

ФИЗИКОХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 542.61;66.021.3;66.061.35

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ  
ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2021 г. В. В. Белова<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: belova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 10.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Проведены расчетные исследования процессов разделения смесей из двух и трех компонентов на примере редкоземельных металлов методом рециркуляционной жидкость-жидкостной хроматографии при варьировании различных параметров процесса. Показано, что с помощью метода рециркуляционной жидкость-жидкостной хроматографии возможно разделение сложных смесей редкоземельных металлов с различными коэффициентами распределения металлов.

*Ключевые слова:* моделирование, разделение, редкоземельные металлы

DOI: 10.31857/S0044457X21110027

ВВЕДЕНИЕ

Метод жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (**ЖХСНФ**) отличается от классической жидкостной хроматографии отсутствием твердого носителя неподвижной фазы, когда обе фазы находятся в свободном жидком состоянии [1–24]. Перераспределение компонентов вводимой пробы происходит между двумя жидкими фазами, одна из которых удерживается в колонке с помощью центробежных сил, а вторая перемещается относительно первой, контактирует с ней, увлекая с собой разделяемую смесь.

Эффективность ЖХСНФ может быть повышена за счет рециркуляции разделяемой смеси в замкнутом контуре [6, 11–13], когда проба многократно проходит через одну и ту же колонку, что симулирует увеличение ее длины. В процессах рециркуляционной жидкостной хроматографии вход и выход хроматографического аппарата соединяются между собой, образуя замкнутый контур, в котором циркулирует подвижная фаза. Проба, представляющая собой смесь компонентов, вводится в контур на входе в аппарат и циркулирует в нем до достижения требуемой степени разделения.

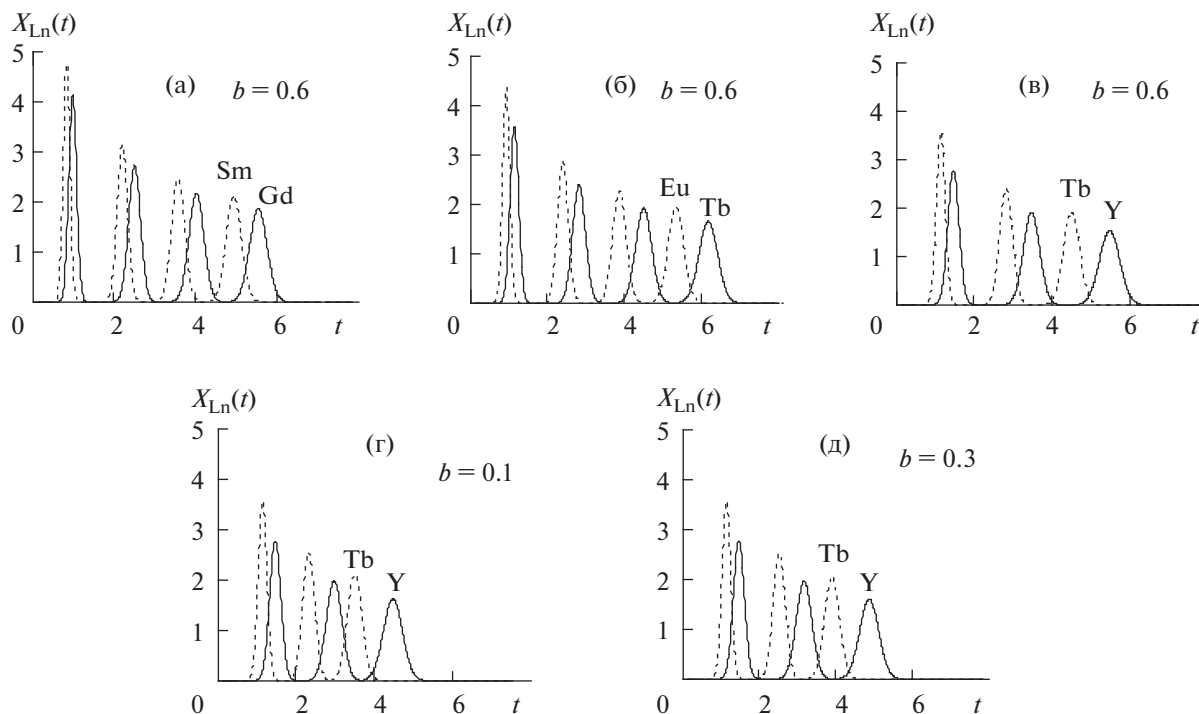
Метод рециркуляционной жидкостной хроматографии перспективен для промышленного разделения веществ. Для повышения производительности ЖХСНФ с замкнутым циклом рецир-

