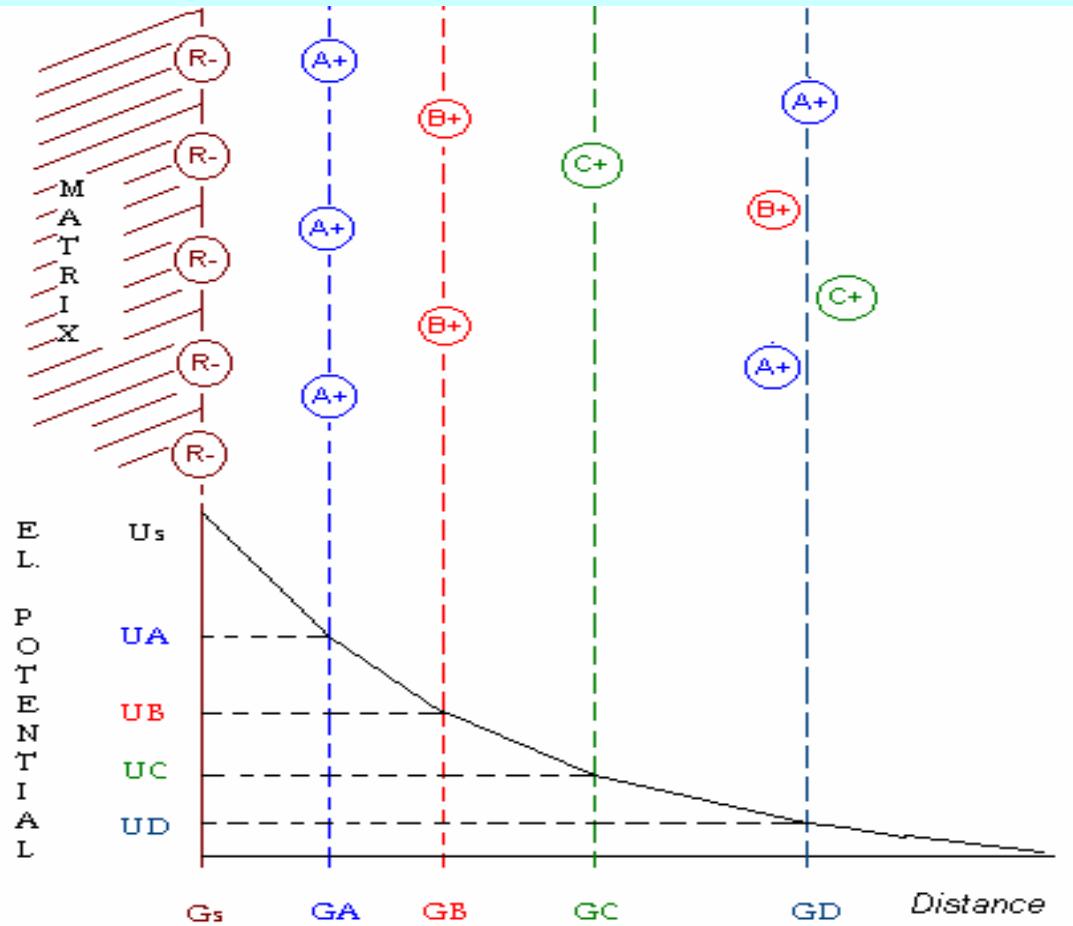
$$\delta Y_i / \delta T = Kin * (Y_i - Y_{i\_eq})$$

III. Модель m- компонентного Равновесия (Изотермы Сорбции) :

$$Y_i^{eq}(X) \text{ то есть } Y_i^{eq}(X) = Y_i^{eq}(X_1, X_2, \dots, X_m),$$

$Y_i$  &  $X_i$  концентрации *i* –го компонента в стационарной &  
движущейся фазах гетерофазной среды сорбента в колонке  
Равновесие представлено SCT - Моделью

## Распределение Эл. Потенциала - $U$ в SCT\_модели : $U$ ( Расстояние от поверхности )



1. электрическое поле
2. ионные пары вблизи поверхности  
( поверхн. комплексы )
3. ионы локализуются на слоях Штерна
4. поверхностные комплексы  $RA$  ,  $RB$  образуют двойные электрические слои  
( конденсаторы –  $C(A,B)$  )

- Концентрации поверхностных ионов в слое Штерна и концентрация этих же ионов в объеме раствора связаны между собой распределением Больцмана – Пуассона.

