

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Lucjan PAWŁOWSKI

Zagadnienie optymalizacji jonowymiennego rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich

Проблема оптимализации ионообменного разделения редкоземельных элементов

The Problem of Optimization of Ion Exchange Separation of Rare Earth Elements

Na jakość rozdzielania jonowymiennego wpływają dwie grupy czynników: a) czynniki określające zdolności rozdzielcze mieszaniny (charakteryzuje je współczynnik separacji); b) czynniki określające sprawność kolumny, którą można charakteryzować za pomocą EHTP (efektywnej wysokości teoretycznej półki). Sprawność kolumny jest tym lepsza, im mniejszą wartość EHTP ma dana kolumna.

Pomysł półki teoretycznej został zaczerpnięty z teorii destylacji i wprowadzony po raz pierwszy do chromatografii przez Martina i Synge'a [1] w r. 1941 (teoria ich nie jest obecnie używana przy dyskusji rozdzielania jonowymiennych i z tego powodu nie będzie tu omawiana). Dalszych modyfikacji dokonali Mayer i Tompkins [2, 3], stosując teorię półek do dyskusji rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich na kolumnach jonowymiennych. Oparli się oni na uproszczonym założeniu, przyjmując nieciągłość przepływu, przez co, szczególnie przy niskich wartościach współczynnika podziału, teoria ich nie daje dobrej zgodności pomiędzy parametrami wyliczonymi i otrzymanymi na drodze eksperymentalnej [4]. Glueckauf [4, 5] rozszerzył i uogólnił teorię półek, wprowadzając zmienne ciągłe, przez co model stał się bardziej adekwatny do rzeczywistości.

Teorię półek przedstawiono w następującym porządku:

1. Określono wysokość EHTP na drodze teoretycznej w oparciu o podstawowe wielkości, tj. współczynniki dyfuzji, rozmiary ziarna jonitu, szybkość przepływu eluentu i współczynnik podziału. Otrzymane

zależności umożliwiają badanie wpływu wymienionych wyżej parametrów na przebieg procesu.

2. Podano teorię krzywych przebiecia, która pozwala powiązać EHTP z rozkładem rozdzielanej substancji na kolumnie, a także daje możliwość obliczenia wysokości półki z danych eksperymentalnych. W oparciu o wprowadzone relacje można badać wpływ współczynnika separacji, współczynnika podziału i EHTP na kształt krzywej przebiecia i czystość rozdziału.

3. Określono długość kolumny dla przeprowadzenia rozdziału z uzyskaniem produktów o założonej z góry czystości przy danym współczynniku separacji.

S y m b o l i k a:

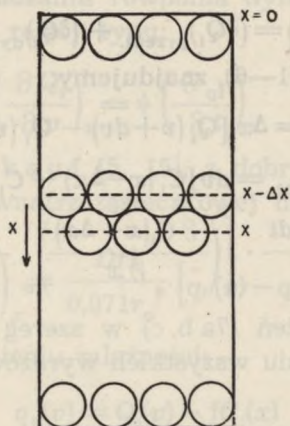
- s — przekrój poprzeczny kolumny (cm^2);
- l — liniowa długość kolumny (cm);
- X — objętościowa długość kolumny (cm^3);
- l_0 — długość pasma zaabsorbowanej substancji na wierzchołku kolumny;
- r_0 — rozmiary ziarna jonitu;
- N_i — liczba półek teoretycznych, odpowiadająca danej kolumnie;
- EHTP — efektywna wysokość teoretycznej półki;
- ΔX — objętość kolumny odpowiadająca jednej półce teoretycznej $\Delta X = \Delta l \cdot S$;
- M_i — liczba półek teoretycznych dla eluentu;
- a_i — kolumnowy współczynnik podziału $\left(a = \frac{Q_i}{C_i} = K_G + f \right)$;
- Q_i — ilość substancji zawarta w 1 cm^3 kolumny ($\text{mval} \cdot \text{cm}^{-3}$);
- C_i — stężenie substancji w roztworze ($\text{mval} \cdot \text{cm}^{-3}$ roztworu);
- q_i — stężenie substancji w jonicie ($\text{mval} \cdot \text{cm}^{-3}$ jonitu) — jest to ilość substancji zawarta w jonicie mieszczącym się w 1 cm^3 kolumny;
- f — stosunek roztworu zawartego między ziarnami jonitu w kolumnie do całkowitej objętości kolumny;
- V_{ie} — objętość jaka potrzebna jest do wymycia punktu o stężeniu $C = 0,368 \cdot C_{\text{max}}$;
- q_0 — pojemność jonitu ($\text{mval} \cdot \text{cm}^{-3}$ jonitu);
- Z_i — ułamek molowy substancji i zawartej w roztworze;
- K_M — współczynnik podziału Mayera i Tompkinsa;
- K_s — współczynnik separacji;
- R_i — szerokość pasma elucyjnego w punkcie $C_i = 0,368 C_{\text{max}}$ (cm^3);
- V_i — objętość wymycia piklu (cm^3);
- D — współczynniki dyfuzji: w roztworze D_i oraz w fazie jonitu D_{ri} ;

- δ — grubość warstewki adhezyjnej;
 F — objętościowa szybkość przepływu eluentu ($\text{cm}^3 \cdot \text{sek}^{-1}$);
 f — liniowa szybkość przepływu eluentu ($\text{cm} \cdot \text{sek}^{-1}$);
 \bar{C}_i — stężenie substancji w roztworze w równowadze z jonitem ($\text{mval} \cdot \text{cm}^{-3}$);
 \bar{q}_i — stężenie substancji w fazie jonitu w równowadze z roztworem ($\text{mval} \cdot \text{cm}^{-3}$ jonitu);
 V_i — objętość wycieku (cm^3);
 $S_{r,n}$ — ilość substancji zawarta w fazie jonitu na półce n przy porcji roztworu r ;
 $L_{r,n}$ — ilość substancji zawarta w roztworze na półce n przy porcji roztworu r ;
 a — ułamek charakteryzujący obciążenie kolumny $\left(a = \frac{N_o}{N} \right)$;
 p — parametr charakteryzujący obciążenie kolumny $\left(p = \frac{\alpha^2 N^*}{4} \right)$;
 w — szybkość migracji pasma wzdłuż kolumny.

RÓWNANIE BILANSU DLA ZMIENNYCH CIĄGŁYCH [4, 5, 6]

W dowolnym elemencie kolumny Δx (ryc. 1) zawarta jest ilość substancji określona przez:

$$\Delta x Q_i(v) \quad \dots \quad (1)$$



Ryc. 1. Schemat kolumny

Przepłynięcie ilości roztworu dv spowoduje, że przez powierzchnię przekroju kolumny w punkcie $x-\Delta x$ wpłynie do tej warstewki ilość substancji określona przez:

$$dv C_i(x - \Delta x) \dots \dots \dots (2)$$

Ilość zaś substancji, jaka wypłynie w tym samym czasie z warstewki Δx przez powierzchnię przekroju kolumny w punkcie x , wyniesie:

$$dv C_i(x) \dots \dots \dots (3)$$

Przenoszenie substancji wzdłuż kolumny zachodzi ponadto na drodze dyfuzji. W czasie dt , jaki jest potrzebny na to, aby ilość roztworu dv przeszła przez warstewkę Δx , zostanie dostarczona na drodze dyfuzji do tej warstewki ilość substancji określona przez:

$$\frac{D_i \cdot s \cdot f \cdot dt}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{\partial C_i(x - \Delta x)}{\partial x} \right)_v \dots \dots \dots (4)$$

W tym czasie wypłynie z niej ilość określona przez:

$$\frac{D_i \cdot s \cdot f \cdot dt}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \right)_v \dots \dots \dots (5)$$

Przepływy te spowodują zmianę zawartości substancji w Δx , której ilość po przejściu dv roztworu wyniesie:

$$\Delta x \cdot Q_i(v + dv) \dots \dots \dots (6)$$

Z powyższych rozważań wynika, że zmiana (δQ_i) zawartości substancji w pewnym segmencie kolumny Δx jest spowodowana przez przepływający roztwór $(\delta Q_i)_{\text{przepł.}}$ oraz przez dyfuzję wzdłuż kolumny $(\delta Q_i)_{\text{dyf.}}$, co można zapisać:

$$(\delta Q_i) = (\delta Q_i)_{\text{przepł.}} + (\delta Q_i)_{\text{dyf.}} \dots \dots \dots (7)$$

