

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**СПОСОБ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ  
В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

© 2020 г. В. П. Чижков<sup>а</sup>, В. Н. Бойцов<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

\*e-mail: boysoft@list.ru

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Рассмотрен способ проведения элементарного акта разделения в экстракционной системе жидкость–жидкость. Обсуждены условия и механизмы, позволяющие, по крайней мере в принципе, получить обратимую работу  $W_T = -\Delta G_T$ , где  $\Delta G_T$  – изменение энергии Гиббса, определяемое при полной неравновесности процесса.

*Ключевые слова:* экстракционная система, элементарный акт разделения, энергия Гиббса, термодинамическая работа, разделительный потенциал, симметричное разделение

DOI: 10.31857/S0044453720020077

Известно [1–5], что для разделения веществ, близких по своим физико-химическим свойствам, и изотопов широкое применение находят физико-химические методы, основанные на использовании двухфазных систем и элементарных актов разделения [1, 4, 5], характеризующихся небольшими значениями коэффициента разделения  $\alpha < 1.5$ . Примером является ректификация [6] – один из основных методов получения стабильных изотопов легких элементов [1, 4, 5]. Смеси изотопов и некоторых изомеров органических соединений по своим свойствам приближаются к идеализированным растворам. Возможность обратимого перевода совершенного раствора в идеальное газовое состояние и равновесное разделение компонентов газового раствора на ступенях идеального каскада обсуждены в [7–9]. Работа разделения термодинамически идеального каскада оценивалась в [9] с помощью “энтропийного потенциала разделения” [8] при учете данных [6]. Цель настоящего исследования состоит в обосновании способа обратимого проведения элементарного акта разделения в системах жидкость–жидкость [2, 3] при термодинамической интерпретации совершаемой работы с привлечением потенциала Дирака–Пайерлса [1, 5, 9].

Рассмотрим процесс разделения компонентов А и В в системе с двумя растворителями С и D, изображенной на рис. 1, в условиях независимого распределения разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися растворителями – экстрагентами [2]. Данная система представляет собой ступень каскада, описанного в [2, 10, 11].

При использовании двух взаимонерастворимых экстрагентов в количествах  $C_0$  и  $D_0$  молей в систему с одной стороны подаются два бесконечно разбавленных раствора, содержащих разделяемые компоненты А и В в количествах  $A_{01} + B_{01}$  и  $A_{02} + B_{02}$  молей, а с другой стороны выводятся два аналогичных раствора, содержащих  $A_1 + B_1$  и  $A_2 + B_2$  молей разделяемых компонентов. Однократный акт разделения будем характеризовать параметрами

$$\alpha = K_B^*/K_A^* = \frac{B_1/B_0 \left[ \frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} \right]^{-1}}{A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$

где

$$B_0 = B_1 + B_2 = B_{01} + B_{02},$$

$$A_0 = A_1 + A_2 = A_{01} + A_{02}.$$

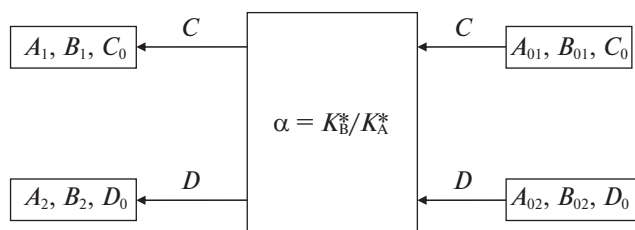


Рис. 1. Ступень экстракционного каскада.

Коэффициенты  $K_B^*$  и  $K_A^*$  следуют из уравнений

$$K_B^* = (B_1/C_0)/(B_2/D_0),$$

$$K_A^* = (A_1/C_0)/(A_2/D_0).$$

Для рассматриваемой системы принимаются равенства

$$k_0 = \frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01}}{A_{02} + B_{02}} = \frac{C_0}{D_0},$$

характеризующие степень деления смеси [10, 11]. Оптимальным условиям разделения [2, 11] отвечают соотношения

$$C_0 = D_0,$$

$$(K_B^* K_A^*)^{1/2} = 1/k_0 = 1,$$

$$\beta = \alpha^{1/2} = \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0},$$

$$B_1/B_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = A_2/A_0,$$

$$B_2/B_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1) = A_1/A_0,$$

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = \frac{B_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 = \frac{A_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1},$$

которые определяют также симметричное разделение [2] ( $\beta = \alpha^{1/2}$  [8, 10, 11]) и справедливы для любой ступени экстракционного каскада.