# Динамика Сорбции и Хроматография

## Основные подходы в теории

- ✓ Подход термодинамики неравновесных процессов
- ✓ Нелинейная система уравнений баланса масс
- ✓ Теория уравнений в частных производных (гиперболический тип) приводит к описанию возникающих и движущихся в гетерофазной среде многокомпонентных концентрационных волн
- ✓ Интерференция этих волн при их образовании, столкновении и взаимодействии в ходе динамики сорбции аналогична процессам в механике жидкости, газовой динамике и даже процессам в транспортных потоках.

# Процессы Фильтрования

## Основные характеристики :

- Гетерофазность
- Многокомпонентность
- Нелинейность
- Конкурентность компонентов
  - ( *эффекты интерференции  
как в равновесии  
так и в динамике концентрационных волн* )

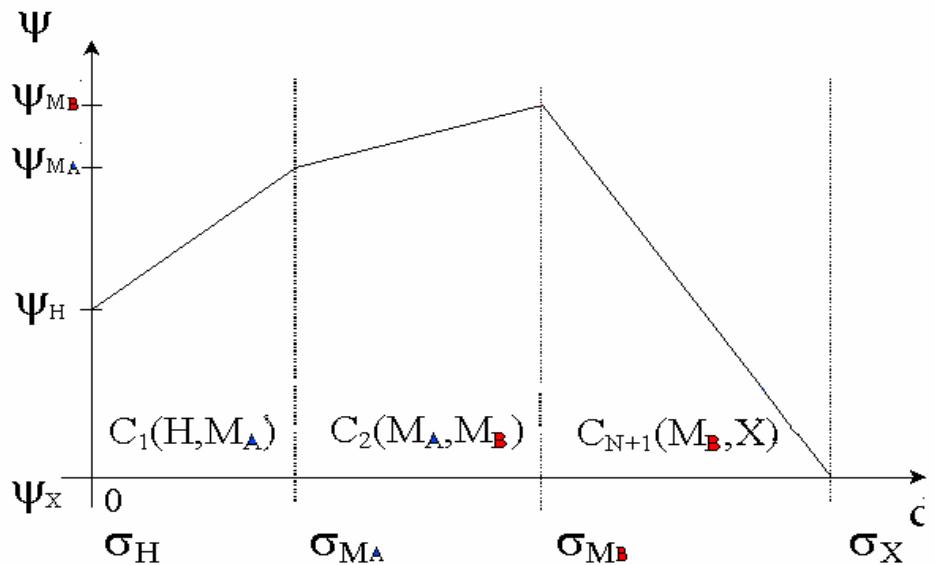
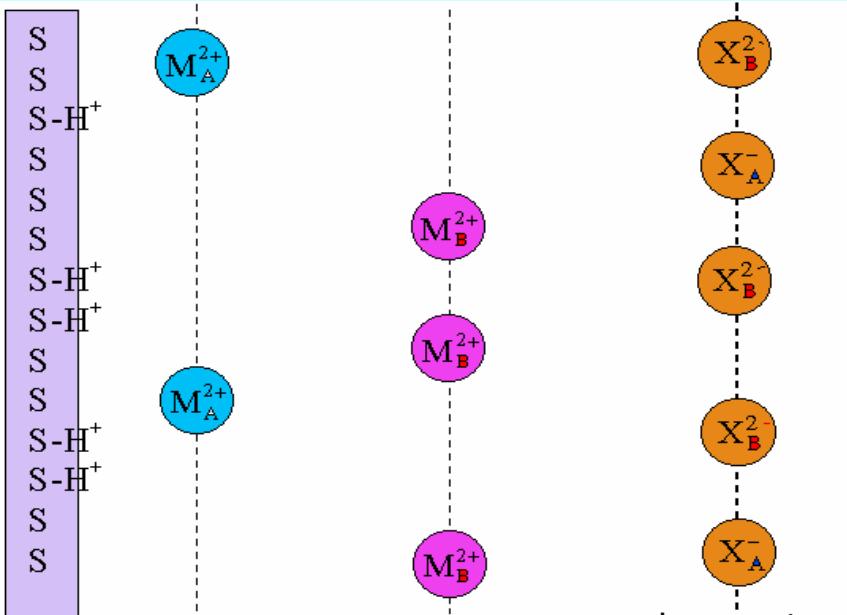
# Теория Динамики Сорбции и Хроматографии

