

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

Lucjan PAWŁOWSKI

**Zagadnienie regulacji przepływu jonitu w ciągłych metodach  
przeciwprądowej chromatografii jonowymiennej**

Проблема регулирования перемещения ионита в непрерывных методах  
противоточной ионообменной хроматографии

The Problem of Regulation of the Outflow of an Ion Exchanger from the Column  
in the Continuous Counter-Current Ion-Exchange Chromatography

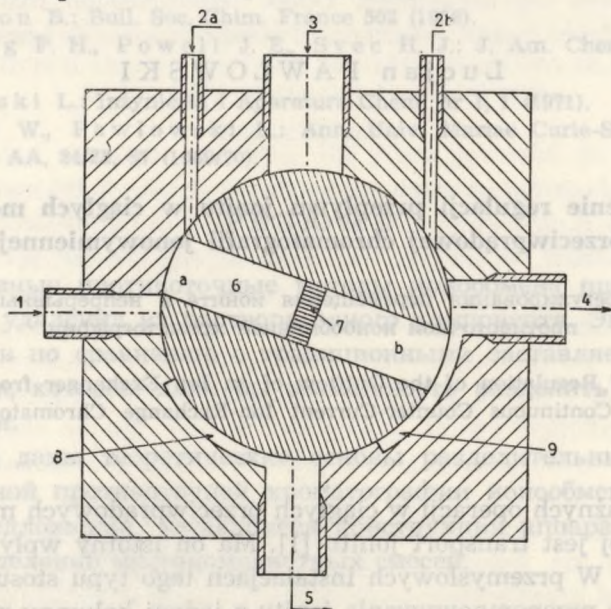
Jedną z ważnych operacji w ciągłych przeciwprądowych metodach wymiany jonowej jest transport jonitu [1]. Ma on istotny wpływ na ekonomikę procesu. W przemysłowych instalacjach tego typu stosuje się następujące rodzaje przepompowywania jonitu z jednej kolumny na drugą:

a) bezpośredni transport slury przy pomocy ślimaka, pompy peristaltycznej, pompy rotacyjnej i pompy przeponowej; jednak metody te w znacznej mierze powodują ścieranie się jonitu;

b) odbieranie z kolumny jonitu za pomocą dozownika oraz dalszy jego transport strumieniem wody.

Jednym z bardziej interesujących urządzeń dozujących jest przedstawiony na ryc. 1 dozownik, opracowany w Stanford Research Institute przez Hiestera i współprac. [2]. W obracającym się rotorze wydrążony jest otwór 6, przegrodzony porowatą przegrodą 7 na dwa czerpaki a i b. Z chwilą gdy czerpak a znajdzie się pod doprowadzającą z kolumny jonit tuleją 3, zostaje napełniony jonitem, a powietrze w nim zawarte zostaje wypchnięte przez porowatą przegrodę 7, czerpak b, do tulei 5, przez którą wydostaje się na zewnątrz. Obracający się czerpak przechodzi następnie pod wentyl 2b, skąd silny strumień powietrza wydmuchuje roztwór, zawarty pomiędzy ziarnami jonitu, przez kanał 8 do tulei 5, a stamtąd na zewnątrz. Następnie tuleją 1, w chwili gdy otwór 6 zajmie położenie poziome, do czerpaków przedostaje się strumień wody, który wyrzuca

jonit przez tuleję 4 na zewnątrz. Z chwilą gdy czerpak *b*, znajdzie się pod wentylem 2a, silny strumień powietrza wyrzuca wodę zawartą w czepkach *a* i *b* przez kanał 9 i tuleję 4 na zewnątrz. Następny cykl odbywa się z czepkiem *b* itd. Na wierzchołek drugiej kolumny jonit przenoszony jest przez strumień wody. Należy odnotować, że ścieranie się ziaren jonitu jest nieco mniejsze od tego, jakie występuje w przypadku stosowania bezpośredniego transportu.