куляции в работах [22–24] предложено использовать полунепрерывные трехстадийные процессы: 1 – непрерывную загрузку раствора смеси в течение определенного времени; 2 – разделение компонентов в замкнутом цикле рециркуляции; 3 – элюирование фракций разделенных компонентов с подвижной фазой.

Ранее нами проводились расчетные исследования по разделению смесей металлов методом рециркуляционной жидкостной хроматографии с импульсным вводом пробы [25, 26]. Цель настоящего исследования – анализ возможностей использования метода ЖХСНФ с замкнутым циклом рециркуляции для разделения смесей редкоземельных металлов (**РЗМ**) с непрерывной загрузкой раствора смеси в течение более длительного времени.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Математическое описание процессов разделения веществ методом рециркуляционной жидкостной хроматографии с непрерывной загрузкой смеси в течение определенного времени представлено в работах [22–24]. Теоретическая зависимость, описывающая выходной профиль концентрации компонента с коэффициентом распределения  $K_D$ , имеет следующий вид [22]:



**Рис. 1.** Моделирование разделения бинарных смесей РЗМ из хлоридных растворов при различных отношениях объемов системы рециркуляции ( $b$ ) при  $N = 100$ ,  $N_{ec} = 100$ ,  $n = 4$  (а, б),  $n = 3$  (в, г, д),  $S_f = 0.5$ ,  $t_s = 0.1$ .

$$X_n(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma(i)} \exp\left[-\frac{(t_R(i) - t)^2}{2\sigma^2(i)}\right], \quad (1)$$

где

$$\sigma^2(i) = \frac{1}{Na^2} + \frac{t_s^2}{12} + \frac{i-1}{N_{ef}a^2}, \quad (2)$$

$$t_R(i) = \frac{i}{a} + \frac{t_s}{2} + b(i-1), \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{1 - S_f + S_f K_D}, \quad (4)$$