## Фундаментальные Концепции

- ✓ **Сорбционное взаимодействие компонентов**  
*(различные виды интерференции веществ)* ;
- ✓ **Скорость вещества (компонента) и**  
**концентрационная скорость (для образующихся волн)**  
*(соотношение между скоростями как в механике жидкостей)* ;
- ✓ **Динамическая стационарность и размываемость** -  
поведение движущихся многокомпонентных концентрационных волн  
различных профилей (гиперболический тип) в зависимости от  
типов многокомпонентного равновесия ;
- ✓ **Когерентность** (F. Helfferich 1970,1989) -  
финальное динамическое состояние системы, при котором все концентрации  
компонентов в многокомпонентной концентрационной волне движутся  
синхронно.

# SCT\_Модель

## STERN Layers & Распределение Эл. Потенциала



Adsorption of Heavy Metal Salts  
due to Lewis interaction

1. El\_Potential Distribution (Length)  
 $\sigma_j$  - charge density of j-ion
2.  $M_A^{2+}$ ,  $M_B^{2+}$  – metal ions  
 $X^-$  or  $X^{2-}$  - anions of metal salt
3. Ions:  $M_A^{2+}$ ,  $M_B^{2+}$ ,  $X^-$  are located on a different STERN layers
4.  $C_1(H, M_A)$ ;  $C_2(M_A, M_B)$ ;  $C_3(M_B, X)$  - Capacitances for double electric layers

## Постулаты *SCT\_Модели* ( *SCT\_Равновесие для смеси* )

- Поверхностные заряды образуют электрическое поле перпендикулярное плоской поверхности ионита ;
- Взаимодействия ведут к образованию ионных пар вблизи поверхности, которые рассматриваются как **поверхностные комплексы**. Любой И\_О есть замена **одного комплекса другим – новым** ;
- Каждый сорт противоионов локализуется на индивидуальном слое (Штерна) вблизи поверхности в зависимости от средства к сорбенту ;
- Поверхностные комплексы RA , RB ,... располагаются слоями Штерна равномерно с определенной плотностью заряда, образуя двойные электрические слои (конденсаторы) ;
- Концентрации поверхностных слоев в слое Штерна и концентрация этих же ионов в объеме раствора связаны между собой распределением Больцмана – Пуассона.

# Динамика Сорбции и Хроматография

## Основные характеристики :

- Гетерофазность
- Многокомпонентность
- Нелинейность  
( большие концентрации сорбирующихся компонентов и большие заполнения )
- Конкурентность компонентов  
(статические и кинетические эффекты *интерференции*)
- Сорбционное взаимодействие компонентов
  
- Интерференция (*динамическая*)  
возникающих и движущихся с разными скоростями концентрационных волн  $t$ -компонентов