Uwzględniając równania (1—6), znajdujemy:

$$(\delta Q_i) = \Delta x [Q_i(v + dv) - Q_i(v)] \quad (7a)$$

$$(\delta Q_i)_{\text{przepł.}} = dv [C_i(x - \Delta x) - C_i(x)] \quad (7b)$$

$$(\delta Q_i)_{\text{dyf.}} = \frac{D_i \cdot s \cdot f \cdot dt}{\sqrt{2}} \cdot \left[\left(\frac{\partial C_i(x - \Delta x)}{\partial x} \right)_v - \left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \right)_v \right] \quad (7c)$$

Po rozwinięciu wyrażeń (7a b, c) w szereg Taylora, wstawieniu do równania (7) i przeniesieniu wszystkich wyrazów na jedną stronę, otrzymamy:

$$\Delta x \sum \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n Q_i(v)}{\partial v^n} \right)_x \cdot dv^n - dv \sum \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n C_i(x)}{\partial x^n} \right)_v (-\Delta x)^n - \frac{D_i \cdot f \cdot dv}{\bar{F} \sqrt{2}} \sum \left(\frac{\partial^{n+1} C_i(x)}{\partial x^{n+1}} \right)_v (-\Delta x)^{n+1} = 0$$

gdzie:
$$\bar{F} = \frac{1}{s} \frac{dv}{dt}$$

Ostatnie równanie jest niewygodne w zastosowaniach praktycznych. Po odrzuceniu w nim dalszych składników szeregu Taylora, jako wartości bardzo małych, przyjmie ono znacznie prostszą postać [5, 6, 7]:

$$\left(\frac{\partial Q_i(v)}{\partial v} \right)_x + \left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \right)_v - \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2} \right)_v - \frac{D_i f \Delta x}{F \sqrt{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2} \right)_v = 0 \dots (8)$$

OKREŚLANIE EHTP NA DRODZE TEORETYCZNEJ

Równanie EHTP dla elucji. W trakcie przepływu roztworu przez kolumnę jego czas kontaktu z ziarnem jonitu jest ograniczony i z reguły zbyt mały na to, aby zdołała ustalić się równowaga. Odchylenia od stanu równowagi będą zdeterminowane przez najpowolniejszy z procesów warunkujących wymianę jonową. Będą to: dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa lub dyfuzja w warstewce adhezyjnej, albo jedna i druga jednocześnie [6—15].

Najpierw zajmiemy się przypadkiem, gdy główną rolę odgrywa dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa. W równaniu bilansu [8] występuje wyrażenie $\left(\frac{\partial Q_i}{\partial v} \right)_x$, natomiast szybkość dyfuzji zwykle wyraża się przez $\left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_x$.

Dlatego też przy wprowadzaniu równania dyfuzji do równania bilansu konieczne jest znalezienie relacji typu:

$$\left(\frac{\partial Q_i}{\partial v} \right)_x = \psi \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_x \quad (9)$$

Jak wykazał Glueckauf [5, 15], z dobrym przybliżeniem można stosować dla dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej następujące równanie:

$$\left(\frac{\partial q_i(v)}{\partial t} \right)_x = \frac{D_{ri}}{0,071r_o^2} [\bar{q}_i(v) - q_i(v)] \quad (9b)$$

Równanie to po uwzględnieniu zależności:

$$q_i(v) = Q_i(v) - fC_i(x)$$

$$\bar{q}_i(v) = K_G C_i(x)$$

daje się przekształcić w relację typu (9), co po wstawieniu do równania bilansu (8) daje:

$$\left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}\right)_v + (K_G + f) \left(\frac{\partial C_i(v)}{\partial v}\right)_x - \underbrace{\left[\frac{K_G}{(K_G + f)^2} \cdot \frac{0,071 F r_o^2}{D_{ri}}\right]}_{\text{EHTP}_p} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v - \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v - \frac{D_i f \Delta x}{F \sqrt{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v = 0 \quad (10)$$

Natomiast dla dyfuzji w warstewce adhezyjnej można zastosować [5] równanie:

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial v}\right)_x = \frac{3D_i}{2F \delta r_o} [C_i(x) - \bar{C}_i(x)] \quad (9c)$$

Równanie to po uwzględnieniu relacji:

$$\delta = \frac{0,2 r_o}{1 + 70 r_o \bar{F}}; \bar{C}_i(x) = \frac{q_i(x)}{K_G}$$

$$q_i(v) = Q_i(v) + f C_i(x)$$

pozwała na określenie zależności typu (9). Wstawiając następnie do równania bilansu (8) otrzymamy:

$$\left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}\right)_v + (K_G + f) \left(\frac{\partial C_i(v)}{\partial v}\right)_x - \underbrace{\left[\frac{K_G^2 0,133 r_o^2 F}{(K_G + f)^2 D_i (1 + 70 r_o \bar{F})}\right]}_{\text{EHTP}_p} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v - \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v - \frac{D_i f \Delta x}{F \sqrt{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v = 0 \quad (11)$$

Równania (10) i (11) różnią się czynnikami zaznaczonymi klamrami, co sugeruje, że czynniki te określają wpływ na stan równowagi odpowiednio dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej i dyfuzji w warstewce adhezyjnej. Stąd dla procesu, w którym odgrywają one równorzędną rolę, równanie bilansu przyjmie postać:

$$\left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}\right)_v + (K_G + f) \left(\frac{\partial C_i(v)}{\partial v}\right)_v - \frac{s}{2} \left(\frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2}\right)_v \cdot \underbrace{\left[\frac{K_G 0,142 r_o^2 \bar{F}}{(K_G + f)^2 D_{ri}}\right]}_{\text{EHTP}_p} + \underbrace{\left[\frac{K_G^2}{(K_G + f)^2} \cdot \frac{0,266 r_o^2 \bar{F}}{D_i (1 + 70 r_o \bar{F})}\right]}_{\text{EHTP}_f} + \underbrace{\Delta r_o}_{\text{EHTP}_o} + \underbrace{\left[\frac{\sqrt{2} D_i f}{F}\right]}_{\text{EHTP}_k} = 0 \quad (12)$$

Wyrażenia wzięte w nawias kwadratowy określają wpływ na EHTP poszczególnych czynników, tj. dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (EHTP_p),

dyfuzji. w warstewce adhezyjnej (EHTP_f), rozmiarów ziarna jonitu (EHTP_o), dyfuzji wzdłuż kolumny (EHTP_k), gdzie:

$$\text{EHTP}_p = \frac{K_G}{(K_G + f)^2} \frac{0,142 r_o^2 \bar{F}}{D_{ri}} \quad (13)$$

$$\text{EHTP}_f = \frac{K_G^2}{(K_G + f)^2} \frac{0,266 r_o^2 \bar{F}}{D_i (1 + 70 r_o \bar{F})} \quad (14)$$

$$\text{EHTP}_o = 1,64 r_o \quad (15)$$

$$\text{EHTP}_k = \frac{D_i f \sqrt{2}}{\bar{F}} \quad (16)$$

Równanie EHTP dla rugowania. Rugowanie następuje wówczas, gdy jon wypierający ma większe powinowactwo do jonitu od jonu wypieranego. Wtedy po pewnym czasie, zależnym od współczynnika separacji, ustala się stacjonarna izochrona [6, 8, 16—24]. W stanie stacjonarnym w wyodrębnionej warstewce Δx zawarta jest ilość substancji określona przez:

$$\Delta x (q_o + f C_i)$$

W jednostce czasu opuści Δx ilość substancji równa $s \cdot F \cdot C_i$, stąd czas potrzebny na jej przejście do następnej warstewki wyraża się przez:

$$\Delta t = \frac{\Delta x (q_o + f C_i)}{s \bar{F} C_i} = \frac{\Delta l (q_o + f C_i)}{\bar{F} C_i}$$

i dalej:

$$w = \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{\bar{F} C_i}{q_o + f C_i} = \frac{\bar{F}}{q_o / C_i + f} \quad (17)$$

