

## الباب التاسع

### أعمدة التبادل الأيوني

### Ion – Exchange Columns

obeikandi.com

تستخدم أعمدة التبادل الأيوني لإزاحة عدة أيونات من المحلول أو لاستبدال أيون بأيون آخر. لإزاحة الأنيونات الفوسفات والتعيين الوصفي، وبالنسبة لاستبدال أيونات المعادن القلوية بواسطة أيون الأيدروجين الذي قد يعاير مباشرة. كذلك من التطبيقات إزالة ملوحة الماء من المياه العسرة، معالجة نفايات النشاط الإشعاعي وإعادة تنشيط المحاليل.

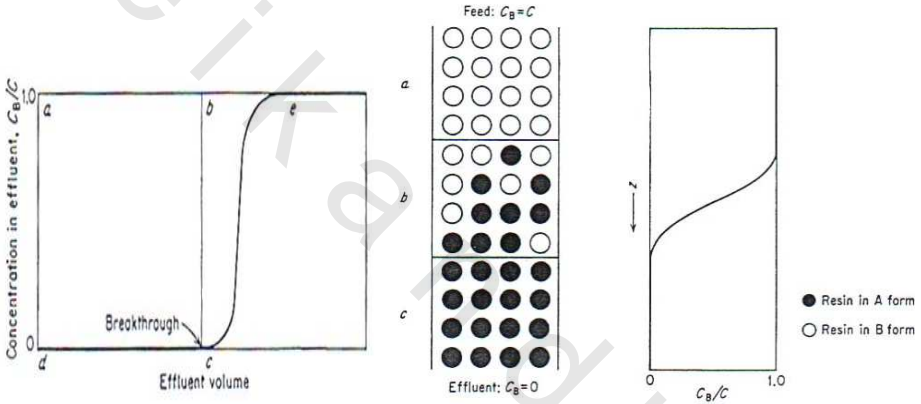
لنفترض أيون **B**- لمحلول إليكتروليت **BY**، تم استبداله بأيون آخر **A**. الأساس في التبادل الأيوني للعنصر **B** وبين العنصر **A**، وتجرى العملية بنق المبادل الأيوني في الشكل **A** مع المحلول. والإزالة الكاملة للعنصر **B** يتطلب زيادة كمية المبادل الأيوني أو ائزان متكرر بكمية جديدة للمبادل الأيوني. وفي الإجراء، يصب المحلول فوق المبادل من قمة العمود والتي ما زالت تامة في الشكل الأيدروجيني- شكل (1)- ونفترض أن المحلول يمرر تلقائياً خلال سلسلة من الإئزانات، وبالتالي فإن أيون **B** تلقائياً يستبدل بواسطة (**A**) قبل تدفق المحلول.

فعندما يغذى المحلول، فسوف تستبدل أيوناته (**B**) بالعنصر (**A**) في منطقة ضيقة عند قمة الحبيبات. والمحلول الآن يحتوى إليكتروليت **AY**، كما أن العنصر المار خلال الجزء المنخفض للعمود بدون تغيير آخر في التركيب، ومع استمرار التغذية، يكون السطح العالي للحبيبات مكشوف باستمرار للمحلول الجديد (**AY**) وفي آخر الأمر يتحول المبادل إلى الشكل **B** ويفقد كفاءته أو يصبح مستهلك. والعمود يمكن مرة أخرى إعادة تنشيطه بمحلول **AY** واستمرارية إلى ما وراء عملية الاختراق تنتج إزاحة كاملة للعنصر (**A**) بواسطة (**B**) في العمود، وعليه، كل الحبيبات عند الاتزان تكون متزنة مع المحلول المغذى **BY** الذي يمرر بدون أي تغيير يذكر في التركيب - شكل (2). وعند الاختراق، السطح الأخير من العمود (القاع) للحبيبات ليست تامة التحول إلى الشكل **B** سعة الاختراق (أعنى كمية الأيون **B** المأخوذة قبل الاختراق).

ويمكن تعيين السعة العمودية من أول وآخر كمية مستخدمة للإزاحة من العمود والسعة الكلية تعين بواسطة حجم السعة للمبادل الأيوني وضخامة الحبيبة سعة الاحتراق، وبالتباين تعتمد السعة على طبيعة العملية وظروف إجراء التجربة.

وبوضوح عندما تكون درجة الاستخدام عالية الدقة يكون التدفق حاد. ويعتمد حد التدقيق بين (A, B) على الاتزان ومعدل التبادل الأيوني وعلى ظروف العمل. لاحظ أيضا أن الأفضلية تعتمد على طبيعة الأيون المصاحب، طول العمود، ومعدل التبادل الأيوني.

ومن هذه الدراسة تلخص كما يلي :



شكل (1) يبين أداء عمود التبادل الأيوني

شكل (2) يبين اختراق السعة المناسبة إلى المساحة (abcd)

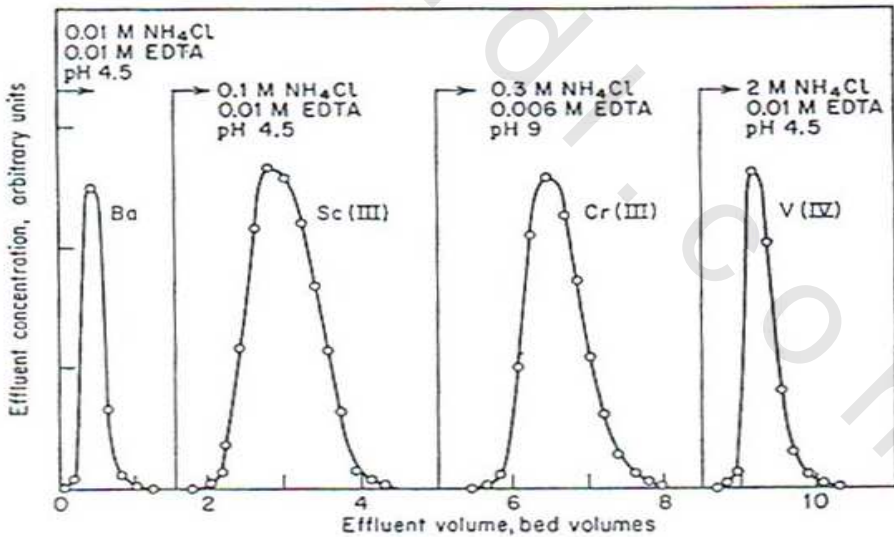
ومن هذه الدراسة نلخص ما يلي :

- 1- أفضلية المبادل الأيوني لأيون العد من المحلول الإزاحي.
- 2- حجم جسيم موحد وصغير.
- 3- سعة حجميه عالية.
- 4- درجة ترابط (تشبيك) أقل.
- 5- حرارة عالية.
- 6- معدل إزاحي بطئ.
- 7- تركيز منخفض لأيون العد في المحلول الإزاحي.
- 8- نسبة معتدلة لطول العمود.

## إقصاء الأيون (نزع الأيون) :

هذه الطريقة لفصل المحاليل الإليكتروليتيّة القوية من المحاليل غير الإليكتروليتيّة الضعيفة. ويعمل المبادل الأيوني كعامل ماص. والفرق في سلوك الامتصاص للمحلول الإليكتروليتي وغير الإليكتروليتي هو أن المحلول الإليكتروليتي يمكن بحثه بكفاءة.

وعموماً تتطلب الإزاحة عامل تراكم **Complexing agents** وطبقاً لذلك يكون ميل أيون العد سيتم اختزاله بواسطة هذا العامل المضاف مع الأيون المصاحب. إذا العنصر (B) يمكن إزاحته اختيارياً بواسطة عامل تراكم ليعطى متراكب مع (B) وليس مع (C) ويمكن إزاحة (C) بتراكب آخر. أفضلية تلك التقنية، هو أن المبادل الأيوني يمكن استخدامه لفصل الكاتيونات، حيث الكاتيونات تكون متراكبات أيونية. وعموماً بعض الكاتيونات لا تكون متراكب أيوني ومن السهل بعد ذلك إزاحته بواسطة عامل التراكب. وأفضل عوامل الفصل لتكوين المتراكب هي بواسطة HCl. أنظر الشكل.

