

УДК 622.795

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2024 г. А. Е. Костанян*, Д. В. Лобович, А. А. Вошкин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

*e-mail: kost@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.07.2024

После доработки 26.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Для разделения редкоземельных элементов в промышленном масштабе в настоящее время используются методы жидкостной экстракции, обычно реализуемые в сложных многостадийных системах, состоящих из множества смесительно-отстойных экстракторов. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу процессов разделения редкоземельных элементов в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме жидкостно-жидкостной хроматографии. Благодаря простоте реализуемой схемы и возможности проведения разделения в одной технологической операции, была показана перспективность применения методов жидкостно-жидкостной хроматографии для разделения и выделения из водных растворов концентрированных фракций редкоземельных элементов в каскаде смесительно-отстойных экстракторов.

Ключевые слова: математическое моделирование процессов жидкостно-жидкостной хроматографии, разделение редкоземельных элементов, каскад смесительно-отстойных экстракторов

DOI: 10.31857/S0040357124050015 **EDN:** WDQGTU

ВВЕДЕНИЕ

В производстве редкоземельных элементов (РЗЭ) одной из основных стадий технологии является стадия разделения. В промышленности в настоящее время для разделения редкоземельных элементов, как правило, применяются методы жидкостной экстракции [1–12] реализуемые в каскадах смесительно-отстойных экстракторов. При этом используются сложные многостадийные схемы, включающие сотни смесительно-отстойных экстракторов. В связи с этим разработка новых более простых и эффективных промышленных методов разделения РЗЭ, особенно для получения индивидуальных редкоземельных элементов высокой степени чистоты, представляет большой практический интерес.

Для получения в аналитических и препаративных масштабах индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты применяются различные хроматографические методы [13–22]. Из них наиболее перспективным являются сравнительно новые методы жидкостно-жидкостной хроматографии, в которых в отличие от классической

жидкостной хроматографии обе фазы находятся в свободном жидком состоянии, и стационарная (неподвижная) фаза обладает подвижностью в пределах аппарата [23–38].

В отличие от жидкостной экстракции, где процессы массообмена осуществляются в непрерывном стационарном режиме, процессы хроматографического разделения проводятся в нестационарном периодическом режиме. Это создает возможность разделения многокомпонентных смесей в одной технологической операции. Методами экстракции в одной технологической операции можно разделить только бинарные смеси. Кроме того, достоинством хроматографических методов является высокая степень чистоты (до 100%) получаемых продуктов, малый объем используемых органических растворителей и реагентов. Поэтому хроматографические процессы разделения менее материало- и энергоемки. Однако применяемые в настоящее время методы и аппаратура процессов жидкостно-жидкостной хроматографии малопродуктивны; они не могут быть использованы для реализации в промышленных масштабах, в частности в гидроме-

таллургии, где требуется переработка больших объемов технологических растворов. Достоинством экстракционных процессов и аппаратов является высокая производительность (производительность каскада смесительно-отстойных экстракторов на один-два порядка превышает производительность известных устройств жидкостно-жидкостной хроматографии).

В ИОНХ им. Курнакова РАН с использованием классического экстракционного оборудования — тарельчатых экстракционных колонн [39–41] и каскада смесительно-отстойных экстракторов [42–45] разрабатываются высокопроизводительные и высокоэффективные экстракционные методы разделения на основе принципов хроматографии. Цель настоящей работы состоит в анализе возможности применения этих методов для разделения РЗЭ. Так как смесительно-отстойные экстракторы широко применяются в гидрометаллургии, в данной работе был проведен анализ процессов разделения и выделения из водных растворов концентрированных фракций РЗЭ в каскаде экстракторов, работающих в режиме жидкостно-жидкостной хроматографии. При работе в режиме хроматографии проточная (в терминах хроматографии — подвижная) водная фаза подается в первую ступень каскада и выводится из последней ступени. Удерживание непроточной (в терминах хроматографии — неподвижной) органической фазы в экстракторах происходит путем полной ее рециркуляции между отстойником и смесителем в каждой ступени каскада. В зависимости от решаемых задач возможны различные варианты организации процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов. Рассмотрим наиболее перспективные для промышленного применения схемы и режимы таких процессов.

Для анализа процессов разделения РЗЭ в каскаде экстракторов методами жидкостно-жидкостной хроматографии воспользуемся экспериментальными данными по коэффициентам равновесного распределения отдельных элементов, приведенными в работе [46], и полученными нами ранее теоретическими зависимостями [43; 47–50].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме элементарной хроматографии. В аналитических и препаративных процессах жидкостно-жидкостной хроматогра-

фии небольшой объем раствора компонентов импульсно загружается в хроматографическое устройство, что позволяет получать лишь разбавленные фракции разделенных компонентов. В промышленных технологиях необходимо получать как можно более концентрированные фракции РЗЭ. Для достижения высокой производительности и получения концентрированных фракций редкоземельных элементов процесс разделения РЗЭ в каскаде экстракторов в режиме хроматографии может быть реализован следующим образом. Установка имеет два резервуара для водной фазы — один с раствором РЗЭ, другой — с “чистой” водной фазой. Потоки водной фазы подаются в каскад экстракторов в чередующейся последовательности с одинаковым расходом из обоих резервуаров. Водный раствор РЗЭ в течение заданного промежутка времени τ_s непрерывно подается в первую ступень установки. Фракции редкоземельных элементов отбираются на выходе из последнего экстрактора.

На рис. 1 и рис. 2 приведены результаты моделирования периодического процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскадах из 100 и 50 смесительно-отстойных экстракторов при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = \tau_s F/V_c = 0.2$ и 0.3 и задержке (доле объема) органической фазы в экстракторах $S = 0.8$ и 0.5 . Заметим, что при $t_s = 0.2$ и $t_s = 0.3$ 20 и 30% объема каскада заполняется исходным раствором РЗЭ. Выходные профили концентраций рассчитаны по зависимостям, полученным при решении уравнений модели каскада равновесных ячеек:

$$X(t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_s)} \sum_1^N \left\{ \frac{[aN(t-t_s)]^{N-i+1}}{(N-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (1)$$

$$X(t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_s)} \times \sum_1^N \left\{ \frac{e^{(N-i+1)}}{\sqrt{2\pi(N-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_s)}{N-i+1} \right]^{N-i+1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{ie^i}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\}. \quad (2)$$

$$a = \frac{1}{1 - S + SK_D}, \quad (3)$$

где $X = x / \bar{x}$, $\bar{x} = x_s F \tau_s / V_c$ — средняя концен-

трация элемента, $K_D = y/x = \text{const}$ – равновесный коэффициент распределения (x – концентрация в водной фазе, y – концентрация в органической фазе); N – число равновесных ячеек (принято равным числу экстракторов в каскаде); x_s – концентрация в исходном растворе; $t = \tau F/V_c$ – нормированное (безразмерное) время; $t_s = \tau_s F/V_c$ – безразмерное время (нормированная длительность) загрузки раствора РЗЭ; F – объемный расход “чистой” водной фазы и раствора РЗЭ; V_c – объем каскада экстракто-

ров; τ_s – время (длительность) загрузки раствора РЗЭ в каскад экстракторов; τ – время.

Зависимость (1) можно использовать, когда $N \leq 100$; когда $N \geq 100$ при расчете по зависимости (1) могут возникнуть проблемы с большими числами, поэтому в таких случаях рекомендуется пользоваться зависимостью (2). При $N > 50$ и $t_s \leq 0.2$ расчеты можно проводить по более простому уравнению (4), полученному на основе распределения Гаусса.

