

Vplyv teploty na oddeľovanie chrómu a mangánu na vymieňačoch iónov (II)

Štúdium faktorov ovplyvňujúcich rozdeľovací proces

V. KOPRDA, M. FOJTÍK

*Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania,
Bratislava*

Určila sa zmena hodnôt rozdeľovacích koeficientov, teoretického výmenného stupňa, entalpie výmennej reakcie a rozdeľovacieho faktora v závislosti od teploty temperovanej sústavy.

Selektivita oddeľovania iónov s podobnými vlastnosťami elučnou technikou na vymieňačoch iónov v prostredí neobsahujúcom komplexy býva často veľmi malá. Jedným z najvhodnejších komplexotvorných činidiel, umožňujúcich účinnejšie oddeľovanie iónov prechodných kovov, je kyselina chlorovodíková, keďže rozdeľovacie koeficienty vzniknutých komplexov kovov v tomto prostredí majú veľmi rozdielne hodnoty a značne sa menia v závislosti od koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej.

Sorpčnú rovnováhu chlorokomplexov na vymieňačoch aniónov značne ovplyvňujú zmeny teploty [1]. Rozdielna závislosť koeficientov selektivity od teploty a ich dostatočná zmena s teplotou sa môže využiť na oddelenie dvoch iónov analogického typu s približne rovnakými hodnotami koeficienta selektivity pri laboratórnej teplote.

Vo väčšine sústav obsahujúcich ióny rovnakého mocenstva spôsobuje vzrast teploty zmenšenie selektivity na rozdiel od sústav s iónmi rozdielneho mocenstva, kde zvýšenie teploty obvykle vedie k vzrastu selektivity [2—4]. Ak dochádza k tvorbe komplexov v roztoku alebo vo fáze vymieňača, môže nastať značný posun sorpčnej rovnováhy so vzrastom teploty [5, 6].

V sústavách, kde rôzne rýchlosti posunu zložiek zmesi po chromatografickom stĺpci sú spôsobené rozdielmi v afinite jednotlivých iónov k vymieňaču aniónov, spôsobujú zmeny teploty temperovanej sústavy tieto javy:

a) Výška ekvivalentu teoretického výmenného stupňa sa s rastúcou teplotou znižuje [7, 8].

b) Hodnoty rozdeľovacích koeficientov jednotlivých iónov sa menia so zmyslom znamienka a s hodnotou entalpií reakcií výmeny iónov pri rôznych teplotách [9, 10].

Tieto javy majú za následok aj patričné zmeny rozdeľovacieho faktora a tým i vplyv na rádiochemickú čistotu oddeľovaných frakcií.

Pri riešení problematiky oddeľovania a stanovenia rádionuklidov vznikajúcich aktiváciou materiálov chladiaceho okruhu zariadení na výrobu jadrovej energie [11] sa jednoducho a kvantitatívne rozdelili zmesi Ni—Mn—Co—Fe, Cr—Co—Fe, resp. Mn—Co—Fe sorpciou chlorokomplexov uvedených kovov na vymieňač aniónov Dowex 2X-8. Na rozdelenie zmesi Cr—Mn—Co—Fe sa použila temperovaná ionexová kolóna a oddelenie Cr od Mn sa uskutočnilo pri zvýšenej teplote. Z výsledkov uvedených v prvej časti práce [12] vidieť, že oddeľovanie Cr(III) a Mn(II) na vymieňači aniónov v prostredí 10,5 M, resp. 7 M kyseliny chlorovodíkovej sa so zvyšovaním teploty zlepšuje a pri teplotách nad 55 °C sa dosiahlo kvantitatívne rozdelenie oboch komplexných aniónov.

Na štúdium faktorov ovplyvňujúcich rozdeľovací proces sa použili základné

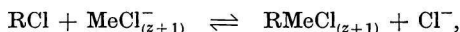
parametre experimentálne získaných elučných kriviek chlorokomplexov Cr(III) a Mn(II) pri rôznych teplotách. Tieto krivky sú uverejnené v prvej časti práce [12].

