第3卷 第4期 应用化学 Vol.3 No.4
1986年8月 Chinese Journal of Applied Chemistry Aug.1986

改进的分馏萃取串级模型

李 涵* 陈志传

（中国科学院长春应用化学研究所）

本文应用萃取机理简化了文献〔1〕中的串级模型，同时对计算方法也作了改进。据此编写了相应的FORTRAN计算程序。对HEH(EHP)-煤油-HNO_3-(Sm-Gd)$(NO_3)_3$体系进行的模拟计算及改变工艺参数的计算表明，该模型可能用于计算机辅助萃取分离实验及工艺设计。

串级模型及计算方法的改进

对于阳离子交换萃取机理的萃取体系，萃取反应为[2]：

$$R^{+n}+n(HA)_{2(o)}=R(HA_2)_{n(o)}+nH^+$$

平衡时，各级酸度H(I)、萃取剂浓度Z(I)、水相稀土总浓度XT(I)、有机相稀土总浓度YT(I)与初始酸度H_0及初始萃取剂浓度Z_0有下列简单关系：

$$Z(I)=Z_0-nYT(I) \qquad (1)$$

$$H(I)=H_0-nXT(I) \qquad (2)$$

对文献〔1〕的分馏萃取流程有

$$H_0=\begin{cases}(SCH\cdot SC+FH\cdot FE+nFXT\cdot FE)/(FE+SC)^* & \text{（萃取段）}\\ SCH & \text{（洗涤段）}\end{cases}$$

应用式（1）、（2）可将文献〔1〕表4中的$\vec{F}_3$、$\vec{F}_4$归入$\vec{F}_2$，从而使串级模型的变量和方程由原来的2N(M+1)个减至2NM个。当M=2时，变量和方程将由6N个减至4N个，即减少了三分之一，于是计算大为减化。改进后的串级模型见表1。

表1 改进的分馏萃取串级模型

函数		级数	表达式
F	F_1	1	F1(I,K)=〔yo(K)-y(1,k)〕SOL+〔x(2,k)-x(1,k)〕R
		2→NF-1	F1(I,K)=〔y(I-1,k)-y(I,k)〕SOL+〔X(I+1,K)-X(I,K)〕R
		NF	F1(NF,K)=FX(K)**FE+〔y(NF-1,K)-y(NF,K)〕SQL+〔X(NF+1,K)-X(NF,K)〕R+FY(K)**FE′
		NF+1→N-1	F1(I,K)=〔y(I-1,K)-y(I,K)〕SOL′+〔X+(I+1,K)-X(I,K)〕SC
		N	F1(N,K)=〔y(N-1,K)-y(N,K)〕SOL′+〔SCX(K)-X(N,K)〕SC

* 通讯联系人 ** 符号说明见文献〔1〕，下同

函　数		级　　数	表　达　式
F	F_2	1→NF	$F2(I,K)=X(I,K^{**}C_{1,k}Z(I)^{C_{2,k}}H(I)^{C_{3,k}}\prod_{J=1}^{M}X(I,J)^{C_{J+3,k}}$ $y(I,J)^{C_{J+M+3,k}}-y(I,K)$
		NF+1→N	$F2(I,K)=X(I,K)^{**}CC_{1,k}Z(I)^{CC_{2,k}}H(I)^{CC_{3,k}}\prod_{J=1}^{M}X(I,J)^{CC_{J+3,k}}$ $y(I,J)^{CC_{J+M3,k}}-y(I,K)$

$R=FE+SC$　　$SOL'=SOL+FE'$

文献〔1〕用改进牛顿法[3]求解非线性方程组的计算中，当求得第γ次近似解$x_i^{(\gamma)}$后，第γ+1次解通过下式求出

$$x_i^{(\gamma+1)}=x_i^{(\gamma)}+\omega^{(\gamma)}\Delta x_i^{(\gamma)} \qquad 0\leqslant\omega\leqslant1 \qquad (3)$$

在计算中发现，有时按照（3）式迭代并不能很好地收敛，而改用下式时收敛较好

$$x_i^{(\gamma+1)}=x_i^{(\gamma)}-\omega^{(\gamma)}\Delta x_i^{(\gamma)} \qquad (4)$$

因此，收敛解改为按如下的两个方向寻求

$$x_i^{(\gamma+1)}=x_i^{(\gamma)}\pm\omega^{(\gamma)}(\Delta x_i^{(\gamma)}) \qquad (5)$$