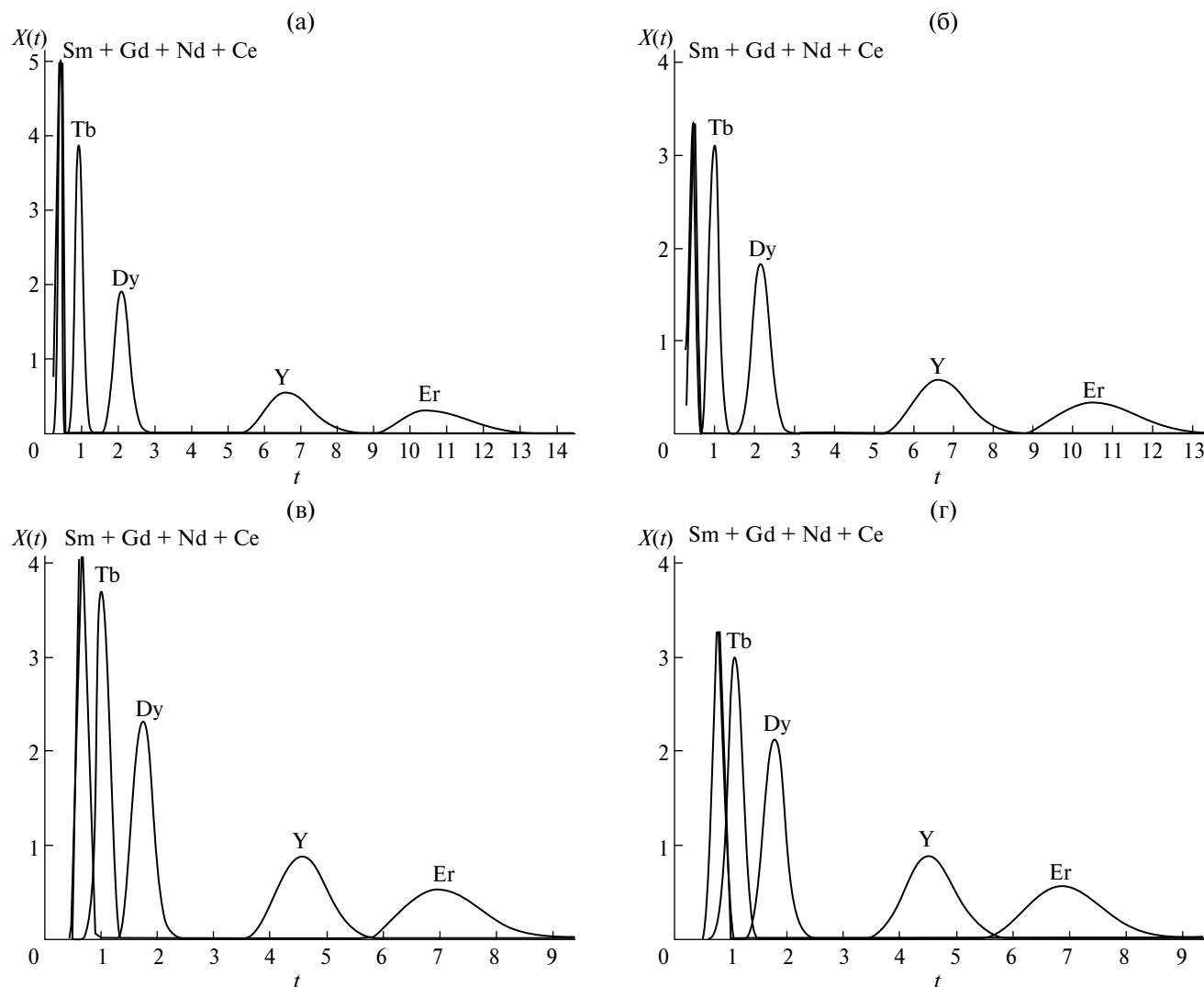


Рис. 1. Моделирование периодического процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов: а – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; б – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; в – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$; г – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнению (2).

Таблица 1. Величины коэффициентов распределения РЗЭ, используемых в работе

Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er	Y
0.190	0.160	0.048	0.150	0.790	2.24	12.6	7.82

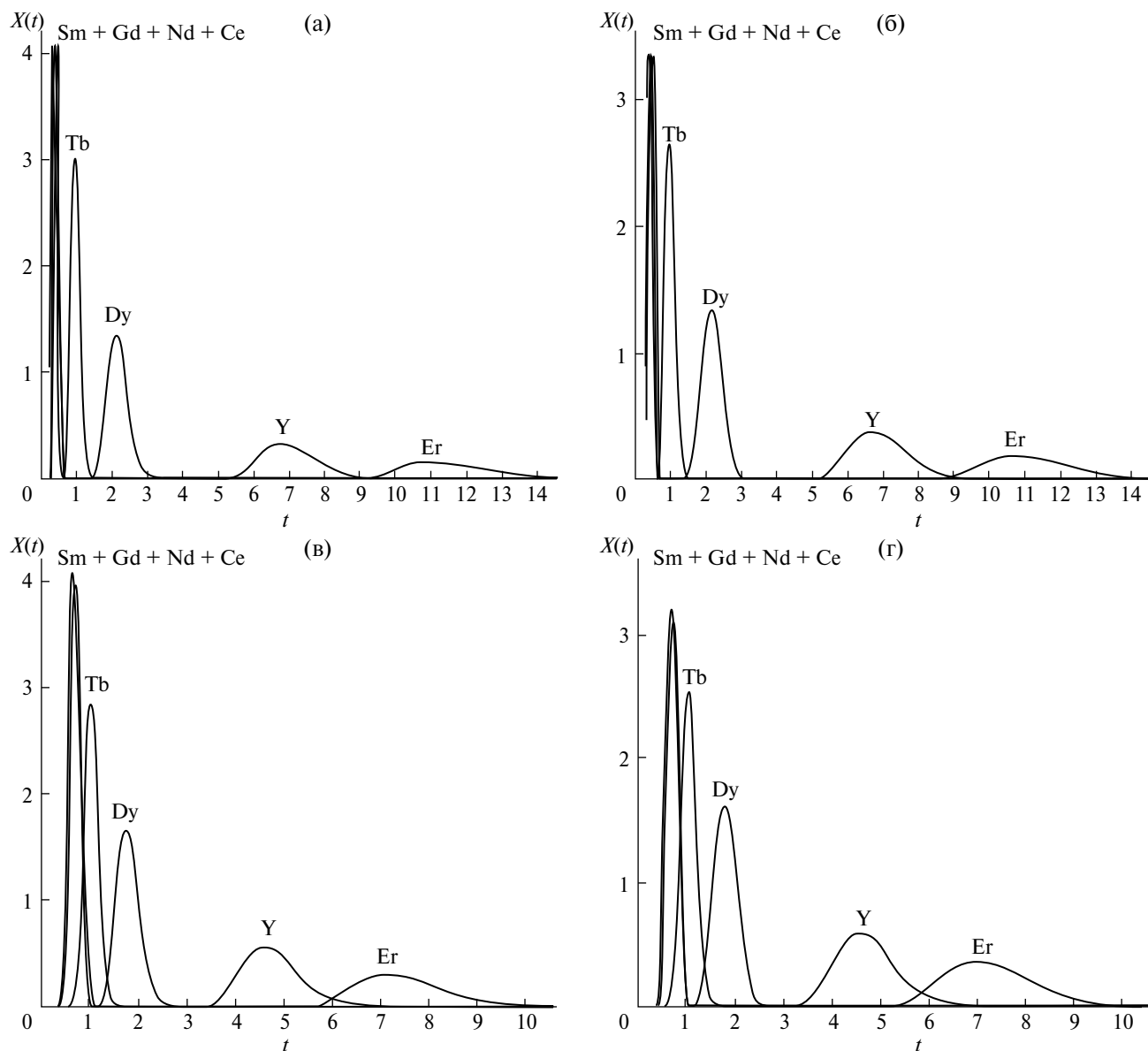


Рис. 2. Моделирование периодического процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов: а – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; б – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; в – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$; г – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнению (1).

$$X(t) = \frac{a\sqrt{6N}}{\sqrt{\pi(Na^2t_s^2 + 12)}} \exp\left[-\frac{3N(2 + at_s - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12)}\right]. \quad (4)$$

Для расчета выходных профилей концентраций были взяты следующие величины коэффициентов распределения отдельных элементов, полученные в работе [46] при экстракции РЗЭ раствором Суапек 272 + Р507 с концентрацией 0,6 моль/л (молярном соотношении экстрагент-

тов 1 : 1) из хлоридного раствора после выщелачивания карбонатных концентратов (суммарное содержание РЗЭ = 0.05 моль/л). Состав исходного раствора РЗЭ представлен в табл. 1.