$$N_{ef} = \frac{NN_{ec}}{N_{ec} + Na^2b^2}, \quad (5)$$

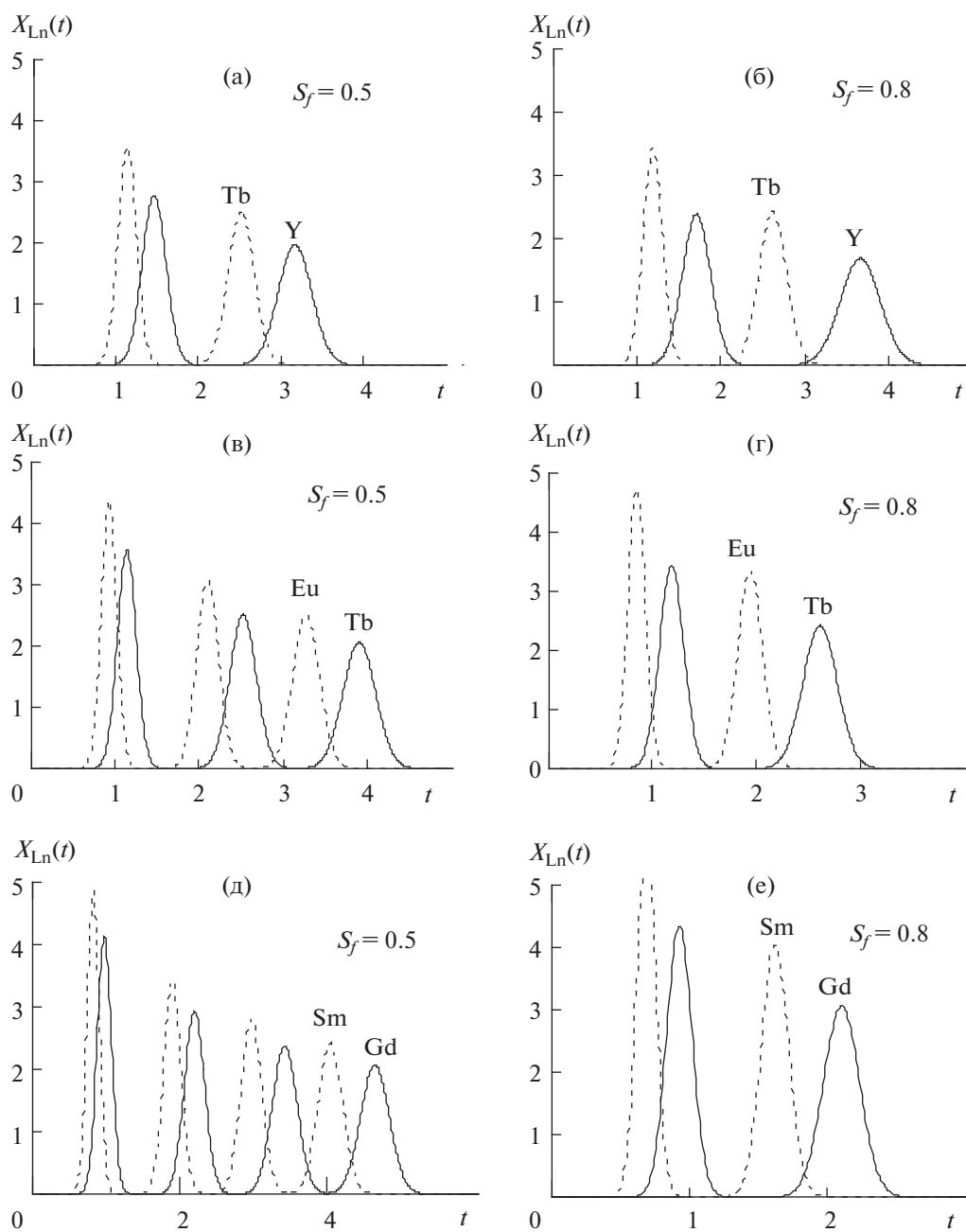
$b = V_{ec}/V_c$  – отношение объема рециркуляционной системы  $V_{ec}$  (дополнительный объем колонки: соединительные линии, насос, детектор, клапаны) к объему колонки  $V_c$ ;  $i = 0, 1, 2, \dots, n$  – текущее количество циклов;  $N$  – количество равновесных ячеек в колонке;  $N_{ec}$  – количество идеально перемешанных ячеек в системе рециркуляции;  $S_f$  – доля объема неподвижной фазы в колонке;  $t = \tau_f/V_c$  – безразмерное время;  $X = x/\bar{x}$  – нормализованная концентрация компонента;  $t_s = \tau_s F/V_c$  – нормированное время загрузки раствора смеси;  $\bar{x} = Q/V_c = x_s F \tau_s / V_c$  – средняя концентрация компонента в колонке;

$Q = x_s F \tau_s$  – количество компонента во введенной пробе в течение времени  $\tau_s$ ;  $F$  – объемный расход подвижной фазы;  $x_s$  – концентрация компонента в смеси;  $x$  – концентрация компонента в подвижной фазе на выходе из колонки;  $\tau$  – время.

