

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Lucjan PAWŁOWSKI

Zagadnienie planowania rozdziału jonów metodą analizy czołowej

Вопросы планирования разделения ионов методом фронтального анализа

The Problem of Ion Separation by the Frontal Analysis Method

W przypadku przeprowadzania rozdziału jonów metodą analizy czołowej można wyodrębnić na kolumnie dwie grupy stref — mianowicie te jej odcinki, na których osiągnięta jest równowaga oraz te, gdzie takiej równowagi jest brak. Te ostatnie zwane będą strefami pracy.

U podstaw przeprowadzanej niżej dyskusji leży przeprowadzanie bilansu zaabsorbowanych na kolumnie jonów i jonów zawartych w roztworze wyjściowym oraz w wycieku. Obliczenie ilości jonów zaabsorbowanych na odcinku kolumny, na którym zostaje osiągnięta równowaga, nie przedstawia większych trudności, gdyż można zawsze przyjąć, że spełniona jest zależność:

$$q = Kd \cdot C$$

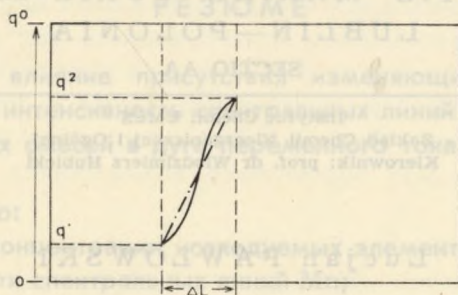
przy czym Kd może być wyznaczone doświadczalnie bez większych trudności. Wtedy ilość jonów zaabsorbowanych w tej strefie obliczamy z relacji:

$$S \cdot L \cdot q$$

Strefę pracy wyznacza ten odcinek kolumny, wzdłuż którego stężenie się zmienia; jej granice wyznaczają dwie sąsiednie strefy z osiągniętą równowagą. Ilość jonów zaabsorbowanych w strefie pracy może być obliczona z relacji:

$$S \cdot \Delta L \int_{q_1}^{q_2} f(q) dq$$

W większości przypadków wyznaczenie funkcji $f(q)$ jest bardzo trudne. Jednak, jak to można wywnioskować w oparciu o ryc. 1, bez obawy popełnienia większego błędu można obliczyć ilość jonów określonego rodzaju zaabsorbowanych w strefie pracy w oparciu o relację:



Ryc. 1. Graficzne przedstawienie strefy pracy przy zmianie stężenia od q_1 do q_2

$$\frac{S \cdot \Delta L (q_2 - q_1)}{2}$$

Ostatnia zależność będzie stosowana w naszych obliczeniach.

Dalsze rozważania przeprowadzane będą przy założeniu, że współczynnik podziału ma wartość stałą lub inaczej mówiąc, że dyskusję ograniczamy do takiego przedziału stężenia, w którym współczynnik podziału jest niezmienny.

UKŁAD DWUSKŁADNIKOWY

Założmy, że poddawany jest obróbce roztwór dwóch jonów A i B na kolumnie wypełnionej jonitem w formie C oraz, że najmniejsze powinowactwo do jonitu wykazują jony C , a największe — jony A . Dla tego układu można tak dobrać warunki, że po przepuszczeniu określonej ilości roztworu przez odpowiedniej wielkości kolumnę otrzyma się w wycieku pewną ilość jonów B w czystej postaci. Jeśli celem analizy czołowej jest uzyskanie części jonów B w czystej postaci, to zakończenie operacji musi nastąpić z chwilą osiągnięcia na kolumnie stanu zilustrowanego przez ryc. 2. Jak to ilustruje ryc. 2, kolumnę można podzielić na dwie części: 1) $(L - \Delta L)$, tj. ten jej odcinek, gdzie została osiągnięta równowaga pomiędzy przepływającym roztworem i jonitem; 2) ΔL , tj. ten jej odcinek, gdzie takiej równowagi jest brak.

Jony A , których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot (1 - X^B)$$

muszą być w całości zatrzymane na kolumnie, tj.:

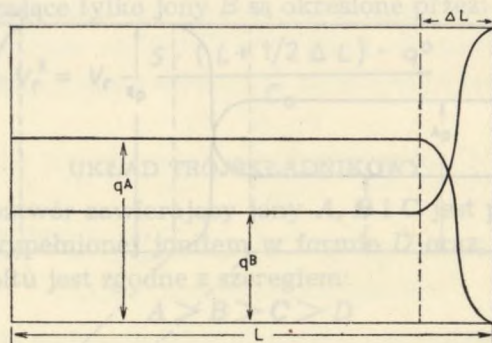
$$V_r \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) = S \cdot (L - \Delta L) \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A + \\ + 1/2 \Delta L \cdot S \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A$$

lub:

$$V_r \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) = (L - 1/2 \Delta L) \cdot S \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A \quad (1)$$

Zaś jony B , których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^B$$



<

Ryc. 2. Obraz stężeń na kolumnie dla układu dwuskładnikowego w chwili zakończenia rozdzielania

dzielią się na dwie części, mianowicie są zatrzymywane na kolumnie w ilości:

$$L \cdot S \cdot C_0 \cdot X^B \cdot Kd^B + 1/2 \cdot \Delta L \cdot S \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A$$

oraz w pewnej ilości ψ^B przechodzą do wycieku w czystej postaci. Bilansując je otrzymamy:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^B = S \cdot L \cdot C_0 \cdot X^B \cdot Kd^B + 1/2 \cdot \Delta L \cdot S \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A + \psi^B \quad (2)$$

Dzieląc równanie (2) przez równanie (1) otrzymamy:

$$\frac{X^B}{1 - X^B} = \frac{L \cdot X^B \cdot Kd^B}{(L - 1/2 \Delta L) \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A} + \frac{\Delta L}{2 \cdot (L - 1/2 \Delta L)} + \frac{\psi^B}{S \cdot (L - 1/2 \Delta L) \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A}$$

stąd:

$$\psi^B = C_0 \cdot \left[L \cdot S \cdot (Kd^A - Kd^B) \cdot X^B - \frac{S \Delta L \cdot Kd^B}{2} \right] \quad (3)$$