Как видно из рис. 1 и рис. 2, в зависимости от числа экстракторов в каскаде и параметров проведения процесса можно получить фракции отдельных элементов и группы элементов различной степени чистоты. Однако при всех рассмотренных условиях проведения процесса достигается

разделение 3–4 элементов и группы элементов в течение одной технологической стадии в одном каскаде из 50–100 экстракторов. Как следует из работы [46], похожий результат может быть достигнут методом противоточной экстракции и промывки в течение ряда технологических стадий в пяти каскадах с общим количеством экстракторов $N > 200$.

Для моделирования непрерывных процессов хроматографического разделения РЗЭ, когда раствор РЗЭ подается в каскад через определенные интервалы t_{in} в чередующейся последовательности с “чистой” водной фазой в течение времени t_s (τ_s), можно использовать уравнения (1)–(4) и (5)–(7), которые описывают выходные профили концентраций после первой и второй загрузок раствора РЗЭ.

$$\begin{aligned}
 & t > t_{in} + t_s, \\
 & X(t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_{in}-t_s)} \times \\
 & \times \sum_1^N \left\{ \frac{[aN(t-t_{in}-t_s)]^{N-i+1}}{(N-i+1)!} \right. \\
 & \left. \times \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\} \quad (5) \\
 & X(t) = \frac{e^{-aN(t-t_{in}-t_s)}}{t_s} \times
 \end{aligned}$$

$$\times \sum_1^N \left\{ \frac{e^{(N-i+1)}}{\sqrt{2\pi(N-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_{in}-t_s)}{N-i+1} \right]^{N-i+1} \right. \\
 \left. \times \exp \left[-\frac{3N(2+at_s+2at_{in}-2at)^2}{2(Na^2t_s^2+12)} \right] \right\} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 & X(t) = \frac{a\sqrt{6N}}{\sqrt{\pi(Na^2t_s^2+12)}} \times \\
 & \times \exp \left[-\frac{3N(2+at_s+2at_{in}-2at)^2}{2(Na^2t_s^2+12)} \right] \quad (7)
 \end{aligned}$$

Минимальный интервал между загрузками раствора РЗЭ в каскад определяется величиной параметра a для элементов с минимальным (в рассматриваемом примере – Sm) и максимальным (Er) коэффициентом распределения. Его можно рассчитать по уравнению (8):

$$\begin{aligned}
 & t_{in} = \frac{3}{\sqrt{12N}} \times \\
 & \times \left(\frac{1}{a_{Sm}} \sqrt{12 + Na_{Sm}^2 t_s^2} + \frac{1}{a_{Er}} \sqrt{12 + Na_{Er}^2 t_s^2} \right) - \\
 & - 1/a_{Sm} + 1/a_{Er}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

На рис. 3 приведены профили концентраций после двух загрузок раствора РЗЭ в каскадах из 100 смесительно-отстойных экстракторов при

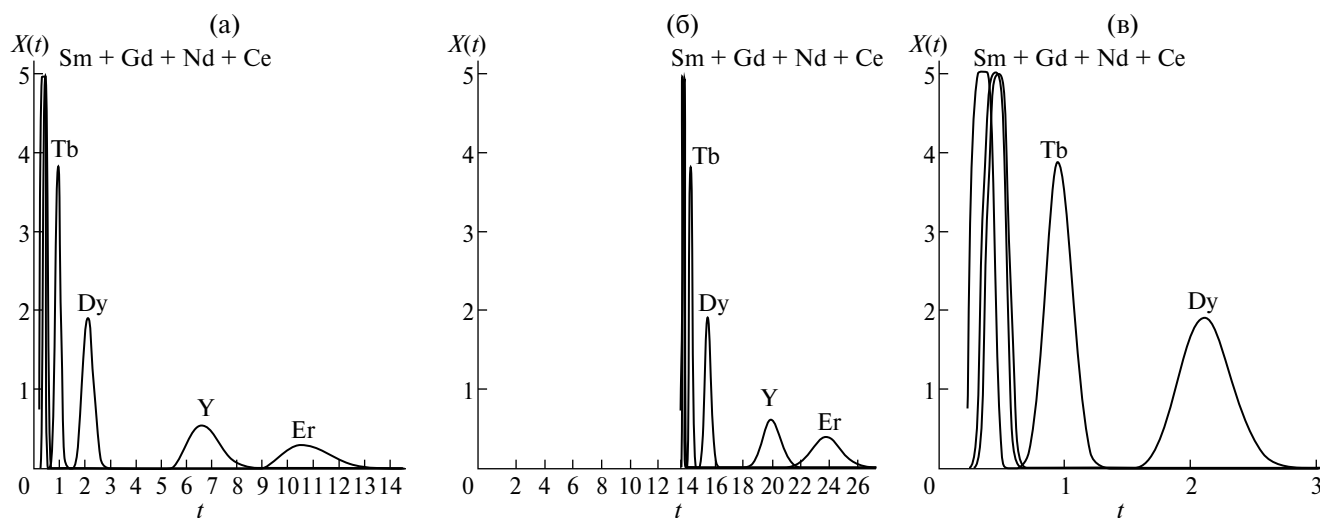


Рис. 3. Профили выходных концентраций после двух последовательных загрузок раствора РЗЭ в каскадах из 100 смесительно-отстойных экстракторов при длительности каждой загрузки $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$. а – загрузка 1; б – загрузка 2; в – загрузка 3; рассчитанные по уравнениям (2), (6) и (8). Интервал между загрузками $t_{in} = 13.3$.

длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$, рассчитанные по уравнениям (2), (6) и (8). Результаты расчета свидетельствуют о возможности выделения из исходного раствора 5 фракций элементов: группы Sm+Gd+Nd+Ce и сверхчистые фракции Tb, Dy, Y и Er.

Производительность и эффективность хроматографического процесса разделения в каскаде экстракторов определяется длительностью периодов подачи раствора РЗМ в каскад, числом аппаратов в каскаде и величиной задержки органической фазы в экстракторах (параметра S). С помощью зависимостей (1)–(8) можно провести моделирование процессов разделения РЗМ методом элюентной хроматографии в каскаде смесительно-отстойных экстракторов и определить условия проведения этих процессов, которые обеспечивают разумный компромисс между производительностью и чистотой получаемых продуктов.