Výsledky a diskusia

Zo základných parametrov elučných kriviek iónov Cr(III) a Mn(II) pri rôznych teplotách (tab. 1) možno určiť, ako vplyva teplota na zmenu základných charakteristík procesu výmeny iónov.

Rast rozdeľovacieho koeficienta sa pozoroval iba pri Mn(II), oddeľovanom na vymieňači aniónov vo forme komplexného aniónu. Cr(III) je v prostredí 10,5 M kyseliny chlorovodíkovej prítomný v dvoch formách [13], z ktorých prvá, takmer neadsorbovaná vymieňačom, je stálejšia pri nízkych teplotách a s rastúcou teplotou prechádza na druhú formu s väčším rozdeľovacím koeficientom. Rozdeľovací koeficient pre formu chrómu stálejšiu pri vyšších teplotách na rozdiel od mangánu klesá s rastúcou teplotou (tab. 1).

Ak predpokladáme, že pri oddeľovaných látkach sa tvoria iba jednomocné negatívne komplexy typu $\text{MeCl}_z^{(z-x)}$, možno výmennú reakciu vyjadriť rovnicou



kde R = kationová časť vymieňača,

Me = príslušný ión kovu,

z = náboj centrálného iónu, resp. počet ligandov v neutrálnom komplexe.

Koeficient selektivity K je potom určený vzťahom

$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{MeCl}_{(z+1)}} = \frac{X_{\text{RMeCl}_{(z+1)}} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{X_{\text{RCl}} \cdot m_{\text{MeCl}_{(z+1)}}}, \quad (1)$$

kde X = molárne zlomky iónov vo fáze vymieňača,

m = molality reagujúcich iónov v kvapalnej fáze.

Ak sú oddeľované ióny v sústave v stopovom množstve, t. j. $X_{\text{RCl}} \doteq 1$, možno koeficient selektivity vyjadriť pomocou rozdeľovacieho koeficienta vzťahom

Tabuľka 1

Zmena základných parametrov elučných kriviek chrómu a mangánu s teplotou

Teplota °C	V_{max} [ml]		Šírka elučnej krivky [ml]		Rozdeľovací koeficient		Teplota °K $1/T \cdot 10^3$
	Cr	Mn	β_{Cr}	β_{Mn}	$D_{\text{v Cr}}$	$D_{\text{v Mn}}$	
1	12,5	17,5	12,0	14,0	2,27	3,27	3,649
15		23,0	—	—		4,32	3,472
25	12,5				2,25		3,356
25	17,0	27,0	—	11,4	3,19	5,10	3,356
40	15,25	30,0	(12,0)	9,75	2,80	5,67	3,195
50	14,5	35,5	(10,0)	9,25	2,62	6,37	3,096
60	14,0	38,0	7,5	9,05	2,48	7,27	3,003
80	11,5	42,0	5,5	8,50	1,97	8,06	2,833

$$K = \frac{D \cdot m_{\text{Cr}^{3+}} \cdot d}{C_r} = D_v \cdot \frac{m_{\text{Cr}^{3+}} \cdot d}{C_r \cdot \varrho_m}, \quad (2)$$

kde C_r = celková koncentrácia iónov vo fáze vymieňača v mmol/g suchého vymieňača,

d = hustota elučného roztoku,

ϱ_m = merná hmotnosť vymieňača iónov.