Ryc. 1. Schemat pompy dozującej, opracowanej przez Hiestera

Obliczenie wydajności takiego dozownika nie nastręcza trudności. Przyjmując, że objętość jednego czepaka jest równa  $V_c$ , mamy:

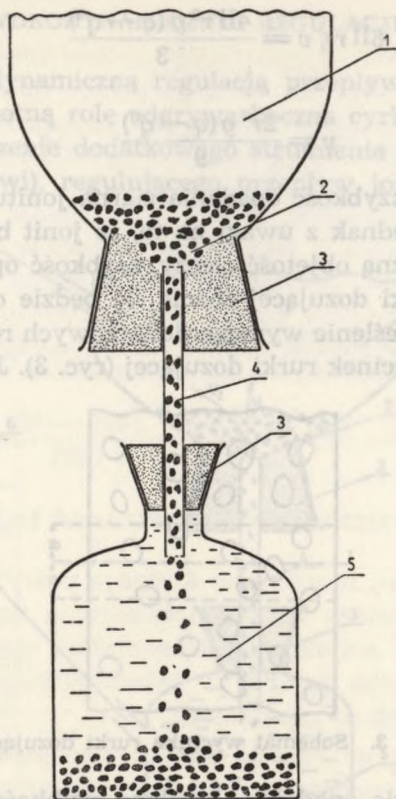
$$V_H = 2nV_c$$

gdzie:  $V_H$  — wydajność dozownika, tj. objętość jonitu, jaka zostanie przepompowana w jednostce czasu;  $n$  — liczba obrotów rotora w jednostce czasu.

W metodach laboratoryjnych można stosować dozownik przedstawiony na ryc. 2. Wydajność jego jest regulowana za pomocą wymiennych rurek o zmiennej kalibrowanej średnicy.

#### TEORETYCZNE ASPEKTY ZJAWISK TOWARZYSZĄCYCH OPADANIU ZIAREN JONITU W PRZEWĘŻONYCH RURKACH

W celu wyprowadzenia teoretycznych zależności rozpatrzmy zjawisko swobodnego opadania ziaren jonitu w cieczy. Na pojedyncze ziarno



Ryc. 2. Schemat zasady regulacji natężenia przepływu jonitu za pomocą rurek dozujących o zmiennej kalibrowanej średnicy; 1 — zakończenie kolumny, 2 — wydrążenie w kształcie stożka w korku dla zapewnienia płynnego zsuwania się jonitu do rurki dozującej, 3 — korek, 4 — rurka dozująca, 5 — butla zbiorcza

jonitu, zawieszone w cieczy, działają siły:

a) siła ciężkości określona przez:

$$Q = \frac{4\pi r^2 g (q - q^0)}{3} \quad (1)$$

gdzie:  $r$  — promień ziarna jonitu,  $q$  — gęstość jonitu,  $q^0$  — gęstość cieczy,  $g$  — przyspieszenie ziemskie;

b) siła lepkości określona przez:

$$F = 6\pi r \eta v \quad (2)$$

gdzie:  $\eta$  — współczynnik lepkości,  $v$  — szybkość opadania ziarna jonitu względem cieczy.

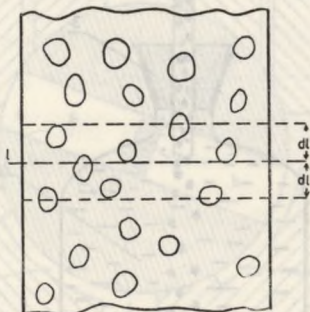
Wraz ze wzrostem szybkości opadania ziarna jonitu rośnie również wartość  $F$ ; dzieje się tak aż do momentu, gdy  $F$  zrówna się z  $Q$ , czyli:

$$6\Pi r r_l v = \frac{4\Pi r^2 g (q - q^0)}{3}$$

stąd:

$$v = \frac{2r^2 g (q - q^0)}{9} \quad (3)$$

Równanie (3) określa szybkość opadania ziarna jonitu w stosunku do otaczającego roztworu. Jednak z uwagi na to, że jonit będzie wypierał z butli 5 (ryc. 2) równoważną objętość cieczy, szybkość opadania ziaren jonitu względem ścianki rurki dozującej różnić się będzie od określonej równaniem (3). Ścisłe jej określenie wymaga dodatkowych rozważań. Rozpatrzmy w tym celu pewien wycinek rurki dozującej (ryc. 3). Jonit zawarty w pew-



Ryc. 3. Schemat wycinka rurki dozującej

nej warstewce  $dl$  będzie opadał z określoną szybkością względem ścianki rurki — oznaczmy ją przez  $v_s$ . Jeśli przyjmiemy, że jonit ten zajmie  $m\%$  objętości warstewki, to objętość jonitu, jaka przejdzie w jednostce czasu przez powierzchnię  $l$  określona jest przez:

$$\frac{\Pi r^2 dl m\%}{100\%} \cdot v_s$$

Z konieczności taka sama ilość cieczy przejść musi przez tę warstwę ku górze i jej liniowa prędkość względem ziarna jonitu wyniesie:

$$\frac{\frac{\Pi R^2 dl m\%}{100\%} v_s}{\frac{\Pi R^2 dl (100\% - m\%)}{100\%}} = \frac{m\%}{100\% - m\%} \cdot v_s \quad (4)$$