Возможные пути перехода системы жидкость–жидкость из начального состояния (Н) в конечное (К) показаны схематично на рис. 2. Термодинамический эффект разделения заключается в изменении свободной энергии системы и энтропии смешения [5, 6]. Изменение энергии Гиббса, определяемое с привлечением соответствующих химических потенциалов  $\mu_i^j$  [12] для предельно

разбавленных растворов, следует из соотношений [11]:

$$\begin{aligned} -\Delta G_T &= \Delta n_B RT \ln \frac{B_1/(A_1 + B_1 + C_0)}{B_2/(A_2 + B_2 + D_0)} - \\ &- \Delta n_A RT \ln \frac{A_1/(A_1 + B_1 + C_0)}{A_2/(A_2 + B_2 + D_0)} - \\ &- RT \{ B_1 \ln [B_1/(A_1 + B_1 + C_0)] + \\ &+ B_2 \ln [B_2/(A_2 + B_2 + D_0)] + \\ &+ A_1 \ln [A_1/(A_1 + B_1 + C_0)] + \\ &+ A_2 \ln [A_2/(A_2 + B_2 + D_0)] + \\ &+ C_0 \ln [C_0/(A_1 + B_1 + C_0)] + \\ &+ D_0 \ln [D_0/(A_2 + B_2 + D_0)] - \\ &- B_{01} \ln [B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)] - \\ &- B_{02} \ln [B_{02}/(A_{02} + B_2 + D_0)] - \\ &- A_{01} \ln [A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)] - \\ &- A_{02} \ln [A_{02}/(A_{02} + B_{02} + D_0)] - \\ &- C_0 \ln [C_0/(A_{01} + B_{01} + C_0)] - \\ &- D_0 \ln [D_0/(A_{02} + B_{02} + D_0)] \} = \\ &= \Delta n_B RT \ln \frac{B_1/C_0}{B_2/D_0} - \Delta n_A RT \ln \frac{A_1/C_0}{A_2/D_0} \\ &+ RT(\Delta n_B - \Delta n_A) \left[ \frac{A_2 + B_2}{D_0} - \frac{A_1 + B_1}{C_0} \right] - \\ &- RT [ B_1 \ln (B_1/C_0) + B_2 \ln (B_2/D_0) + A_1 \ln (A_1/C_0) + \\ &+ A_2 \ln (A_2/D_0) - B_{01} \ln (B_{01}/C_0) - B_{02} \ln (B_{02}/D_0) - \\ &- A_{01} \ln (A_{01}/C_0) - A_{02} \ln (A_{02}/D_0) ] - \\ &- RT(\Delta n_B - \Delta n_A) \left[ \frac{A_2 + B_2}{D_0} - \frac{A_1 + B_1}{C_0} \right] = \\ &= \Delta n_B RT \ln K_B^* - \Delta n_A RT \ln K_A^* - T \Delta S, \end{aligned}$$

где [11, 12]

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \right. \right. \\ &+ \left. \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{D_0/(C_0 + D_0)} \right] + \\ &+ A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \right. \\ &+ \left. \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{D_0/(C_0 + D_0)} \right] \left. \right\}. \end{aligned}$$

Указанные соотношения можно получить, используя приведенные выше уравнения и применяя приближенные формулы:

$$\begin{aligned} \ln [B/(A + B + C)] &= \\ &= \ln (B/C) + \ln \left[ 1 / \left( 1 + \frac{A + B}{C} \right) \right] = \ln (B/C) - \frac{A + B}{C}, \end{aligned}$$

$$\ln[A/(A+B+C)] = \ln(A/C) - \frac{A+B}{C},$$

$$\ln[B/(A+B+D)] = \ln(B/D) - \frac{A+B}{D},$$

$$\ln[A/(A+B+D)] = \ln(A/D) - \frac{A+B}{D},$$

$$\begin{aligned} \ln[C/(A+B+C)] &= \\ &= \ln\left[1/\left(1 + \frac{A+B}{C}\right)\right] = -\frac{A+B}{C}, \end{aligned}$$

$$\ln[D/(A+B+D)] = -\frac{A+B}{D}.$$

В этих формулах  $(A+B)/C$  и  $(A+B)/D$  – малые числа, и чем меньше их абсолютные значения (чем более разбавлены растворы), тем меньше погрешность каждой формулы. Убыль энергии Гиббса, соответствующая оптимальным условиям разделения при экстракции, следует по данным [11] из уравнения

$$\begin{aligned} -\Delta G_T &= \frac{q}{2} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} - \\ &- qRT \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right]. \end{aligned}$$