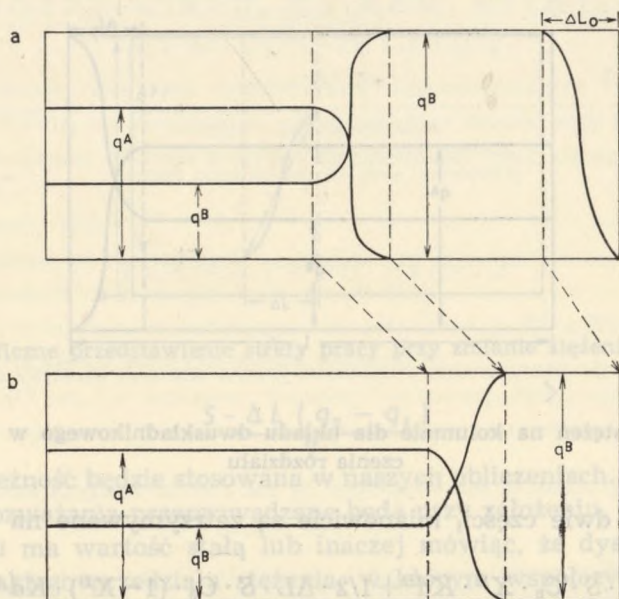
Optymalna ilość jonitu (tzn. taka, która pozwoli w całości zatrzymać jony A przy minimalnej ilości zatrzymanych jonów B) jest określona przez równanie:

$$V_r \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) = (L - 1/2 \Delta L) \cdot S \cdot C_0 \cdot (1 - X^B) \cdot Kd^A$$

stąd:

$$L \cdot S = \frac{V_r}{Kd^A} + 1/2 \Delta L \cdot S \quad (4)$$

Z praktycznego punktu widzenia użyteczna jest znajomość wielkości przedziału frakcji o określonym składzie. W celu znalezienia odpowiednich zależności posłużymy się ryc. 3a, gdzie przedstawiono stan kolumny w



Ryc. 3. Graficzne przedstawienie kolejnych stanów stężeń na kolumnie dla układu dwuskładnikowego

chwili przebiecia jonów B . Wtedy łączna ilość jonów A i B zaabsorbowanych na kolumnie wynosi:

$$S \cdot (L - 1/2 \cdot \Delta L) \cdot q^0$$

Aby tę ilość wnieść na kolumnę, musiała przez nią przejść następująca jego ilość:

$$V_r^1 = \frac{S (L - 1/2 \Delta L) q^0}{C_0} \quad (5)$$

Oznacza to, że w pierwszych frakcjach wycieku o objętości V_r^1 znajdują się tylko czyste jony C .

Z chwilą całkowitego usunięcia jonów C z kolumny osiągnięty zostanie na niej stan pokazany na ryc. 3b. Pewna ilość jonów B wyciekła już z roztworem zawierającym jony C . Stan zilustrowany przez ryc. 3b osiągnięty zostanie po przejściu przez kolumnę ilości roztworu określonej przez równanie:

$$V_r^2 = \frac{S (L + 1/2 \Delta L) q^0}{C_0} \quad (6)$$

Tak więc objętość roztworu zawierającego obok siebie jony B i C jest równa:

$$V_r^2 - V_r^1 = \frac{S \Delta L q^0}{C_0} \quad (7)$$

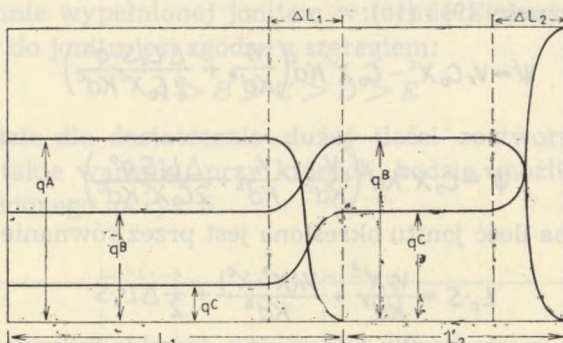
Fracje zawierające tylko jony B są określone przez:

$$V_r - V_r^2 = V_r - \frac{S \cdot (L + 1/2 \Delta L) \cdot q^0}{C_0} \quad (8)$$

UKŁAD TRÓJSKŁADNIKOWY

Załóżmy, że roztwór zawierający jony A, B i C jest poddawany obróbce na kolumnie wypełnionej jonitem w formie D oraz, że powinowactwo tych jonów do jonitu jest zgodne z szeregiem:

$$A > B > C > D$$



Ryc. 4. Obraz stężeń na kolumnie dla układu trójskładnikowego w chwili zakończenia rozdzielania

W takim układzie dla dostatecznie dużej ilości roztworu wyjściowego można dobrać takie warunki, przy których będzie możliwe osiągnięcie stanu przedstawionego na ryc. 4. Tutaj odcinek kolumny L_1 wyznaczymy z zależności:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^A = S \cdot (L_1 - 1/2 \cdot \Delta L_1) \cdot C_0 \cdot X^A \cdot Kd^A$$

stąd:

$$S \cdot L_1 = V_r / Kd^A + 1/2 \cdot \Delta L_1 \cdot S \quad (9)$$

Odcinek kolumny L_2 wyznaczamy bilansując jony B, których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^B$$

jony te w całości są zatrzymywane na kolumnie, tj.:

$$S \cdot L_1 \cdot C_0 \cdot X^B \cdot Kd^B + \frac{1}{2} \Delta L_1 \cdot S \cdot C_0 \cdot Kd^B \cdot \left(\frac{X^B}{X^B + X^C} - X^B \right) + S \cdot (L_2 - \frac{1}{2} \Delta L_2) \cdot C_0 \cdot \frac{X^B}{X^B + X^C} \cdot Kd^B \quad (9a)$$

