

УДК 622.795; 66.021.3; 66.023.2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЗАМКНУТОМ КАСКАДЕ АППАРАТОВ

© 2021 г. А. Е. Костанян¹, член-корреспонент РАН В. К. Иванов¹, А. А. Вошкин^{1,*}

Поступило 24.08.2020 г.

После доработки 12.08.2021 г.

Принято к публикации 30.08.2021 г.

Предложен периодический метод экстракционно-хроматографического разделения смеси компонентов в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов. Проведен анализ процессов экстракционного разделения в замкнутом каскаде, работающем в режиме хроматографии. Разработаны теоретические основы метода, необходимые для моделирования экстракционно-хроматографических процессов разделения; приведены примеры моделирования различных вариантов таких процессов. Предложенный метод разделения может быть особенно полезным при разработке технологий получения чистых и особо чистых веществ, в частности в производстве редкоземельных металлов.

Ключевые слова: гибридные процессы, жидкостная экстракция, рециркуляционная жидкостная хроматография

DOI: 10.31857/S268695352104004X

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы хроматографических устройств, как и экстракционных аппаратов, определяется скоростью межфазного массообмена и степенью продольного перемешивания в обеих фазах. В отличие от непрерывных стационарных процессов противоточной экстракции, в жидкость-жидкостной хроматографии процессы переноса нестационарны, и одна из фаз, называемая неподвижной, не выводится из хроматографической колонки [1–15]. Методы и аппаратура жидкость-жидкостной хроматографии малопродуктивны и не могут быть использованы в промышленных целях, в частности в гидрометаллургии, где требуется переработка больших объемов технологических растворов. В то же время, по сравнению с методами экстракции, хроматографические методы обладают рядом преимуществ: позволяют разделить большое число компонентов в одной технологической операции; обеспечивают получение продуктов высокой чистоты; более экологичны, поскольку используются относительно малые объемы органических растворителей; менее материало- и энергоемки,

так как сокращается количество технологических операций и используемых реагентов. Ранее нами были разработаны высокопроизводительные экстракционно-хроматографические методы разделения, основанные на использовании применяемого в промышленности экстракционного оборудования: 1) каскада тарельчатых пульсационных колонн [3, 4, 14]; 2) каскада центробежных экстракторов [15]. Возможны различные схемы и режимы проведения рассматриваемых процессов разделения. Для реализации этих новых процессов на практике необходимо их теоретическое описание. Задачей настоящей работы являлся теоретический анализ одного из наиболее перспективных вариантов таких процессов, а именно, экстракционно-хроматографического разделения компонентов смеси в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Как и в случае центробежных экстракторов, в каждой ступени каскада организован режим полной рециркуляции органической фазы между отстойником и смесителем, и ступени каскада соединены только по потоку водной фазы. На рис. 1 приведены две схемы соединения ступеней каскада.

Для вывода расчетных зависимостей использованы два предложенных нами ранее подхода [16]:

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: aav@igic.ras.ru

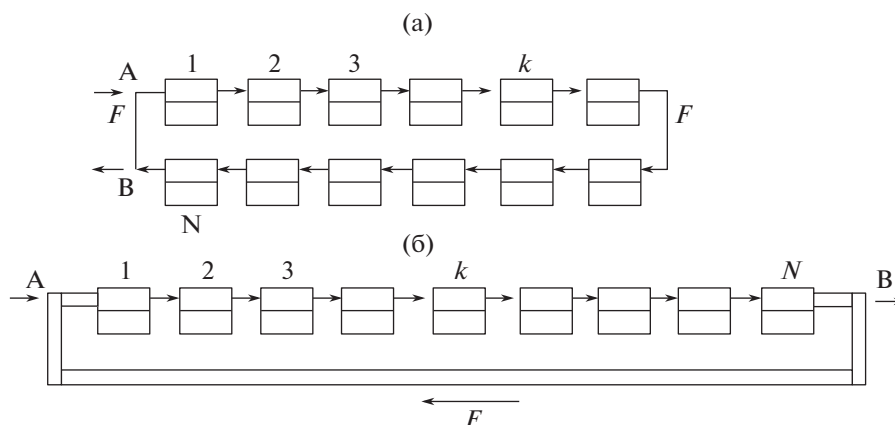


Рис. 1. Схема однородного контура (а) и контура с трубопроводом рецикла (б). А – ввод водной фазы или раствора компонентов, В – регистрация концентраций и вывод фракций компонентов, N – число ступеней в каскаде (1, 2, 3 ... k – порядковый номер ступени), F – объемная скорость подачи в каскад водной фазы.