# Теоретический Подход в Описании Нелинейных Многокомпонентных Процессов Динамики И\_О

- I. Система Нелинейных Уравнений Баланса Масс для каждого Иона-Компонента в И\_О колонке.
- II. Система Кинетических Уравнений, описывающих Неравновесные Свойства Сорбентов - Ионитов.
- III. Модель, описывающая Многокомпонентные И\_О Равновесия : *SCT\_модель*  
*Surface Complexation Theory*  
*Теория Образования Поверхностных Комплексов.*

# Альтернативная Модель Равновесий : SCT\_ модель

## Surface Complexation Theory :

[ Ju. Horst, W. Hoell (Germany) – Karlsruhe Res. Center 1990<sup>th</sup> ]

- A. Заряды на поверхности сорбента создают в перпендикулярном направлении электрическое поле (Рис. ниже);
- B. Сорбция N противоионов ( $A^+$ ,  $B^+$ ,  $C^+$ ) ведет к образованию N - двойных электрических слоев [ слои Штерна (Stern) ] (Рис. ниже):

Образуются N-1 конденсаторов с емкостями C (i, j) между двумя соседними слоями противоионов

- C. Рассмотрение бинарных равновесий i/j в Многокомпонентной Системе ведет к обобщенным коэффициентам разделения  $Q_j^i$ :

$$Q_j^i = [ Y_i / Y_j ] \cdot [ (X_j)^{2/zj} / (X_i)^{2/zi} ]; \quad z - \text{заряды} \quad (I)$$

$$\lg Q_A^B = \lg K(A,B) - k \cdot m(A,B) \cdot \sum_s \{ Y_s \} \quad (II)$$

$K(A,B)$  - complex\_form. constant ;  $m(A,B) \sim 1/C(A,B)$

$Y_s$  &  $X_i$  - эквивалентные фракции веществ S & i в фазах смолы и раствора.

## *Конкурентная Ленгмюровская Модель*

### *Многокомпонентных И\_О Равновесий :*

- Коэффициенты разделения компонентов *постоянны*  
– условия не соблюдающиеся в реальности
- На основе сложных математических преобразований  
(Инварианты Римана) для  
Системы Нелинейных Уравнений Баланса Масс  
(в случае Идеальной Модели Процесса) разработана :
  - Теория, описывающая Динамическое Поведение  
Многокомпонентных И\_О Систем.

## Экспериментальные SCT-Параметры { $\lg K_B^A$ ; $m_{A,B}$ }

ИОННЫЕ ОБМЕНЫ (IEx) в колонке :  $\text{Na}^+$  /  $\text{Me}_B$  /  $\text{Me}_C$  /  $\text{Na}^+$

I. Purolite C 100E (UK) , Cation Exchanger

(Strong Acid Polystyrene ( $\text{Na}^+$  - Form), Gel. Type, Vol. Capacity 1.9-2 eq/l )

| C 100E                          | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{H}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Na}^+$ |
|---------------------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|
| $\lg K_f (\text{Na}/\text{Me})$ | 0.98             | 0.93         | 0.46             | 0.33             | 0.13             | 0.10             | 0.08             |               |
| $m (\text{Na}/\text{Me})$       | 0.99             | 0.96         | 0.0              | 0.33             | 0.34             | 0.33             | 0.0              |               |

# SCT\_Модель или Surface Complexation Theory

[ Ju. Horst, W. Hoell (Germany) – Karlsruhe Res. Center 1990<sup>th</sup> ]