Z ostatnich dwóch równań po uwzględnieniu równania (9) otrzymamy:

$$S \cdot L_2 = \frac{V_r \cdot (X^B + X^C)}{Kd^B} - \frac{V_r \cdot (X^B + X^C)}{Kd^A} - \frac{1}{2} \Delta L_1 \cdot S + \frac{1}{2} \Delta L_2 \cdot S \quad (10)$$

Natomiast jony C podzielą się; pewna ich ilość zostanie zatrzymana na kolumnie, zaś reszta w ilości C przejdzie do wycieku. Ilość jonów C zawarta w roztworze wyjściowym jest określona przez relację:

$$V_r \cdot X^C \cdot C_0$$

Zaś ilość jonów C zatrzymanych na kolumnie jest określona przez relację:

$$L_1 S C_0 X^C K d^c + \frac{1}{2} \Delta L_1 S C_0 K d^c \left(\frac{X^C}{X^B + X^C} - X^C \right) + L_2 S C_0 \frac{X^C}{X^B + X^C} K d^c + \frac{1}{2} \Delta L_2 S \left(q^0 - \frac{C_0 X^C K d^c}{X^B + X^C} \right) \quad (10a)$$

Wartość ψ^C wyznaczmy w oparciu o ostatnie dwa równania przy wykorzystaniu zależności (9) i (10):

$$\psi^C = V_r C_0 X^C - C_0 X^C K d^c \left(\frac{V_r}{K d^B} + \frac{\Delta L_2 S q^0}{2 C_0 X^C K d^c} \right) \quad (10b)$$

lub:

$$\psi^C = C_0 X^C K d^c \left(\frac{V_r}{K d^c} - \frac{V_r}{K d^B} + \frac{\Delta L_2 S q^0}{2 C_0 X^C K d^c} \right) \quad (11)$$

Zaś optymalna ilość jonitu określona jest przez równanie:

$$L_c S = \frac{V_r X^A}{K d^A} + \frac{V_r (X^B + X^C)}{K d^B} + \frac{1}{2} \Delta L_2 S \quad (11a)$$

Podobnie jak w przypadku mieszaniny dwuskładnikowej, można określić i tutaj przedziały frakcji o określonym składzie. Przez pewien czas wyciek będzie zawierał tylko i wyłącznie jony D ; objętość roztworu do momentu przebiecia jonów C można obliczyć z relacji:

$$V_r^1 C_0 = (L_c S + \frac{1}{2} \Delta L_4 S) q^0$$

stąd po uwzględnieniu równania (11a) otrzymamy:

$$V_r^1 = \left[\frac{V_r X^A}{K d^A} + \frac{V_r (X^B + X^C)}{K d^B} \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (12)$$

Pewna ilość następnych frakcji zawierać będzie mieszaninę jonów C i D , po czym będą wyciekały tylko i wyłącznie jony C . Objętość, przy jakiej wszystkie jony D zostaną usunięte z kolumny, można określić z relacji:

$$V_r^2 C_0 = (L_c S + \frac{1}{2} \Delta L_4 S) q^0$$

Stąd po uwzględnieniu równania (11a) otrzymamy:

$$V_r^2 = \left[\frac{V_r X^A}{K d^A} + \frac{V_r (X^B + X^C)}{K d^B} + \Delta L_2 S \right] \frac{q^c}{C_0} \quad (13)$$

Przedział frakcji od V_r^1 do V_r^2 będzie zawierał mieszaninę jonów C i D . Objętość tej części roztworu określimy z relacji:

$$V_r^2 - V_r^1 = \Delta L_2 S \frac{q^0}{C_0} \quad (14)$$

Zaś objętość frakcji, gdzie występują tylko i wyłącznie jony C, określimy z relacji:

$$V_r - V_r^2 = V_r - \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r (X^B + X^C)}{Kd^B} + \Delta L_2 S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (14a)$$

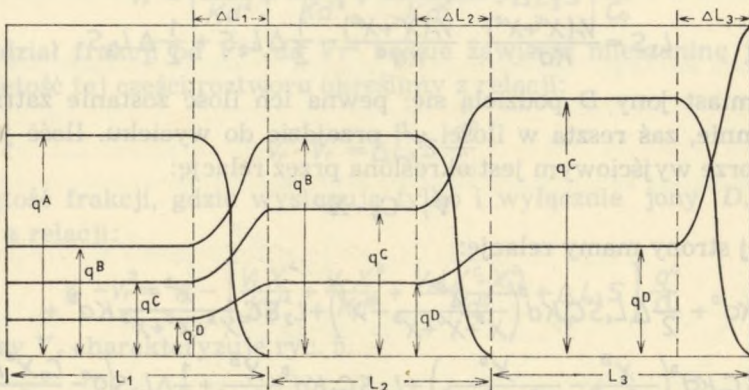
Stan przy V_r charakteryzuje ryc. 4.

UKŁAD CZTEROSKŁADNIKOWY

Załóżmy, że roztwór zawierający jony A, B, C i D jest poddawany obróbce na kolumnie wypełnionej jonitem w formie E oraz, że powinowactwo tych jonów do jonitu jest zgodne z szeregiem:

$$A > B > C > D > E$$

W takim układzie dla dostatecznie dużej ilości roztworu wyjściowego można dobrać takie warunki, przy których będzie możliwe osiągnięcie stanu przedstawionego na ryc. 5.