1) циклы циркуляции компонентов смеси в системе представляем как их транспорт через ряд последовательно соединенных одинаковых каскадов; 2) допускаем, что выходные профили концентраций компонентов после каждого цикла можно описать распределением Гаусса. Для упрощения математических выкладок рассматриваем экстракционные системы с линейной зависимостью равновесных концентраций (коэффициент распределения K_D не зависит от концентрации). Следует отметить, что в ряде случаев кривую равновесия можно с достаточной для практических расчетов точностью аппроксимировать прямой. Для дальнейшего упрощения математической модели можно допустить, что циркулирующий через каскад поток в длинном трубопроводе (рис. 1б), соединяющем последнюю ступень с первой ступенью (в линии рецикла), движется в режиме идеального вытеснения.

На основании первого подхода после ряда математических преобразований получено уравнение, описывающее выходной профиль концентрации компонента с коэффициентом распределения K_D после цикла n :

$$X(n, t) = \frac{x(n, t)}{\bar{x}} = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t - (n-1)b - t_s)} \times \sum_{i=1}^{nN} \left\{ \frac{[aN(t - (n-1)b - t_s)]^{nN-i+1}}{(nN-i+1)!} \times \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{j=1}^i \frac{(aNt_s)^{j-1}}{(j-1)!} \right] \right\}. \quad (1)$$

Используя распределение Гаусса, можно получить более простую зависимость:

$$X(n, t) = \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12n)}} \times \exp\left[-\frac{3N(2n + at_s + 2ab(n-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12n)}\right]. \quad (2)$$

В уравнениях (1), (2) приняты обозначения:

$a = \frac{1}{1 - S + SK_D}$, $b = V_r/V_c$ – отношение объемов линии рецикла V_r и каскада экстракционных ступеней V_c ; N – число ступеней в каскаде; S – доля объема, занимаемая в ступенях органической (непроточной) фазой; $X = x/\bar{x}$ – безразмерная концентрация, $\bar{x} = Q/V_c = x_s F \tau_s / V_c$ – средняя концентрация в каскаде после загрузки раствора смеси; Q – количество компонента K_D в загруженном растворе, x_s – концентрация компонента в растворе; F – объемная скорость подачи в каскад водной фазы, раствора компонентов и циркуляции в замкнутом контуре; $t = \frac{\tau F}{V_c}$ – безразмерное время, $t_s = \tau_s F / V_c$ – безразмерное время загрузки смеси компонентов; τ_s – длительность периода загрузки раствора компонентов; i – порядковый номер цикла.

Расчеты показали, что для моделирования процессов разделения вместо уравнения (1) можно использовать более простую зависимость (2).

Для учета взаимного влияния соседних циклов следует суммировать концентрационные профили всех циклов:

$$X_n(t) = \sum_{i=1}^n \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12i)}} \times \exp\left[-\frac{3N(2i + at_s + 2ab(i-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12i)}\right]. \quad (3)$$