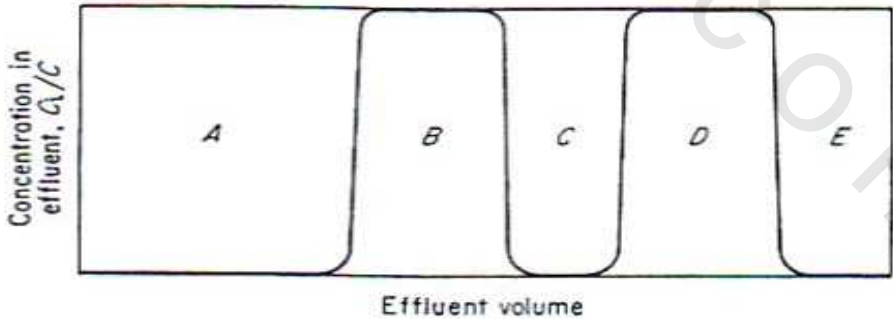


شكل (3): فصل بعض العناصر باستخدام مبادل أيوني قوى بالإزاحة الاختيارية باستخدام محاليل منظمة متراكبة

## أساسيات كروماتوجرافيا التبادل الأيوني :

### الإزاحة المطورة :

نفترض أيونات عد B، C، D وبواسطة الإزاحة المطورة يتم الفصل بينهما بالطريقة التالية نفترض أننا حولنا المبادل الأيوني إلى الشكل (A)، وأن أيون العد (A) أقل اختيارية للمبادل عن الأيونات الأخرى في الوسط. نصب مثلا مخلوط الأيونات على الراتنج من قمة العمود. وبأخذ محلول آخر (E) حيث تكون التتابعية الاختيارية إذا  $A < B < C < D < E$ ، يلاحظ أن (E) هو المفضل في الاختيارية للمبادل . وبإضافة عامل الإزاحة EY على الحبيبات في العمود. ستحدث إزاحية لأيونات العد للمخلوط بخط واضح ذاتي. هذا بصرف الانتباه إلى استبدال أيون العد الأساسي A بخط ذاتي واضح. وخلال الفتحة الممتلئة بالمخلوط نلاحظ احتفاظ المبادل الأيوني بالعنصر D أكثر عن B إذا العنصر D بعد ذلك تتجمع في الجزء الأعلى والعنصر B في الجزء الأسفل من الفتحة بالقرب من قاع الصنبور ويلاحظ أيضا أن الحزم تتابع واحد تلو آخر بدون فاصل والتحرك تكون بمعدلات متساوية. ويعين معدل الإزاحة بواسطة معدل السريران، تركيز المحلول المغذى، السعة الحجمية للمبادل الأيوني، ولا يعتمد على طبيعة أيونات العد. ويلاحظ أن المحلول الإزاحي (الحزم) تظهر تلك التتابعية الاختيارية A، B، C، D، E. ويلاحظ وجود تداخل ولا نستطيع تفاديها. شكل (4)، (5).

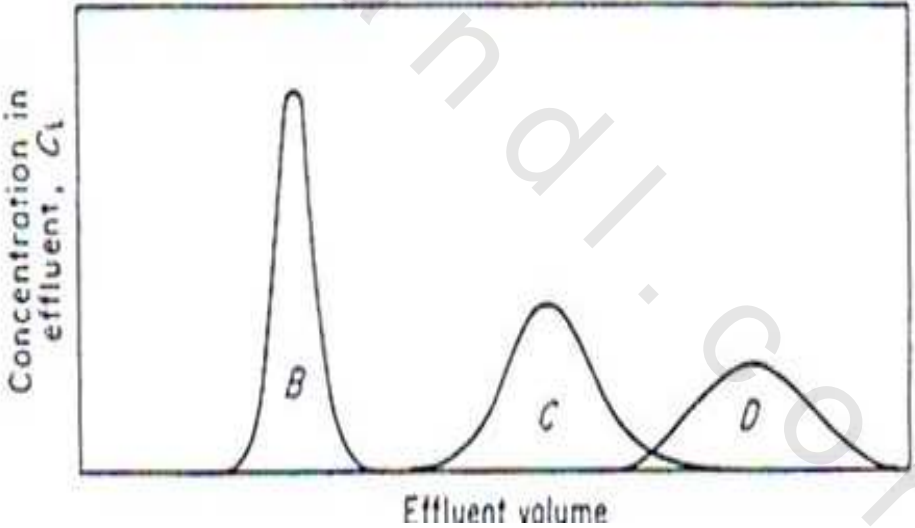


شكل (4): شكل تسجيلي قياسي للعناصر الأرضية النادرة بواسطة الإزاحة الاختيارية عند PH = 10 - سترات .

## تطور الإزاحة :

ولنفترض أن أيونات العد  $B, C, D$  هم الآن مفصولين بواسطة المحلول المطور ونفس الراتج في الشكل (A) المستخدم له تلك الاختيارية للأيونات  $D < C < B < A$  ويتم إضافة كمية صغيرة من المخلوط عند قمة العمود مع المحلول A، وهذا يعنى أن أيون العد هو الأقل ميلا للراتج عن أيونات العد للمخلوط.

ففي المحلول المطور. حيث الحد بين المحلول الإزاحي والمخلوط ليس واضحا. وأيون العد (A) في الحال يمرر بواسطة أيون العد للمخلوط وعليه فإن تلك العناصر  $B, C, D$  سوف تترك العمود في وجود A وكل تلك الأيونات أقل سرعة عن (A) حيث تعتبرها مفضلة بواسطة الراتج. وعليه تلك المخاليط تفصل عند عدة أحزمة وعند معدلات مختلفة. ويحدث إزالة جزء بجزء مع الاستمرار للتحرك لأسفل العمود. انظر شكل (5).



شكل (5): سجل تركيز التدفق في التقدم الإزاحي حيث يتم فصل أيونات العد  $D, C, B$  بواسطة إزاحة محلول بأيون العد A

عدة عوامل يمكن عليها تطوير العمود ويمكن تفسيرها، مثل حجم الحبيبة التي تؤخذ صغيرة نصف القطر لعدم تداخل تبادلي للقمم.

## Use of complexing agents      الاستخدام لعوامل التراكب :

تعتمد عملية الفصل الكروماتوجرافى بواسطة المبادلات الأيونية على اختيارية المبادلات الأيونية للعناصر، وفى بعض الأحيان عملية الفصل ربما تكون دقيقة بناءً على أفضلية المبادل للعنصر، وبالرغم من ذلك فإنه يمكن استمرار الفصل بناءً على استخدام عامل المتراكب. فاستخدام عوامل ربما يكون الفصل لكميات صغيرة بناءً إلى اختيارية العامل، فمثلاً متراكب السترات، لاكتات  $\alpha$ - هيدروكس أيزوبيوتيرات لبعض العناصر الأرضية النادرة.

مثلاً: الكاتيونات الأرضية يمكن فصلها- بتبادل أيونى في الشكل الأيدروجينى. وجود محلول سترات كمحلول منظم والمحلول المنظم في هذه الحالة له أس أيدروجينى من 7.5 ← 8 ( 0.1% من حمض الستريك ومحلول أمونيا) كما يلاحظ أن التركيز العالي من المحلول القلوي القوى لمحلول منظم ضعيف، يعطى متراكب عال. وبالتالي يختزل ميل الكاتيونات الأرضية النادرة للمبادل. وتحدث الإزالة.

وفى تقنية أخرى لمحلول منظم من 2.5 وحتى 3.0 لسترات أمونيوم والذي يحضر بواسطة 5% من الستريك والأمونيا هي المستخدمة. وهنا تركيز السترات الحرة صغير بسبب وجود الستريك هو الضعيف الوحيد المتفكك. لذا فالكاتيونات الأرضية هي المفضلة لدى المبادل الأيونى.

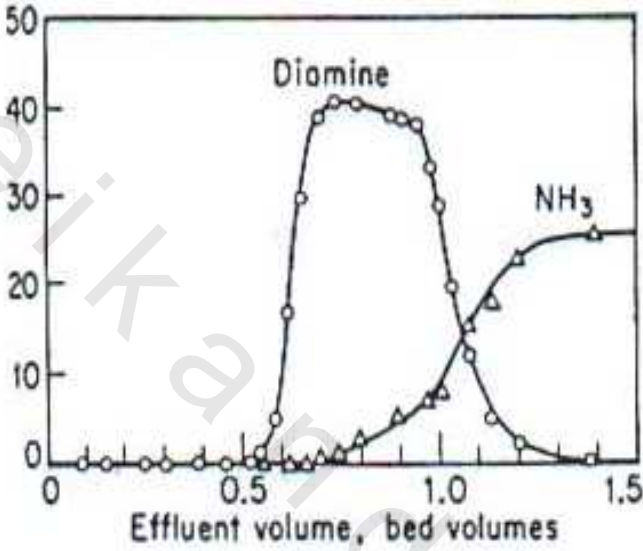
نلاحظ أن كل عملية فصل لها تركيز حرج للمتراكبات الحرة الأيونية في عامل التطور، وهذه الطريقة المستخدمة تتم عندما يكون تركيز الأنيون الحر أكبر من النقطة الحرجة للأول أو عملية الإزاحة المطلوبة تتم عندما يكون تركيز الأنيون الحر أقل.

**تبادل المخلبيات - الليجنادات والتقنيات الأخرى على التفاعلات الكيميائية :**

استخدمت حديثاً عملية تبادل المخلبيات لفصل الأنيونات أو الجزيئات التي تكون متراكبات مع أيون المعادن. والمبادل الأيونى مادة صلبة حامل لتلك المتراكبات الأيونية، وأيون العد هو، وتجرى عملية تبادل المخلبيات



بين المحلول الخارجي ومدارات التنسيق لأيون المعدن في المبادل. والتبادل المخلي هو وسيلة لفصل مخلي مفضل عن آخر. حيث يمرر محلول محتوي على عمود مملوء بمبادل أيوني في شكل متراكب أيون معدن وعليه فإن عديم المتراكب سيمر بدون إعاقة نسبيا وهذه الطريقة تشبه إلى حد كبير التبادل الأيوني الكروماتوجرافى والفرق فقط هو أخذ مخلب بدلا من أيون العد في التبادل. أنظر شكل (6) .