W tym przypadku podział substancji pomiędzy fazę jonitu i roztwór określony jest przez zależność q_o / C_i . Przy podobnym postępowaniu jak w równaniach (9—12) z zastąpieniem K_G przez q_o / C_i dochodzimy do określenia EHTP dla rugowania:

$$\text{EHTP}_p = \frac{q^\circ / C_i}{(q^\circ / C_i + f)^2} \frac{0,142 r_o^2 \bar{F}}{D_{ri}} \quad (18)$$

$$\text{EHTP}_f = \left(\frac{q^\circ / C_i}{q_o / C_i + f} \right)^2 \frac{0,266 r_o^2 \bar{F}}{D_i (1 + 70 r_o \bar{F})} \quad (19)$$

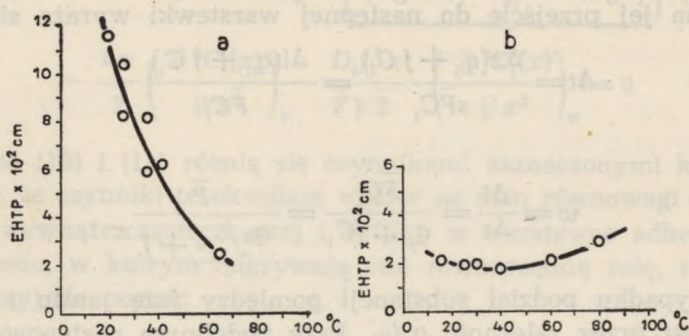
$$\text{EHTP}_o = 1,64 r_o \quad (20)$$

$$\text{EHTP}_k = \frac{f D_i \sqrt{2}}{\bar{F}} \quad (21)$$

Uwagi ogólne. Jak wykazano wyżej (równania 13—16, 18—21) wartość EHTP ($=EHTP_p + EHTP_f + EHTP_o + EHTP_k$) zależy od: temperatury, szybkości przepływu eluentu, rozmiarów ziarna jonitu i współczynnika podziału. Pierwsze trzy czynniki wiążą się z szybkością wymiany jonowej. Okazuje się, że wraz z przybliżaniem się reagującego układu do stanu równowagi EHTP maleje.

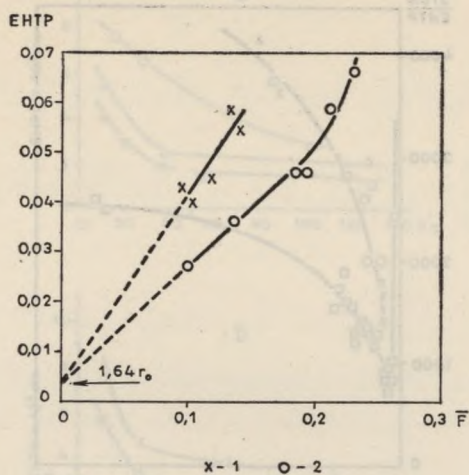
Na kolumnie jonowymiennej istnieją zasadniczo dwie tendencje. Z jednej strony wszystkie procesy zdążają do stanu równowagi, z drugiej — wraz z zachodzącym rozseparowywaniem substancji powstaje sukcesywnie wzdłuż kolumny gradient stężenia. Wywołany w taki sposób stan nierównowagowy będzie powodował wzdłuż kolumny dyfuzję (w roztworze zawartym pomiędzy ziarnami jonitu), której działanie jest niekorzystne dla rozdziału, gdyż prowadzi do rozmywania się izochrony. Na szczęście jest to proces na tyle powolny, że w normalnej temperaturze można go, bez popełnienia większego błędu, pominąć.

Wzrost wartości współczynnika dyfuzji wraz ze wzrostem temperatury prowadzi do zmniejszenia się EHTP dla jonów wielowartościowych (ryc. 2a i 6), gdyż obniżanie się wartości $EHTP_p$ i $EHTP_f$ (równania 13, 14, 18, 19) zachodzi szybciej niż wzrost $EHTP_k$ (równania 16, 21), jednakże przy ruchliwych jonach wzrost $EHTP_k$ przewyższa obniżanie wartości $EHTP_p$ i $EHTP_f$ (ryc. 2b).

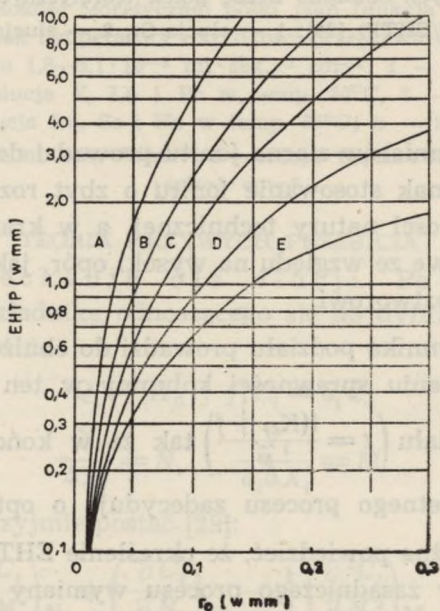


Ryc. 2. Efektywna wysokość teoretycznej półki jako funkcja temperatury; a — dla pierwiastków ziem rzadkich [27], b — dla potasowców [27]

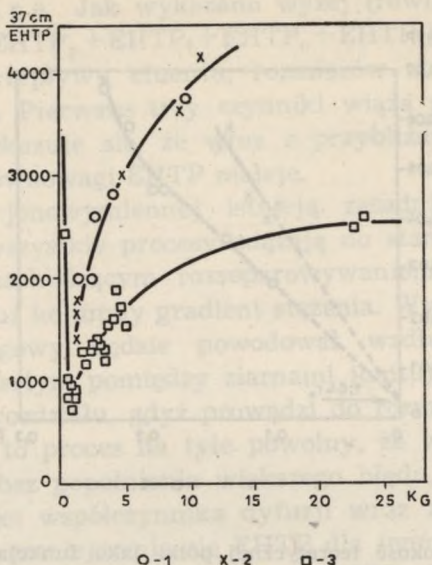
Zmniejszenie szybkości przepływu eluentu wydłuża jego czas kontaktu z ziarnem jonitu, a tym samym przybliża reagujący układ do stanu równowagi, przez co powoduje obniżanie wartości EHTP (ryc. 3, 4, 6), co oznacza polepszenie sprawności kolumny. Jednak obniżanie wartości EHTP poprzez zmniejszanie szybkości przepływu eluentu prowadzi do wydłużenia czasu rozdziału, co z ekonomicznego punktu widzenia może okazać się nieopłacalne.



Ryc. 3. Efektywna wysokość teoretycznej półki jako funkcja szybkości przepływu eluentu (\bar{F} jest wyrażone w ml/min.) [26]; 1 — $K_G=0,6$, 2 — $K_G=3,0$



Ryc. 4. Efektywna wysokość teoretycznej półki jako funkcja rozmiarów ziarna jonitu przy różnych szybkościach przepływu eluentu [25]; A — 5 ml/sec. cm², B — 2 ml/sec. cm², C — 1 ml/sec. cm², D — 0,3 ml/sec. cm², E — 0,1 ml/sec. cm²

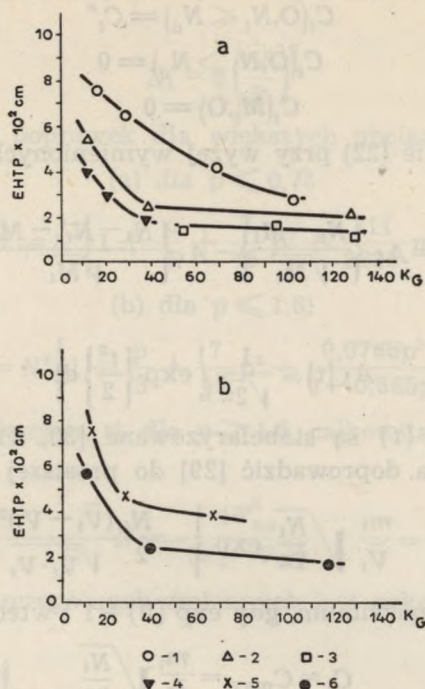


Ryc. 5. Efektywna wysokość teoretycznej półki jako funkcja wartości współczynnika podziału; na osi rzędnych odłożono liczbę półek teoretycznych dla kolumny o długości 37 cm ($N = 37/\text{EHTP}$) [26]; 1 — elucja Sr, 2 — elucja Sr, 3 — elucja Eu

Zmniejszenie rozmiarów ziarna jonitu prowadzi do obniżenia wartości EHTP (ryc. 4). Jednak stosowanie jonitu o zbyt rozdrobnionym ziarnie stwarza duże trudności natury technicznej, a w krańcowym przypadku wręcz jest niemożliwe ze względu na wysoki opór, jaki stawia takie złożo przepływającemu roztworowi.