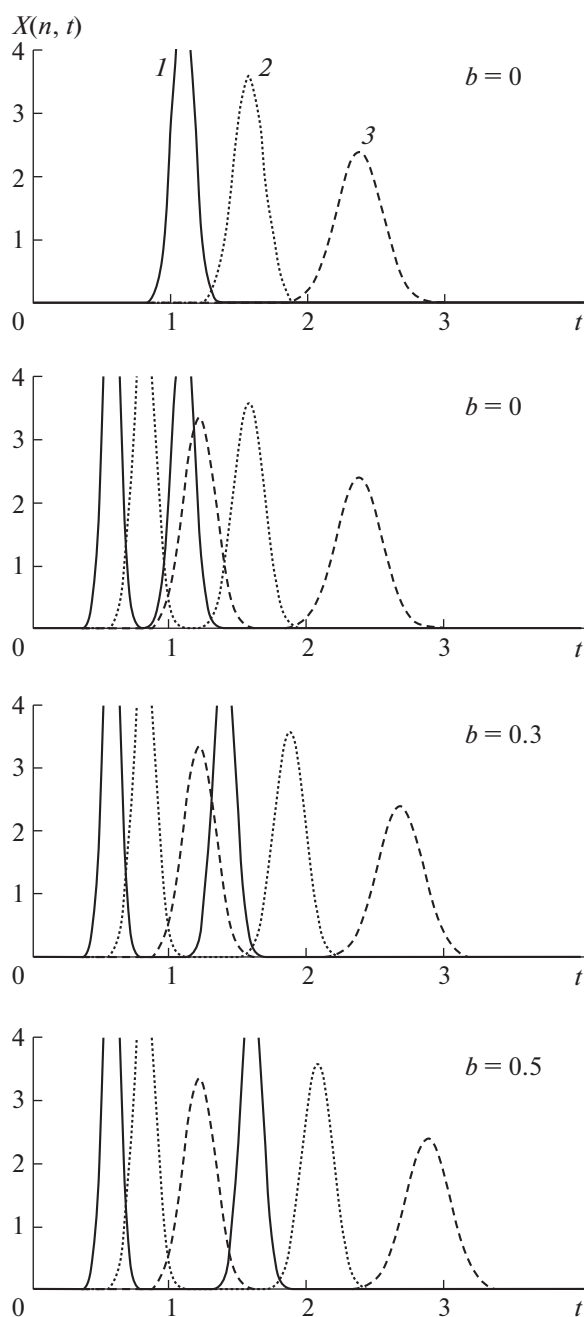


Рис. 2. Моделирование процесса разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 0.7$, $K_{D3} = 1.2$) в течение двух циклов ($n = 2$); номера кривых соответствуют номеру компонента смеси. Параметры процесса: $N = 100$; $S = 0.8$; $t_s = 0.1$.

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Рассмотрим несколько примеров разделения смесей компонентов в однородном контуре ($b = 0$) и в контуре с линией рецикла. На рис. 2 приведены результаты численного моделирования процесса разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 0.7$, $K_{D3} = 1.2$) в течение двух циклов в каскаде из ста ступеней ($N = 100$) при различных значениях параметра b : рассчитанные по уравне-

нию (2) профили концентраций после второго цикла и рассчитанные по уравнению (3) изменения концентраций компонентов в течение всего процесса рециркуляции. Как видно, в однородном контуре ($b = 0$) после второго цикла можно было бы разделить компоненты, если бы не было наложения концентрационных профилей первого и второго циклов. В неоднородном контуре за счет увеличения параметра b можно разделить компоненты смеси за два цикла.