شكل (6): إزاحة تبادل - مخلي لمتراكب ثنائي أمين ( 1، 3 ثنائي أمينو بروبوتول - 2 ) بتركيز وسط مائي آمونيا.

### وسائل نظرية، نماذج وافتراسات :

يمكن أن تقسم النظريات المختلفة لأداء العمود إلى مجموعتين: نظرية الاتزان ونظرية المعدل.

### نظرية الاتزان :

نفترض أن الاتزان الموضعي تم بين السائل والسطح الماص للحبيبات، عمليا هذا الشرط عادة غير ملائم، كما يمكن حساب انحراف نسبة الاتزان الموضعي فيما يتعلق بطريقة تجربة جزئية (شبه تجربة) بواسطة إدخال التصور لتأثير الطبقات. والفكرة الأساسية هنا هي استمرارية

العمود الذى يمكن أن يمثل في تقريب جيد بعملية تخيلية غير مستمرة، بمعنى وصول حالة الاتزان في أعلى السطح قبل أن يتحرك المحلول من السطح الأعلى إلى الأدنى منه. وهذا يعنى أيضا كمية من المحلول هي فقط مؤهلة لكل سطح عند حالة الاتزان، ولربما تختلف تلك الكمية من المحلول من سطح لسطح آخر. وهذه النظرية ربما يكون لها واقع جيد لكونها بسيطة نسبيا ومقبولة. وأما عدم أفضليتها يعود إلى عدم التوقع لها وارتفاع السائل، المبادل، التركيز... وهكذا.

**والمجموعة الأخرى من النظريات:** الانسياب خلال العمود، المعالجة المستمرة، ولكن بفرض أن الاتزان الموضعي في السطوح تم الوصول إليه، هذا الافتراض يحدد كثيرا مدى السريان. وفي نظريات المعدل لم تجرى افتراضات متعلقة بالاتزان الموضعي للأسطح، وكذلك الحسابات الموضوعية على عملية السريان المستمرة خلال الأسطح المتعاقبة للعمود، ومعدلات تحديد التبادل الأيوني أو الإمتزاز.

وأفضلية نظريات المعدل الأساسية هي في تأدية العمود والتي يمكن الإشارة إليه من الجداول بدون استخدام المقادير التجريبية مثل تلك الحسابات التي تدور حول تأثير المتغيرات من معدل الانسياب وتركيز المحلول المغذى، حجم الحبيبية، السعة وهكذا التي تؤدي لأقصى تأدية ظروف العمود والموضوع هنا لمناقشة وصفية لاعتماد تأدية العمود على الظروف العملية والوسائل البسيطة لإيجاد أقصى تأدية من البيانات الأساسية :

### **نظريات المعدل :**

يتطلب لحساب تأدية العمود تحت شروط غير متزنة حلول المعادلات الآتية :

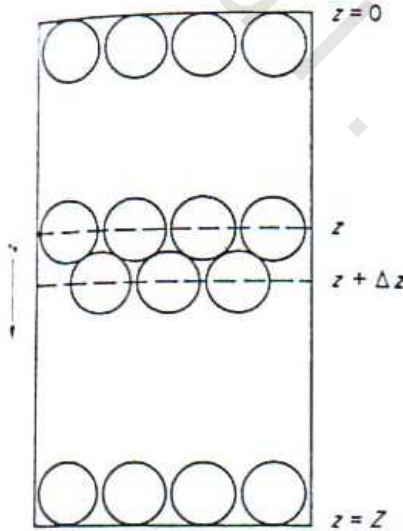
- 1- قوانين المعدل لداخل الحبيبية وانتشار بالفيلم.
- 2- شرط الاتزان التبادلي الأيوني على سطح الحبيبية.
- 3- اتزان مادة العناصر المختلفة على السطح الأفقي (الطبقات) للحبيبية.

والمعالجة الآتية موضوعة على أساس تقريب جليكوف Glueckauf's وعموماً أتخذ تصور تأثير الطبقات effective plates، والتي بدأت من نظرية التقطير والتي طبقت أولاً على الكروماتوجرافيا بواسطة مارتين وسنج Martin & Synge هذا التصور هو الأساس أو القاعدة لنظريات الاتزان من حيث ارتفاع الطبقة هي كمية مبنية على الملاحظة. وفي نظرية المعدل لجليكوف، ارتفاع الطبقة يمكن لنا حسابها من البيانات الأساسية وهي عملية مناسبة ولكن ليست بوسائل إضافية لا غنى عنها.

### The material balances

### اتزان المواد:

وضع المواد المتزنة للعناصر على الطبقة الأفقية المحددة للحبيبات، وتتغير الطبقة من كمية المواد مع الزمن لمحصلة انسياب المحلول، والانتشار الطولي. ويوضح اتزان المواد لأي من العناصر، الزيادة في الكمية الموجودة في الطبقة المساوية للتدفق سالب المتدفق (Out flux - Influx). وعادة قد يستتبب اتزان المواد من الطبقة الرقيقة، والمعالجة التابعة لجليكوف التي أكدت أن الطبقة لا يمكن تختزل بقيمة أقل عن حبيبة واحدة ماصة بدون الفقد في الشكل الهندسي والصفات الميكانيكية - شكل (7).



شكل (7) : شكل تخطيطي يبين الحبيبة المعبأة واتزان المواد المتراصة كطبقات بين  $Z$  و  $Z + dz$

وطبقا لاتزان المواد الموضوعية لسماكة الطبقة  $\Delta Z = 1.64 r_0$  (ستخدم جليكوف مسافة الطبقة البينية في التعبئة المغلقة لإطار الحبيبات) واتزان المواد للعناصر المحددة (i) هي :

$$q \left( \frac{dX_i}{dV} \right)_Z + \left( \frac{dC_i}{dz} \right)_V - \frac{\Delta z}{2} \left( \frac{d^2 C_i}{dz^2} \right)_V - \frac{DB}{v\sqrt{2}} \left( \frac{d^2 C_i}{dz^2} \right) = 0 \quad -3$$

حيث  $q$  - المقطع العرضي للعمود،  $X_i$  - كمية العناصر (i) الموجود في الماص (المحلول لكل وحدة حجم حبيبية)  $C_i$  - تركيز العناصر (i) في المحلول،  $V$  - حجم المحلول المار للطبقات من بدء عملية الانسياب،  $z$  - مدى تناسب مجرى الانسياب = المسافة من مدخل العمود،  $D$  - معامل تأثير الانتشار بواسطة ما في السائل،  $B$  - حجم كسر فراغ بين الحبيبات،  $V$  - معدل خطى الانسياب = حجم المحلول الذي يمر خلال المقطع العرضي للحبيبة لوحدة الزمن. الجزئيين الثالث والرابع من المعادلة أجزاء تصحيح من الذي ينشأ من حجم الجسيمات النهائية والانتشار الطولي على التوالي .

ويمكن اشتقاق اتزان المواد على النحو التالي. نعتبر التغير الحادث في السطح بين  $(Z)$ ،  $(Z + \Delta Z)$ ، بينما حجم المحلول البسيط  $(dv)$ ، والحجم  $(v)$  المار مقدما قبل المرور لحجم المحلول  $dv$  إذا الطبقة تحتوى على المقدار  $q \Delta z x_i(v)$  للعناصر (i)، وبعد المرور تحتوى على المقدار  $q \Delta z x_i(v + dv)$  للعناصر (i) إذا التغير في المحتوى هو:

$$dX_i = q \Delta z [x_i(V + dV) - x_i(V)] \quad -4$$

والمحلول الذي يمر بالتركيز  $C_i(z)$  للعناصر (i) أو خارج بالتركيز (الخارج)  $C_i(z + \Delta z)$  فيكون سالب الداخل والخارج هو :

$$\delta(X_i) = dV [C_i(z) - C_i(z + \Delta z)] \approx dV \left[ \left( \frac{dC_i}{dz} \right)_V \Delta z - \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 C_i}{dz^2} \right)_V \Delta z^2 \right] \quad -5$$

وأول جزئين تحديد تيلور Taylor استخدمتا لتقريب الفرق النهائي في  $C_i$  وتدفق الانتشار للعناصر (i) في اتجاه محور العمود .

$$J_i = -D \left( \frac{dC_i}{dz} \right)_V \quad - 6$$

وأما كمية العنصر (i) التي تنتشر داخل الطبقة عن الموضع (2) للزمن (dt) والمتطلبه لحجم dV للمرور هي :

$$\frac{J_i(z) q \beta dt}{\sqrt{2}} = \frac{D q \beta dt}{\sqrt{2}} \left( \frac{dC_i}{dz} \right)_V \quad - 7$$

والعامل  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  يمثل إعاقة الانتشار بواسطة الحبيبات الماصة وعلاقة (z) تستبدل المقدار (z+dz) تفيد الكمية المنتشرة خارج الطبقة عن الموضع Z+dz واستبدال dt باستخدام المقدار.

$$V = -\frac{1}{q} \left( \frac{dV}{dt} \right)_Z \quad - 8$$

وبإهمال بعض الأجزاء :

$$(\delta X_i)_{diff} = \frac{D \beta dV \Delta z}{\sqrt{2}} \left( \frac{d^2 C_i}{dz^2} \right)_V \quad - 9$$

وبالتالي ائزان المواد هي :

$$dX_i = (dX_i)_{flow} + (\delta X_i)_{diff} \quad - 10$$

والمعادلة (3) يمكن الحصول عليها بواسطة استبدال 9, 5, 4 للمعادلة 10.