Wzrost współczynnika podziału prowadzi do obniżenia wartości EHTP (ryc. 5, 6). Polepszeniu sprawności kolumny w ten sposób towarzyszy wzrost czasu rozdziału $\left(t = \frac{l(K_G + f)}{F}\right)$ tak że w końcu dopiero względy ekonomiczne konkretnego procesu zadecydują o optymalnym wyborze.

Reasumując, można powiedzieć, że określenie EHTP w oparciu o podstawowe parametry zasadniczego procesu wymiany jonowej jest jedną z głównych zalet tej teorii, gdyż pozwala bezpośrednio badać wpływ tych parametrów na jakość rozdziału, a w połączeniu z rozważaniami natury ekonomicznej dobierać najbardziej opłacalne warunki do prowadzenia procesu.



Ryc. 6. Efektywna wysokość teoretycznej półki jako funkcja współczynnika podziału przy różnych wartościach temperatury i szybkości przepływu eluentu [28]; a — szybkość przepływu eluentu $1,8\text{--}2,1 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sek}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; 1 — elucja Y, La, Ce i Pr w temp. 18°C , 2 — elucja Y, La i Pr w temp. 50°C , 3 — elucja Tb, Gd i Eu w temp. 55°C , 4 — elucja Lu, Sc i Ho w temp. 65°C ; b — temp. 25°C , 5 — Y, La i Ce przy $\bar{F}=1,82 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sek}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; 6 — elucja Tu, La i Tb przy $\bar{F}=1,06 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sek}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

TEORIA KRZYWYCH PRZEBICIA

Teoria Glueckaufa dla elucji. Po odrzuceniu w równaniu bilansu (8) składnika odnoszącego się do dyfuzji wzdłuż kolumny oraz po uwzględnieniu:

$$Q_i = (K_G + f) C_i = a_i C_i$$

$$\frac{X_i}{\Delta X_i} = N_i ; \quad \frac{V_i}{a_i \Delta X_i} = M_i$$

równanie bilansu przyjmie postać [29]:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial M_i} \right)_{N_i} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial N_i} \right)_{M_i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial N_i^2} \right)_{M_i} = 0 \quad (22)$$

Założmy, że kolumna zawiera na swoim wierzchołku pasmo zaabsorbowanej substancji o długości N_0 . Wtedy warunki początkowe i graniczne będą miały postać [24]:

$$C_i(O, N_i \leq N_o) = C_i^o$$

$$C_i(O, N_i > N_o) = 0$$

$$C_i(M_i, O) = 0$$

Rozwiązując równanie (22) przy wyżej wymienionych warunkach, otrzymamy:

$$\frac{C_i}{C_o} = A_s \left\{ \frac{N_i - M_i}{\sqrt{M_i}} \right\} - A_s \left\{ \frac{N_i - N_i^o - M_i}{\sqrt{M_i}} \right\} \quad (23)$$

gdzie:

$$A_s \{t\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp \left\{ -\frac{t^2}{2} \right\} dt$$

Wartości funkcji $A \{t\}$ są stabelaryzowane [30, 31, 32]. Dla $N_i^o \ll N_i$ równanie (23) można doprowadzić [29] do prostszej postaci:

$$C_i = \frac{m_i}{\bar{V}_i} \sqrt{\frac{N_i}{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{N_i (\bar{V}_i - V_i)^2}{2 \bar{V}_i \cdot V_i} \right\} \quad (24)$$

Równanie to osiąga maksimum, gdy $\exp \{0\} = 1$ i wtedy:

$$C_i = C_{\max} = \frac{m_i}{\bar{V}_i} \sqrt{\frac{N_i}{2\pi}}$$

stąd:

$$N_i = 2\pi \left(\frac{C_{\max} \bar{V}_i}{m_i} \right)^2 \quad (25)$$

Podstawiając do równania (24) $C_i = 0,368 C_{\max}$, a następnie logarytmując otrzymamy:

$$N_i = \frac{2\bar{V}_i V_{ie}}{(\bar{V}_i - V_{ie})^2} = \frac{8\bar{V}_i^2}{R_i^2} \quad (26)$$

Uproszczenia natury matematycznej, wprowadzone przy przejściu od równania (23) do równania (26), u których podstaw leżało założenie, że $N_i^o \ll N_i$ ogranicza zastosowanie równania (25) i (26) do przypadków, gdy stosunek części obciążonej kolumny do części rozwijającej jest mały. Wielkość jego jest ograniczona przez [29]:

$$\frac{N_o}{N_i} < \frac{1}{\sqrt{2N_i}} \quad (26a)$$

W późniejszych badaniach Glueckauf [33] rozszerzył zastosowanie tych wzorów, biorąc do obliczeń większą liczbę pochodnych z szeregu Taylora przy przechodzeniu od równania (23) do równania (26). Wykazał on poprzez szereg obliczeń numerycznych [33], że liczba pólek teoretycznych obliczona z:

$$N_i^* = 8 \left(\frac{\bar{V}_i}{R_i} \right)^2$$

wymaga stosowania poprawek dla większych obciążeń kolumny. I tak:

(a) dla $p \leq 0,75$

$$N = N^* \left[1 + \frac{p}{3} + \frac{7}{45} p^2 + \frac{211}{2835} p^3 \right] \quad (27)$$

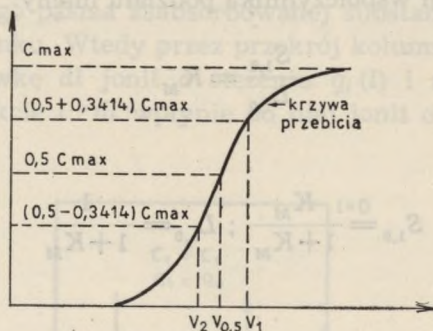
(b) dla $p \leq 1,6$:

$$N = N^* \left[1 + \frac{p}{3} + \frac{7}{45} p^2 + \frac{0,0765 p^3}{1 - 0,565 p} \right] \quad (28)$$

(c) dla obciążeń większych, tj. dla $p \geq 1,6$, całkowitą liczbę pólk można obliczyć z:

$$N = \frac{4V_{0,5}^2}{(V_1 - V_2)^2} \quad (29)$$

(gdzie znaczenie poszczególnych zmiennych jest pokazane na ryc. 7).



Ryc. 7. Graficzne przedstawienie zmiennych równania (29)

Teoria Mayera-Tompkinsa [2, 3]. Założono, że rozważana kolumna podzielona jest na szereg hipotetycznych odcinków, z których każdy odpowiada jednej półce teoretycznej i zawiera δv ml roztworu oraz δm g jonitu. Ponadto roztwór przepływa skokowo, porcjami po δv ml, przy czym nowy skok zachodzi każdorazowo po ustaleniu się równowagi.

W stanie równowagi na półce n przy porcji r roztworu δv ilość substancji zawartej w roztworze określona jest przez:

$$L_{r,n} = \delta v C_i$$

w jonicie zaś przez:

$$S_{r,n} = \delta_m q_i$$

Stąd współczynnik podziału dla całej półki można określić przez

$$K_M = \frac{S_{r,n}}{L_{r,n}}$$

Równanie bilansu dla takiego modelu można napisać w formie [2]:

$$L_{r,n} + S_{r,n} = L_{r,n-1} + S_{r-1,n}$$

Następnie należy dokonać takich przekształceń, aby otrzymać równanie krzywej elucji w formie:

$$L_{r,n} = \varphi(n, r, K_M)$$

W tym celu przyjmiemy, że brana pod uwagę substancja zaabsorbowana jest na wierzchołku kolumny, gdzie tworzy wąskie pasmo, które umownie określono jako półka 0, zaś ilość substancji na niej zawartej jako 1. W takiej sytuacji przed rozpoczęciem rozwijania całkowita ilość zaabsorbowanej substancji znajduje się w fazie jonitu na półce 0, co oznacza, że $S_{1,0} = 1$ i $L_{1,0} = 0$. Równanie bilansu będzie miało wtedy postać:

$$L_{1,0} + S_{1,0} = 0 + 1$$

korzystając z definicji współczynnika podziału mamy:

$$\frac{S_{1,0}}{L_{1,0}} = K_M$$

stąd:

$$S_{1,0} = \frac{K_M}{1 + K_M}; L_{1,0} = \frac{1}{1 + K_M}$$

podobnie:

$$L_{2,0} + S_{2,0} = 0 + \frac{K_M}{1 + K_M} \quad \text{oraz:} \quad \frac{S_{2,0}}{L_{2,0}} = K_M$$