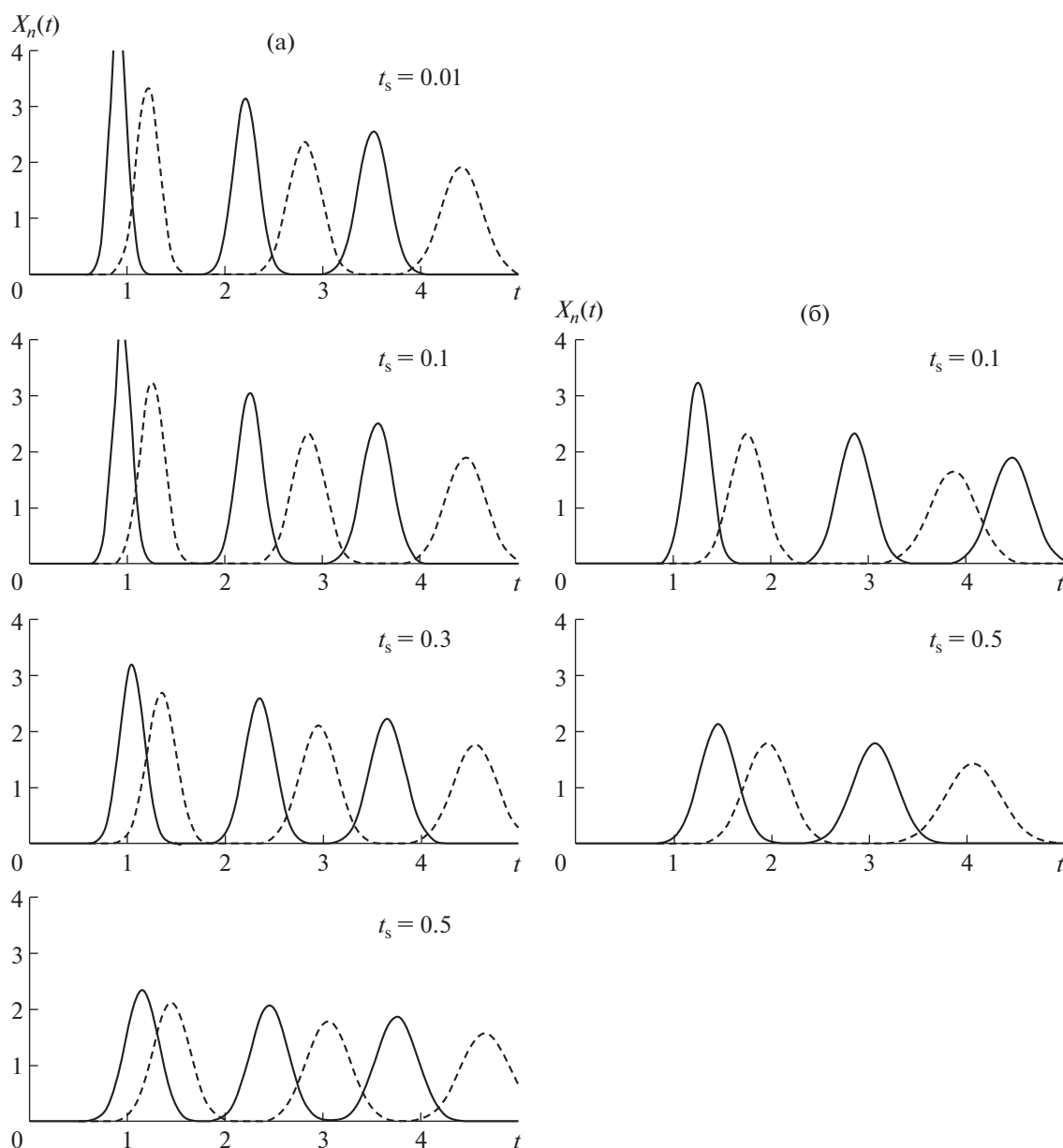


Рис. 3. Моделирование процесса разделения бинарной смеси (а) $K_{D1} = 0.8$, $K_{D2} = 1.4$ в течение трех циклов ($n = 3$); параметры процесса: $N = 100$; $S = 0.5$; $b = 0.4$; (б) $K_{D1} = 1.4$, $K_{D2} = 2.4$ в течение двух циклов ($n = 2$); параметры процесса: $N = 100$; $S = 0.5$; $b = 0.4$.

После каждого прохождения смеси через каскад экстракторов повышается степень разделения компонентов. Однако сближение и наложение концентрационных профилей соседних циклов, вызванное их размыванием при движении через каскад, ограничивают возможности процесса разделения в однородном контуре. Наличие длинного трубопровода рецикла в неоднородном контуре способствует разделению концентрационных профилей соседних циклов, тем самым позволяя увеличить количество циклов и повысить качество разделения.

На рис. 3 на примере разделения двух бинарных смесей: $K_{D1} = 0.8$, $K_{D2} = 1.4$ и $K_{D1} = 1.4$, $K_{D2} = 2.4$ показано влияние параметра t_s на качество разделения компонентов. В первом случае разделение компонентов достигается за три цикла ($n = 3$). При этом увеличение t_s от 0.01 до 0.3, что соответствует повышению производительности в 30 раз, существенно не сказывается на селективности процесса разделения. При $t_s = 0.5$ за счет частичного наложения концентрационных профилей соседних циклов качество разделения ухудшается. Во втором случае разделение компонентов дости-

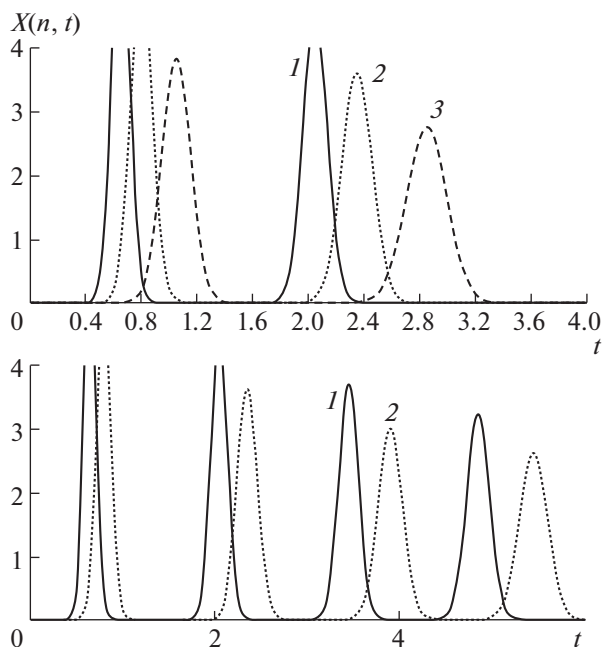


Рис. 4. Моделирование двухстадийного процесса разделения смеси $K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.5$, $K_{D3} = 1$ в течение двух и четырех циклов; номера кривых соответствуют номеру компонента смеси. Параметры процесса: $N = 100$; $S = 0.5$; $b = 0.8$; $t_s = 0.1$.