Keďže zmeny hustoty elučného roztoku a mernej hmotnosti vymieňača iónov s teplotou sú pomerne malé a rovnakého zmyslu a molalita liganda v elučnom roztoku, ako aj celková koncentrácia iónov vo fáze vymieňača sa zmenami teploty nemenia, môžeme rovnicu upraviť na tvar

$$K = k_1 \cdot D_v, \quad (3)$$

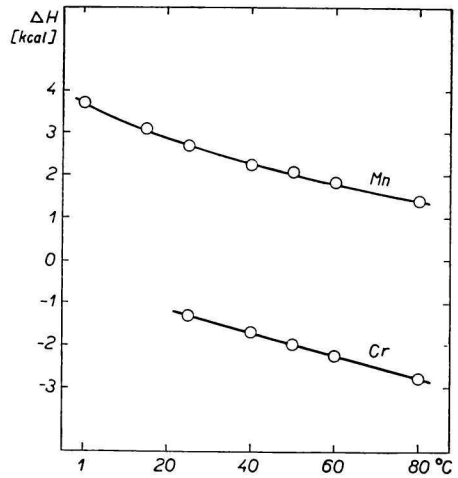
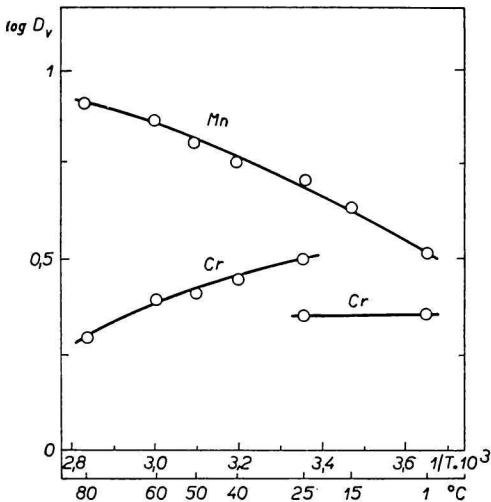
kde k_1 považujeme za konštantné.

Zmena entalpie výmennej reakcie je určovaná zmenou koeficienta selektivity s teplotou podľa vzťahu

$$\Delta H = -2,303 R \frac{d \log K}{d (1/T)}. \quad (4)$$

Po dosadení predchádzajúcej rovnice (3) dostávame vzťah

$$\Delta H = -2,303 R \cdot \frac{d \log D_v}{d (1/T)}, \quad (5)$$



Obr. 1. Závislosť objemového rozdeľovacieho koeficienta mangánu a chrómu od teploty.

Obr. 2. Závislosť entalpie výmennej reakcie mangánu, resp. chrómu od teploty.

z ktorého vidieť, že ak hodnota rozdeľovacieho koeficienta sa s teplotou zvyšuje, bude ΔH kladné a naopak, ak hodnota rozdeľovacieho koeficienta so vzrastajúcou teplotou klesá, bude ΔH záporné. Závislosť hodnoty objemového rozdeľovacieho koeficienta od teploty pre Mn a Cr je vyjadrená na obr. 1.

Vzrast rozdeľovacieho koeficienta chlorokomplexu mangánu s teplotou ukazujú na vzrast entalpie výmennej reakcie a naopak, pri výmennej reakcii chrómu na jej znižovanie.

Grafickou deriváciou kriviek závislosti $\log D_v$ proti $1/T$ sme dostali hodnoty entalpií výmennej reakcie pre teploty 1–80 °C. Zmena entalpie výmennej reakcie pre mangán, resp. chróm s teplotou je uvedená na obr. 2.

Z hodnôt entalpií výmennej reakcie vidieť, že sorpcia chlorokomplexu mangánu je dej endotermický, kým sorpcia chlorokomplexu chrómu je dej exotermický.

Zvýšením rýchlosti difúzie iónov vo vymieňači a zvýšením napúčavosti vymieňača aniónov s teplotou je spôsobený rast jeho kapacity [8], čo vedie k zvýšeniu počtu teoretických výmenných stupňov a tým k zúženiu zón oddeľovaných látok.

Ak chceme určiť vplyv zvyšovania teploty na zmenu výšky teoretického výmenného stupňa, treba z experimentálnych údajov elučných kriviek pre danú látku pri rôznych teplotách určiť počet teoretických výmenných stupňov (tab. 2).