### تتبع الكميات الاستكشافية :

وتجري هذه الطريقة: مخلوط من عدة ايونات عد يمكن فصلها بواسطة المبادل الأيوني في الشكل (A) باتخاذ عامل (AY) ازاحي وكمية العناصر (i) المحجوزة بواسطة المبادل ليست متأثرة بواسطة أو بوجود أي مكونات أخرى ووجود ايون العد بكمية كبيرة (A) ومقطع صغير للتبادل (i) للعنصر (A) وبالتالي يكتب الجزء علي النحو :

$$\bar{X}_i^* = \lambda_i'' C_i \quad X_i^* = (\beta \lambda_i'') C_i \quad \lambda_i'' = Const. \quad - 11$$

حيث  $\bar{X}_i$  - كمية العنصر (i) في المبادل الأيوني لكل حجم مبادل والنجمة الموجودة لتوضيح الاتزان،  $\lambda_i''$  - معدل توزيع العمود. وعند عدم الاتزان فإن كمية  $\bar{X}_i$  الموجودة في الراتنج تتحرف عن  $\bar{X}_i^*$  عند الاتزان لتركيز  $C_i$  ويعتمد الانحراف على معدل التبادل الأيوني. فبالنسبة لتحكم انتشار الجسيم :

$$\left(\frac{d\bar{X}_i}{dt}\right)_z = \frac{\bar{D}}{0.071r_o^2} (\bar{X}_i^* - \bar{X}_i) \quad -12$$

وبالنسبة لتحكم الفيلم :

$$\left(\frac{d\bar{X}_i}{dt}\right) = \frac{3D}{2\delta r_o} (C_i - C_i^*) \quad -13$$

ويتضمن هاتين العلاقتين عند أي فترة تناسب المعدل مع الفترة الزمنية مع الاتزان، ومحصلة عوامل التناسب من المنحنى المطابق مع قانون المعدل أكثر دقة.

وسماكة الفيلم بالعلاقة التقريبية :

$$\delta = \frac{0.2r_o}{1+70r_o \bar{V}} \quad -14$$

ويربط المعادلات من 12 وحتى 14 بمعادلة أوزان المواد (3) لتعطى المعادلة :

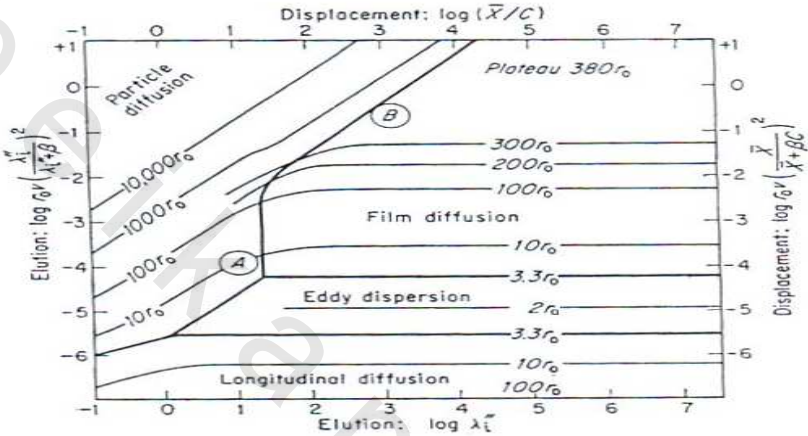
$$\left(\frac{dC_i}{dz}\right)_v + q(\lambda + \beta) \left(\frac{dC_i}{dV}\right)_z - \frac{H}{2} \left(\frac{d^2C_i}{dz^2}\right)_v = 0 \quad -15$$

H - ارتفاع أو سمك الطبقة والقيمة (H) هي :

$$H = 1.64r_o + \frac{\lambda_i''}{(\lambda + \beta)^2} \frac{0.14r_o^2 V}{D} + \left(\frac{\lambda_i''}{\lambda + \beta}\right)^2 \frac{0.266r_o^2 V}{D(1+70r_o V)} + \frac{D\beta\sqrt{2}}{v} \quad -16$$

والجزء الرابع من المعادلة يبين الاضطرابات المختلفة في العمود، والأول ناتج عن حجم الجسيم المتناهي، والثاني الانتشار البطيء للجسيم، والثالث الانتشار البطيء بالفيلم، والرابع الانتشار الطولي.

والمعادلة (16) توضح اعتماد تأثير ارتفاع الطبقة على معامل التوزيع للعناصر، ارتفاع الطبقة الواحدة يختلف مع اختلاف العنصر. والذي له معامل توزيع صغير الأسرع في التحرك. ففي جزئية الانتشار الطولي (المعادلة 16) - يتم إدراج معدل الانسياب  $V$  في المقام، ومعامل الانتشار  $D$  في الوسط المائي وعادة بالقيمة  $10^{-5}$  سم<sup>2</sup>/ ثانية ونصف القطر  $0.01$  سم. وارتفاع الطبقة دالة لظروف التجربة - شكل (8)



شكل (8): تأثير ارتفاع الطبقات كدالة لظروف العمل المحسوب

من المعادلة 16 عند  $D = 10^{-5}$  ،  $D = 3 \times 10^{-7}$  Cm<sup>2</sup> / Sec

لاحظ من الشكل اعتماد قيمة معامل الانتشار، ومناسبة أقصى شروط التجربة، ومعدل أقصى هجرة يعين بالعلاقة الآتية :

$$\frac{dZ_{\max}}{dt} = \frac{V}{\lambda_i'' + \beta} \quad -17$$

وأقصى ملائمة للتقييم بالعلاقة المكافئة :

$$V_i / V_b = \lambda_i'' + \beta \quad -18$$

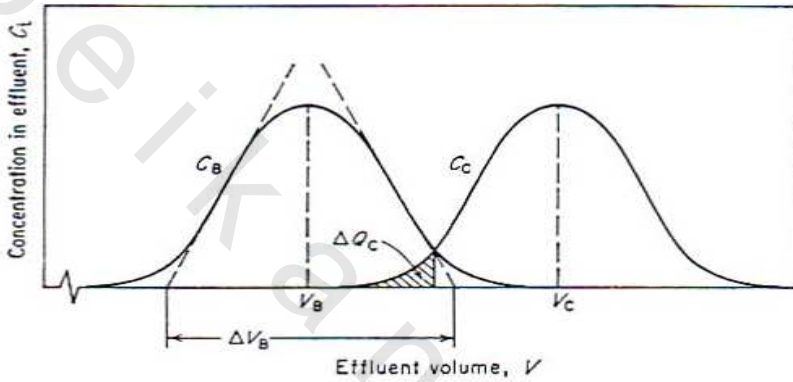
حيث  $V_i$  الحجم الداخل (حجم الاستبقاء) المتطلب لسحب العينة من العمود ذو الطول  $Z$  ،  $V_b = qZ$  - حجم القيمة الكلية للعمود. فالارتفاع وعدد الطبقات ليست مؤثرة علي معدل الهجرة للحزم، ولكن تعين فقط الحدود - الحزم وكفاءة الفصل. ويعين تركيز الحزمة إذا في المحلول بالعلاقة الآتية :

$$(C_i)_{\max} = \frac{Q_i}{V_i} \sqrt{\left(\frac{N}{2\pi}\right)} \quad - 19$$

$Q_i$  - مولارية العنصر  $i$ ،  $N = \frac{z}{H}$  عدد الطبقات المؤثرة، ولكن شكل الحزم يتأتى بالعلاقة:

$$C_i(V) = (C_i)_{\max} \text{Exp} \left[ -N \frac{(V_i - V)^2}{(2V_i V)} \right] \quad - 20$$

والعلاقة بين ارتفاع الحزمة وعدد الطبقات المؤثرة - أنظر الشكل (9).