Śledząc dalej zmiany L i S na pierwszej półce zależnie od ilości przepływającego przez nią roztworu, a następnie zmiany, jakie wywołuje przechodzenie δv ml roztworu przez kolumnę, można dojść do wzorów ogólnych [2]:

$$L_{r,n} = \frac{(r+n-1)!}{(r-1)!n!} \frac{K_M^{r-1}}{(1+K_M)^{r+n}} \quad (30)$$

$$S_{r,n} = \frac{(r+n-1)!}{(r-1)!n!} \frac{K_M^r}{(1+K_M)^{r+n}}$$

Dla dużych wartości r i n można zastosować przybliżenie Stirlinga, co pozwoli pozbyć się kłopotliwych w obliczaniu silni ($n! = e^{-n} n^n \sqrt{2\pi n}$)

Funkcja (30) ma kształt krzywej Gaussa z maksimum w:

$$L_{\max} = L_{n,n} [2 \cdot \pi \cdot n \cdot K_M (1 + K_M)]^{\frac{1}{2}}$$

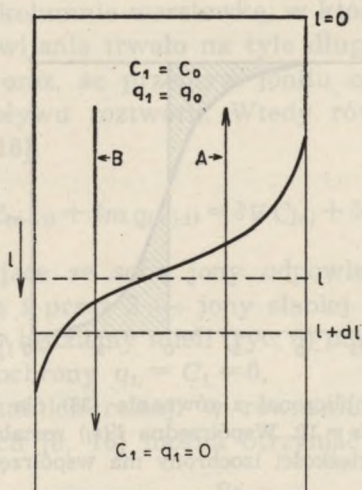
Stąd po pewnych przekształceniach otrzymamy:

$$N = 8 \frac{K_M}{K_{M+1}} \left(\frac{\bar{V} - V_0}{R_i} \right)^2 \quad (31a)$$

lub dla dużych K_M :

$$N = 8 \left(\frac{\bar{V} - V_0}{R_i} \right)^2 \quad (31b)$$

Teoria Glueckaufa dla rugowania [5]. Załóżmy istnienie urojonego ruchu jonitu z taką prędkością — w , aby można było przyjąć, iż izochrona pozostaje w jednym miejscu na kolumnie. Oznacza to, że ruch jonitu jest równy co do bezwzględnej wartości szybkości migracji stacjonarnego pasma zaabsorbowanej substancji, lecz odbywa się w przeciwnym kierunku. Wtedy przez przekrój kolumny (ryc. 8) w punkcie l opuści warstewkę dl jonit o stężeniu $q_i(l)$ i równocześnie przez powierzchnię w punkcie $l+dl$ wpłynie do niej jonit o stężeniu $q_i(l+dl)$.



Ryc. 8. Schemat kolumny ze stacjonarną izochroną; A — kierunek urojonego przepływu jonitu z prędkością $-w$, B — kierunek przepływu roztworu

W jednostce czasu, wskutek przepływu jonitu, zawartość substancji w warstewce dl ulegnie zmianie o:

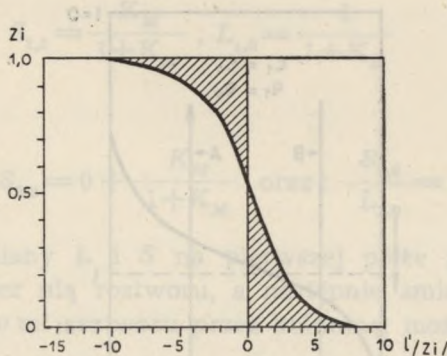
$$-s \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_x = s \cdot w \cdot [q_i(l+dl) - q_i(l)]$$

W tym czasie taka sama ilość substancji musi ulec reakcji wymiany, ponieważ pasmo, zgodnie z przyjętymi założeniami, ma pozostać w tym samym miejscu na kolumnie. Stąd:

$$w \left(\frac{dq_i}{dl} \right) = - \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_x \quad (32)$$

Jak już wzmiankowano, szybkość wymiany jonowej jest zdeterminowana przez dyfuzję. Z tego powodu dla procesów wymiany, zdeterminowanych przez dyfuzję w warstewce adhezyjnej, można prawą stronę równania (32) zastąpić przez równanie (9c). Następnie, korzystając z definicji współczynnika separacji (K_s), należy znaleźć relację typu $q_i = \psi(K_s, C_i)$, która pozwoli z równania (32), po uwzględnieniu w nim dyfuzji, wyrugować zmienną q_i . Po scałkowaniu tego równania oraz normalizacji przeprowadzonej tak, aby początek nowego układu współrzędnych znajdował się zawsze w środku izochrony (ryc. 9), otrzymamy:

$$l'(z_i) = \frac{1}{2} \left[\frac{q_o/C}{q_o/C + f} \cdot \frac{0,266 r_o^2 \bar{F}}{D_i (1 + 70 r_o \bar{F})} \right] \left(\frac{K_s}{K_s - 1} \ln \frac{1}{z_i} - \frac{1}{K_s - 1} \ln \frac{1}{1 - z_i} - 1 \right)$$



Ryc. 9. Kształt izochrony obliczonej z równania (33) dla $EHTP_p + EHTP_o = 4$ cm, $EHTP_f + EHTP_o = 2$ cm, $K_s = 10$. Współrzędna $l'(z_i)$ została znormalizowana w taki sposób, że środek ciężkości izochrony ma współrzędną $l'(z_i) = 0$. [6]

Glueckauf w miejsce wyrażenia wziętego w nawias kwadratowy wstawił wartość H_f (patrz równanie 19). Zważywszy jednak, że wyrażenia te różnią się o:

$$\frac{q_0/C}{q_0/C+f}$$

a to przy $f \cong 0,4$ jest prawie równe jedności. Dlatego dla zachowania jednolitości teorii wygodniej jest przyjąć wartości Glueckaufa [5] bądź Helffericha [6]. Ostatni uważa, że uzyska się lepszą adekwatność teorii, jeśli do H_f doda się H_0 , co pozwala na uwzględnienie wpływu rozmiarów ziarna jonitu na kształt krzywej przebiecia.

Podobnych operacji obliczeniowych dokonuje się dla procesów zeterminowanych przez dyfuzję wewnątrzcząsteczkową, z tą różnicą, że tym razem prawą stronę równania (32) zastępujemy przez równanie (9b). W wyniku rozwiązania (po uwzględnieniu poprawek Glueckaufa i Helffericha) otrzymamy:

$$l'(z_i) = \frac{H_p + H_0}{2} \left(\frac{1}{K_s - 1} \ln \frac{1}{z_i} - \frac{K_s}{K_s - 1} \ln \frac{1}{1 - z_i} + 1 \right)$$

lub ogólnie:

$$l'(z_i) = \frac{H_p + H_0}{2} \left(\frac{1}{K_s - 1} \ln \frac{1}{z_i} - \frac{K_s}{K_s - 1} \ln \frac{1}{1 - z_i} + 1 \right) + \frac{H_f + H_0}{2} \left(\frac{K_s}{K_s - 1} \ln \frac{1}{z_i} - \frac{1}{K_s - 1} \ln \frac{1}{1 - z_i} - 1 \right) \quad (33)$$

Teoria Speddingtona-Trémillona [8, 16, 34—36]. Rozpatrzmy wyodrębnioną na kolumnie warstewkę, w której leży izochrona, przy czym założmy, że rozwijanie trwało na tyle długo, iż zdołał wykształcić się stan stacjonarny oraz, że przepływ jonitu odbywa się w kierunku przeciwnym do przepływu roztworu. Wtedy równanie bilansu napisać można w postaci [8, 16]:

$$\delta V C_{(n-1)} + \delta m q_{(n+1)} = \delta V C_{(n)} + \delta m q_{(n)}$$