Ryc. 5. Obraz stężeń na kolumnie dla układu czteroskładnikowego w chwili zakończenia rozdziału

Odcinek L_1 kolumny wyznaczamy z zależności:

$$V_r C_0 X^A = (L_1 - \frac{1}{2} \Delta L_1) S C_0 X^A Kd^A$$

stąd:

$$L_1 S = \frac{V_r}{Kd^A} + \frac{1}{2} \Delta L_1 S \quad (15)$$

Odcinek kolumny L_2 wyznaczamy z bilansu jonów B, których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^B$$

Jony te w całości są zatrzymywane na kolumnie, tj.:

$$L_1 SC_0 X^B Kd^B + \frac{1}{2} \Delta L_1 SC_0 Kd^B \left(\frac{X^B}{X^A + X^C + X^D} - X^B \right) + (L_2 - \frac{1}{2} \Delta L_2) SC_0 \frac{X^B}{X^A + X^C + X^D} Kd^B \quad (15a)$$

Z ostatnich dwóch równań po uwzględnieniu równania (15) otrzymamy:

$$L_2 S = \frac{V_r (X^A + X^C + X^D)}{Kd^B} - \frac{V_r (X^A + X^C + X^D)}{Kd^A} - \frac{1}{2} \Delta L_1 S + \frac{1}{2} \Delta L_2 S \quad (16)$$

Odcinek kolumny L_3 obliczymy z bilansu jonów C, których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^C$$

Jony te w całości są zatrzymywane na kolumnie, tj.:

$$S L_1 C_0 X^C Kd^C + \frac{1}{2} \Delta L_1 SC_0 Kd^C \left(\frac{X^C}{X^A + X^C + X^D} - X^C \right) + L_2 SC_0 Kd^C \frac{X^C}{X^A + X^C + X^D} + \\ + \frac{1}{2} \Delta L_2 SC_0 Kd^C \left(\frac{X^C}{X^C + X^D} - \frac{X^C}{X^A + X^C + X^D} \right) + (L_3 - \frac{1}{2} \Delta L_3) SC_0 \frac{X^C}{X^C + X^D} Kd^C$$

Z ostatnich dwóch równań po uwzględnieniu równań (15) i (16) otrzymamy:

$$L_3 S = \frac{V_r (X^C + X^D)}{Kd^C} - \frac{V_r (X^C + X^D)}{Kd^B} - \frac{1}{2} \Delta L_2 S + \frac{1}{2} \Delta L_3 S \quad (17)$$

Natomiast jony D podziela się; pewna ich ilość zostanie zatrzymana na kolumnie, zaś reszta w ilości ψ^D przejdzie do wycieku. Ilość jonów D w roztworze wyjściowym jest określona przez relację:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^D$$

Z drugiej strony mamy relację:

$$L_1 SC_0 X^D Kd^D + \frac{1}{2} \Delta L_1 SC_0 Kd^D \left(\frac{X^D}{X^A + X^C + X^D} - X^D \right) + L_2 SC_0 \frac{X^D}{X^A + X^C + X^D} Kd^D + \\ + \frac{1}{2} \Delta L_2 SC_0 Kd^D \left(\frac{X^D}{X^C + X^D} - \frac{X^D}{X^A + X^C + X^D} \right) + L_3 SC_0 Kd^D \frac{X^D}{X^D + X^B} + \frac{1}{2} \Delta L_3 S \left(q^0 - \frac{C_0 X^D Kd^D}{X^C + X^D} \right) + \psi^D$$

Z ostatnich dwóch równań po uwzględnieniu równań (15), (16) i (17) otrzymamy:

$$\psi^D = V_r C_0 X^D - C_0 X^D Kd^D \left(\frac{V_r}{Kd^C} - \frac{1}{2} \frac{\Delta L_3 S q^0}{C_0 X^D Kd^D} \right) \quad (18a)$$

lub:

$$\psi^D = C_0 X^D Kd^D \left(\frac{V_r}{Kd^B} - \frac{V_r}{Kd^C} - \frac{1}{2} \frac{\Delta L_3 S q^0}{C_0 X^D Kd^D} \right) \quad (18b)$$

Optymalna ilość jonitu jest określona przez relację:

$$L_c S = \frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} - \frac{V_r (X^C + X^D)}{Kd^C} + \frac{1}{2} \Delta L_3 S \quad (18c)$$

Podobnie jak w poprzednich przypadkach wyznaczone tu zostaną frakcje o określonym składzie. Przez pewien czas wyciek będzie zawierał wyłącznie jony E ; objętość roztworu do przebiecia jonów D można obliczyć z relacji:

$$V_r^1 C_0 = (L_c S - \frac{1}{2} \Delta L_3 S) q^0$$

stąd po uwzględnieniu równania (18c) otrzymamy:

$$V_r^1 = \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r (X^C + X^D)}{Kd^C} \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (19)$$

Pewna ilość następnych frakcji zawierać będzie mieszaninę jonów E i D , po czym będą wyciekały tylko jony D . Objętość roztworu, przy jakiej wszystkie jony E zostaną usunięte z kolumny, można określić z relacji:

$$V_r^2 C_0 = (L_c S + \frac{1}{2} \Delta L_3 S) q^0$$

stąd po uwzględnieniu równania (18c) otrzymamy:

$$V_r^2 = \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r (X^C + X^D)}{Kd^C} + \Delta L_3 S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (20)$$

Przedział frakcji od V_r^1 do V_r^2 będzie zawierał mieszaninę jonów E i D . Objętość tej części roztworu określimy z relacji:

$$V_r^2 - V_r^1 = \Delta L_3 S \frac{q^0}{C_0} \quad (21)$$

Objętość frakcji, gdzie występują tylko i wyłącznie jony D , można określić z relacji:

$$V_r - V_r^2 = V_r - \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r (X^C + X^D)}{Kd^C} + \Delta L_3 S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (21a)$$

Stan przy V_r charakteryzuje ryc. 5.