شكل (9) : شكل إطار اتساع إطار وتداخل إطار لإطارات مجاورة للمحلول الإزاحي .

$$N = 16 \left( \frac{V_i}{\Delta V_i} \right)^2 \quad - 21$$

ويعتمد نقاء العناصر المتتابة في المحلول على حجمه عند كل كمية محددة. انظر الشكل (9) فأقل كمية مأخوذة  $\Delta Q_C$  - الكمية للتركيز  $C$  في الكسر للمحلول  $B$ ،  $\Delta Q_B$  - الكمية  $B$  في الكسر للمقدار  $C$  والطريقة المثلى لعمل فصل هو أن يكون كسر الشوائب  $\xi$  في كلا الحزم متساوية ولهذا فإن :

$$\xi_B = \frac{\Delta Q_B}{Q_C - \Delta Q_C} = \xi_C = \frac{\Delta Q_C}{Q_B - \Delta Q_B} \quad - 22$$

ومن هنا الفصل الواضح المتطلب هو  $\Delta Q_i \ll Q_i$  لأقصى فصل مطلوب.



$$\xi = \xi_B = \xi_C = \frac{\Delta Q_B}{Q_C} = \frac{\Delta Q_C}{Q_B} \quad -23$$

ولو أن الكمية الكلية B، C متساوية،  $Q_B = Q_C$ ، فتكون كمية المحلول  $1/2 (V_B + V_C)$  ويربط المعادلة  $\Delta Q_i (V) = Q_i [1/2 - A (Y_i)]$  والمعادلة 23 تعطى:

$$\xi = \frac{2Q_B Q_C}{Q_B^2 + Q_C^2} \left[ \frac{1}{2} - A(y') \right]$$

حيث :

$$y' = \left[ \left( \frac{V_C}{V_B} \right)^{1/4} - \left( \frac{V_B}{V_C} \right)^{1/4} \right] N^{1/4} \quad - 24$$

وتبعاً للمعادلة (18)، حيث نسبة الحجوم  $V_C / V_B$  تتعلق بمعامل

التوزيع بواسطة :

$$\alpha = \frac{V_C}{V_B} = \frac{\lambda_C + \beta}{\lambda_B + \beta} \quad - 25$$

**مثال:** نفترض عنصرين B، C موجودان بنسبة 10 : 1، إذا  $Q_B / Q_C$

10 = وتلك إذا هي نسبة حجوم الاحتجاز  $\alpha' = 1.5$  وأن نسبة أقصى فقد

مسموحة هي 0.1%،  $\xi = 10^{-3}$  وفي هذه الحالة:

$$\xi \left[ (Q_B / Q_C)^2 + 1 \right] / (2Q_B / Q_C) = 5 \times 10^{-3}$$

تعطى قيمة الأحداث السيني في الشكل (10) على الخط عند  $\alpha'$

تساوى 1.5. وعليه فالقيمة المطابقة الموجودة عند الرقم للطبقة حوالي

160. وبالنسبة  $Q_B / Q_C = 1$  قيمة الأحداث السيني هي  $10^{-3}$ ، وبالتالي عدد

الأسطح المطلوب حوالي 24. شكل (10)

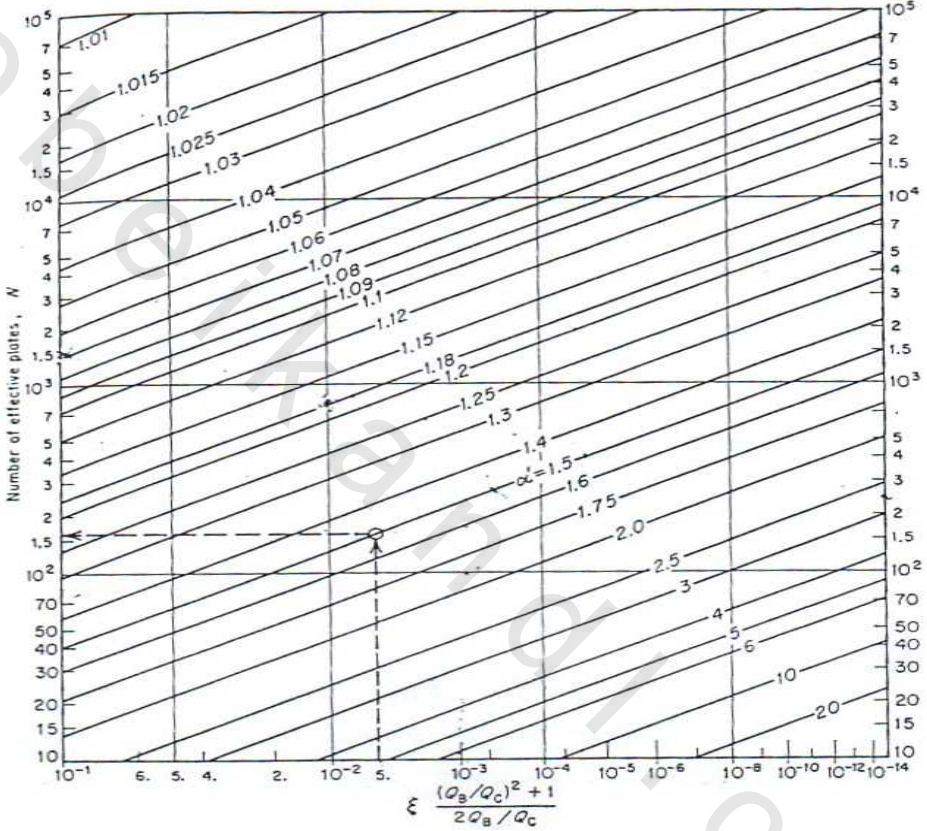
**تنبؤ لأقصى ظروف عمل (أداء):**

الأساس في أية نقاء مرغوب فيه للحصول عليه في الفصل

الكروماتوجرافى، هو بشرط امتلاك المبادل الكاتيوني على الأقل

بعض الاختيارات..

وبالطبع أعلى نقاء للنتائج تتطلب بعض المجهودات لزمن كواشف وخلافه. وعموما تزداد نسبة الفصل ودرجة النقاء العالية عندما يكون عدد الطبقات المستخدمة في العمود متعددة (أعنى كمية المبادل) واختزال حجم الحبيبات، وزمن معدل الانسياب.



شكل (10): علاقة التداخل للنتائج النقي، قمة حجم الاحتفاظ النسبي عدد الطبقات المؤثرة في الإزاحة. وتعيين العدد المطلوب للطبقات في أمثلة عديدة ومبينة بالأشهر.

أوجد أقصى شغل لفصل كميات صغيرة لأيوني الصوديوم والبوتاسيوم باستخدام محلول من حمض الأيدروكلوريك. علما بأن الأيونات الموجودة تقريبا متساوية، وعملية النقاء 99.9% من البيانات الآتية :

$$-1 \quad -r_0 \quad \text{نصف قطر المبادل الأيوني} = 0.025 \text{ سم (35 mesh)}$$

$$-2 \quad x - \text{السعة الحجمية} = 1.2 \text{ مليمكافء / سم}^3$$

$$-3 \quad \beta - \text{كسر الحجم الجزئي بين حبيبات الراتج} = 0.4$$

$$-4 \quad D - \text{معامل الانتشار داخل الراتج} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ سم}^2 / \text{ثانية}$$

$$-5 \quad D - \text{معامل الانتشار في سطح المحلول} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ سم}^2 / \text{ثانية}$$

$$-6 \quad \alpha_H^{Na}, \alpha_H^K - \text{معاملي الفصل على الترتيب} = 1.4, 2.8$$

$$-7 \quad \text{المقطع العرضي للعمود} = 1.1 \text{ سم}^2$$

**الحل :**

شكل (8): يمكن اختياره وبالتالي الثلاثة أجزاء في المعادلة (16) مساوية واحد بالآخر. والرغبة لازدواجية الجزء الأول، وبعد ذلك عدم النظامية من الصعب تفاديها. في هذا السبيل سنحصل على مؤثر واحد وهو تأثير ارتفاع الطبقة (حجم الحبيبات المتراسة)  $H = 10 \text{ ro} = 0.25 \text{ سم}$  (متوسط أيون الصوديوم والبوتاسيوم). وأقصى نسبة توزيع يمكن توزيعها لأيون الصوديوم والبوتاسيوم من الجزء الثاني في المعادلة (16) مع

$$\lambda_1'' = \frac{0.14D}{0.266D} = 5.3 = 5.263 \quad \text{الثالث وهو:}$$

والمطلوب معدل مرور بالمقدار  $1 \ll 70 \text{ ro V}$ ، ومن هنا  $Na^+$ ،  $K$

موجودان بكمية صغيرة جدا فقط وهذا يعنى أن :

$$\bar{X} \alpha_H^i / C = \lambda_i'' = \bar{X}_i / C$$

تركيز المحلول في العمود، إذا نسبة متوسط التوزيع 5.3 المنتجة بواسطة حمض الهيدروكلوريك.

$$C = \frac{\bar{X} \alpha_H^i}{\lambda_i''} = \frac{1.2 \times 2}{5.3} = 0.453 \text{ M}$$

وبالتالي نسبة التوزيع المستقل يمكن حسابه بواسطة :

$$\lambda_K'' = \frac{\bar{X} \alpha_H^K}{C} = \frac{1.2 \times 2.8}{0.453} = 7.417$$

$$\lambda_{Na}'' = \frac{\bar{X} \alpha_H^K}{C} = \frac{1.2 \times 1.4}{0.453} = 3.708$$

وأقصى معدل انسياب يمكن تعيينه مساواة ازدواجية الجزء الأول في المعادلة (16) بالجزء الثالث.

$$v = \frac{3.28(\lambda_i'' + \beta)^2 D}{2 \times 0.266 \lambda_i'' 2r_o} = 0.012 \text{ Cm/Sec}$$

ولعمود مقطعة 1.1 سم<sup>3</sup> وهذا يقابل خروج محلول 0.78 سم<sup>3</sup> ودقيقة -

وطبقا للمعادلة (26) :

$$\alpha = \frac{V_K}{V_{Na}} = \frac{\lambda_K'' + \beta}{\lambda_{Na}'' + \beta} = 1.9$$

وأما بالنسبة  $Q_K / Q_{Na}$  تقريبا مساوية للوحدة وأقصى شيء مسموح به هو  $\zeta = 10^{-3}$  ومع هذه القيمة شكل (10) يعطى عدد الألواح (الطبقات) المؤثرة المطلوبة  $N = 85$  ويكون أقصى طول (قطر) الحبيبة

$$Z = NH \simeq 85 \times 0.25 = 21.25 \text{ هو: (حجم عمود الراتنج)}$$

$$V_b = Zq = 21.25 \times 1.1 = 23 \quad 0.1 \text{ q} = \text{السعة}$$

علما بأن  $H = 10 r_o =$  ارتفاع الطبقة .