Уравнения (1)–(5) применяли для моделирования процессов разделения на примере РЗМ из растворов их смесей в программе Mathcad. Для расчетных исследований использовали экспериментальные значения коэффициентов распределения, полученные при экстракции РЗМ из хлоридных растворов в системе с 0.05 М раствором ди(2-этилгексил)фосфата метилтриоктиламмония в толуоле [27], а именно: 0.54 (Sm), 0.74 (Eu), 0.84 (Gd), 1.16 (Tb), 1.81 (Y).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты моделирования процессов разделения бинарных смесей РЗМ Sm–Gd, Eu–Tb, Tb–Y с постоянными коэффициентами разделения ( $\beta = 1.56$ ) методом рециркуляционной хроматографии. При постоянном отношении объема системы рециркуляции к объему колонки ( $b = 0.6$ ) разделение металлов улучшается с ростом коэффициентов распределения разделяемых металлов. Так, в отличие от смесей Sm–Gd и Eu–Tb (рис. 1а, 1б), разделение которых возможно за четыре рецикла, смесь Tb–Y



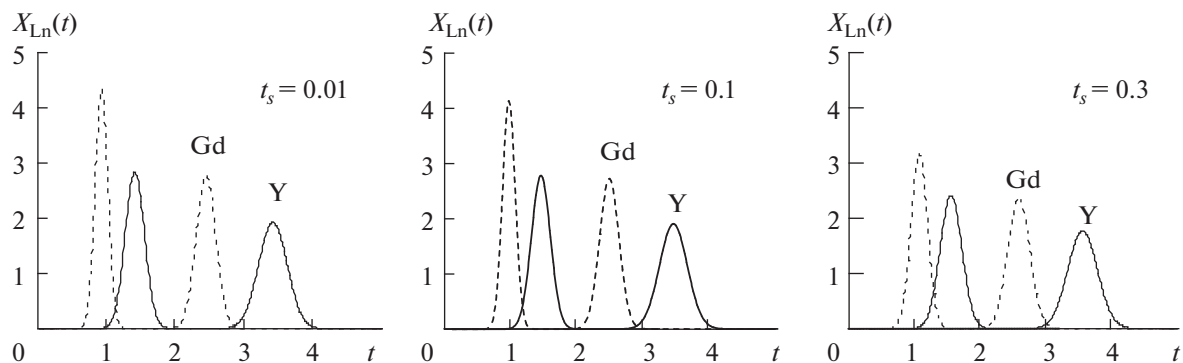
**Рис. 2.** Моделирование разделения бинарных смесей РЗМ из хлоридных растворов при различных значениях доли объема неподвижной фазы в колонке ( $S_f$ ) при  $N = 100$ ,  $N_{ec} = 100$ ,  $n = 2$  (а, б, г, е),  $n = 3$  (в),  $n = 4$  (д),  $b = 0.3$ ,  $t_s = 0.1$ .

(рис. 1в) может быть эффективно разделена при проведении трех циклов рециркуляции.