Разделение РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии. Для уменьшения числа аппаратов, повышения качества получаемых продуктов и сокращения расхода реагентов процесс разделения РЗЭ можно проводить в замкнутом циркуляционном контуре, включающем каскад смесительно-отстойных экстракторов и систему рецикла потока водной фазы, состоящую из насоса, соединительных трубопрово-

дов, детектора и других контрольно-измерительных приборов. На рис. 4 приведены два варианта схемы соединения ступеней каскада экстракторов при работе в режиме рециркуляционной хроматографии: без трубопровода рецикла (а) и с трубопроводом рецикла (б), когда выходящий из системы поток водной фазы через длинный трубопровод рецикла подается на ее вход. Процесс разделения РЗЭ проводится следующим образом: через определенные интервалы времени контур размыкается, и в первый экстрактор каскада с расходом, равным скорости циркуляции проточной фазы в контуре, подается раствор РЗЭ. После завершения загрузки раствора РЗЭ контур замыкается, и в течение определенного числа циклов рециркуляции происходит разделение элементов, затем контур размыкается, и в установку подается водная фаза, с которой выводятся фракции отдельных элементов или группы элементов. При многократном прохождении раствора РЗЭ через каскад повышается степень разделения элементов вследствие увеличения числа теоретических ступеней в процессе разделения. Однако при этом одновременно происходит сближение хроматограмм соседних циклов, что ограничивает количество циклов разделения.

Следует отметить, что загрузка в каскад раствора РЗЭ и вывод из него фракций элементов может производиться в различные периоды времени.

Математическую модель процесса разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии при однократной загрузке раствора РЗЭ можно представить следующими уравнениями:

$$t \geq (n-1)b + t_s,$$

$$X(n, t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-(n-1)b-t_s)} \times \sum_{i=1}^{nN} \left\{ \frac{\left[aN(t-(n-1)b-t_s) \right]^{nN-i+1}}{(nN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (9)$$

$$X(n, t) = \frac{e^{-aN(t-(n-1)b-t_s)}}{t_s} \times \quad (10)$$

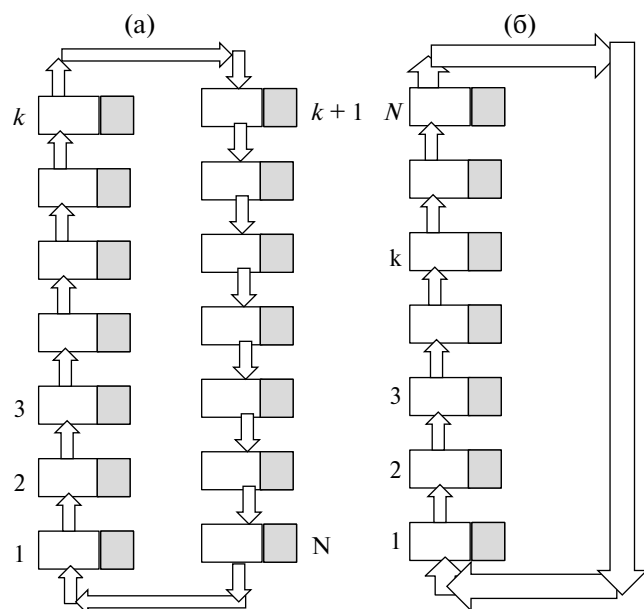


Рис. 4. Схемы соединения ступеней каскада экстракторов при работе в режиме рециркуляционной хроматографии: а – без трубопровода рецикла; б – с трубопроводом рецикла.

$$\times \sum_1^{nN} \left\{ \frac{\exp(nN - i + 1)}{\sqrt{2\pi(nN - i + 1)}} \left[\frac{aN(t - (n-1)b - t_s)}{nN - i + 1} \right]^{nN - i + 1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{i \exp(i)}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\} \cdot$$

$$X(n, t) = \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12n)}} \times \exp \left[-\frac{3N(2n + at_s + 2ab(n-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12n)} \right], \quad (11)$$

где n – номер цикла и количество циклов циркуляции элемента через установку; $b = V_r/V_c$ – отношение объемов системы рецикла V_r и каскада экстракторов V_c .

Уравнения (9)–(11) являются аналогами уравнений (1), (2) и (4) применительно к режиму рециркуляционной хроматографии. При выводе этих уравнений принято, что при использовании в системе рецикла трубопровода малого диамет-

ра поток через него движется в режиме идеального вытеснения.

В расчетах по уравнению (9) при величине параметра $N \geq 20 - 50$ и числе циклов $n > 2 - 5$, как и в случае уравнения (1), могут возникнуть проблемы, связанные с вычислением факториалов, поэтому в таких случаях следует пользоваться уравнением (10). При $N > 50$ и $t_s < 0.2$ расчеты можно проводить по более простому уравнению (11), полученному на основе распределения Гаусса.

Уравнения (9)–(11) описывают профили концентраций в отдельных циклах циркуляции без учета влияния (сближения) концентрационных профилей соседних циклов. Для учета этого явления и описания изменения концентрационного профиля в течение всего времени циркуляции необходимо суммировать профили концентраций отдельных циклов. Уравнения (9)–(11) при этом преобразуются к виду:

$$X_n(t) = \frac{e^{-aN(t-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{\left[\frac{aN(t - (j-1)b - t_s)}{(jN - i + 1)!} \right]^{jN - i + 1}}{\left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right]} \right\}. \quad (12)$$

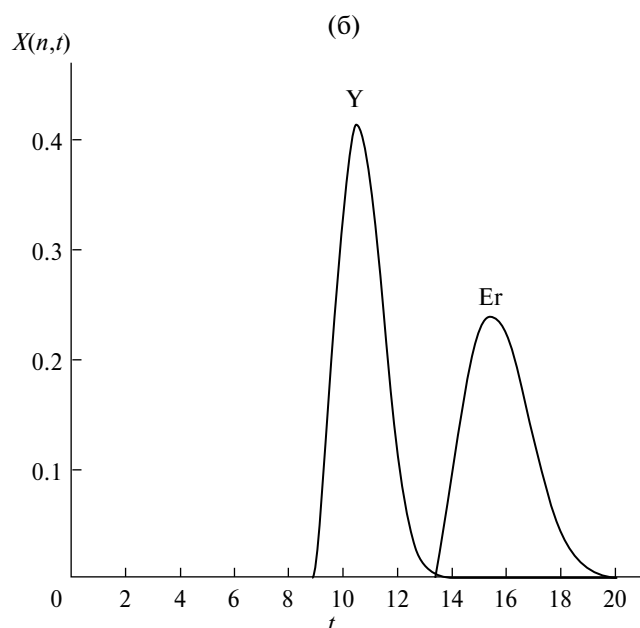
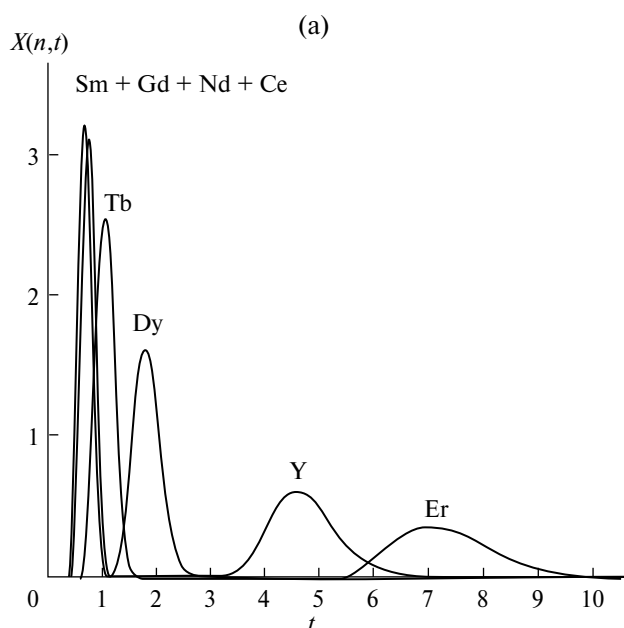


Рис. 5. Результаты моделирования периодического процесса разделения РЗЭ в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии. Параметры процесса: $t_s = 0.3$, $S = 0.5$, $b = 1.5$.

$$X_n(t) = \frac{e^{-aN(t-t_s)}}{t_s} \times \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{e^{jN-i+1}}{\sqrt{2\pi(jN-i+1)}} \left[\frac{aN(t-(j-1)b-t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1} \left[1 - \sum_{i=1}^i \frac{ie^{i-aNt_s}}{aNt_s\sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\} \quad (13)$$

$$X_n(t) = \sum_{i=1}^n \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12i)}} \times \exp \left[-\frac{3N(2i + at_s + 2ab(i-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12i)} \right] \quad (14)$$

Для расчета концентрационных профилей по приведенным уравнениям целесообразно использовать стандартные компьютерные программы, например “Mathcad”. Заметим, что для проведения таких расчетов уравнения (9)–(11) более удобны, чем уравнения (12)–(14).