وقمة أيون الصوديوم المقابلة لحجم محلول هي :

$$V_{Na} = qz (\lambda'' Na + \beta) =$$

$$1.1 \times 21.25 (3.70 + 0.4) = 96 \text{ Cm}^2$$

$$V_K = 1.1 \times 21.25 (7.417 + 0.4) = 192.025$$

وبالتالي للوصول إلى عمل قدرة :

$$\sqrt{V_{Na} V_K} = 135.77 \text{ Cm}^3$$

وبالتالي ليصل أيون البوتاسيوم  $K^+$  بنسبة 99.9% عند حجم محلول

قدره 192.21 سم<sup>3</sup>.

وبالتالي الزمن المطلوب 246.43 دقيقة حوالي 4.10 ساعة. وللصوديوم

الحجم 96.09 لزم 123.20 دقيقة 2.05 ساعة.

### كيفية حساب عدد مرات محلول الإزاحة :

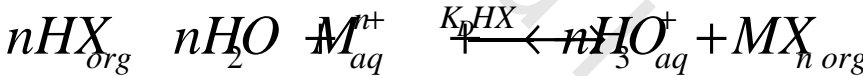
نود أن ندخل علاقة تربط توزيع أيون المعدن  $M^{n+}$  بين الوسط المائي والمذيب العضوي الذي يحتوى على عامل مخلبي HX الثابت جوهريا ومتغير عمليا. ونحن نفترض  $M_{org}^+$  ،  $(MX_n)_{aq}$  يهمل مقارنة بالمترابك (  $(M^{n+})_{aq}$  و  $(MX_n)_{org}$  على التوالي. إضافة لذلك  $(MX_n)_{org}$  هو فقط مترابك فى النظام، ولا يوجد مثل تلك المترابك  $(MX_{n-1})_{org}$  وهذا يعتبر افتراض ملائم بشرط أن لو HX بكمية وفيرة مقارنة بالأيون  $M^{n+}$  . ومن ناحية أخرى، لو أخذنا ببساطة المشهد لأيونات المعدن.

$$D_M = \frac{[M^{n+}]_{org} + [MX_n]_{org} + [MX_{n-1}]_{org} + \dots + [MX_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} + [MX_n]_{aq} + [M^{n+}]_{aq} + \dots + [M^{n+}]_{aq}} = \frac{[MX_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad -26$$

الملخص المناسب كما هو مبين :



ويمكن تجميع التفاعل الكلى كما يلي بالصيغة :



ومن تلك المعادلة يمكن حساب ثابت الاتزان كما يلي :

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} [H_3O^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HX]_{org}^n} \quad - 27$$

فإننا نحصل على اتزان منفصل يرى في الصيغة السابقة :

$$K = \frac{[H_3O^+]_{aq} [\bar{H}]_{aq}}{[M^{n+}] [HX]^n} \quad - 28$$

$$K_f MX_n = \frac{[MX_n]_{aq}}{[M^{n+}] [\bar{X}]^n} \quad - 29$$

$$K_D MX_n = \frac{[HX_n]_{org}}{[HX]_{aq}} \quad - 30$$

$$[H_3O^+]_{aq} = \frac{K_{a_{HX}} [HX]_{aq}}{[\bar{X}]_{aq}} \quad \text{ومن المعادلة (3) :}$$

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} K_{a_{HX}}^n [HX]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HX]_{org}^n [\bar{X}]_{aq}^n} \quad \text{وكذلك :}$$

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} K_{a_{HX}}^n}{K_{D_{HX}}^n [M^{n+}]_{aq} [\bar{X}]_{aq}^n} \quad \text{ومن المعادلة (3) :}$$

$$[\bar{X}]_{aq}^n = \frac{[MX_n]_{org}}{K_{F_{MX_n}} [M^{n+}]_{aq}} \quad \text{والآن من المعادلة (4) :}$$

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} K_{a_{HX}}^n K_{f_{MX_n}} [M^{n+}]_{aq}}{K_{D_{HX}} [M^{n+}]_{aq} [MX_n]_{aq}} \quad \text{إذا :}$$

ومن المعادلة (5) :

$$K_{ex} = \frac{K_{DMX_n} K_{a_{HX}}^n K_{f_{MX_n}}}{K_{D_{MX}}^n} \quad - 31$$

$$K_{ex} = \frac{D_M [H_3O^+]_{aq}^n}{[HX]_{org}} \quad \text{والمعادلة (3) لتعيين الحد DM :}$$

أو :

$$D_M = \frac{K_{ex} [HX]_{aq}^n}{[H_3O^+]_{aq}^n} \quad - 32$$

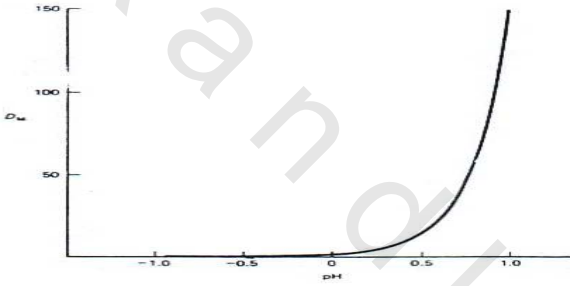
حيث  $K_{ex}$ - جمع الثوابت كما في المعادلة (7) ونحن نرى أن نسبة التوزيع للمعدن  $D_M$  تعتمد على (a)- ثابتة بمكونات خاصة في نظام معين يتم اختياره، b- متغير (b)- متغير  $(H_3O^+)$ - مائي،  $HX$ - عضوي الموضوعه على التجربة اليدوية. وتغير  $D_M$  مع  $pH$ - انظر الشكل (11)، وبأخذ لوغاريتم الجانبين من المعادلة (13) لنحصل على :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{ex} + n \text{ log } (HX)_{org} - n \text{ log } (H_3O^+)_{aq}$$

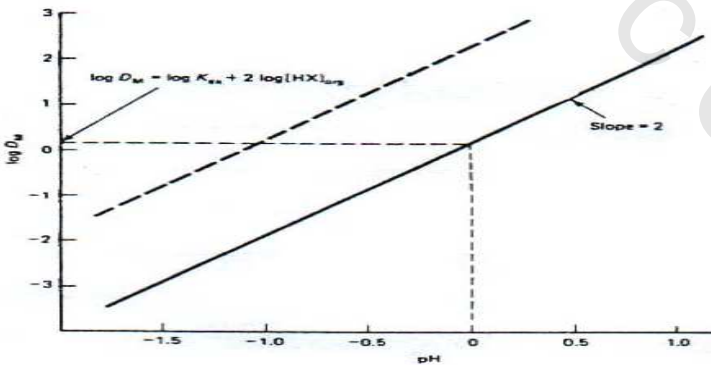
أو :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{ex} + n \text{ log } (HX)_{org} - n \text{ pH} \quad - 33$$

وبرسم لوغاريتم  $D_M$  مقابل  $pH$  تعطى خط مستقيم منحني ميل (n) ليقطع المحور الصادي للحدود  $[\text{log } K_{ex} + n \text{ log } (HX)_{org}]$  والشكل (12) ليعطى الرسم في الشكل (11) كما هو ملاحظ من الرسم لنفس النظام ولكن بقيم مختلفة للحد  $[HX]_{org}$ .



شكل (11):  $D_M$  مقابل  $pH$  استخلاص أيون المعدن من المحلول المائي إلى المذيب العضوي كمتراكب محلي



شكل (12) برسم المعادلة (33) لاستخلاص النحاس من المحلول المائي إلى المذيب رابع كلوريد الكربون كمخلب ثنائي ثيذون

ويعين اختلاف تركيز العامل المخليبي بمد الخط على طول المحور pH والثوابت  $K_{DMX_n}$ ،  $K_{fMX_n}$  تتغير من معدن لمعدن آخر.