UKŁAD PIĘCIOSKŁADNIKOWY

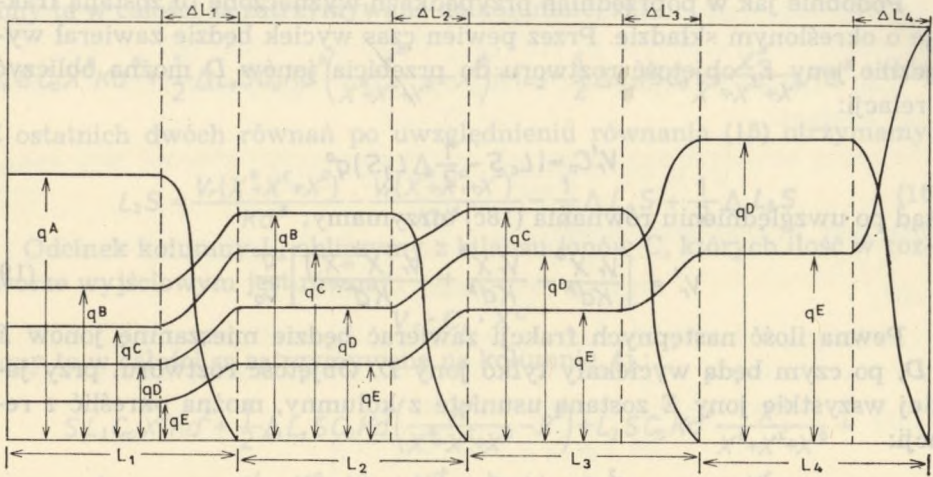
Załóżmy, że roztwór zawierający jony A , B , C , D i E jest poddawany obróbce na kolumnie wypełnionej jonitem w formie F oraz, że powinowactwo tych jonów do jonitu jest zgodne z szeregiem:

$$A > B > C > D > E > F$$

W takim układzie dla dostatecznie dużej ilości roztworu wyjściowego można dobrać takie warunki, przy których będzie możliwe osiągnięcie stanu przedstawionego na ryc. 6.

Odcinek L_1 kolumny wyznaczmy z zależności:

$$V_r C_0 X^A = (L_1 - \frac{1}{2} \Delta L_1) S C_0 X^A Kd^A$$



Ryc. 6. Obraz stężeń na kolumnie dla układu pięcioskładnikowego w chwili zakończenia rozdzielania

stąd:

$$L_1 S = \frac{V_r}{Kd^A} + \frac{1}{2} \Delta L_4 S \quad (22)$$

Odcinek kolumny L_2 obliczymy z bilansu jonów B , których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^B$$

jonów te w całości są zatrzymywane na kolumnie, tj.:

$$L_1 S C_0 X^B K^B + \frac{1}{2} \Delta L_1 S C_0 Kd^B \left(\frac{X^B}{X^B + X^C + X^D + X^E} - X^B \right) + \\ + \left(L - \frac{1}{2} \Delta L_2 \right) S C_0 Kd^B \frac{X^B}{X^B + X^C + X^D + X^E}$$

Z ostatnich dwóch równań po uwzględnieniu równania (22) mamy:

$$L_2 S = \frac{V_r (X^B + X^C + X^D + X^E)}{Kd^B} - \frac{V_r (X^B + X^C + X^D + X^E)}{Kd} - \frac{1}{2} \Delta L_1 S + \frac{1}{2} \Delta L_2 S \quad (23)$$

Odcinek kolumny L_3 obliczamy z bilansu jonów C , których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^C$$

Jony te w całości zatrzymywane są na kolumnie, tj.:

$$L_1 S C_0 X^C Kd^C + \frac{1}{2} \Delta L_1 S C_0 Kd^C \left(\frac{X^C}{X^B + X^C + X^D + X^E} - X^C \right) + L_2 S C_0 Kd^C \frac{X^C}{X^B + X^C + X^D + X^E} + \\ + \frac{1}{2} \Delta L_2 S C_0 Kd^C \left(\frac{X^C}{X^C + X^D + X^E} - \frac{X^C}{X^B + X^C + X^D + X^E} \right) + \left(L_3 - \frac{1}{2} \Delta L_3 \right) S C_0 Kd^C \frac{X^C}{X^C + X^D + X^E}$$

Z ostatnich dwóch równań po uwzględnieniu równań (22) i (23) otrzymamy:

$$L_3 S = \frac{V_r(X^c + X^d + X^e)}{Kd^c} - \frac{V_r(X^c + X^d + X^e)}{Kd^b} - \frac{1}{2} \Delta L_2 S + \frac{1}{2} \Delta L_3 S \quad (24)$$

Odcinek L_4 wyznaczmy z bilansu jonów D , których ilość w roztworze wyjściowym jest równa:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^D$$

Jony te w całości są zatrzymywane na kolumnie, tj.:

$$\begin{aligned} & L_1 S C_0 X^D Kd^D + \frac{1}{2} \Delta L_1 S C_0 Kd^D \left(\frac{X^D}{X^b + X^c + X^d + X^e} - X^D \right) + L_2 S C_0 Kd^D \frac{X^D}{X^b + X^c + X^d + X^e} + \\ & + \frac{1}{2} \Delta L_2 S C_0 Kd^D \left(\frac{X^D}{X^c + X^d + X^e} - \frac{X^D}{X^b + X^c + X^d + X^e} \right) + \\ & + L_3 S C_0 Kd^D \frac{X^D}{X^c + X^d + X^e} + \frac{1}{2} \Delta L_3 S C_0 Kd^D \left(\frac{X^D}{X^d + X^e} - \frac{X^D}{X^c + X^d + X^e} \right) + \\ & + (L_4 - \frac{1}{2} \Delta L_4) S C_0 Kd^D \frac{X^D}{X^d + X^e} \end{aligned}$$

Z ostatnich dwóch równań oraz z równań (22), (23) i (24) otrzymamy:

$$L_4 S = \frac{V_r(X^d + X^e)}{Kd^D} - \frac{V_r(X^d + X^e)}{Kd^c} - \frac{1}{2} \Delta L_3 S + \frac{1}{2} \Delta L_4 S \quad (25)$$