На рис. 5 приведены результаты моделирования периодического процесса разделения РЗЭ

в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии для условий процесса, представленного на рис. 2г ($t_s = 0.3$, $S = 0.5$). Процесс проводится следующим образом: после завершения загрузки раствора РЗЭ контур замыкается; после первого цикла контур размыкается, и в установку подается водная фаза, с которой выводятся фракции всех элементов кроме Y и Er. Затем контур вновь замыкается и после второго цикла из каскада выводятся разделенные фракции Y и Er. Для предотвращения наложения хроматограмм этих элементов первого и второго циклов используется длинный трубопровод рецикла ($b = 1.5$).

Выходные профили концентраций на рис. 5 рассчитаны по уравнению (10), при этом используются значения $n = 1$ и $n = 2$.

На рис. 6 приведены результаты моделирования процесса разделения РЗЭ в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов для условий длительного периода загрузки исходного раствора ($t_s = 0.6$). Процесс разделения проводится, как описано выше. Как следует из рис. 6, применение режима рециркуляции позволяет проводить процесс разделения при загрузке большого объема раствора РЗЭ.

Как и в случае рассмотренного выше элюентного режима хроматографии, для моделирования непрерывного процесса разделения РЗЭ в каскаде экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии достаточно рассчитать выходные

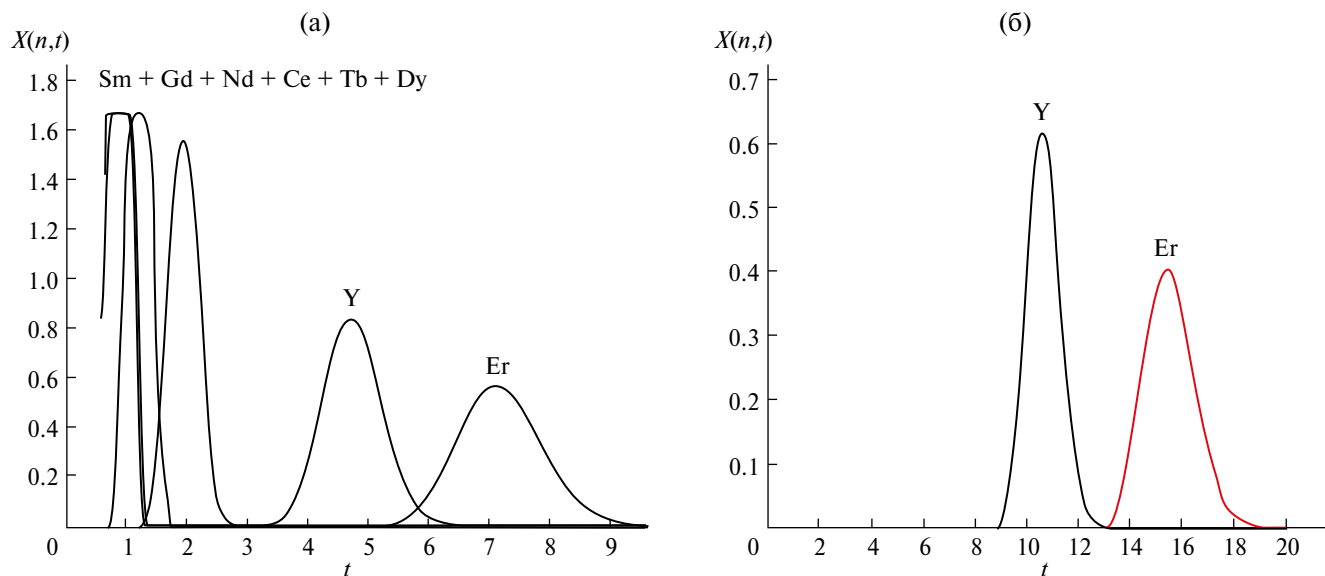


Рис. 6. Моделирование периодического процесса разделения РЗЭ в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии. Параметры процесса: $t_s = 0.6$, $S = 0.5$, $b = 1.5$.

профили концентраций после первой и второй загрузок раствора компонентов. Профили концентраций после первой загрузки раствора РЗЭ можно рассчитать по уравнениям (9)–(14). Профили концентраций после второй загрузки описываются уравнениями (15)–(17):

$$t \geq (n-1)b + t_s + t_{in},$$

$$X(n, t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)} \times \sum_{i=1}^{nN} \left\{ \frac{[aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)]^{nN-i+1}}{(nN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (15)$$

$$X(n, t) = \frac{e^{-aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)}}{t_s} \times \sum_{i=1}^{nN} \left\{ \frac{\exp(nN-i+1)}{\sqrt{2\pi(nN-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)}{nN-i+1} \right]^{nN-i+1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{i \exp(i)}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\}. \quad (16)$$

$$X(n, t) = \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12n)}} \times \exp \left[-\frac{3N(2n + 2at_{in} + at_s + 2ab(n-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12n)} \right]. \quad (17)$$

Выделение из водных растворов концентрированных фракций РЗЭ. С увеличением длительности загрузки раствора РЗЭ в каскад экстракторов t_s повышается концентрация металлов в отбираемых фракциях. Однако при этом снижается эффективность процесса разделения. Рассмотрим другие возможности повышения концентрации элементов во фракциях.

Для выделения концентрированной фракции элемента K_{Dr} повторной загрузкой раствора РЗЭ время второй загрузки должно совпадать со временем, когда первая хроматограмма этого эле-

мента будет находиться на входе в установку. Это означает, что вторая и последующие загрузки должны осуществляться через интервалы, определяемые уравнением (18):

$$t_{Rt} = \frac{1}{a_t} + \frac{t_s}{2} + b. \quad (18)$$

При этом если для расчета концентрационного профиля целевого элемента K_{Dr} от первой загрузки использовать уравнения (12), (13), профили концентраций после повторных загрузок во втором и третьем циклах можно описать уравнениями (19)–(22):

$$t \geq t_r + (n-1)b + t_s,$$

$$X_{n2}(t) = \frac{e^{-aN(t-t_r-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{[aN(t-t_r-(j-1)b-t_s)]^{jN-i+1}}{(jN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (19)$$

$$X_{n2}(t) = \frac{e^{-aN(t-t_r-t_s)}}{t_s} \times \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \left\{ \frac{\exp(jN-i+1)}{\sqrt{2\pi(jN-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_r-(j-1)b-t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{i \exp(i)}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\}. \quad (20)$$

$$t \geq 2t_r + (n-1)b + t_s, \quad (21)$$

$$X_{n3}(t) = \frac{e^{-aN(t-2t_r-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^{n-2} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{[aN(t-2t_r-(j-1)b-t_s)]^{jN-i+1}}{(jN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}.$$

$$X_{n3}(t) = \frac{e^{-aN(t-2t_r-t_s)}}{t_s} \times \quad (22)$$

$$\times \sum_{j=1}^{n-2} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \left\{ \frac{\exp(jN-i+1)}{\sqrt{2\pi(jN-i+1)}} \left[\frac{aN(t-2t_r-(j-1)b-t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1} \right. \\ \left. \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (22)$$