Pre počet teoretických výmenných stupňov odvodil E. Glueckauf [14] pomocou modelu kontinuitného toku, resp. J. Minczewski a R. Dybcziński [15] pomocou modelu diskontinuitného toku, ktorý navrhli S. W. Mayer a E. R. Tompkins [16], vzťah

$$N' = 8 \left(\frac{V_{\max}}{\beta} \right)^2 \quad (6)$$

kde N' = počet teoretických výmenných stupňov v korigovanom objeme vymieňača,

V_{\max} = objem elučného roztoku potrebný na elúciu maxima elučného pásu,

β = šírka elučnej krivky.

Výška ekvivalentu teoretického stupňa h je potom daná pomerom výšky stĺpca H' a počtu teoretických výmenných stupňov N'

$$h = \frac{H'}{N'}. \quad (7)$$

Tabuľka 2

Zmena výšky teoretického výmenného stupňa a rozdeľovacieho faktora pre chróm a mangán s teplotou

°C	N'_{Cr}	N'_{Mn}	h_{Mn}	$T(h - k_0)$	$T(h - k'_0)$	α	$1/T \cdot 10^3$
1	8,7	12,5	3,085	834	810	1,26	3,649
25	—	45	0,880	258	225	1,59	3,356
40	(13)	75,5	0,527	162,5	125,2	1,79	3,195
50	(17)	104	0,383	120,8	82,7	2,44	3,096
60	28	141	0,283	91,2	51,8	2,71	3,033
80	35	195	0,204	68,6	28,6	3,66	2,833

Čiarkované symboly označujú veličiny, počítané pomocou korigovaných parametrov kolóny o 1/2 výšky sorpčného pásu, resp. o 1/2 objemu vrstvy sorpčného pásu. Hodnotu h možno získať aj z teoretického vzťahu, ktorý odvodil E. Glueckauf [17], kde táto je nepriamo úmerná difúzii vymieňaných iónov cez povrchový kvapalinový film a difúzii vo fáze vymieňača:

$$h = 1,64 r + \frac{D_v}{(D_v + V_1)^2} \cdot \frac{0,142 r^2 v}{D_s} + \left(\frac{D_v}{D_v + V_1} \right)^2 \cdot \frac{0,266 r^2 v}{D_1(1 + 70 r v)}, \quad (8)$$

pričom D_s a D_1 = difúzne konštanty látky [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] vo fáze vymieňača iónov a v roztoku,

v = lineárna prietoková rýchlosť [cm s^{-1}],

r = polomer častíc vymieňača iónov.

Vplyv obidvoch nerovnovážnych členov na výšku teoretického výmenného stupňa sa so vzrastajúcou teplotou znižuje, pretože difúzne konštanty látky v obidvoch fázach sa zväčšujú. Vo všetkých pokusoch sa dodržiavala rovnaká prietoková rýchlosť eluátu a veľkosť zrn vymieňača. Keďže hodnota kvadratického výrazu obsahujúceho objemový rozdeľovací koeficient (D_v) a voľný objem stĺpca vymieňača (V_1) sa so vzrastajúcou hodnotou D_v mení pomerne málo a hodnota difúzneho koeficienta v kvapalnej fáze býva omnoho väčšia než vo fáze vymieňača, má člen vzťahujúci sa k difúzii cez film roztoku relatívne malý význam.

Hodnota člena difúzie v časticiach je zhruba nepriamo úmerná rozdeľovaciemu koeficientu a koeficientu difúzie vo fáze vymieňača. To znamená, že ak je difúzia v časticiach rozhodujúcim činiteľom, platí pri rovnakej oddeľovacej operácii pre rozličné látky rôzny počet teoretických výmenných stupňov [17].

Z tab. 2 vidieť rozdiel medzi počtom teoretických výmenných stupňov pre Mn a pre Cr.