Natomiast jony E podzielą się; pewna ich ilość zostanie zatrzymana na kolumnie, zaś reszta w ilości ψ^E przejdzie do wycieku. Ilość jonów E w roztworze wyjściowym jest określona przez relację:

$$V_r \cdot C_0 \cdot X^E$$

Z drugiej strony mamy:

$$\begin{aligned} & L_1 S C_0 X^E Kd^E + \frac{1}{2} \Delta L_1 S C_0 Kd^E \left(\frac{X^E}{X^b + X^c + X^d + X^e} - X^E \right) + L_2 S C_0 Kd^E \frac{X^E}{X^b + X^c + X^d + X^e} + \\ & + \frac{1}{2} \Delta L_2 S C_0 Kd^E \left(\frac{X^E}{X^c + X^d + X^e} + \frac{X^E}{X^b + X^c + X^d + X^e} \right) + L_3 S C_0 Kd^E \frac{X^E}{X^c + X^d + X^e} + \\ & + \frac{1}{2} \Delta L_3 S C_0 Kd^E \left(\frac{X^E}{X^d + X^e} - \frac{X^E}{X^c + X^d + X^e} \right) + L_4 S C_0 Kd^E \frac{X^E}{X^d + X^e} + \frac{1}{2} \Delta L_4 S \left(q^0 - \frac{C_0 X^E Kd^E}{X^d + X^e} \right) + \psi^E \end{aligned}$$

Stąd:

$$\psi^E = V_r C_0 X^E - C_0 X^E Kd^E \left(\frac{V_r}{Kd^D} + \frac{1}{2} \frac{\Delta L_4 S q^0}{Kd^E C_0 X^E} \right)$$

lub:

$$\psi^E = C_0 X^E Kd^E \left(\frac{V_r}{Kd^E} - \frac{V_r}{Kd^D} - \frac{1}{2} \frac{\Delta L_4 S q^0}{Kd^E C_0 X^E} \right) \quad (26)$$

Optymalna ilość jonitu określona jest przez relację:

$$L_c S = \frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r X^C}{Kd^C} + \frac{V_r(X^D + X^E)}{Kd^D} + \frac{1}{2} \Delta L_4 S \quad (26a)$$

Podobnie jak w poprzednich przypadkach wyznaczone tu zostaną frakcje o określonym składzie. Przez pewien czas wyciek będzie zawierał jony F , objętość do przebiecia jonów E można obliczyć z relacji:

$$V_{r1} \cdot C_0 = (L_c \cdot S + 1/2 \cdot \Delta L_4 \cdot S) \cdot q^0$$

stąd, po uwzględnieniu równania (26a) otrzymamy:

$$V_r^1 = \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r X^C}{Kd^C} + \frac{V_r (X^D + X^E)}{Kd^D} \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (27)$$

Pewne ilości następnych frakcji zawierać będą mieszaninę jonów E i F , po czym będą wyciekały tylko jony E . Objętość, przy jakiej wszystkie jony F zostaną usunięte z kolumny, można określić w zależności:

$$V_r^2 C_0 = (L_c S + \frac{1}{2} \Delta L_2 S) q^0$$

stąd:

$$V_r^2 = \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r X^C}{Kd^C} + \frac{V_r (X^D + X^E)}{Kd^D} + \Delta L_4 S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (28)$$

Przedział frakcji od V_{r1} do V_{r2} będzie zawierał mieszaninę jonów E i F . Objętość tej części roztworu określimy z relacji:

$$V_r^2 - V_r^1 = \frac{\Delta L_4 S q^0}{C_0} \quad (29)$$

Objętość frakcji, gdzie będą występowały tylko i wyłącznie jony E można określić z relacji:

$$V_r - V_r^2 = V_r - \left[\frac{V_r X^A}{Kd^A} + \frac{V_r X^B}{Kd^B} + \frac{V_r X^C}{Kd^C} + \frac{V_r (X^D + X^E)}{Kd^D} + \Delta L_4 S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (29a)$$

Stan przy V_r charakteryzuje ryc. 6.

UKŁAD N-SKŁADNIKOWY

Załóżmy, że poddawany jest obróbce roztwór zawierający jony 1, 2, 3, 4 ... n na kolumnie w formie $n+1$ oraz, że powinowactwo, jakie te jony wykazują do jonitu, jest zgodne z szeregiem:

$$\begin{aligned} 1 > 2 > 3 > 4 \dots \\ > n-1 > n+1 \end{aligned}$$

Wtedy na kolumnie można wyodrębnić $n-1$ stref.

W oparciu o równania (4), (9), (15) i (22) można wywnioskować, że odcinek kolumny L_1 jest określony przez równanie:

$$L_1 \cdot S = V_r / Kd^1 + 1/2 \cdot \Delta L_1 \cdot S \quad (30)$$

O ile jednak odcinek pierwszy dla dowolnej liczby składników jest określony zawsze przez takie samo równanie (tj. równ. 30), to już poczynając

od L_2 forma równania zależna będzie od liczby składników układu.

Równania (10), (16) i (23) sugerują, że odcinek L_2 można określić przez relację:

$$L_2 S = \frac{V_r}{Kd^2} \sum_{i=2}^n X^i - \frac{V_r}{Kd^1} \sum_{i=2}^n X^i - \frac{1}{2} \Delta L_1 S + \frac{1}{2} \Delta L_2 S$$

lub:

$$L_2 = \frac{V_r}{S} \sum_{i=2}^n X^i \left(\frac{1}{Kd^2} - \frac{1}{Kd^1} \right) + \frac{1}{2} S (\Delta L_2 - \Delta L_1) \quad (31)$$

Równania (17) i (23) sugerują, że odcinek L_3 można określić przez relację:

$$L_3 S = \frac{V_r}{Kd^3} \sum_{i=3}^n X^i - \frac{V_r}{Kd^2} \sum_{i=3}^n X^i - \frac{1}{2} \Delta L_2 S + \frac{1}{2} \Delta L_3 S$$

lub:

$$L_3 = \frac{V_r}{S} \sum_{i=3}^n X^i \left(\frac{1}{Kd^3} - \frac{1}{Kd^2} \right) - \frac{1}{2} S (\Delta L_3 - \Delta L_2) \quad (32)$$