Выделение концентрированных фракций целевого элемента из растворов РЗЭ методом рециркуляционной хроматографии с многократной загрузкой раствора в каскад проводилось следующим образом. В более общем виде профиль концентраций после загрузки в произвольном цикле m можно описать уравнением (23), полученным на основе распределения Гаусса:

$$X_n(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^{n-m} \frac{1}{\sigma(i)} \exp \left[-\frac{(t_R(i) + t_{Rt} - t)^2}{2\sigma^2(i)} \right]. \quad (23)$$

$$t_R(i) = \frac{i}{a} + \frac{t_s}{2} + b(i-1). \quad (24)$$

$$\sigma(i) = \sqrt{\frac{i}{a^2 N} + \frac{t_s^2}{12}}. \quad (25)$$

$$t_{Rt} = \left(\frac{1}{a_t} + \frac{t_s}{2} + b \right) m. \quad (26)$$

$$a_t = \frac{1}{1 - S + SK_{Dt}}, \quad (27)$$

где число циклов n соответствует числу проходов целевого компонента K_{Dt} через установку. Счет времени и числа циклов ведется с момента первой загрузки.

Уравнение (23) описывает изменение выходного профиля концентрации элемента K_{Di} в течение n циклов при одной загрузке исходного раствора в цикле m . Результирующий профиль концентраций после всех загрузок можно рассчитать по формуле (28):

$$X_{rc}(t) = X_{n,1}(t) + X_{n,2}(t) + \dots + X_{n,ml}(t), \quad (28)$$

где $X_{n,1}(t)$, $X_{n,2}(t)$, $X_{n,ml}(t)$ рассчитываются по уравнению (23); индексы 1, 2, ml обозначают номера загрузок.

На рис. 7 в качестве примера приведены результаты моделирования процесса выделения из раствора РЗЭ концентрированной фракции иттрия после двух последовательных загрузок в

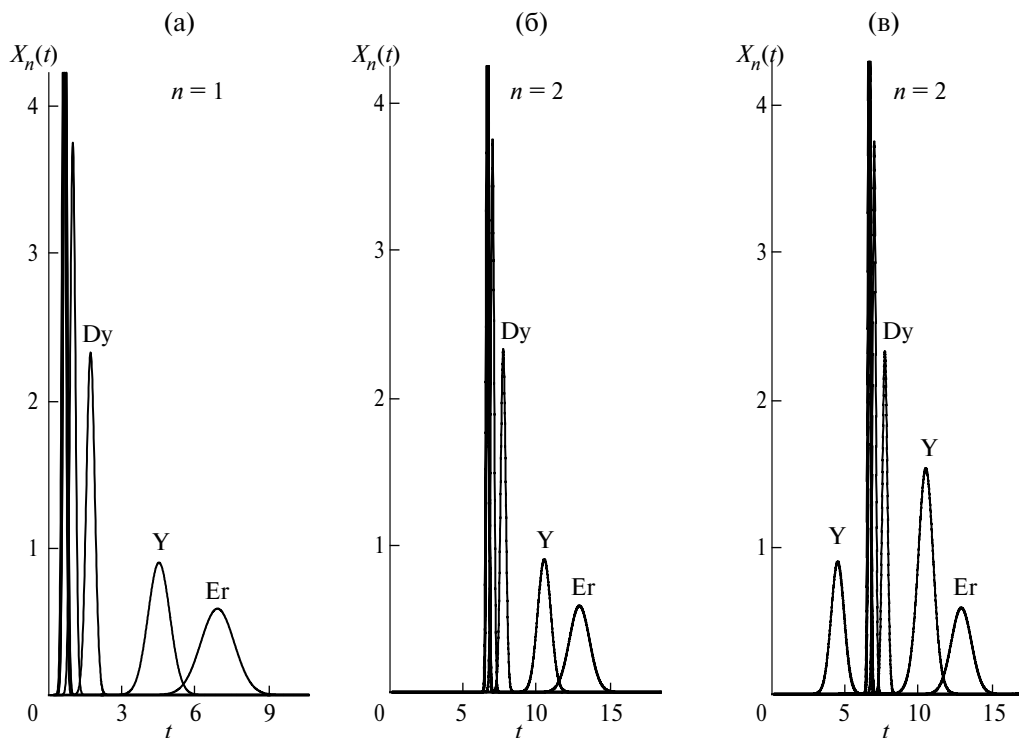


Рис. 7. Моделирование процесса выделения из раствора РЗЭ концентрированной фракции иттрия после двух последовательных загрузок в течение двух циклов рециркуляции. Профили концентраций элементов на выходе из последнего экстрактора: а – после первого цикла; б – после второго цикла от второй загрузки; в – после второго цикла от двух загрузок. Параметры процесса: $N = 100$, $t_s = 0.2$, $t_{Rt} = 6$, $S = 0.5$, $b = 1.5$.

течение двух циклов. Процесс проводится в несколько этапов. После первой загрузки в первом цикле вначале выводятся все элементы, кроме Y и Eg, контур замыкается, и когда пик Y от первой загрузки поступает в начало установки ($t \approx t_{R1} = 6$), контур вновь открывается и в первую ступень каскада подается вторая порция раствора РЗЭ, а из последней ступени выводится фракция Eg от первой загрузки. После второго цикла из каскада выводятся фракции всех элементов от второй загрузки (кроме Y) и обогащенная (от двух загрузок) фракция Y. Как видно из рис. 7в, использование двух загрузок позволяет примерно в два раза повысить концентрацию во фракции целевого элемента.

Профили концентраций элементов на выходе из последнего экстрактора на рис. 7 рассчитаны: после первого цикла (а) — по уравнению (23), подставляя значения $n = 1$ и $m = 0$; после второго цикла от второй загрузки: (б) — по уравнению (23), подставляя значения $n = 2$ и $m = 1$, (в) — по уравнению (23) и (28) — для Y.

Таким образом на основе моделирования можно разработать процессы выделения из растворов обогащенных фракций различных РЗЭ методом рециркуляционной хроматографии.

В непрерывных процессах хроматографического разделения раствор РЗЭ подается в каскад через определенные интервалы t_{in} в чередующейся последовательности с “чистой” водной фазой в течение времени t_s (τ_s). Выделение концентрированных фракций РЗЭ из водных растворов методом элюентной хроматографии с прерывистой загрузкой раствора в каскад проводилось следующим образом. При такой многократной загрузке исходного раствора производительность и качество получаемых продуктов зависят от обоих временных параметров — t_{in} и t_s . С увеличением t_s повышается производительность и концентрации элементов в разделенных фракциях. Однако при этом снижается чистота фракций элементов вследствие расширения их пиков. Принципиальное различие между таким обычным методом многократной загрузки и методом прерывистой загрузки состоит в длительности интервала между последовательными загрузками t_{in} [50]. В первом методе для достижения высокой производительности величина t_{in} должна быть минимальной, но достаточной для разделения хроматограмм отдельных загрузок. Она определяется формулой (8). Во втором методе длительности интервала между последовательными загрузками t_{in} существенно (примерно на порядок) меньше, чем в обычном методе: непрерывная загрузка

раствора разделяемых компонентов прерывается короткими периодами подачи в каскад “чистой” водной фазы. Это приводит к слиянию концентрационных профилей (хроматограмм) ряда загрузок и выходу из каскада концентрированных фракций компонентов, сказанное иллюстрирует рис. 8, где приведены расчетные профили РЗЭ на выходе из каскада для различных условий загрузки исходного раствора. Расчет проведен по уравнению (29), которое описывает выходные профили концентраций после многократных (n) загрузок раствора РЗЭ.

$$X_n(t) = \frac{x_n(t)}{x_s} = \frac{t_s}{\sigma\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n e^{-\frac{[t_R + (i-1)t_{in} - t]^2}{2\sigma^2}}, \quad (29)$$

где

$$\sigma^2 = \frac{1}{Na^2} + \frac{t_s^2}{12}. \quad (30)$$

$$t_R = \frac{1}{a} + \frac{t_s}{2}. \quad (31)$$

Уравнение (29) получено на основе распределения Гаусса и в отличие от уравнений, приведенных выше, для нормирования хроматограмм в нем использована концентрация в исходном растворе x_s , а не средняя концентрация в каскаде после однократной загрузки $\bar{x} = x_s F \tau_s / V_c$.