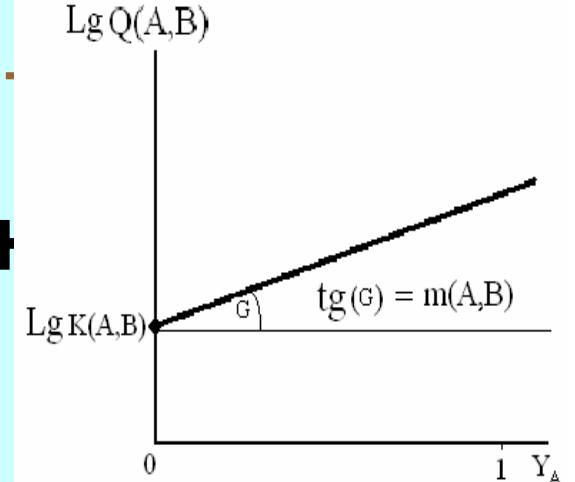
## A. Электрическое поле + Слои Штерна

## B. Бинарный Обмен A / B

*обобщенный коэффициент разделения -*

$$Q_B^A = [Y_A X_B^{2/z}] / [Y_B X_A^{2/z}]$$

SCT\_Модель – Основное Соотношение  
Бинарного (A / B) Равновесия



*SCT\_Модель или Surface Complexation Theory*

[ Ju. Horst, W. Hoell (Germany) – Karlsruhe Res. Center 1990<sup>th</sup> ]

I. Purolite **C 100E** (UK) , Cation Exchanger

(*Strong Acid Polystyrene (Na<sup>+</sup> - Form), Gel. Type, Vol. Capacity 1.9-2 eq/l*)

| <b>C 100E</b>            | Co <sup>2+</sup> | H <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> |
|--------------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| lgK <sub>f</sub> (Na/Me) | 0.98             | 0.93           | 0.46             | 0.33             | 0.13             | 0.10             | 0.08             |                 |
| <i>m</i> (Na/Me)         | 0.99             | 0.96           | 0.0              | 0.33             | 0.34             | 0.33             | 0.0              |                 |

# Теория в Описании Нелинейной Много\_Компонентной Динамики Сорбции :

I. Нелинейные Уравнения Баланса Масс для **каждого**  
***i*-компоненты** в среде Сорбента (Система Ур-ний в частных производных)

$$\delta Y_i / \delta T + \delta X_i / \delta T + u^* \delta X_i / \delta Z = 0 \quad (I)$$

II. Кинетические Уравнения, описывающие **Неравновесность** в  
среде Сорбента (Система Ур-ний в частных производных )

$$\delta Y_i / \delta T = Kin_i * [Y_i - Y_i^{eq}(X)] ; \quad i = 1, 2, \dots m \quad (II)$$

III. Модель **m- компонентного Равновесия** (Изотермы Сорбции) :

$$Y_i^{eq}(X) \quad \text{иначе} - \quad Y_i^{eq}(X) = Y_i^{eq}(X_1, X_2, \dots, X_m) \quad (III)$$

$Y_i$  &  $X_i$  - Концентрации  $i$  –го компонента в **Стационарной & Подвижной** фазах Гетерофазной среды Сорбента в колонке

Равновесие представлено **SCT - Моделью**

**Вытеснительно - Элютивная Препаративная Хроматография**

$H^+$  / Me<sub>B</sub> / Me<sub>C</sub> / \_ Na<sup>+</sup>

**II. Ионит S-950** ( aminophosphonate groups, Purolite, UK )

## ЗАКЛЮЧЕНИЯ ( II )

- Динамика сорбции солей ( $\text{Me}^+\text{An}^-$ ) Металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) на Слабо-Основных Анионитах :

Вытеснительный Эффект  $\sim$  величине Концентрации Кислот  $C_0^{\text{HAn}}$

$\sim$  концентрации ионов -  $\text{H}^+$

$\sim$  природе аниона -  $\text{An}^-$

Для двухзарядных  $\text{An}^- = \text{SO}_4^{2-}$  этот эффект гораздо выше, чем для однозарядных  $\text{An}^- = \text{Cl}^-$ .