Po uwzględnieniu równania (4) w równaniu (3) otrzymamy:

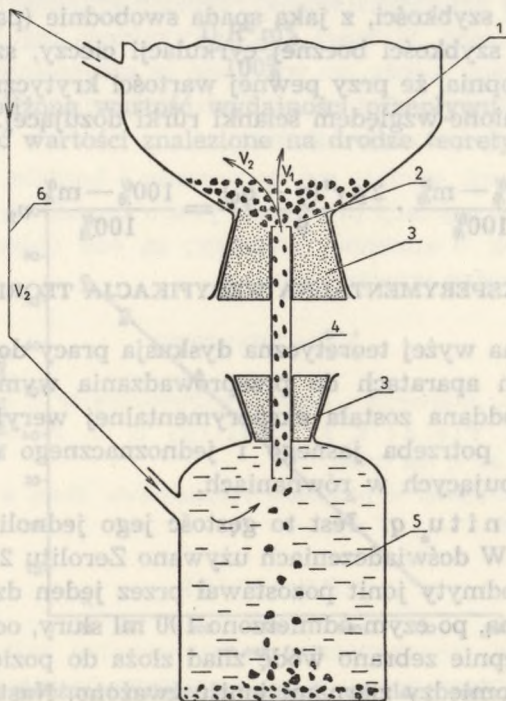
$$v_s = \frac{2 g r^2 (q - q^0)}{9} - \frac{m\%}{100\% - m\%} \cdot v_s$$

Po uproszczeniu otrzymamy:

$$v_s = \frac{100\% - m\%}{100\%} \cdot \frac{2 g r^2 (q - q^0)}{9} \quad (5)$$

## ZAGADNIENIE HYDRODYNAMICZNEJ REGULACJI PRZEPŁYWU JONITU

Układ z hydrodynamiczną regulacją przepływu jonitu schematycznie ilustruje ryc. 4. Istotną rolę odgrywa boczna cyrkulacja cieczy, która ma za zadanie wytworzenie dodatkowego strumienia  $v_2$  ( $v_1$  jest ilością cieczy równoważną jonitowi), regulującego przepływ jonitu w rurce dozującej.



Ryc. 4. Schematyczne przedstawienie zasady hydrodynamicznej regulacji natężenia przepływu jonitu; 1 — zakończenie kolumny, 2 — wydrążenie w kształcie stożka w korku dla zapewnienia płynnego zsuwania się jonitu do rurki dozującej, 3 — korki, 4 — rurka dozująca, 5 — butla zbiorcza, 6 — boczna cyrkulacja cieczy

W takiej sytuacji szybkość opadania jonitu w rurce dozującej jest mniejsza i wynosi:

$$v_s = \frac{100\% - m\%}{100\%} \cdot \frac{2gr^2(q - q^0)}{9} - \frac{v_2 \cdot 100\%}{100\% - m\%} \quad (6)$$

Z praktycznego punktu widzenia pożądana jest znajomość dokładnego wpływu szybkości bocznego przepływu cieczy na szybkość opadania ziarna jonitu. Bliższa analiza równania (6) pozwala stwierdzić, że jest to zależność liniowa. Wyraźniej ją można pokazać, zapisując ostatnie równanie w postaci:

$$v_s = av_2 - b \quad (7)$$

gdzie:

$$a = \frac{100\%}{100\% - m\%};$$

$$b = \frac{100\% - m\%}{100\%} \cdot \frac{2gr^2(q - q_0)}{9}$$

Tak więc maksymalna szybkość, z jaką może spadać ziarno jonitu, jest równa  $b$ , czyli tej szybkości, z jaką spada swobodnie (patrz równanie 5); w miarę wzrostu szybkości bocznej cyrkulacji cieczy, szybkość spadania maleje do tego stopnia, że przy pewnej wartości krytycznej  $v_2^k$  ziarno zostanie unieruchomione względem ścianki rurki dozującej. Nastąpi to wtedy, gdy:

$$\frac{100\% - m\%}{100\%} \cdot \frac{2gr^2(q - q_0)}{9} = \frac{100\% - m\%}{100\%} v_2$$

#### EKSPERYMENTALNA WERYFIKACJA TEORII

Przeprowadzona wyżej teoretyczna dyskusja pracy dozowników jonitu w laboratoryjnych aparatach do przeprowadzania wymiany jonowej w przeciwwprądzie poddana została eksperymentalnej weryfikacji. W takiej sytuacji zachodzi potrzeba jasnego i jednoznacznego zinterpretowania zmiennych występujących w równaniach.