Как следует из рис. 8, прерывистый режим загрузки по сравнению с длительной однократной загрузкой позволяет в несколько раз повысить производительность процесса и концентрацию элементов в разделенных фракциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного теоретического исследования процессов разделения РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов методами жидкостно-жидкостной хроматографии показывают перспективность применения этих методов для получения концентрированных фракций элементов высокой степени чистоты в промышленном масштабе. По сравнению с методами противоточной экстракции применение методов жидкостно-жидкостной хроматографии позволяет существенно улучшить технологию получения РЗЭ за счет упрощения схемы процесса разделения и сокращения числа экстракторов.

В настоящей работе для расчетных исследований использованы экспериментальные данные, полученные в работе [46] при экстракции РЗЭ из хлоридного раствора с суммарным содер-

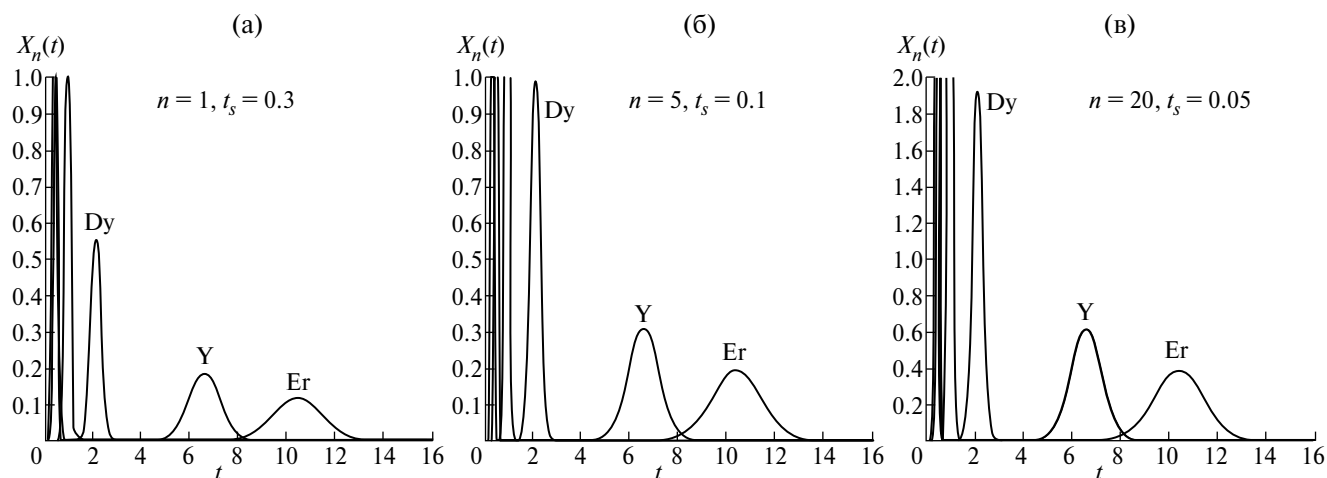


Рис. 8. Расчетные профили РЗЭ на выходе из каскада для различных условий загрузки исходного раствора. Параметры процесса: $N = 100$, $t_{in} = 0.01$, $S = 0.8$.

жанием РЗЭ = 0.05 моль/л. Аналогичный анализ может быть проведен и для экстракции из растворов с иным содержанием РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00162).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	параметр, определяемый по формуле $a = \frac{1}{1 - S + SK_D}$
b	отношение объемов системы рецикла V_r и каскада экстракторов V_c ;
F	объемный расход “чистой” водной фазы и раствора РЗЭ;
K_D	равновесный коэффициент распределения;
m	номер цикла;
N	число равновесных ячеек;
n	номер цикла и количество циклов циркуляции элемента через установку;
S	задержка (доля объема) органической фазы в экстракторах;
t	нормированное (безразмерное) время;
t_{in}	минимальный интервал между загрузками раствора РЗЭ;
t_{Rt}	временной интервал между загрузками при концентрировании фракций в режиме циркулирующей хроматографии;
t_r	время рецикла;
t_s	безразмерное время (нормированная длительность) загрузки раствора РЗЭ;
V_c	объем каскада экстракторов;
V_r	объем системы рецикла;

τ	время;
τ_s	время (длительность) загрузки раствора РЗЭ в каскад экстракторов;
$\bar{x}$	средняя концентрация элемента;
x	концентрация в водной фазе;
x_s	концентрация в исходном растворе;
y	концентрация в органической фазе;
$\sigma(i)$	параметр, определяемый по формуле

$$\sigma(i) = \sqrt{\frac{i}{a^2 N} + \frac{t_s^2}{12}}.$$

ИНДЕКСЫ

1, 2, ml номера загрузок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // Miner. Eng. 2014. V. 56. P. 10.
2. Jha M.K., Kumari A., Panda R., Rajesh Kumar J., Yoo K., Lee J.Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals: SI: IC-LGO 2015 // Hydrometallurgy. 2016. V. 165. P. 2.
3. Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Игумнов М.С., Геря В.О., Шулин С.С., Чижевская С.В. Разработка универсальной технологии и оборудования для разделения редкоземельных концентратов в каскадах центробежных экстракторов, освоение производства // Хим. Пром. Сегодня. 2019. № 3. С. 54.
4. Chen L., Wu Y., Dong H., Meng M., Li C., Yan Y., Chen J. An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 197. P. 70.