ويعتمد  $D_M$  - نسبة التركيز والامتداد للاستخلاص على نسبة حجم المذيب العضوي للماء. ولنتصور  $f$  - الكسر الكلي لأيون المعدن في المذيب العضوي، لذا  $(1-f)$  الكمية المتبقية في السطح المائي، وأيضا لنتصور  $V_{aq}$ ،  $V_{org}$  هي حجوم السطحية إذا :

$$D_M = \frac{[MX_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} = \frac{f/V_{org}}{(1-f)/V_{aq}} = \frac{fV_{aq}}{(1-f)V_{org}} = \frac{fV_{aq}}{V_{org} - fV_{org}}$$

وأن :

$$D_M V_{org} - D_M f V_{org} = f V_{aq}$$

$$f V_{aq} + D_M f V_{org} = D_M V_{org}$$

إذا :

$$F = \frac{D_M V_{org}}{V_{aq} + D_M V_{org}} \quad - 34$$

والنسبة المئوية للمعدن النقي :

$$= 100F = \frac{100 D_M V_{org}}{V_{aq} + D_M V_{org}} = \frac{100 D_M}{D_M + (V_{aq}/V_{org})} \quad - 35$$

ماهي النسبة لقيم  $D_M$  لأيونين مختلفين واللذان أعطيا 99% للمعدن A في الكلوروفورم- بينما للمعدن B أيضا 99% في الوسط المائي بفرض أن الحجوم متساوية في كل من الماء والمذيب .

$$99 = \frac{100 D_{MA}}{D_{MA} + 1} \quad \text{and} \quad D_{MA} = 99$$

وبالنسبة للمعدن B :

$$1 = \frac{100 D_{MA}}{D_{MA} + 1} \quad \text{and} \quad D_{MB} = 0.01$$



$$\frac{D_{MA}}{D_{MB}} = 99/0.01 \approx 10^4$$

### استخلاص مضاعف بأجزاء متتابعة :

نفترض أن مذاب A لوزنه W لمذاب A في مذيب ماء. ولنتصور استخلاص بمذيب عضوي غير معقد تزن بآخر وبمعنى أن A له نفس التركيب الكيميائي في كلا المذيبين، إذا :

$$K_{DA} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

ونفترض الاستخلاص بالوسط المائي بكمية مكافئة الحجم للمذيب العضوي (أيثير)، وفي إجراء الاستخلاص نفترض أن الوزن W للعنصر A يتحرك من الماء إلى المذيب العضوي.

$$K_{DA} = \frac{\omega}{W - \omega}$$

حيث :

$$WK_{DA} - \omega K_{DA} = \omega$$

$$WK_{DA} = \omega + \omega K_{DA}$$

$$WK_{DA} = \omega (1 + K_{DA})$$

$$or \quad \omega = \frac{W K_{DA}}{(1 + K_{DA})}$$

والكسر الآن  $f_{org}$  - الاستخلاص بالمذيب العضوي هو  $\omega/W$ ، وبقسمة

كلا الجانبين للمعادلة بواسطة W نحصل :

$$f_{org} = \frac{\omega}{W} = \frac{K_{DA}}{1 + K_{DA}}$$

حيث أن الكسر للعنصر A للمذيب العضوي إضافة للكسر المتبقي

في الوسط المائي يجب مساويتها الوحدة. والكسر للعنصر A المتبقي في

المحلول المائي هو :

$$f_{aq} = 1 - \frac{K_{DA}}{1 + K_{DA}} = \frac{1 + K_{DA} - K_{DA}}{1 + K_{DA}} = \frac{1}{1 + K_{DA}}$$

وللفصل لكلا الجانبين (المذيبين - الطبقتين). لنضع المذيب العضوي جانبا. والاستخلاص للوسط المائي بالثاني، حجم مساو لمذيب عضوي جديد. لو أن الكسر A متبقي في الوسط المائي بعد أول استخلاص، فالكسر  $K_{DA}/(1+K_{DA})$  سوف يزاح إلى الوسط العضوي، ويتبقى الكسر  $1/(1+K_{DA})$  في الماء ولكن بعد عملية استخلاص أخرى فيكون :

$$f_{aq} = \left( \frac{1}{1 + K_{DA}} \right) \left( \frac{1}{1 + K_{DA}} \right) = \left( \frac{1}{1 + K_{DA}} \right)^2$$

وعامة، بعد عدد ( n ) من الاستخلاص في الوسط المائي يكون :

$$f_{aq} = \left( \frac{1}{1 + K_{DA}} \right)^n$$

ولو أن الحجم المأخوذ بعد عدة فترات غير متساو، لذلك فالوسط المائي من السهل أن يعطى هذا التعبير المطبق لغير المستخلص الكسرى وتصبح المعادلة :

$$f_{aq} = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + K_{DA} V_{org}} \right)^n \quad - 36$$

ونفترض أن  $K_D$  (org / aq) لمذاب محدد لنظام ماء - كلوروفورم هو 10 احسب نسبة المستخلص للمذاب من 50ml ماء بواسطة 100ml كلوروفورم، حيث a الكلوروفورم المستخدم لمرة واحدة، 100 ml - D من الكلوروفورم مقسمة إلى أجزاء كل جزء 20 ml واحد بعد الآخر.

$$a = f_{aq} = \frac{500}{50 + 10 \times 100} = 0.04762$$

$$f_{org} = 1 - 0.04762 = 0.9524$$

$$\text{ext} = 95.24\%$$

$$b = f_{aq} = \frac{50}{5 + 10 \times 20} = 0.00032$$

$$f_{org} = 1 - 0.00032 = 0.999$$

$$f_{org} \% = 99.97$$

نسبة مئوية المستخلص

يلاحظ من تلك التجربة أنه كلما زادت الجزيئات أدت إلى عملية لفصل أكثر نقاء.

### مستخلص التيار المعاكس "كرايج" :

#### Craig countercurrent extraction

**أولاً:** نفترض محلول يحتوي على 1000 مليجرام لمذاب في قمع فصل. أضيف إلى القمع حجم مساو من مذيب غير ممتزج "مذيب عضوي". ونفترض أيضاً أن معامل التوزيع مساوياً للوحدة وبعد الاتزان سوف تجد 500 مليجرام من المذاب في المحلول المائي، 500 مليجرام في المذيب العضوي.

**ثانياً:** بأخذ قمع فصل آخر، وبنقل المذيب العضوي إلى القمع الثاني من القمع الأول، ثم أضف محلول آخر جديد إلى هذا المذيب العضوي. يلاحظ توزيع آخر ونسبة 50% لكل منهما. أعد تلك التجربة عدة مرات، نلاحظ نقص في كمية المذاب بعد عملية النقع لعدة مرات وياتخاذ أقماع أخرى جديدة. ولنتصور أول خطوة :

1- القمع صفر :

عضوي جديد	عضوي جديد	عضوي 500 مليجرام		
		مائي 500 مليجرام	ماء جديد	ماء جديد

## 2- الخطوة الثانية :

	قمع (1)	قمع صفر		
عضوي	250	عضوي 250		
جديد	مليجرام	مليجرام		
		ماء 250	ماء 250	ماء جديد
		مليجرام	مليجرام	جديد

## 3- في الخطوة الثالثة :

	قمع (2)	قمع (1)	قمع صفر	
عضوي	125	عضوي 250	عضوي 125	
جديد	مليجرام	مليجرام	مليجرام	
		ماء 250	مائي 125	مائي جديد
		مليجرام	مائي 125	

### التوزيع المزدوج في استخلاص كريج (Craig) :

نجرى الآن الصيغة الرياضية المعالجة العامة في التوزيع المعاكس التيار- كريج. رياضياً: الطريقة ليست معقدة. ففي الخطوة الأولى للمعالجة نحن نوزع المذاب بين سطحين. فطبقاً لمعامل التوزيع  $K_D$ ، وطبقاً لما تم لكسر المذاب في السطحين يعين كما يلي:-

$$f_{org} = \frac{K_D}{1 + K_D}$$

$$f_{aq} = \frac{K_D}{1 + K_D}$$

وكما هو ملاحظ أن الانتقال هنا هو المذيب العضوي (الخفيف) من صفر إلى واحد، وبعد حالة الاتزان بين الأقماع.

$$f_{org o} = \left( \frac{1}{1+K_D} \right) \left( \frac{K_D}{1+K_D} \right)$$

والكسر  $\frac{1}{1+K_D}$  هو الموجود في السطح المائي في الإناء بعد أول اتزان

كما هو مبين بعالية، والكسر  $\frac{K_D}{(1+K_D)}$  الذي يمرر إلى المذيب العضوي

الجديد عند الاتزان. إذا الناتج لكلا الكسرين يعطى الكسر للأصل  
W الموجود الآن في السطح العضوي للإناء بصفر وبالمثل.

$$f_{org i} = \left( \frac{1}{1+K_D} \right) \left( \frac{1}{1+K_D} \right)$$

عند البدء لتلك الخطوة، الكسر  $\frac{1}{(1+K_D)}$  الموجود في السطح المائي

كما هو مبين آنفا، والكسر  $\frac{1}{(1+K_D)}$  هو المتبقي عند الاتزان في السطح

العضوي الجديد أيضا.

$$f_{org i} = \left( \frac{K_D}{1+K_D} \right) \left( \frac{K_D}{1+K_D} \right)$$

$$f_{aq i} = \left( \frac{K_D}{1+K_D} \right) \left( \frac{1}{1+K_D} \right)$$

وسوف نتناول الدراسة لتلك الخطوة لجعلها مفهومة للدارس كما

يلي : من السهل أن نعتبر المذاب الكلى في كل إناء بدلا من النظر على  
السطحين منفصلين رغم أنه ربما نضيف ما هو في السطحين لحصول

الإجمالي. ولنجرى هذا العمل للإناء صفر، 1، 2

حيث  $n = 2$  شاملا العمل لكل الخطوات حتى  $n = 2$

$$n = 0 \quad f_o = \left( \frac{K_D}{1+K_D} \right) \left( \frac{1}{1+K_D} \right) = \frac{1+K_D}{1+K_D} = 1$$