Gęstość jonitu  $q$ . Jest to gęstość jego jednolitej masy w warunkach operacji. W doświadczeniach używano Zerolitu 225 w formie wodorowej. Dobrze odmyty jonit pozostawał przez jeden dzień w kontakcie z wodą destylowaną, po czym odmierzono 100 ml slury, odczekano aż złoże zlegnie się i następnie zebrano wodę znad złoża do poziomu złoża. Złoże z wodą zawartą pomiędzy ziarnami jonitu zważono. Następnie wodę ode-szano i zważono. Szukaną gęstość jonitu znaleziono z relacji:

$$\frac{m_{j,w} - m_w}{V_{j,w} - \frac{m_w}{d_w}}$$

gdzie:  $m_{j,w}$  — masa jonitu łącznie z wodą zawartą pomiędzy ziarnami jonitu,  $m_w$  — masa wody,  $V_{j,w}$  — objętość jonitu łącznie z wodą zawartą pomiędzy ziarnami jonitu,  $d_w$  — gęstość wody.

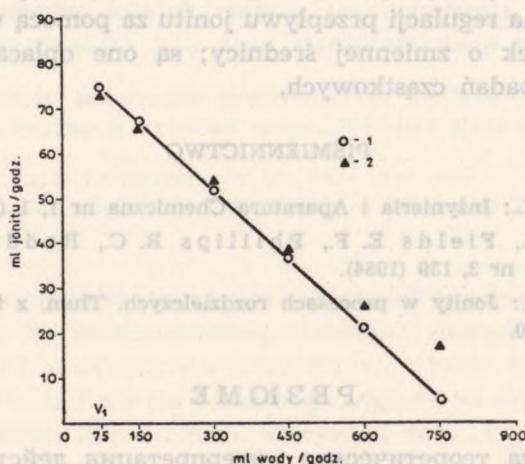
Promień ziarna jonitu. Jonit przesiewano przez sita, wybrano frakcję o  $0,25 < r < 0,30$  mm.

Parametr  $m$ . Wartość  $m$  wyznaczono w trakcie przeprowadzania pomiarów swobodnego opadania ziaren jonitu w jednometrowej rurze szklanej o średnicy 7, 8, 9 i 11 mm. Ustalono, że  $m = 30\%$  (z dokładnością do 16%).

Wydażność przepływu jonitu w dozowniku. Z uwagi na pewien nie znany rozrzut w rozmiarach ziaren jonitu zdefiniowanie tej wielkości w sposób ścisły napotyka na duże trudności. Istnieje konieczność wprowadzenia tzw. średniej szybkości opadania, która jest średnią arytmetyczną szybkości największej (dla  $r=0,30$  mm) i szybkości najmniejszej (dla  $r=0,25$  mm). Po pomnożeniu tak zdefiniowanej średniej przez:

$$\frac{\Pi R^2 m\%}{100\%}$$

otrzymamy przybliżoną wartość wydajności przepływu jonitu. Rycina 5 pozwala porównać wartości znalezione na drodze teoretycznej i doświadczalnej.



Ryc. 5. Teoretyczna zależność natężenia bocznej cyrkulacji cieczy od natężenia przepływu jonitu; 1 — punkty obliczone z równania (6), 2 — punkty znalezione na drodze eksperymentalnej

#### PODSUMOWANIE

Przedmiotem dyskusji jest zasada działania dozownika jonitu, którego działanie oparte zostało na swobodnym opadaniu ziaren jonitu w cieczy w przewężonych rurach, wmontowanych u wylotu kolumny. Wykazano, że z dość dobrym przybliżeniem do scharakteryzowania pracy takiego dozownika można stosować prawo Stokesa.

Odnutowane na ryc. 5 odchylenia danych eksperymentalnych od danych teoretycznych są spowodowane przede wszystkim przez niedokładne uwzględnianie rozmiarów ziaren jonitu w równaniu (6). Natomiast duże odchylenia, jakie występują przy wysokich szybkościach cyrkulacji cieczy, wskazują na nieadekwatność teorii w tym przedziale. Przyczyną

такого stanu rzeczy jest to, że wtedy zaczynają się przepływy zburzone, do których nie stosuje się prawo Stokesa.