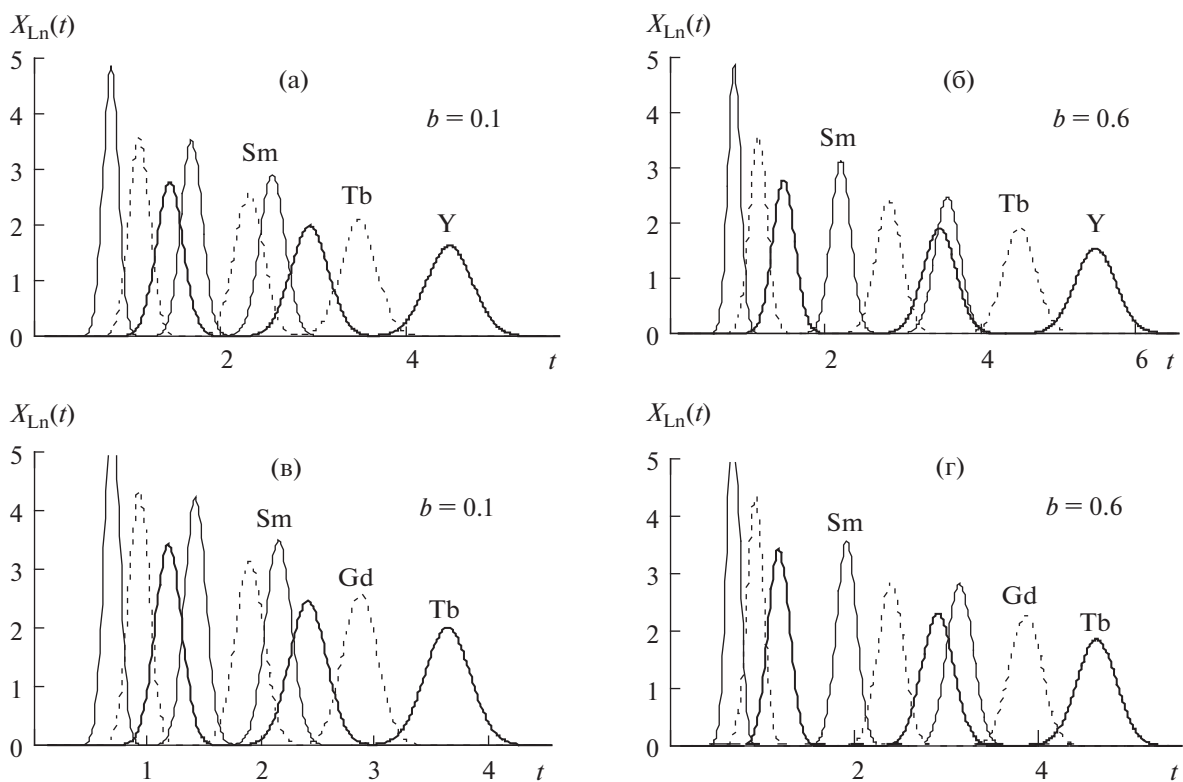
Моделирование разделения бинарной смеси Tb–Y при различных значениях  $b$  (рис. 1в–1д) показало, что увеличение доли объема рециркуляционной системы способствует лучшему разделению РЗМ в смеси. При варьировании значений  $b$  от 0.1 до 0.6 наилучшее разделение этих металлов происходит при  $b = 0.6$ .

Исследование влияния доли объема неподвижной фазы в колонке ( $S_f$ ) на разделение РЗМ

также проводили на бинарных смесях Sm–Gd, Eu–Tb, Tb–Y с постоянными коэффициентами разделения  $\beta$ , равными 1.56 (рис. 2). При  $S_f = 0.5$  разделение Tb и Y возможно при проведении двух циклов рециркуляции (рис. 2а), Eu и Tb – трех циклов (рис. 2в), Sm и Gd – четырех циклов рециркуляции (рис. 2д). Следует отметить, что разделение РЗМ при постоянном значении  $S_f = 0.5$  происходит эффективнее для металлов с более высокими коэффициентами распределения, как и при постоянных значениях  $b$  (рис. 1). Увеличе-



**Рис. 3.** Моделирование разделения смесей Gd и Y из хлоридных растворов при различных значениях нормированного времени введения раствора смеси металлов в chromatографическую установку ( $t_s$ ) при  $N = 100$ ,  $N_{ec} = 100$ ,  $n = 2$ ,  $S_f = 0.5$ ,  $b = 0.6$ .



**Рис. 4.** Моделирование разделения смесей Sm, Tb, Y (а, б) и Sm, Gd, Tb (в, г) из хлоридных растворов при различных значениях параметров  $b$  и  $S_f$  при  $N = 100$ ,  $N_{ec} = 100$ ,  $n = 3$ ,  $S_f = 0.5$  (а, б) и  $0.8$  (в, г),  $t_s = 0.1$ .

ние значений  $S_f$  до 0.8 существенно улучшает разделение всех пар металлов, которые могут быть разделены за два цикла рециркуляции, однако с разной степенью эффективности (рис. 2б, 2г, 2е).

При практическом использовании метода рециркуляционной chromatографии с непрерывной загрузкой раствора смеси важным параметром, влияющим на процесс, является время загрузки  $t_s$ . При разделении смесей Gd и Y (рис. 3) было показано, что при импульсном вводе ( $t_s = 0.01$ ) и

увеличении времени загрузки в 10 ( $t_s = 0.1$ ) и 30 раз ( $t_s = 0.3$ ) не наблюдается существенного ухудшения разделения этих металлов, т.е. данный метод имеет практическое значение.