- Система хим. реакции комплексообразования (ЗДМ) включена в компьютерное описание динамики многокомпонентных И\_О систем с использованием SCT - равновесий

# Подход Термодинамики Необратимых Процессов

## Много\_Компонентная Динамика Сорбции

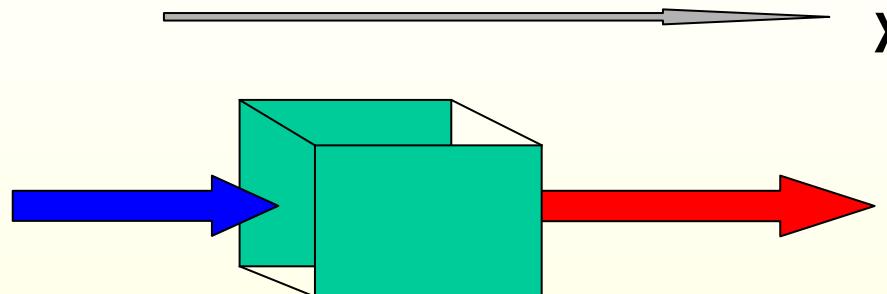
- ❖ Уравнения баланса масс для многокомпонентных Гетерофазных Ионо-Обменных Систем :

- I. [ Изменение массы в произвольном объеме ] , =  
= *Sum* { Мощность источников  $i$ -компонента }
- Поток  $_i$  =  $K_{eff} * grad \{ concentrations_i \}$

- II. Многокомпонентное равновесие  
в гетерофазной системе

# Подход Неравновесной Термодинамики Много\_Компонентная Динамика Сорбции

- ❖ Уравнения Материального Баланса для  
Многокомпонентных Гетеро-фазных ИО Систем :



[Изменение Массы в объеме]<sub>j</sub> = Поток<sub>j\_in</sub><sup>-</sup> - Поток<sub>j\_out</sub><sup>+</sup>

$$\text{Поток}_j = U_x C_j - D_{\text{eff}} * \text{gradient} \{ C_j \}$$

$C_j$  - Концентрация  $j$ -компоненты

$D_{\text{eff}}$  - Эффективный Диффузионный Коэффициент

$U_x$  - Скорость потока в направлении X

*Результаты в Динамике Сорбции  
с применением SCT-Модели Опубликованы:*

SCT\_Model + Многокомпонентная И. О. Динамика  
(Многокомпонентная Хроматография)

Обзор (Review) :

**В. Хелль & А. Калиничев**

« Успехи Химии » 73 (4) 2004, Р. 383-403

Russian Chem. Reviews (English) 73 (4) 2004, P.351

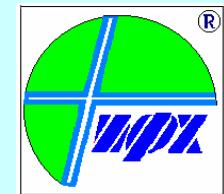
# SURFACE COMPLEXATION THEORY for MULTI - IONIC EQUILIBRIA

into ION EXCHANGERS - S C T MODEL  
*Surface Complexation Theory - SCT Model*  
&  
&

## THEORY of MULTICOMPONENT CHROMATOGRAPHY

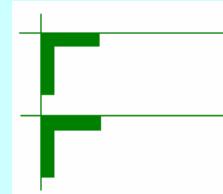
A. Kalinichev

Inst. Phys. Chem.&ElectroChem.  
RAS ( Moscow, RUSSIA )



W.H. Hoell

Karlsruhe Research Center , Inst. Techn. Chem.,  
ITC-WGT ( GERMANY )



Int. Conference: ICC 2008  
Phys. Chem. Mechanics & Colloid. Chem. , June 2008  
MS University . Moscow . RUSSIA

## Конкурентная Ленгмюровская Модель (КЛМ) :

1. **Постоянная иерархия веществ** – ряд сродства неизменен:  $A > B$  ;
2. **Конкурентное распределение** – наличие сорбционных мест ,  
их достижимость для компонентов  $\sim$  концентрации  $C_i$  ;
3. «*Ни монополии, ни особого доверия*» – все компоненты  
имеют доступ к имеющимся сорбционным местам ;
4. **Равные Скорости** :

$$\text{десорбции} \sim q/q_0 = \text{адсорбции} \sim C_i * [1 - \text{SUM}(q/q_0)]$$

Теория Хроматографии для КЛМ представлена в «хорошо известной» (среди теоретиков - хроматографистов ) книге :

F. Helfferich , G. Klein

“ Multicomponent Chromatography. Theory of Interference.”