гается за два цикла, и высокая селективность процесса сохраняется и при величине $t_s = 0.5$.

Результаты моделирования двухстадийного процесса разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.5$, $K_{D3} = 1$) приведены на рис. 4. После второго цикла контур размыкается, в первую ступень каскада подается водная фаза, а из последней ступени выводится в течение времени $t = 2.6–3.2$ фракция компонента 3. Потом контур замыкается, продолжается процесс разделения, и после четвертого цикла из каскада выводятся фракции компонентов 1 и 2. Профили концентраций рассчитываются по уравнению (3) при подстановке в него значения $n = 2$ для первой стадии процесса и $n = 4$ – для второй стадии. Многостадийный метод разделения может применяться для разделения сложных многокомпонентных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преимуществами предлагаемого в настоящей статье метода экстракционного разделения в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов являются повышение качества разделения (чистоты разделяемых компонентов) за счет многократного прохождения смеси через каскад и снижение расхода реагентов (поток раствора подвижной фазы может циркулировать в каскаде до тех пор, пока наиболее медленно дви-

жущийся компонент не начнет выходить из последней ступени). К недостаткам метода можно отнести периодичность процесса. Планируются экспериментальные исследования и дальнейшее усовершенствование экстракционных процессов разделения и очистки (разработка теории непрерывных процессов), которые могут быть использованы при разработке перспективных технологий получения чистых и особо чистых веществ, в частности, в производстве редкоземельных металлов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito Y., Bowman R.L. // J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. № 6. P. 284–291. <https://doi.org/10.1093/chromsci/11.6.284>
2. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 45. P. 7761–7766. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.09.007>
3. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 5. С. 297–303.
4. Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 36. P. 6135–6143. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.103>
5. Kostanyan A.A., Voshkin A.A., Belova V.V. // Molecules. 2020. V. 25. Article no. 6020. <https://doi.org/10.3390/molecules25246020>
6. Conway W.D. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6015–6023. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.056>
7. Ignatova S., Sutherland I. The 8th International Conference on Counter-Current Chromatography Held at Brunel University, London, UK, July 23–25, 2014. J. Chromatogr. A. 2015. V. 1425. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.096>
8. Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F. // J. Nat. Prod. 2015. V. 78. P. 1765–1796. <https://doi.org/10.1021/np501065h>
9. Sun W., Jin Y., Wang C., Zhao S., Wang X., Luo M., Yan J., Tong S. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1617. Article no. 460834. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460834>
10. Morley R., Minceva M. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1594. P. 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.020>
11. Dubuis A., Masle A.L., Chahen L., Destandau E., Charon N. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1597. P. 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.031>

12. *Chami M.C., Bouju E., Lequetener C., de Vaumas R., Hadji-Minaglou F., Fernandez X., Michel T.* // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1580. P. 126–133.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.044>
13. *Conway W.D.* Countercurrent chromatography: apparatus, theory and applications. New York: VCH Publishers Inc., 1990. 475 p.
14. *Костанян А.Е., Вошкин А.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 1. С. 68–74.
15. *Kostanyan A.E., Erastov A.A.* // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1572. P. 212–216.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.039>
16. *Kostanyan A.E.* // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1423. P. 71–78.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.052>

THEORETICAL ANALYSIS OF PERIODIC PROCESSES OF EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC SEPARATION IN A CLOSED CASCADE OF APPARATUS

A. E. Kostanyan^a, Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov^a, and A. A. Voshkin^{a,#}

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: aav@igic.ras.ru*

A periodic method of extraction-chromatographic separation of a mixture of components in a closed cascade of mixing-settling extractors is proposed. The analysis of the processes of extraction separation in a closed cascade operating in the chromatography mode is carried out. The theoretical foundations of the method are developed, which are necessary for modeling of the processes of extraction-chromatographic separation; examples of modeling various variants of such processes are given. The proposed separation method can be especially useful in the development of technologies for obtaining pure and highly pure substances, in particular in the production of rare earth metals.

Keywords: hybrid processes, liquid-liquid extraction, recirculating liquid-liquid chromatography