5. *Banda R., Jeon H.S., Lee M.S.* Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272 // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 121-124. P. 74.
6. *Kashi E., Habibpour R., Gorzin H., Maleki A.* Solvent extraction and separation of light rare earth elements (La, Pr and Nd) in the presence of lactic acid as a complexing agent by Cyanex 272 in kerosene and the effect of citric acid, acetic acid and Titriplex III as auxiliary agents // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. № 3. P. 317.
7. *Michelsen O.B., Smutz M.* Separation of yttrium, holmium, and erbium with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in chloride and nitrate systems // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 33. № 1. P. 265.
8. *Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L., Reddy B.R.* Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents // *Sep. Purif. Technol.* 2010. V. 75. № 3. P. 295.
9. *Zhang F., Wu W., Dai J., Bian X.* Extraction and separation of Pr(III)/Ce(III) from chloride medium by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester in the presence of two complexing agents // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 51. № 5. P. 778.
10. *Wang Y., Liao W., Li D.* A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 82. P. 197.
11. *Liu Y., Jeon H.S., Lee M.S.* Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants // *Hydrometallurgy*. 2014. V. 150. P. 61.
12. *Liu Y., Jeon H.S., Lee M.S.* Separation of Pr and Nd from La in chloride solution by extraction with a mixture of Cyanex 272 and Alamine 336 // *Met. Mater. Int.* 2015. V. 21. № 5. P. 944.
13. *Chen B., He M., Zhang H., Jiang Z., Hu B.* Chromatographic Techniques for Rare Earth Elements Analysis // *Phys. Sci. Rev.* 2017. V. 2. № 4.
14. *Chen Z., Li Z., Chen J., Kallem P., Banat F., Qiu H.* Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 1. Article number. 107104.
15. *Danouche M., Bounaga A., Oulakhir A., Boulif R., Zeroual Y., Benhida R., Lyamlouli K.* Advances in bio/chemical approaches for sustainable recycling and recovery of rare earth elements from secondary resources // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 912. Article number. 168811.
16. *Ignatova S.N., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Karandashev V.K.* Group separation of trace rare-earth elements by countercurrent chromatography for their determination in high-purity calcium chloride // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 370. № 8. P. 1109.
17. *Akiba K.* High-speed countercurrent chromatography for separation of americium from lanthanides // *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 2001. V. 249. P. 547.
18. *Akiba K., Hashimoto H., Tsuyoshi A., Nakamura S.* High-speed countercurrent chromatographic purification of middle lanthanoids // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 1999. V. 22. № 18. P. 2795.
19. *Jin Y.-R., Zhang L.-Z., Han S.-J., Zhang L.-X., Zhang J.-M., Zhou G.-Q., Dong H.-B.* Behavior of lanthanides in countercurrent chromatography using dihexyl-*N,N*-diethylcarbamoyl methylene phosphonate as stationary phase // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 888. № 1. P. 137.
20. *Ma Z., Zhang L., Han S.* Separation of samarium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium and ytterbium by high-speed countercurrent chromatography with organophosphate ester // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 766. № 1. P. 282.
21. *Nakamura S., Hashimoto H., Akiba K., Saito Y.* Mutual Separation of Heavy Lanthanoid Elements and Yttrium by High-Speed Countercurrent Chromatography // *Anal. Sci.* 1997. V. 13. № 4. P. 525.
22. *Dembowski M., Rowley J.E., Boland K., Droessler J., Hathcoat D.A., Marchi A., Goff G.S., May I.* Rare earth element separations by high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1682. Article number. 463528.
23. *Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F.* The 9th International Countercurrent Chromatography Conference held at Dominican University. Chicago. USA. August 1–3. 2016 // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1520. P. 1.
24. *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.
25. *Conway W.D.* Counter-current chromatography: Simple process and confusing terminology: Selected Papers from the 6th International Conference on Countercurrent Chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. № 36. P. 6015.
26. *Morley R., Minceva M.* Operating mode and parameter selection in liquid-liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1617. Article number. 460479.
27. *Ito Y.* Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1065. № 2. P. 145.
28. *Guilois-Dubois S., Guyot S., Poupard P.* Preparative isolation of apple flavan-3-ols monomers and oligomers using pH-zone-refining centrifugal partition chromatography combined with reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1653. Article number. 462382.
29. *Li H., Zhang F., Jin Q., Zhu T.* Preparative separation and purification of Cyclosporin D from fungus *Hypoxylon* Spp. by improved closed-loop recycling counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1649. Article number. 462221.

30. Oka H., Iwaya M., Harada K., Suzuki M., Ito Y. Recycling Foam Countercurrent Chromatography // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. № 7. P. 1490.
31. Quiñones I., Grill C.M., Miller L., Guiochon G. Modeling of separations by closed-loop steady-state recycling chromatography of a racemic pharmaceutical intermediate // *J. Chromatogr. A* 2000. V. 867. № 1. P. 1.
32. Han Q.B., Song J.Z., Qiao C.F., Wong L., Xu H.X. Preparative separation of gambogic acid and its C-2 epimer using recycling high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A* 2006. V. 1127. № 1. P. 298.
33. Xie J., Deng J., Tan F., Su J. Separation and purification of echinacoside from *Penstemon barbatus* (Can.) Roth by recycling high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. B* 2010. V. 878. № 28. P. 2665.
34. Nagai T., Mizobe H., Otake I., Ichioka K., Kojima K., Matsumoto Y., Gotoh N., Kuroda I., Wada S. Enantiomeric separation of asymmetric triacylglycerol by recycle high-performance liquid chromatography with chiral column // *J. Chromatogr. A* 2011. V. 1218. № 20. P. 2880.
35. Tong S., Guan Y.-X., Yan J., Zheng B., Zhao L. Enantiomeric separation of (*R*, *S*)-naproxen by recycling high speed counter-current chromatography with hydroxypropyl- β -cyclodextrin as chiral selector // *J. Chromatogr. A* 2011. V. 1218. № 32. P. 5434.
36. He J.-M., Huang J., Wu W.-L., Mu Q. Unlimited recycling counter-current chromatography for the preparative separation of natural products: Naphthaquinones as examples // *J. Chromatogr. A* 2020. V. 1626. Article number. 462221.
37. Peng A., Hewitson P., Sutherland I., Chen L., Ignatova S. How changes in column geometry and packing ratio can increase sample load and throughput by a factor of fifty in Counter-Current Chromatography // *J. Chromatogr. A* 2018. V. 1580. P. 120.
38. Roehrer S., Minceva M. Evaluation of Inter-Apparatus Separation Method Transferability in Countercurrent Chromatography and Centrifugal Partition Chromatography // *Separations*. 2019. V. 6. № 3. P. 36.
39. Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. Controlled-cycle pulsed liquid-liquid chromatography. A modified version of Craig's counter-current distribution: Selected Papers from the 6th International Conference on Countercurrent Chromatography // *J. Chromatogr. A* 2011. V. 1218. № 36. P. 6135.
40. Kostanyan A.E., Belova V.V., Tsareva Y.V., Petyaeva M.M. Separation of Rare Earth Elements in Multistage Extraction Columns in Chromatography Mode: Experimental Study and Mathematical Simulation // *Processes*. 2023. V. 11. № 6. P. 1757.
41. Костанян А.Е., Царева Ю.В., Белова В.В. Выделение из растворов концентрированных фракций компонентов в каскаде многоступенчатых экстракционных колонн методами рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 3. С. 357.
42. Костанян А.Е. Экстракционно-хроматографическое разделение редкоземельных металлов в каскаде центробежных экстракторов // *Журн. неорган. химии*. 2017. V. 62. № 12. P. 1666.
43. Костанян А.Е., Милевский Н.А., Вошкин А.А. Анализ процессов экстракционно-хроматографического разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. N 5. С. 559.
44. Kostanyan A.E., Erastov A.A. Industrial countercurrent chromatography separations based on a cascade of centrifugal mixer-settler extractors // *J. Chromatogr. A* 2018. V. 1572. P. 212.
45. Kostanyan A.E., Galieva Z.N., Semenov A.A., Aldushkin A.V. Chromatographic behavior of six lanthanides on a centrifugal mixer-settler extractor cascade // *J. Chromatogr. A* 2020. V. 1634. Article number. 461686.
46. Afonin M.A., Nechaev A.V., Yakimenko I.A., Belova V.V. Extraction of Rare Earth Elements from Chloride Solutions Using Mixtures of P507 and Cyanex 272 // *Compounds*. 2024. V. 4. № 1. P. 172.
47. Kostanyan A., Martynova M. Modeling of two semi-continuous methods in liquid-liquid chromatography: Comparing conventional and closed-loop recycling modes // *J. Chromatogr. A* 2020. V. 1614. Article number. 460735.
48. Kostanyan A.A., Voshkin A.A., Belova V.V. Analytical, Preparative, and Industrial-Scale Separation of Substances by Methods of Countercurrent Liquid-Liquid Chromatography // *Molecules*. 2020. V. 25. № 24. Article number. 6020.
49. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Modeling of analytical, preparative and industrial scale counter-current chromatography separations // *Journal of Chromatography A* 2024. T. 1713. Article number. 464534.
50. Kostanyan A.E. A simple and highly efficient counter-current chromatography method for the isolation of concentrated fractions of compounds based on the sequential sample loading technique: Comparative theoretical study of conventional multiple and intermittent sample loading counter-current chromatography separations // *J. Chromatogr. A* 2021. V. 1647. Article number. 462163.