N.Y. M. Dekker, 1970.

# Electroneutrality Conditions

Sorption of Heavy Metals Salts:  
*LEWIS acid/base* interaction

Concentrations ( $X_i$ ) in the moving phase in a Column

$$X_{An^-} = X_{A^+} + X_{B^+} + X_{H^+}$$

Concentrations ( $Y_i$ ) in the resin phase in a Column

$$Y_{An^-} = Y_{A^+} + Y_{B^+} + Y_{H^+}$$

# SCT\_Модель или Surface Complexation Theory

## Вытеснительно - Элютивная Хроматография

$\{ (Y_A)(X_B) / (X_A)(Y_B) \} \rightarrow \text{SCT -Model} \rightarrow \text{бинарный коэф-т разделения} - (KP)_i^j$

**1. Бинарный обмен - Вытеснитель (A)/ Me<sub>B</sub> : A/B**

$$(KP)_B^A = (z_B/z_A^2) * C_0 * X_A * K_B^A * \exp\{ m_{AB} * Y_B \} \quad (\text{I})$$

a) Вытеснитель - A ( $z_A=1$ ,  $H^+$  or  $Na^+$ )

b) Вытесняемый Металл - Me<sub>B</sub> ( $z_B=2$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ...)

**2. Бинарный обмен металлов - Me<sub>B</sub> / Me<sub>C</sub> = B /C :**

$$(KP)_C^B = K_B^C * \exp\{ m_{BC} * Y_C \} \quad (\text{II})$$

Хроматографически Разделяемые Металлы -  $Me_B/Me_C$  ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ...)

**Объединенные пары бинарных SCT\_Параметров :**

A / B { Lg K<sub>B</sub><sup>A</sup>; m<sub>A,B</sub> }, B/C { Lg K<sub>C</sub><sup>B</sup>; m<sub>B,C</sub> }

K<sub>B</sub><sup>A</sup> - константа для комплексов RA, RB ; m<sub>A,B</sub> ~ 1/C<sub>A,B</sub>

## CONCLUSIONS (II)

- Ion\_Ex Dynamics in column for heavy Metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) Salts onto weakly basic resins :
  - Displacement Effect
    - ~ input acid concentration  $C_0^{\text{HAn}}$
    - ~ concentrations of  $\text{H}^+$  ions
    - ~ kind of anions -  $\text{An}^-$
- For 2-charged anions  $\text{An}^- = \text{SO}_4^{2-}$  this effect is much stronger, than for 1-charged anions  $\text{An}^- = \text{Cl}^-$ .
- System of relationships for *SCT\_Model* + *Chem. Reactions* is included into the computerized description of Multicomponent Ion\_Ex. Dynamics
- Chemical Complex Formation Reactions leads to the EFFECTIVE REGENERATION STAGE

## 5. CONCLUSIONS(I)

- *SCT\_Model for multicomponent Ion\_Ex Equilibria* - Fundamental Basis for the Description of Multicomponent Ion\_Ex Dynamics with the wide set of Ion\_Ex. resins.
- *Main Advantage of the SCT\_Model* - Description of multicomponent Ion\_Ex Equilibria by using the set of experimental binary SCT\_parameters : { K (A,B) ; m (A,B) } , { K (B,C) ; m (B, C) } , ...
- *SCT\_Model is included successfully into the Multicomponent System of Dynamic Mass Balance Equations, including Ion\_Ex. onto weakly and strongly dissociating resins*

## 6. Computer Modeling : INTRODUCING of Multicomponent SCT\_MODEL into Nonlinear Dynamic Mass Balance Equations with obtaining of the computerized solutions :

- Elaboration of computerized Models ( **sct\_Модель + Динамика** )
- Computerized “Experiments”  
(Calculations by a computer)

### RESULTS :

Computerized Multi-Component  
Concentration Waves of the mixed Component  
in Columns ( Multicomponent Chromatograms )