Здесь и выше  $q = A_0 + B_0$  (в общем случае  $A_0 \neq B_0$ ),  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура и

$$\Delta G_T = G_K - G_H = \Delta G_T^* - T\Delta S_K^H.$$

В последнем уравнении энергия  $G_H$  отвечает начальному состоянию экстракционной системы, а  $G_K$  – характеризует ее конечное состояние. По данным [11, 12]

$$G_H = A_0\mu_A^C + B_0\mu_B^C + C_0\mu_C^C + A_{02}\mu_A^D + B_{02}\mu_B^D + D_0\mu_D^D,$$

$$G_K = A_1\mu_A^C + B_1\mu_B^C + C_0\mu_C^C + A_2\mu_A^D + B_2\mu_B^D + D_0\mu_D^D,$$

$$\begin{aligned} -\Delta G_T^* &= \Delta n_B RT \ln K_B^* - \Delta n_A RT \ln K_A^* = \\ &= \frac{\Delta n_A + \Delta n_B}{2} RT \ln \alpha = \frac{A_0 + B_0}{2} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}. \end{aligned}$$

Учитывая приведенные уравнения, получим

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -\frac{q}{2} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} + \\ &+ qf(\alpha) RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}, \end{aligned}$$

где [9]

$$\begin{aligned} f(\alpha) &= \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \left[ \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \right]^{-1}. \end{aligned}$$

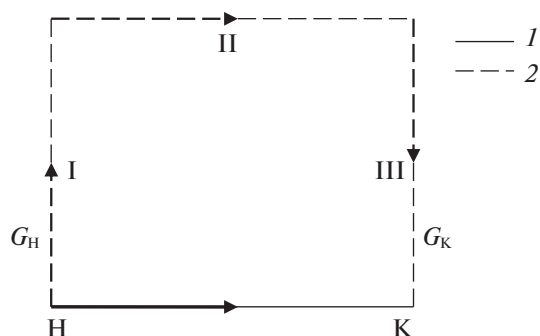


Рис. 2. Два варианта перехода системы из начального состояния (H) в конечное (K); 1 – переход в условиях полной неравновесности процесса, 2 – обратимый переход; I – обратимое испарение растворов ( $C_0, A_{01} + B_{01}$  и  $D_0, A_{02} + B_{02}$ ), II – равновесное разделение компонентов А и В смеси; III – обратимая конденсация паров ( $C_0, A_1 + B_1$  и  $D_0, A_2 + B_2$ );  $G_H, G_K$  – энергии Гиббса.

При  $\alpha \leq 1.5$  имеем  $f(\alpha) \approx 0.25$ , поэтому для тонкого разделения [1] можно написать равенства

$$\Delta G_T = -q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = -q \frac{RT}{4} \frac{(\alpha - 1)^2}{8},$$

из которых следует, что  $\Delta G_T < 0$ . Если  $\Delta G_T < 0$ , то с точки зрения химической термодинамики [13] процесс является самопроизвольным и способным совершить обратимую работу  $W_T = -\Delta G_T$  [11, 13]. Отметим, что название “работа разделения” для  $W = q(\alpha - 1)^2/8$  было предложено Юри в 1939 году [1, 5].

Рассмотрим способ обратимого проведения элементарного акта симметричного разделения, полагая  $k_0 = 1$  и используя подход, близкий к применяемому в [14] при термодинамической интерпретации обратимого процесса перегонки растворителя в раствор какого-либо нелетучего вещества. Известно, что существует принципиальная возможность обратимого перевода чистых жидкостей [13, 14] и совершенного раствора [7–9] в идеальное газовое состояние. Возможен подобный обратимый перевод в идеальное газовое состояние и различных бесконечно разбавленных растворов, содержащих летучие вещества. При таком переводе в равных объемах различных газов С и D при одинаковой температуре и одинаковом давлении будет содержаться одинаковое количество молей этих газов (в соответствии с уравнением состояния идеальных газов и законом Авогадро). Учитывая сказанное, переход термодинамической системы из начального положения в конечное (и наоборот) можно представить проходящим через ряд промежуточных состояний [13] по пути осуществления обратимых процессов в соответствии со схемой, изображенной на рис. 2 (пунктирные линии). Непол-

ное равновесное разделение компонентов А и В возможно осуществить с использованием описанных ранее вариантов системы с движущимися полупроницаемыми поршнями [15, 16]. В системе [16] разделение А и В проводится в присутствии инертного газа, свободно проникающего через полупроницаемые поршни. В рассматриваемом переходе инертный газ заменяется в равных объемах системы [15, 16] на С и D. Смещения паров С и D возможно избежать, разделив, например, равные объемы системы [15, 16] неподвижной перегородкой, непроницаемой для С и D и свободно пропускающей А и В.