Oznaczmy sąsiadujące ze sobą jony odpowiednio: przez 1 — jony silniej absorbujące się i przez 2 — jony słabiej absorbujące się. Wtedy na krańcach izochrony będziemy mieli (ryc. 8) powyżej izochrony: $q_1 = q_0$; $C_1 = C_0$, a poniżej izochrony $q_1 = C_1 = 0$,

Po uwzględnieniu ostatnich relacji w równaniu bilansu oraz dodatkowych przekształceniach [8, 16] można otrzymać zależność:

$$q_{1(n+1)} = \frac{q_0}{C_0} \cdot C_{1(n)}$$

Dla całej kolumny można napisać takich równań n , tj. tyle, ile półek liczy dana kolumna. Jeżeli z każdego równania wyrugujemy q_1 w oparciu

o definicję współczynnika separacji i następnie pomnożymy je przez siebie stronami, otrzymamy:

$$\left[R_2 = \frac{C_{1(p+n)}}{C_{2(p+n)}} = \frac{C_{1(p+n)}}{(C_0 - C_1)_{(p+n)}} \right] = \left(\frac{1}{K_s} \right)^n \cdot \left[\frac{C_{1(p)}}{(C_0 - C_1)_{(p)}} = \frac{C_{1(p)}}{C_{2(p)}} = R_1 \right] \quad (34)$$

Jeżeli przyjmiemy założenie, że na półce p leży środek ciężkości izochrony, tj. punkt o stężeniu $C_1 = 0,5 C_0$, otrzymamy [8, 16]:

$$\frac{C_{1(p+n)}}{(C_0 - C_1)_{(p+n)}} = \left(\frac{1}{K_s} \right)^n \quad (34a)$$

gdzie n w tym przypadku oznacza liczbę półek, o jaką oddalony jest od środka ciężkości izochrony punkt o stężeniu $C_1 = 0,5 C_0$. Po zlogarytmowaniu równania (34) otrzymamy:

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \ln K_s \cdot \left(n = \frac{l}{\text{EHTP}} \right) \quad (35)$$

W podobny sposób można postąpić z równaniem (34a).

Wykreślając $(\ln R_1 - \ln R_2)$ przy l otrzymamy linię prostą, której kąt nachylenia do osi l będzie określony przez $\frac{\ln K_s}{\text{EHTP}}$ co pozwala na ustalenie eksperymentalnej wartości EHTP w prosty sposób.

OKREŚLANIE DŁUGOŚCI KOLUMNY DLA PRZEPROWADZENIA ROZDZIAŁU Z UZYSKANIEM PRODUKTÓW O ŻĄDANEJ CZYSTOŚCI [5, 6, 29, 33]

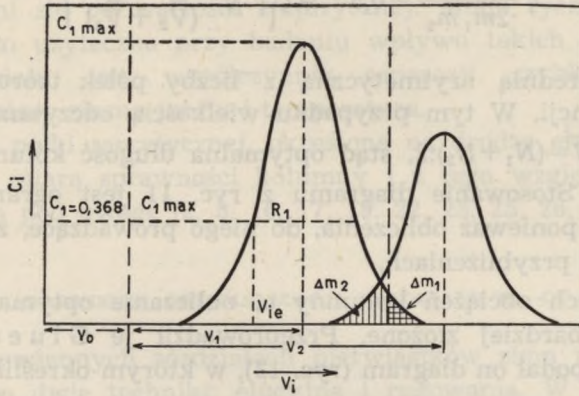
Rozważmy dwa sąsiednie pasma z zaabsorbowaną substancją 1 i 2. (ryc. 10). Zanieczyszczenia bezwzględne określone są przez

$$\eta_1 = \frac{\Delta m_1}{m_2 - \Delta m_1} \cong \frac{\Delta m_1}{m_2} \quad (\text{substancja 2 przez 1})$$

$$\eta_2 = \frac{\Delta m_2}{m_1 - \Delta m_2} \cong \frac{\Delta m_2}{m_1} \quad (\text{substancja 1 przez 2})$$

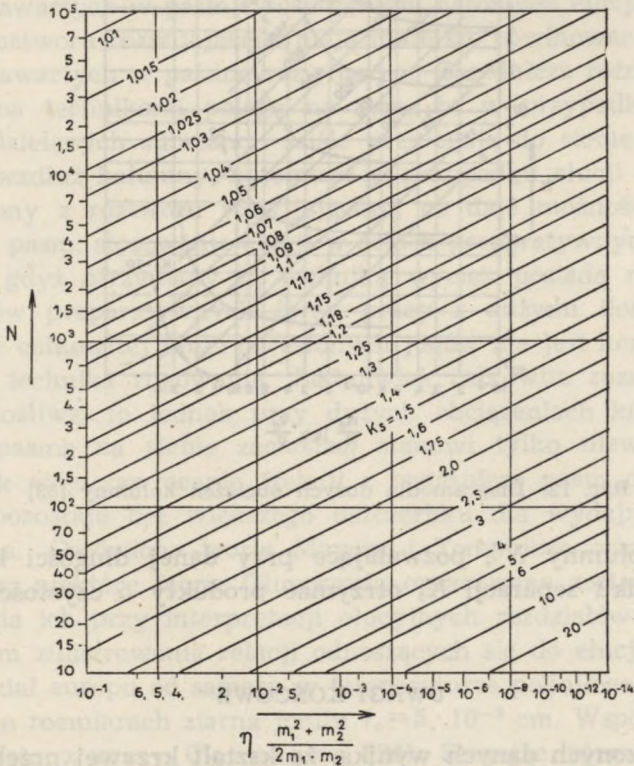
Dla $\eta_1 = \eta_2$ po uwzględnieniu równania (23) i założeniu, że $\text{EHTP}_1 = \text{EHTP}_2$, otrzymamy:

$$\eta \frac{m_1^2 + m_2^2}{2m_1 m_2} = 0,5 - A_5 \left\{ \sqrt{N} \cdot \frac{\sqrt{V_2} - \sqrt{V_1}}{\sqrt{V_1 V_2}} \right\}$$



Ryc. 10. Schemat krzywej elucji

Ostatnią zależność ilustruje ryc. 11.



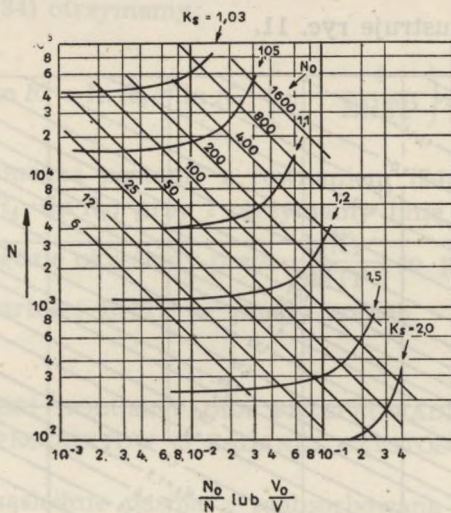
Ryc. 11. Diagram dla małych obciążeń kolumny [6]

W rzeczywistości $EHTP_1 \neq EHTP_2$ i wtedy [29]:

$$\eta \frac{m_1^2 + m_2^2}{2m_1 m_2} = 0,5 - A, \left\{ \sqrt{\bar{N}} \frac{(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{(\bar{V}_2 + \bar{V}_1)} \right\}$$

gdzie \bar{N} jest średnią arytmetyczną z liczby pólk teoretycznych dla obydwu substancji. W tym przypadku wielkością odczytaną z diagramu (ryc. 11) jest $\bar{N} = (N_1 + N_2) : 2$, stąd optymalna długość kolumny wyniesie $l = \bar{N} \cdot EHTP_{sr.}$. Stosowanie diagramu z ryc. 11 jest ograniczone przez warunek (26a), ponieważ obliczenia, do niego prowadzące, zostały oparte na tych samych przybliżeniach.

Dla większych obciążeń kolumny α , obliczanie optymalnej długości kolumny jest bardziej złożone. Przeprowadził je Glueckauf [33]. Dla przykładu podał on diagram (ryc. 12), w którym określił maksymalne



Ryc. 12. Diagram dla dużych obciążeń kolumny [33]

obciążenie kolumny N^0 , pozwalające przy danej długości kolumny N i współczynniku separacji K_s otrzymać produkty o czystości $\eta = 99,9\%$.