Oddzielnego omówienia wymaga zasada regulacji hydrodynamicznej przepływu jonitu. Trémillon [3] postulował przeprowadzanie regulacji hydrodynamicznej jako najodpowiedniejszej w badaniach laboratoryjnych (patrz ryc. 4). W oparciu o przeprowadzone eksperymenty można wnioskować, że zasada hydrodynamicznej regulacji przepływu jonitu jest dość kłopotliwa w realizacji. Wymaga ona precyzyjnego regulowania szybkości przepływu cyrkulacji cieczy, co wiąże się ze szczególnie kłopotliwym jej odsysaniem z kolumny. Natomiast hydrostatyczna regulacja przepływu cieczy cyrkulującej nie zdaje egzaminu.

W takiej sytuacji, wydaje się, że prostsze i bardziej skuteczne są regulatory oparte na regulacji przepływu jonitu za pomocą wymiennych kalibrowanych rurek o zmiennej średnicy; są one opłacalne, szczególnie w przypadkach badań cząstkowych.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Pawłowski L.: Inżynieria i Aparatura Chemiczna nr 1, 1 (1971).
2. Hiester N. K., Fields E. F., Phillips R. C., Radding S. B.: Chem. Eng. Progress 50, nr 3, 139 (1954).
3. Trémillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. Tłum. z franc., PWN, Warszawa 1970, s. 310.

#### РЕЗЮМЕ

В работе дана теоретическая интерпретация действия дозаторов, конструкция которых основана на принципе осаждения зерен ионита в суженных трубках.

Установлено, что напряжение потока ионита можно подсчитать с небольшой погрешностью по формулам, которые были выведены на основе закона Стокса. Обращено внимание на то, что гидродинамическое регулирование напряжения потока ионита есть трудным, учитывая необходимость точного подбора напряжения потока циркулирующей жидкости. Указаны положительные стороны регулирования напряжения потока ионита при помощи дозирочных трубок с переменным калиброванным диаметром.

#### SUMMARY

Theoretical interpretation of the operation of feeders, the construction of which was based on free falling of the grains of an ion exchanger in the choked tubes is the subject of discussion in the present paper.

It was found that the flow rate of an ion exchanger could be approximately calculated by means of equations deduced from Stokes's law and presented in this paper. The attention was paid to the fact that hydrodynamic regulation of the flow rate of an ion exchanger was difficult because of the necessity to choose a proper flow rate of the circulating liquid. Some advantages of regulation of the rate of an ion exchanger by means of dosing tubes of different calibrated diameter were shown.

Włodzisław HUBICKI, Barbara FRANK

Rozdział lantanowców lekkich metodą jonowymenną za pomocą NTA przy zastosowaniu kadmu jako jonu spowalniającego lub wypierającego

Разделение легких лантановых элементов методом ионообменной с помощью НТА и с применением кадмия в качестве удерживающего или вытесняющего иона

Separation of Light Lanthanones by Ion Exchange with NTA as an Eluent and Cadmium as a Retaining or Displacing Ion

Kwas nitrylotrioksoctowy zwany w skrócie NTA stosowali wielu badacze jako eluent do jonowymennego rozdzielania lantanowców. Wiele też prac poświęcono badaniu składu kompleksów, a także oznaczaniu ich stałych trwałości. Do dziś nie ma jednolitego poglądu na skład tych kompleksów i nie wiadomo, które z nich odgrywają rolę przy jonowymennym rozdzielaniu lantanowców.

Schwarzenbach i Biedermann [1] donoszą o istnieniu dwóch kompleksów zawierających jedną i dwie grupy kwasowe na atom lantanowca. Beck [2] potwierdza istnienie kompleksu o wzorze  $[LaX_2]^{2-}$  przy niskich wartościach pH ok. 2. Holleck i Eckardt [3] na podstawie badań widma adsorpcji roztworu neodymu stwierdzili istnienie przynajmniej trzech kompleksów. Pierwszy z nich tworzy się przy pH 2, następnie przy pH 4,3 i pH 7. Autorzy ci ustalili skład utworzonego przy pH 4,3 kompleksu, przypisując mu wzór  $[La_2X_3]^{3-}$ . Holleck i Hartinger [4] dopuszczają możliwość istnienia przy niskim pH kompleksów typu  $[LaHX_2]^{2-}$  i  $[La_2HX_3]^{3-}$ , a Wolf i Marzonne [5] istnienie również w kwaśnym środowisku kompleksów o wzorach  $[LaHX]^{2-}$  i  $[LaHX_2]^{2-}$ . Mitrofanowa i Martineau [6, 7, 8, 9, 10] w dużym cyklu prac badali kompleksy neodymu z NTA, ustalili skład i zakres pH, w którym