Перейдем к интерпретации обратимой работы в данном гипотетическом способе однократного равновесного разделения. Подобно тому, как это сделано в [14], представляется необходимым рассматривать в нашем случае следующую сумму работ:

$$\Sigma A = A_I + A_{II} + A_{III},$$

где  $A_I$  – работа обратимого процесса испарения исходных бесконечно разбавленных растворов ( $C_0 \gg A_{01} + B_{01}$ ,  $D_0 \gg A_{02} + B_{02}$ ),  $A_{II} = W_T$  – работа, совершаемая в варианте равновесного разделения компонентов А и В в присутствии паров С и D, свободно проникающих через полупроницаемые поршни,  $A_{III}$  – работа обратимого процесса конденсации паров, обогащенных разделяемыми компонентами ( $C_0 \gg A_1 + B_1$ ,  $D_0 \gg A_2 + B_2$ ). Работа  $W_T$  предполагается равной максимальной работе, получаемой в обратном процессе. Здесь прослеживается некоторая аналогия с подъемом и опусканием груза [9, 13, 17, 18].

С помощью экстракции [2, 3, 17] можно разделить компоненты смеси, различающиеся по своей химической природе, а не по физическим свойствам (например, по величине давления их паров). Учитывая сказанное, принимаем  $p_A^0 = p_B^0$ , где  $p_A^0$  и  $p_B^0$  – давления насыщенных паров чистых А и В. Тогда для рассматриваемых обратимых процессов испарения и конденсации предельно разбавленных растворов возможно, очевидно, написать равенство  $A_I + A_{II} = 0$  [14]. По данным [15, 16] для произвольных значений  $\alpha$  соответственно имеем

$$W_T = qf(\alpha)RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = T\Delta S_H^K = -\Delta \tilde{U},$$

где  $\Delta \tilde{U}$  – потребная энергия. Поэтому для обратимого элементарного акта разделения представляется возможным [9] записать следующие равенства

$$-\Delta G_T = q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = W_T = T\Delta S_H^K.$$

Следовательно, в указанных условиях проведения процесса  $A_I + A_{II} = 0$  и совершается работа  $W_T = -\Delta G_T$  [11, 13], определяемая с использованием разделительного потенциала [1, 15].

Рассмотренный способ обратимого проведения процесса можно реализовать в принципе на каждой ступени каскада [10, 11]. Тогда для каскада в целом, учитывая результаты, полученные в [11], можно написать

$$\begin{aligned} -\Delta \tilde{G}_T &= \frac{q_0}{2} RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} - \\ &- q_0 f(\alpha) RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \\ &= \left[ \frac{q_0}{2} RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} - \right. \\ &\left. - 2q_0 f(\alpha) RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} \right] + W_{T,K}, \end{aligned}$$

где  $q_0$  – количество молей эквимольной смеси А и В, поступающей в каскад [11],  $\tilde{\alpha}$  – коэффициент разделения каскада [11] и

$$W_{T,K} = q_0 f(\alpha) RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Здесь  $f(\alpha) \approx 0.25$ . Поэтому для значений  $\alpha \leq 1.5$  возможно принять

$$W_{T,K} = \frac{RT}{4} W_K,$$

где  $W_K$  характеризует приращение ценности смеси [1, 5, 11] и определяется в [11] из уравнения

$$W_K = q_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = q_0 \Phi(x_p).$$

Здесь  $\Phi(x_p)$  – разделительный потенциал или функция Дирака–Пайерлса [11].

Таким образом, из полученных данных следует, что для рассмотренного самопроизвольного процесса разделения возможно сконструировать, по крайней мере в принципе, механизмы, позволяющие получить в равновесном процессе обратимую работу  $W_T = -\Delta G_T$ . Данное равенство вытекает также из уравнений первого и второго законов термодинамики [6] с учетом [12, 17]. Суммарная работа  $W_{T,K} = -\Delta \tilde{G}_T$  определяется с привлечением потенциала  $\Phi(x_p)$  и по своей величине не отличается от суммарной работы разделения, совершаемой на ступенях газового каскада [16].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966, 722 с.

3. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна и Г. Гарсини. М.: Мир, 1978. 627 с.
4. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. 205 с.
5. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
6. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
7. Голуб А.Е., Ефремов А.А., Аронов А.Р. // Теор. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. С. 297.
8. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1066.
9. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1397.
10. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2012. Т. 86. № 1. С. 139.
11. Чишков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В. // Там же. 2011. Т. 85. № 3. С. 565.
12. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 391.
13. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. 340 с.
14. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Metallurgy, 1968. С. 40.
15. Чишков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 585.
16. Чишков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В. // Там же. 2010. Т. 84. № 10. С. 1943.
17. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во. ин. литер., 1963. 299 с.
18. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир., 1983. 491 с.