UWAGI KOŃCOWE

Z przytoczonych danych wynika, że kształt krzywej przebiecia zależy od efektywnej wysokości teoretycznej półki (EHTP) i od współczynnika

separacji (K_s). Jednak wysokość półki może być również określona przez l/N , gdzie N w zależności od konkretnej sytuacji znajdujemy z równań (25—29, 31a, 31b, 34, 34a). Należy podkreślić, że wartość EHTP otrzymana na drodze teoretycznej (równania 13—16, 18—21) zwykle dość znacznie różni się od wartości empirycznej. Mimo tych różnic są one jednak bardzo użyteczne przy badaniu wpływu takich parametrów na jakość rozdziału, jak: współczynnik separacji, szybkość przepływu eluentu, rozmiary ziarna jonitu i temperatura.

Wysokość półki teoretycznej, określona na drodze eksperymentalnej, jest również miarą sprawności kolumny i z tego względu była wielokrotnie brana pod uwagę [2, 5, 16, 17, 19, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 34—44].

ZAGADNIENIE OPTIMALIZACJI ROZDZIAŁU Eu OD Sm

W jonowymiennych rozdziałach pierwiastków ziem rzadkich stosuje się zasadniczo dwie techniki: elucyjną i rugowania. W wielu przypadkach spotyka się jednak w piśmiennictwie z pewnym pomieszaniem sensu tych pojęć. Według Helffericha [6] rugowanie następuje wtedy, gdy jony roztworu rozwijającego mają większe powinowactwo do jonitu od jonów zawartych w paśmie rozwijanym, natomiast elucja — wówczas gdy jony roztworu rozwijającego mają mniejsze powinowactwo do jonitu od jonów zawartych w paśmie rozwijanym. Zasadnicza różnica pomiędzy tymi dwoma technikami polega na tym, że w przypadku rugowania pasma rozdzielanych substancji ściśle przylegają do siebie w czasie ich wędrówki wzdłuż kolumny, natomiast w przypadku elucji pomiędzy nie wchodzi jony z roztworu rozwijającego, co daje możliwość całkowitego rozsunęcia pasm; stosowanie elucji w celach preparatywnych jest jednak niecelowe, gdyż otrzymany tą techniką wyciek posiada małe stężenie.

Do celów preparatywnych (przy pracy z dużymi ilościami), gdzie wydzielenie całkowitej ilości określonych jonów nie jest konieczne, lepiej nadaje się technika rugowania. Jakkolwiek całkowite rozsuniecie pasm nie jest możliwe, to jednak przy dużych obciążeniach kolumny część, w której pasma na siebie zachodzą, stanowi tylko niewielki procent całości. Tak więc zawracanie frakcji z pogranicza pasm do ponownego rozdziału pozostaje bez większego uszczerbku dla wydajności.

Elucja. Omówione teorie Mayera i Tompkinsa oraz wyszczególnione wyżej niektóre teorie Glueckaufa opracowane zostały pod kątem zastosowania ich przy interpretacji elucyjnych rozdziałów jonowymiennych. Celem zilustrowania relacji odnoszących się do elucji przeanalizowano rozdział europu od samaru w temperaturze pokojowej na Amberlicie IR-120 o rozmiarach ziarna jonitu $r_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ cm. Współczynniki dyfuzji przyjęto z pracy Cornisha [26]. Stosując równania (13—16),

badano wpływ K_G na wartość EHTP. Okazało się, że wartość EHTP maleje wraz ze wzrostem K_G , zgodnie z ogólnymi zasadami, przy czym poczynając od $K_G=16$ obserwuje się spłaszczenie krzywej i dalej już w małym stopniu wartość EHTP zależy od K_G . Z tego wynika, że optymalną wartością współczynnika podziału będzie 16.

Stosując jako eluent EDTA można tak dobrać jego stężenie i pH, że będzie możliwe osiągnięcie K_G o założonej z góry wartości. Współczynnik separacji dla pary Eu-Sm ma wartość 1,4 [35]. Biorąc $K_G=13,3$ i $K_G=18,6$ spełni się wyżej wymienione warunki (K_s, K_G).

Przy założeniu, że $m_{Eu}=m_{Sm}$ w oparciu o diagram z ryc. 11 znaleziono odpowiednie liczby pólki dla uzyskania rozdziału z otrzymaniem produktów o czystości 99,0 i 99,99% (patrz tab. 1).

Tab. 1. Teoretyczne zależności dla jonowymiennego rozdziału Eu od Sm przy użyciu EDTA jako eluentu (pole przekroju rozważanej kolumny 10 cm²)

\bar{F} cm ³ sek. ⁻¹ cm ⁻²	Czysty produkt %	N	EHTP _{Eu} +EHTP _{Sm}		\bar{V}_{Eu} cm ³	Czas wymycia piku (godz.)
			2 cm	1 cm		
0,005	99,0	180	0,256	46,1	6316	35,1
	99,9	380	0,256	97,3	13330	74,1
	99,99	510	0,256	130,6	17892	99,4
0,01	99,0	180	0,504	90,7	12426	34,5
	99,9	380	0,504	191,5	26236	72,9
	99,99	510	0,504	257,0	35209	97,8
0,02	99,0	180	1,000	180	24660	34,25
	99,9	380	1,000	380	52060	72,3
	99,99	510	1,000	510	69870	97,0
0,04	99,0	180	1,992	358,6	49128	34,1
	99,9	380	1,992	757	103709	72,0
	99,99	510	1,992	1015	139178	96,6

Interesująco przedstawia się zależność EHTP od \bar{F} . Okazuje się, że szybkość przepływu eluentu w znaczny sposób wpływa na wartość EHTP. Jak wynika z danych przedstawionych w tab. 1, najlepsze są, jak się wydaje, małe szybkości przepływu. Wzrost \bar{F} przyczynia się do wzrostu wartości EHTP, a tym samym do konieczności stosowania coraz dłuższych kolumn. To z kolei powoduje wzrost zużycia eluentu i jonitu przy minimalnym skróceniu czasu rozdziału (patrz tab. 1).

Przeanalizowane zależności nie są ilościowe, ponieważ wartość EHTP, obliczona na drodze teoretycznej, nie odpowiada w pełni wartości ekspe-

rymentalnej. Głównym celem przeprowadzonej w tej pracy dyskusji było zilustrowanie samej metody. Przy doborze optymalnej długości kolumny należy raczej korzystać z wartości EHTP określonej na drodze eksperymentalnej.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że otrzymane w oparciu o równanie (31a) dane (teoria Mayera i Tompkinsa) różnią się od uzyskanych z równań (25) i (26) (teoria Glueckaufa), nawet o kilkadziesiąt procent przy małych współczynnikach podziału, np. dla pary Eu-Sm przy współczynniku podziału równym 4 różnica wynosi ok. 20%. Wydaje się, że w dyskusji jonowymiennych rozdziałów pierwiastków ziem rzadkich stosowanie teorii Mayera i Tompkinsa mija się z celem z uwagi na to, że są do dyspozycji równania Glueckaufa, bardziej adekwatne do danych eksperymentalnych. Należy jednak zwrócić uwagę na inną zaletę teorii Mayera i Tompkinsa — tłumaczy ona mianowicie bardzo pogładowo istotę półki teoretycznej

Rugowanie. Cechą charakterystyczną rugowania jest to, że jony rozwijające mają większe powinowactwo do jonitu od jonów zawartych w paśmie rozwijanym, co uniemożliwia im wnikanie w głąb pasma jonów rozdzielanych.

W przypadku kompleksów z EDTA można poprzez zmianę pH i stężenia tak daleko zredukować powinowactwo pierwiastków ziem rzadkich do jonitu, że w konsekwencji od elucji przejdzie się do rugowania. Ze względu na stechiometryczny charakter wymiany jonowej stężenie pierwiastków ziem rzadkich w roztworze na kolumnie jest równe stężeniu roztworu rozwijającego. Te zaś zawsze można zmieniać zgodnie z potrzebą.

Przeprowadzona dyskusja równań (18—21) dla pary Eu-Sm wykazała, że EHTP przy rugowaniu zależy w taki sam sposób od \bar{F} , r_o , D_i , D_{ri} jak w procesie elucji; oraz dodatkowo od stężenia roztworu rozwijającego, gdzie maleje ze zmniejszaniem się jego wartości — początkowo dość gwałtownie, a w miarę wzrostu q_o/C coraz wolniej. Obniżanie wartości q_o/C poniżej 16 jest, z teoretycznego punktu widzenia, nieopłacalne. Z drugiej strony należy liczyć się z faktem, że zmniejszanie stężenia roztworu pozostaje w prostej zależności ze stężeniem produktu w wycieku. Stąd jego nadmierne rozcieńczenie zmusza do obróbki dużych objętości wycieku, co jest zjawiskiem niekorzystnym. Posługując się określonymi przez równania (18—21) wartościami EHTP_o, EHTP_p i EHTP_f można z równania (33) wykreślić teoretyczną izochronę.