Przyjmując, że układ jest n -składnikowy, można w oparciu o równania (30), (31), (32) i (24) wyznaczyć dowolny k -ty odcinek kolumny:

$$L_k S = \frac{V_r}{Kd^k} \sum_{i=k}^n X^i - \frac{V_r}{Kd^{k-1}} \sum_{i=k}^n X^i - \frac{1}{2} \Delta L_{k-1} S + \frac{1}{2} \Delta L_k S$$

lub:

$$L_k = \frac{V_r}{S} \sum_{i=k}^n X^i \left(\frac{1}{Kd^k} - \frac{1}{Kd^{k-1}} \right) + \frac{1}{2} S (\Delta L_k - \Delta L_{k-1}) \quad (33)$$

Należy pamiętać, że w układzie n -składnikowym zawsze

$$k \leq n-1$$

oraz, że w oparciu o ostatnią relację wyznacza się odcinki kolumny począwszy od drugiego.

Interesującą jest rzeczą uogólnienie równania określającego optymalną ilość jonitu, jaka jest potrzebna do przeprowadzenia rozdziału roztworu n -składnikowego o objętości V_r . Analizując równania (4), (11a), (18c) i (26a) otrzymamy:

$$L_c S = V_r \sum_{i=1}^{n-2} \frac{X^i}{Kd^i} - \frac{V_r}{Kd^{n-1}} (X^{n-1} + X^n) + \frac{1}{2} \Delta L_{n-1} S$$

lub:

$$L_c = \frac{V_r}{S} \left(\sum_{i=1}^{n-2} \frac{X^i}{Kd^i} + \frac{X^{n-1} + X^n}{Kd^{n-1}} \right) + \frac{1}{2} \Delta L_{n-1} S \quad (33a)$$

W podobny sposób w oparciu o równania (5), (12), (19), (27) i (33) wyznaczamy:

$$V_r^1 = V_r \left(\sum_{i=1}^{n-2} \frac{X^i}{Kd^i} - \frac{X^{n-1} + X^n}{Kd^{n-1}} \right) \frac{q^0}{C_0} \quad (34)$$

W oparciu o równania (6), (13), (20), (28) i (33) wyznaczamy:

$$V_r^2 = \left[V_r \left(\sum_{i=1}^{n-2} \frac{X^i}{Kd^i} + \frac{X^{n-1} + X^n}{Kd^{n-1}} \right) + \Delta L_{n-1} S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (35)$$

W oparciu o równania (7), (14), (21), (29) i (33) wyznaczamy:

$$V_r^2 - V_r^1 = \Delta L_{n-1} S \frac{q^0}{C_0} \quad (36)$$

W oparciu o równania (8), (14a), (21a) i (33) wyznaczamy:

$$V_r - V_r^2 = V_r - \left[V_r \left(\sum_{i=1}^{n-2} \frac{X^i}{Kd^i} + \frac{X^{n-1} + X^n}{Kd^{n-1}} \right) + \Delta L_{n-1} S \right] \frac{q^0}{C_0} \quad (37)$$

W oparciu o równania (3), (11), (18a), (18b) i (26) wyznaczmy:

$$\psi^n = C_0 X^n Kd^n \left(\frac{V_r}{Kd^n} - \frac{V_r}{Kd^{n-1}} - \frac{\Delta L_{n-1} S q^0}{2Kd^n C_0 X^n} \right) \quad (38)$$

Równania (30—38) pozwalają na zoptymalizowanie rozdziału jonów metodą analizy czołowej w układzie n -składnikowym. Dla dużych współczynników separacji szerokość strefy pracy jest niewielka i wtedy można przyjąć, że $\Delta L \approx 0$. W dokładnych obliczeniach, szczególnie przy małych współczynnikach separacji, zachodzi potrzeba uwzględnienia ΔL . Czytelnika zainteresowanego wyznaczaniem ΔL odsyłamy do prac [1—9].

S y m b o l i k a

V_r — objętość roztworu wyjściowego.

V_r^1 — objętość wycieku, po którego przejściu następuje przebicie jonu o najmniejszym powinowactwie spośród jonów zawartych w rozdzielanej mieszaninie.

V_r^2 — objętość wycieku, przy jakim następuje całkowite usunięcie z kolumny jonów pierwotnie wysycających jonit.

q^i — stężenie w fazie jonitu i .

C^i — stężenie w fazie roztworu jonu i .

X^i — ułamek równoważnikowy w roztworze jonu i .

C_0 — całkowite stężenie wszystkich jonów w roztworze.

q^0 — pojemność wymienna jonitu.

Kd^i — współczynnik podziału jonu i .

ΔL_i — szerokość strefy pracy i .

S — pole poprzecznego przekroju kolumny.

L_c — optymalna długość kolumny dla przeprowadzenia rozdzaiału metodą analizy czołowej roztworu o objętości V_r .

ψ_n — ilość gramorównoważników jonu n wydzielonego w czystej postaci.

PIŚMIENNICTWO

1. Glueckauf E.: Trans. Faraday Soc. **51**, 34 (1955).
2. Glueckauf E.: Ion Exchange and its Applications, Society of Chemical Industry, London 1955, s. 34.
3. Helfferich F.: Ion Exchange. McHill, New York 1962.
4. Trémillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych (tłum. z franc.). PWN, Warszawa 1970.
5. Hubicki W., Pawłowski L.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **24/25** 65—90 (1969/1970).
6. Pawłowski L.: Gaz, Woda i Technika Sanitarna **45**, nr 12, 423—427 (1971).
7. Pawłowski L.: Gaz, Woda i Technika Sanitarna **46**, nr 6, 198—202, (1972).
8. Pawłowski L., Hubicki Z.: Roczniki Chem. **46**, 1179 (1972).
9. Pawłowski L., Hubicki Z., Harkot J., Sikora Z.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, sectio AA, **26**, 281 (1971/1972).