السطح          السطح          السطح

حيث  $n = 0$  ، كل المذيب في هذا الإناء، والكسر المساهم بواسطة السطح العضوي والكسر في السطح المائي يجب أن يضاف فوق إلى واحد.

$$n = 1$$

$$f_o = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = \frac{1}{1+K_D}$$

$$f_1 = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = \frac{K_D}{1+K_D}$$

وهنا  $f_0 + f_1 = 1$  ومن ذلك نجد أن :

$$\left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) = \left(\frac{1+K_D}{1+K_D}\right) = 1$$

$$n = 2$$

$$f_o = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = \left(\frac{1}{1+K_D}\right)^2$$

$$f_1 = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \left(\frac{1}{1+K_D}\right)$$

$$= 2 \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right)$$

$$f_2 = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right)^2$$

والآن ننظر للكسور الآتية :

$$f_o = \left(\frac{1}{1+K_D}\right)^2$$

$$f_1 = 2 \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right)$$

$$f_2 = \left( \frac{K_D}{1+K_D} \right)^2$$

ويكون التعبير في المرحلة الثالثة على النحو :

$$\left( \frac{1}{1+K_D} + \frac{K_D}{1+K_D} \right)^2$$

وفى العموم :

$$\left( \frac{1}{1+K_D} + \frac{K_D}{1+K_D} \right)^n$$

الصيغة السابقة. نفترض مساواة الحجوم للسطحين ليست من الضروري متساوية (ولكن هي نفسها في كل الأوعية)، ولربما نجد أن الكسر للمذاب في الأوعية المختلفة يمكن إيجادها بهذا التعبير في تمديد لثنائي التسمية (الأول يشير إلى الجنس والثاني يشير إلى النوع).

$$\left( \frac{1}{1+K_D} + \frac{K_D}{1+K_D} \right)^2, \left( \frac{1}{1+E} + \frac{E}{1+E} \right)^n$$

حيث :

$$E = KD \times \frac{V_{upper}}{V_{lower}}$$

ولو كانت  $n$  - غير صغيرة فيكون هذا التعبير صعب، ولحسن الحظ أن الجداول الرياضية متاحة وأي شق مفرد في هذا التعبير يمكن إيجاده مباشرة باستخدام تلك الصيغة.

$$f_{nir} = \left( \frac{n_i}{r_i (n-r)_i} \right) \left( \frac{1}{1+K_D} \right)^n K_{p'}$$

حيث  $f_{n,r}$  الكسر للمذاب في عدد الأنابيب (r) بعد نقل لعدد (n)

ويمكن إعادة كتابة الشكل :

$$f_{n,r} = \frac{niK'_D}{r!(n-r)i(1-K_D)^n} \quad - 37$$

### التنبؤ لأقصى عمل:

تأثير الظروف المعملية على أداء فصل جيد أو على كفاءة العمود هي تعتبر مماثلة في تأدية الإزاحة المطورة، والشكل (8) والذي يبين تأثير الطبقة كدالة لظروف العمل، والذي يمكن تطبيقه في إجراء الإزاحة متى التنسيق أختير في عدة طرق مختلفة.

ويمكن تصور الإزاحة في عمليات مؤكدة من حيث التركيب لمحلل الإزاحة المطورة المأخوذ وتركيز الاختراق المتدقق.

المقارنة بالإزاحة المطورة يعتمد شكل الحدود على مساعدة ارتفاع الطبقات المستقلة الناشئ عن انتشار الجسيم والفيلم، وبالأحرى عن العمود الكلى لارتفاع الطبقات فقط. فالتحكم بانتشار الفيلم ناتج من تسرب لأيون الإزاحة على طول الاتجاه الرئيسي، هذا التسرب ربما بقوة سعة الاختراق لو أردنا درجة نقاء عالية.

والصفة الثانية، قد تصبح مهمة متى يكون المحلول مخفف جدا  $(C \ll \bar{X})$ . نقاط لعمل مقابلة بعيدة على يمين الشكل (8): حيث يمكن اعتباريا أن معدل الانسياب يزداد بدون خسارة تذكر في تأثير الطبقة، مبرهنا أن منطقة انحناء تحكم الانتشار بالجسيم ليست مؤثرة. والسبب هو أن الزيادة في معدل السريان يختزل سماكة الفيلم، وأيضا يعجل عملية التبادل الأيوني، وهذا ما نراه في المعادلة الآتية :

$$H_p = \frac{\bar{X}/C}{(\bar{X}/C + \beta)^2} \frac{0.142 r_o^2 v}{D} \quad H_o = 1.64 r_o$$

$$H_t = \frac{\bar{X}/C}{(\bar{X}/C + \beta)^2} \frac{0.266 y_o^2 v}{D (1 + 70 r_o v)} \quad - 38$$

التي تبين  $H_t$  مستقلة عن  $v$  عندما  $y \gg \frac{1}{70 r_o}$



والمثال التالي يفسر شروط أقصى أداء عمل كما يلي :

أوجد أقصى وأدنى أداء عمل عمود تنقية الماء، من البيانات الآتية :

- 1-  $C_B$  أقصى تركيز مسموح في المحلول المتدفق  $10^4 \text{ g (CaO / لتر)}$
- 2-  $q^v$  المحلول المتدفق خلال  $60 \text{ m}^3$  لكل ساعة. معدل التدفق
- 3- ساعة الماء لكل دورة  $1.200 \text{ m}^3$
- 4-  $\beta$  الدرجة المطلوبة لأداء العمود  $75\% (\beta)$

بالمعطيات الآتية :

- 1-  $C^{\circ}_B$  - الماء الخام العسر  $0.1 \text{ g (CaO / لتر)}$
- 2-  $R_0$  نصف قطر الحبيبة  $0.05 \text{ cm}$  (18 mesh)
- 3-  $\bar{X}$  السعة الحجمية للراتنج  $5 \text{ kg (CaO لكل } \text{m}^3 \text{ حبيبة)}$
- 4-  $\alpha_{Na}^{Ca}$  عامل الفصل للماء الخام  $10^3$
- 5-  $D$  معامل الانتشار البينى في المحلول  $10^{-5} \text{ cm}^2$  لكل ثانية
- 6-  $\bar{D}$  معامل الانتشار البينى في الراتنج  $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$  لكل ثانية
- 7-  $\beta$  - الفراغ بين الحبيبات  $0.4$

وكان معدل الانسياب لضغط ثابت  $3 \text{ cm}$  لكل ثانية، طول عمود  $1$

متر والماء الخام السعره هو :

$$Q_B C^{\circ} \beta = 1.200 \text{ m}^3 \times 0.1 \text{ Kg CaO/m}^3 = 120 \text{ Kg CaO}$$

والحجم المطلوب للحبيبات المؤثر هو :

$$120 \text{ Kg CaO} / 50 \text{ Kg CaO m}^{-3} = 2.4 \text{ m}^3$$

والحجم الكلى للحبيبات إذا  $\beta = 0.75 = 2.4 \text{ m}^3 / 0.75 = 3.2 \text{ m}^3$

فحجم الحبيبات والتدفق خلاله، ومعدل الانسياب وطول الراتنج يلاحظ

كل ذلك يتناسب واحد مع الآخر. ويكون شكل العمود النسبى مع

الاختراق المطلوب فمن:

$$v = \frac{0.03 \text{ m}^2 / \text{Sec}}{z}, \quad q^v = 60 \text{ m}^3 / \text{hr}, \quad qz = 3.2 \text{ m}^3$$

$$= 1.7 \times 10^{-2} \text{ m} / \text{se}$$

$$\begin{aligned}
 \text{معدل الانسياب} & \quad v = 1.2 \text{ cm / Sec} \\
 \text{المقطع العرضي} & \quad q = 1.4 \text{ m}^2 \\
 \text{طول الحبيبات في العمود} & \quad Z = 2.3 \text{ m}
 \end{aligned}$$

ويكون المتبقي الذي يمكن اكتشافه إذا كان العمود يؤدي الأداء المطلوب.

وبإهمال الأجزاء غير المهمة في المعادلة (38) .

$$H_p = \frac{0.142 r_o^2 v C_{Ca}^o}{D X} = 3.0 \text{ Cm}$$

$$H_t = \frac{0.266 r_o^2 v}{D(1+70rv)} = 16.0 \text{ Cm}$$

وبعد الاستبدال في المعادلة 39 ، 40 :

$$Q_b(X_B) = Q_{total} \left[ 1 - \frac{H_p + H_o}{2Z} - \frac{H_f + H_o}{2Z} \left( \ln \frac{1}{X_B} - 1 \right) \right] \quad - 39$$

$$\mathfrak{S} = Q_b / Q_{total}$$

$$\mathfrak{S} = 1 - \frac{H_t}{2Z} \left( 1 + n \frac{C_{Ca}^o}{C_a} \right) - \frac{H_p}{2Z} \approx 0.79 \quad - 40$$

وعليه تكون درجة الأداء للعمود % 79 أكبر من % 75 ، والدقة في النتيجة يجب أن لا يغالى في تقديرها. إضافة لذلك في العمليات الدقيقة يجب أن نضيف عدة عوامل أخرى منها حساب العمود ، عملية التوزيع غير الجيد والتي يمكن تفاديها - وهكذا...