Ak predpokladáme, že určujúcim faktorom pre zmenu výšky teoretického stupňa v závislosti od teploty je zmena difúzneho koeficienta vo fáze vymieňača [18] a zmena rozdeľovacieho koeficienta, a ak uvažíme ich závislosť od teploty:

$$D_v = k_2 \cdot \exp(-k_3/T); \quad D_s = k_4 \cdot T \cdot \exp(-k_5/T), \quad (9)$$

môžeme vzťah pre výšku teoretického stupňa vyjadriť rovnicou

$$h = k_0 + \frac{k_1}{k_2 \cdot k_4} \cdot \frac{1}{T} \exp\left(\frac{k_3 + k_5}{T}\right). \quad (10)$$

Po úprave dostaneme vzťah

$$\ln(T(h - k_0)) = \frac{A}{T} + B, \quad (11)$$

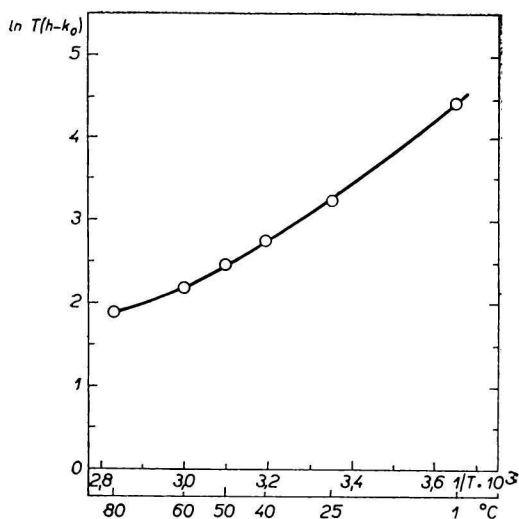
kde $k_0 = 1,64 r = 8,77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$,

T = teplota v absolútnej stupnici,

A a B = výrazy, ktoré obsahujú členy rovnice nezávislé od teploty.

Grafické znázornenie uvedenej závislosti je na obr. 3. Táto závislosť pri oprávnenosti urobených predpokladov by mala mať v semilogaritmickej stupnici lineárny priebeh. Určujúci vplyv na zakrivenie závislosti výšky teoretického výmenného stupňa od teploty má hodnota konštanty k_0 , ktorá určuje minimálnu výšku teoretic-

Obr. 3. Závislosť výšky teoretického výmenného stupňa od teploty za predpokladu rovnovážnych podmienok.



kého výmenného stupňa. Túto hodnotu možno približne dosiahnuť iba za rovnovážnych podmienok, pri obzvlášť pomalom prietoku elučného roztoku a pri rovnomernom naplnení kolóny vymieňačom a časticami o rovnakej veľkosti. F. W. Cornish

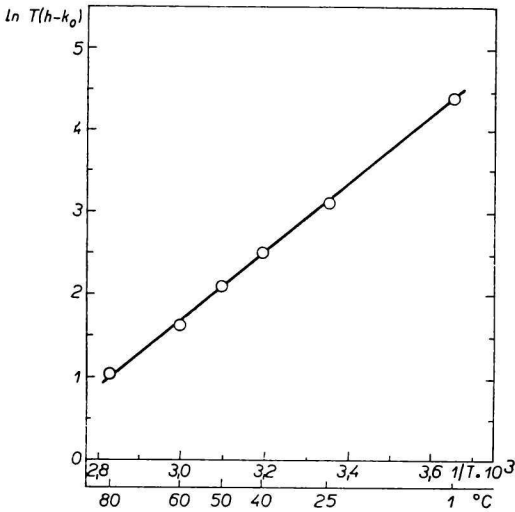
[19] študoval možnosti použitia rovnice, odvodennej E. Glueckaufom [17], a dospel k záveru, že úpravou prvého člena rovnice na hodnotu $8r$ a $7r$ pre polomer zrn vymieňača 0,04, resp. 0,06 mm súhlasia vypočítané hodnoty h pomerne dobre s experimentálnymi hodnotami. Ak týmto postupom upravíme predchádzajúcu rovnicu, dostaneme približne lineárnu závislosť pre teplotu 1–60 °C.