取收敛最好的$x_i^{(\gamma+1)}$为当前值。

此外，为了保证解的物理意义，文献〔1〕中每次迭代都要进行非负检查，

当　　$x_i^{(\gamma+1)}<10^{-5}$

时，令$x_i^{(\gamma+1)}=10^{-5}$。这个限制要求各变量值必须$\geqslant10^{-5}$，而在实际萃取流程中，特别是在流程的两相出口级附近，产品纯度高时，x_i值有可能在$0<x_i<10^{-5}$范围内，为使非负检查更符合实际情况，本工作改为，当$x_i^{(\gamma+1)}<0.02x_i^{(\gamma)}$时，令

$$x_i^{(\gamma+1)}=0.02x_i^{(\gamma)}$$

这样就保证了变量非负而又可取某一小值，更好地保证了解的收敛稳定性和物理意义。

串级模拟计算

根据上述改进编写了FORTRAN计算程序，并对HEH（EHP）-煤油-HNO_3-CSm-Gd)$(NO_3)_3$12级分馏萃取体系[1]进行了模拟计算，图1—2给出了计算结果与实验值的比较。

从图1—2可以看出，所得的计算结果较文献〔1〕与实验值符合的程度更高，说明改进的串级模型及计算方法都是合理可行的。

在此基础上进行了改变各工艺参数的模拟计算以探讨影响萃取分离效果的规律，计算均取得了满意的结果。如表2给出了改变料液组分比时两相出口产品的浓度、含量。

从表2可以看出，随易萃组分Gd含量的增加，有机相出口浓度增大，Gd含量升高，而水相出口浓度下降，难萃组分Sm含量降低。

通过上述计算，初步肯定了本程序用于计算机辅助实验及工艺设计的可能性，计算

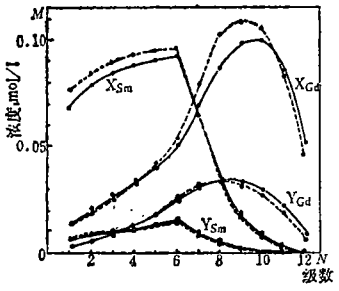


图1 各级两相稀土浓度
……实验值，——计算值

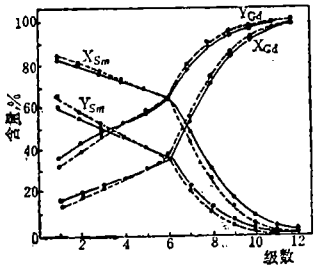


图2 各级两相稀土相对含量
……实验值，——计算值

表2 改变料液组分比的计算结果

Sm:Gd	水相出口		有机相出口	
	浓度 (mol/l)	含量 (%)	浓度 (mol/l)	含量 (%)
3:1	0.0852	87.80	0.0074	99.07
2:1	0.0806	83.38	0.0091	99.26
3:2	0.0771	77.65	0.0115	99.40
1:1	0.0715	69.73	0.0142	99.54
2:3	0.0657	60.73	0.0172	99.65
1:2	0.0615	54.06	0.0193	99.72
1:3	0.0557	44.70	0.0221	99.80

结果所提供的关于工艺参数改变引起分离效果的变化规律，对于实验、工艺设计以及工厂生产自动控制等方面都会有很大帮助。

参 考 文 献

〔1〕周家驹，许志宏，陈志传，李涵，应用化学，2，No.3，55(1985)。

〔2〕李涵，International Solvent Extraction conference,ISEC'83,415(1983)。

〔3〕许志宏，刘学文等，TQ-16机FORTRAN语言，常用算法程序集，化学工业出版社，1982，167—175页。

（收稿：1985年6月20日；修改稿：1985年12月19日）

A MODIFIED MATHMATICAL MODEL OF FRACTIONAL COUNTER CURRENT EXTRACTION FOR RARE EARTH SEPARATION

Li Han and Chen Zhichuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

The model of the fractional counter current extraction (FCCE) is modified based on the study of the extraction mechanism. In this model 2n equations for the equilibrium acidity ($H(I)=H_0-nX_1(I)$) and extractant concentration ($Z(I)=Z_0-nY_1(I)$) are substituted into the FCCE model proposed by the authors earlier (1) and the number of the equations can be reduced from 2n (m+1) to 2nm.

An improvement in the restriction and iteration for the solution is taken, making the physical meaning of the solution more accurate and thus the stability of convergence.

A mathmatical simulation for HEH(EHP)-kerosene-HNO_3-(Sm-Gd)$(NO_3)_3$FCCE system is given and the calculated values are more fit with the experimental data than in earlier work. The influences of the extraction conditions on the separation are also discussed. It is shown that this model can be applied to computer aided design.