Wykreśloną teoretyczną izochronę dla EHTP_f=0,372 cm, EHTP_p=0,372 cm, EHTP_p=0,124 cm i EHTP_o=0,008 cm przebadano przy użyciu równania (35). Okazało się, że wyniki pozostają w dobrej ze sobą zgodności, gdyż obliczona przy pomocy równania (35) (teoria Speddinga-

-Trémillon) wartość $EHTP=0,51$ cm jest prawie równa wartości, jaką wstawiono do równania (33) (teoria Glueckaufa), czyli $EHTP=[EHTP_o + EHTP_p + EHTP_f]=0,504$ cm.

*

*

*

Przeprowadzone w niniejszej pracy rozważania teoretyczne są podstawą do interpretacji danych eksperymentalnych, uzyskanych w rozdziałach mieszanin pierwiastków ziem rzadkich metodą jonowymienną przy zastosowaniu różnych pod względem chemicznym eluentów.

Konfrontacja danych teoretycznych i eksperymentalnych będzie celem prac następných.

PIŚMIENNICTWO

1. Martin i Syngé: *Biochem. J.*, **35**, 1385 (1941).
2. Mayer S. W., Tompkins E. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2866 (1947).
3. Tompkins E. R.: *J. Chem. Education*, **26**, 32, 92 (1949).
4. Glueckauf E.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 34 (1955).
5. Glueckauf E.: *Ion Exchange and its Applications*. Society of Chemical Industry, London 1955, s. 34.
6. Helfferich F.: *Ion Exchange*, McHill, New York 1962.
7. Inczédy J.: *Analytical Applications of Ion Exchangers*. Pergamon Press, London 1966.
8. Trémillon B.: *Séparations par les résines échangeuses d'ions*. Paris 1965 (wydanie rosyjskie: Moskwa 1967; wydanie polskie: *Jonity w procesach rozdzielczych*. PWN, Warszawa 1970).
9. Boyd R. E., Adamson A. M., Mayers L. R. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).
10. Bird R. B.: *Theory of Diffusion*. New York 1959.
11. Thomas H. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1664 (1944).
12. Vermeulen T.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1669 (1953).
13. Vermeulen T., Hiester N. K.: *J. Chem. Phys.*, **22**, 96 (1954).
14. Oppler A., Hiester N. K.: *Tables for Predicting the Performance of Fixed Bed Ion Exchange*. Stanford Research Institute 1954.
15. Glueckauf E.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955).
16. Trémillon B.: *Bull. Soc. Chim. France*, 508 (1958).
17. Trémillon B.: *Bull. Soc. Chim. France*, 281 (1958).
18. Jouy A. D., Coursier J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 323 (1958).
19. Coursier J., Hurre J.: *Anal. Chim. Acta*, **18**, 272 (1958).
20. Kambara T.: *Japan Analyst*, **19**, 234 (1969).
21. Cornet C., Coursier J., Huerre J.: *Anal. Chim. Acta*, **19**, 259 (1958).
22. Trémillon B.: *Bull. Soc. Chim. France*, 1621 (1958).
23. Trémillon B.: *Ann. Chim.*, **4**, 1055 (1959).
24. Raczyński W. W.: *Zarys teorii dynamiki sorpcji i chromatografii*, PWNT, Warszawa 1966.
25. Cornish F. W.: *Analyst*, **83**, 634 (1958).
26. Cornish F. W.: *Canad. J. Chem.*, **34**, 1471 (1956).

27. Dybczyński R.: J. Chromatogr., **31**, 155 (1967).
28. Dybczyński R.: J. Chromatogr., **14**, 79 (1964).
29. Glueckauf E.: Trans. Faraday Soc., **51**, 34 (1955).
30. Freund J. E.: Podstawy nowoczesnej statystyki, PWE, Warszawa 1968.
31. Bronsztejn J., Siemiendiejew K.: Matematyka — poradnik encyklopedyczny, PWN, Warszawa 1968, str. 94.
32. Handbook of Chemistry and Physics, str. 204, Chemical Rubber Publishing Co.
33. Glueckauf E.: Trans. Faraday Soc., **60**, 729 (1964).
34. Trémillon B.: Bull. Soc. Chim. France, 502 (1968).
35. Powell J. E., Spedding F. H., Svec H. J.: Chem. Eng. Prog. Symposium Series **55**, 101 (1959).
36. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 6125 (1955).
37. Dybczyński R.: Raport 1115 /VIII/C IBJ, Warszawa 1969.
38. Kambara T.: Japan Analyst, **21**, 1536 (1963).
39. Marciny E.: Duyckaerts, J. Chromatogr. **22**, 164 (1966).
40. Mann C. K.: Anal. Chem., **32**, 67 (1960).
41. Mann C. K., Swanson C. L.: Anal. Chem., **33**, 459 (1961).
42. Powell J. E., Burkholder H. R.: J. Chromatogr., **29**, 210 (1967).
43. Inczédy J.: Ion Exchange in the Process Industries. Society of Chemical Industry, London 1969.
44. Powell J. E., Spedding F. H.: Trans. Metal. Soc. AIME, **215**, 457 (1959).

РЕЗЮМЕ

В работе дается характеристика влияния основных параметров (т.е. коэффициентов внутримолекулярной диффузии и в адгезионной пленке, размеров зерен ионита, скорости протока раствора и коэффициентов распределения) на величину эквивалентной высоты теоретической тарелки, которая может служить мерой разделительной способности ионообменной колонки.

Хотя не было найдено согласия между теоретически рассчитанной величиной ВЭТТ и экспериментально определенной величиной, тем не менее первую из них можно считать хорошей качественной репрезентацией влияния вышеуказанных параметров на разделительную способность колонки и поэтому она может применяться для подбора их оптимальных величин.

В работе описываются методы Мейера и Томпкинса, Глюкауфа и Спеддинга-Тремийона определения числа теоретических тарелок на основе экспериментальных данных. Эти методы позволяют косвенно определить эмпирическую величину ВЭТТ, которая является полезной для точной характеристики разделительной эффективности колонки, а совместно с коэффициентом разделения может служить для определения оптимальной длины колонки для заданного разделения.

Теоретические расчеты для разделения бинарной смеси Sm-Eu раствором ЭДТА методом элюции показали, что теория Мейера-Томпкинса дает результаты, отличающиеся на несколько десятков процентов от данных, рассчитанных по уравнениям Глюкауфа. Эти различия уменьшаются по мере роста коэффициентов распределения.

Для разделения той же смеси этой пары элементов вытеснительным методом величина ВЭТТ, рассчитанная по теории Спеддинга-Тремиллона, почти идентична с величиной, полученной по уравнениям Глюкауфа.

S U M M A R Y

The paper presents the effect of fundamental parameters (i.e. coefficients of particle diffusion and film diffusion, particle size, flow rate of solution and distribution coefficients) on the equivalent height of a theoretical plate (EHTP) which can be considered a measure of the effectiveness of ion exchange columns.

Although the theoretically calculated and experimental values of EHTP are not in an exact agreement, the former can be considered a good qualitative representation of the effect of the above mentioned parameters on the separation ability of the column and thus it can be used for the selection of their optimum values.

The methods elaborated by Mayer and Tompkins, Glueckauf and Spedding-Trémillon for the determination of a number of theoretical plates on the basis of experimental data have been discussed. The methods allow to determine indirectly the empirical value of EHTP which can be useful to the precise characterization of the effectiveness of a column, and which in combination with the separation factor can be employed for the determination of optimum column length of a given separation.

Theoretical calculations of the separation of the pair Sm-Eu by elution with EDTA have shown that the results of Mayer and Tompkins' theory differ in several ten per cent from data following from Glueckauf's equations. The differences decrease with the increasing values of distribution coefficients.

The value of EHTP calculated from Spedding-Trémillon's theory for the separation of the above mentioned pair is almost identical with that obtained from Glueckauf's equations.