Результаты моделирования процессов разделения смесей трех металлов (Sm, Tb, Y и Sm, Gd, Tb) показаны на рис. 4. Из полученных данных следует, что при  $b = 0.1$  ( $S_f = 0.5$ ) невозможно провести разделение Sm, Tb, Y (рис. 4а). Увеличение значений параметра  $b$  до 0.6 позволяет отделить

самарий после прохождения пробы в контуре в течение двух циклов, а тербий и иттрий разделяются после прохождения пробы по замкнутому контуру в течение трех циклов (рис. 4б). Моделирование процессов разделения смеси Sm, Gd, Tb при  $S_f = 0.5$  показало, что разделение этих металлов не наблюдается при варьировании параметра  $b$  от 0.1 до 0.6. Увеличение значений  $S_f$  до 0.8 также не улучшает разделения этих металлов при  $b = 0.1$  (рис. 4в). Повышение значения  $b$  до 0.6 делает возможным отделение самария после двух рециклов, а гадолиний и тербий могут быть разделены после проведения трех циклов рециркуляции (рис. 4г).

Были проведены расчеты при варьировании параметра  $N_{ec}$  (количество идеально перемешанных ячеек в системе рециркуляции), которые показали, что изменение этого параметра в пределах от 40 до 200 практически не влияет на эффективность разделения РЗМ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчетные исследования на примере разделения РЗМ показали, что с помощью рециркуляционной жидкость-жидкостной хроматографии при варьировании параметров проведения процессов, таких как доли объема рециркуляционной системы ( $b$ ), доли объема неподвижной фазы в колонке ( $S_f$ ) и нормированного времени загрузки раствора ( $t_s$ ), возможно разделение металлов из их смесей в условиях непрерывной загрузки растворов смесей металлов. Таким образом, полученные результаты показали перспективность использования ЖХСНФ с замкнутым циклом рециркуляции в производстве.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-53-18007).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito Y. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1065. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.044>
2. Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1254. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.036>
3. Костянян А.Е. // Хим. технология. 2004. Т. 5. № 8. С. 39.
4. Kostanyan A.E., Erastov A.A., Shishilov O.N. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1347. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.064>
5. Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.010>
6. Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.074>
7. Chollet S., Marchal L., Meucci J. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1388. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.043>
8. Костянян А.Е., Ерастов А.А., Шишилов О.Н. // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 4. С. 237. [Kostanyan A.E., Erastov A.A., Shishilov O.N. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 4. P. 560.]
9. Hewitson P., Sutherland I.A., Kostanyan A.E. et al. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1303. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.06.023>
10. Conway W.D., Ito Y. // J. Liq. Chromatogr. 1985. V. 8. P. 2194.
11. Kostanyan A., Martynova M., Erastov A., Belova V. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1560. С. 26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.032>
12. Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1423. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.052>
13. Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1462. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.079>
14. Kostanyan A.E., Shishilov O.N. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1552. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.010>
15. Костянян А.Е. // Теор. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 2. С. 189. [Kostanyan A.E. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 2. P. 183. <https://doi.org/10.1134/S0040579515020050>.]
16. Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1462. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.079>
17. Kostanyan A.E., Belova V.V. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1588. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.018>
18. Kostanyan A.E., Galieva Z.N. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1603. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.024>
19. Мартынова М.М., Апостолов А.Г., Костянян А.Е. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 12. С. 558.
20. Мартынова М.М., Апостолов А.Г., Костянян А.Е. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 11. С. 507.
21. Костянян А.Е. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 11. С. 980.
22. Kostanyan A.E., Belova V.V. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1633. P. 461630. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461630>
23. Kostanyan A., Martynova M. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1614. P. 460735. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460735>
24. Костянян А.Е. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1666. [Kostanyan A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 287. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120170>]
25. Белова В.В. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 10. С. 469.
26. Белова В.В. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 443. [Belova V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040046>]
27. Заходяева Ю.А., Белова В.В., Егорова Н.С., Холькин А.И. // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 1. С. 23.