РЕЗЮМЕ

Рассматриваются принципы планирования разделения методом фронтального анализа. Исходным пунктом в дискуссии является графическое изображение колонки, характеризующее ее состояние перед самым пробоем второго из разделяемых ионов. Тогда можно выделить две зоны:

1) рабочая зона ΔL , т. е. тот отрезок колонки, где отсутствует равновесие;

2) зона $(L - \Delta L)$, т. е. тот отрезок колонки, где достигнуто равновесие.

Количество адсорбированных ионов на отрезке колонки $(L - \Delta L)$ подсчитывается непосредственно при применении коэффициента распределения. В то же время принято, что количество адсорбированных ионов для рабочих зон должно быть на половину меньше (или больше) того количества, которое необходимо для равновесия.

SUMMARY

The principles of planning distributions by the frontal analysis method were discussed in the paper. The starting point of the discussion is the

graphical picture of the column characterizing its state just before the breakdown of the second of the distributed ions. Then two zones can be separated:

- 1) the work zone ΔL — i.e. the section of the column where there is a lack of balance;
- 2) zone $(L - \Delta L)$ i.e. the section of the column where the balance was attained.

The amount of absorbed ions on the section of the $(L - \Delta L)$ column are calculated directly with the use of distribution coefficients. Whereas for the work zone it was accepted that the amount of absorbed ions is smaller by half (or larger) than the amount of balance.

W. Pawłowski, *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin*, 1971, 16, 1-2, 1-12 (1971).
 W. Pawłowski, *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin*, 1972, 17, 1-2, 1-12 (1972).
 W. Pawłowski, *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin*, 1973, 18, 1-2, 1-12 (1973).
 W. Pawłowski, *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin*, 1974, 19, 1-2, 1-12 (1974).
 W. Pawłowski, *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin*, 1975, 20, 1-2, 1-12 (1975).

Wzrost ilości adsorbowanych jonów w czasie trwania procesu rozdzielania jonów w kolumnie chromatograficznej. Wzrost ilości adsorbowanych jonów w czasie trwania procesu rozdzielania jonów w kolumnie chromatograficznej. Wzrost ilości adsorbowanych jonów w czasie trwania procesu rozdzielania jonów w kolumnie chromatograficznej.

Symbolika

- 1) ΔL — długość strefy, w której nie ma równowagi.
- 2) $(L - \Delta L)$ — długość strefy, w której jest równowaga.
- K — współczynnik dystrybucji.
- C_1 — stężenie w fazie stałej.
- C_2 — stężenie w fazie ciekłej.
- C_0 — stężenie w fazie początkowej.
- V — objętość fazy ciekłej.
- V_s — objętość fazy stałej.
- V_0 — objętość fazy początkowej.
- t — czas.
- t_0 — czas przemieszczenia.
- t_R — czas retencji.
- t_{R0} — czas retencji początkowej.
- t_{R1} — czas retencji pierwszej.
- t_{R2} — czas retencji drugiej.
- t_{R3} — czas retencji trzeciej.
- t_{R4} — czas retencji czwartej.
- t_{R5} — czas retencji piątej.
- t_{R6} — czas retencji szóstej.
- t_{R7} — czas retencji siódmej.
- t_{R8} — czas retencji ósmej.
- t_{R9} — czas retencji dziewiątej.
- t_{R10} — czas retencji dziesiątej.
- t_{R11} — czas retencji jedenastej.
- t_{R12} — czas retencji dwunastej.
- t_{R13} — czas retencji trzynastej.
- t_{R14} — czas retencji czternastej.
- t_{R15} — czas retencji piętnastej.
- t_{R16} — czas retencji szesnastej.
- t_{R17} — czas retencji siedemnastej.
- t_{R18} — czas retencji osiemnastej.
- t_{R19} — czas retencji dziewiętnastej.
- t_{R20} — czas retencji dwudziestej.
- t_{R21} — czas retencji dwudziestej i jednej.
- t_{R22} — czas retencji dwudziestej i dwóch.
- t_{R23} — czas retencji dwudziestej i trzech.
- t_{R24} — czas retencji dwudziestej i czterech.
- t_{R25} — czas retencji dwudziestej i pięciu.
- t_{R26} — czas retencji dwudziestej i sześciu.
- t_{R27} — czas retencji dwudziestej i siedmiu.
- t_{R28} — czas retencji dwudziestej i ośmiu.
- t_{R29} — czas retencji dwudziestej i dziewięciu.
- t_{R30} — czas retencji dwudziestej i dziesięciu.
- t_{R31} — czas retencji dwudziestej i jedenastu.
- t_{R32} — czas retencji dwudziestej i dwunastu.
- t_{R33} — czas retencji dwudziestej i trzynastu.
- t_{R34} — czas retencji dwudziestej i czternastu.
- t_{R35} — czas retencji dwudziestej i piętnastu.
- t_{R36} — czas retencji dwudziestej i szesnastu.
- t_{R37} — czas retencji dwudziestej i siedemnastu.
- t_{R38} — czas retencji dwudziestej i osiemnastu.
- t_{R39} — czas retencji dwudziestej i dziewiętnastu.
- t_{R40} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu.
- t_{R41} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i jednej.
- t_{R42} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i dwóch.
- t_{R43} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i trzech.
- t_{R44} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i czterech.
- t_{R45} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i pięciu.
- t_{R46} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i sześciu.
- t_{R47} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i siedmiu.
- t_{R48} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i ośmiu.
- t_{R49} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i dziewięciu.
- t_{R50} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i dziesięciu.
- t_{R51} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i jedenastu.
- t_{R52} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i dwunastu.
- t_{R53} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i trzynastu.
- t_{R54} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i czternastu.
- t_{R55} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i piętnastu.
- t_{R56} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i szesnastu.
- t_{R57} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i siedemnastu.
- t_{R58} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i osiemnastu.
- t_{R59} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i dziewiętnastu.
- t_{R60} — czas retencji dwudziestej i dwudziestu i dwudziestu.

The principles of planning distribution coefficients were discussed in the paper. The distribution coefficients were discussed in the paper.