Vzhľadom na to, že vplyvom malých nepravidelností, ku ktorým dochádza pri plnení kolóny, vytvárajú sa kanáliky, môže byť výška teoretického výmenného stupňa viac než desaťnásobok teoretickej hodnoty [20]. E. Glueckauf [17] pri elúcii kyselinou chlorovodíkovou za rovnovážnych podmienok zahrnul vplyv tvorby kanálikov tým, že zdvojnásobil hodnotu k_0 . Pri elúcii 10,5 M, resp. 7 M kyselinou chlorovodíkovou za vysokých teplôt má sústava zvýšený sklon k uvoľňovaniu plynného chlorovodíka z roztoku a vplyv tvorby kanálikov nadobúda väčší význam najmä preto, že merná hmotnosť napučaného vymieňača sa iba málo líši od mernej hmotnosti roztoku. Veľký vplyv na výšku teoretického výmenného stupňa majú nerovnovážne podmienky, keď nastáva rozširovanie elučných pásov pri prechode látky kolónou. Príčinou nerovnovážneho stavu môže byť pomalá difúzia cez povrchový kvapalný film alebo pomalá difúzia v časticách vymieňača. Rozdiel v hodnotách počtu teoretických výmenných stupňov pre Cr a Mn (tab. 2) ukazuje, že výmenný proces môže mať nerovnovážny charakter.

Uvedené skutočnosti, ktoré majú vplyv na zväčšovanie výšky teoretického výmenného stupňa, sme zahrnuli tým, že sme hodnotu pre k_0 , ktorú navrhol F. W. Cornish [19], zväčšili na hodnotu $k'_0 = 1,64 \cdot 16r$. Závislosť $\ln T/(h-k'_0)$ od $1/T$ má potom lineárny charakter (obr. 4) a spĺňa urobené predpoklady, že určujúcim faktorom zmeny výšky teoretického stupňa je zmena difúzneho koeficienta vo fáze vymieňača a zmena rozdeľovacieho koeficienta s teplotou.

Zväčšenie počtu teoretických výmenných stupňov, ako aj rozdielna závislosť koeficientov selektivity od teploty pre Cr a Mn spôsobuje rast rozdeľovacieho faktora s teplotou (tab. 2).

Vzájomné znečistenie oddeľovaných látok možno určiť z grafu, ktorý skonštruoval



Обр. 4. Зависимость высоты теоретического обменного ступня от температуры со значительными неравновесными условиями.

F. W. Cornish [19]. Граф znázorňuje vzťah medzi vzájomným prekryvaním dvoch elučných pásov a počtom teoretických výmenných stupňov pre rôzne hodnoty pomeru $V_{1(max)}/V_{2(max)}$ alebo približne D_{v1}/D_{v2} . Ak o šírke elučných pásov

rozhodujú nerovnovážne javy, treba počet teoretických výmenných stupňov na kolóne určiť pre obidve oddeľované látky a používať ich priemernú hodnotu.

Použitím hodnôt D_v a N' (tab. 1 a 2) a uvážením množstiev oddeľovaných látok sme pri teplote 40, 50 a 60 °C určili čistotu 10^{-3} , 10^{-4} a $5 \cdot 10^{-7}$. Pri použití [12] experimentálnom usporiadaní pokusov možno vhodnú čistotu oddelených látok dosiahnuť pri teplotách 55–60 °C.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že za zvýšenej teploty možno Cr a Mn kvantitatívne oddeliť na vymieňači aniónov Dowex 2X-8 vo forme chlorokomplexov v prostredí 10,5 M, resp. 7 M kyseliny chlorovodíkovej. Optimálna teplota pre separáciu je 60–65 °C. Podstatný vplyv na zlepšenie oddeľovania so vzrastom teploty má zväčšenie počtu teoretických výmenných stupňov kolóny, rozdielna závislosť rozdeľovacích koeficientov od teploty a podstatná zmena v zastúpení rozličných komplexných foriem chrómu s teplotou.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ХРОМА И МАРГАНЦА НА ИОНИТАХ (II)
ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ

В. Копрда, М. Фойтик

Институт гигиены труда и профзаболеваний,
Братислава

Изучалось сорбционное поведение хлорокомплексов хрома(III) и марганца(II) при различных температурах на анионит типа Дауэкс 2X-8 из среды 10,5, или 7 M соляной кислоты. Основные параметры элюционных кривых, полученные динамическим методом, использовались при изучении факторов, влияющих на процесс разделения. Были определены изменения величины коэффициентов распределения, теоретической степени обмена, энтальпии обменной реакции и распределительного фактора в зависимости от температуры.

Перевел М. Федоронько

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON SEPARATION OF CHROMIUM AND
MANGANESE BY MEANS OF ION EXCHANGERS (II)
THE STUDY OF FACTORS INFLUENCING THE SEPARATION PROCESS

V. Koprda, M. Fojtík

Research Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,
Bratislava

The sorption behaviour of chlorocomplexes of chromium(III) and manganese(II) on anion exchange resin Dowex 2X-8 from the 10.5 and 7 M hydrochloric acid, respectively, was studied at various temperatures. The basic parameters of elution curves obtained by dynamic method were used to study the factors influencing the separation process. The changes of values of distribution coefficients, theoretical exchange plate, enthalpy of exchange reaction and distribution factor with temperature were determined.

Translated by M. Fojtík

LITERATÚRA

1. Kraus K. A., Raridon R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3271 (1960).
2. Bonner O. D., Pruett R. R., *J. Phys. Chem.* **63**, 1417 (1959).
3. Kraus K. A., Raridon R. J., *J. Phys. Chem.* **63**, 1901 (1959).
4. Kraus K. A., Raridon R. J., Holcomb D. L., *J. Chromatography* **3**, 178 (1960).
5. Bonner O. D., Dickel G., Brümmer H., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **25**, 81 (1960).
6. Glass R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 807 (1955).
7. Kraus K. A., *Trace Analysis, Proceedings of Symposium on Trace Analysis* (Editors: J. H. Yoe, H. J. Koch). J. Wiley, New York 1956.
8. Griessbach R., *Austauschadsorption in Theorie und Praxis*, 339. Akademie-Verlag, Berlin 1957.
9. Dickel G., Meyer A., *Z. Elektrochem.* **57**, 901 (1955).
10. Boyd G. E., Soldano B. S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6091 (1953).
11. Fojtík M., Koprda V., Neuvěřené výsledky.
12. Koprda V., Fojtík M., *Chem. zvesti* **19**, 294 (1965).
13. Yoshimura J., Waki H., *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 416 (1962).
14. Glueckauf E., *Trans. Faraday Soc.* **51**, 34 (1955).
15. Minczewski J., Dybczyński R., *Chem. Analityczna (Warszawa)* **6**, 725 (1961).
16. Mayer S. W., Tompkins E. R., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2866 (1947).
17. Glueckauf E., *Ion Exchange and its Applications*, 27. Society of Chemical Industry, London 1954.
18. Matorina N. N., Čmutov K. V., Safonova N. D., Šepetuk L. V., *Issledovanije svojstv ionoobmenných materialov*, 41. Nauka, Moskva 1964.
19. Cornish F. W., *Analyst* **83**, 634 (1958).
20. Samuelson O., *Měníče iontů v analytické chemii*, 125. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1966.

Do redakcie došlo 10. 2. 1967
V revidovanej podobe 15. 1. 1968

Adresa autorov:

Ing. Vasil Koprda, Ing. Marián Fojtík, Výskumný ústav hygieny práce a chorób z povolania, Bratislava, Dukelská 20.