

知识介绍

微型离心萃取器在萃取工艺 实验研究中的应用

段五华 周秀珠 周嘉贞

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要:微型离心萃取器是一种新型高效液-液萃取实验设备, 具有许多显著优点。介绍了微型离心萃取器的基本结构、工作过程及其在一些萃取新工艺实验研究中的应用。

关键词:微型离心萃取器; 萃取工艺; 应用

中图分类号: TQ051.84

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)07-0063-03

Application of a miniature centrifugal extractor in experiments for extractive process

DUAN Wu-hua, ZHOU Xiu-zhu, ZHOU Jia-zhen

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The miniature centrifugal extractor is a new type of high efficient liquid-liquid extractive equipment, which has many obvious advantages. Its basic structure, working process and application in experiments for extractive process were reviewed.

Key words: miniature centrifugal extractor; extractive process; application

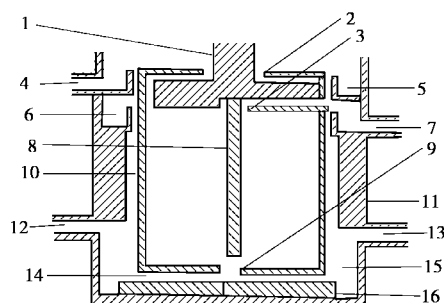
离心萃取器是一种新型的高效液-液萃取设备, 是在离心力场中实现两相混合与分相的, 具有分相迅速、级存留量少、级停留时间短、级效率高、开车停车方便、开车后能迅速达到稳态运行、易实现在线分析和自动控制等优点。离心萃取器可以单台运行, 也可根据工艺需要多台串联运行。周嘉贞等采用 19 级 $\Phi 20$ 微型离心萃取器串联与用同级数的分液漏斗分别进行混合稀土元素分离试验^[1]。结果表明, 在相同工艺条件下, 2 种方法串联试验所得总稀土浓度随级号变化的规律是相同的, 总的传质效果也基本一致; 19 级微型离心萃取器从启动到平衡只需 3 h 左右, 而 19 级分液漏斗试验所需时间为 40 h。

1 基本结构和工作过程

微型离心萃取器的基本结构如图 1 所示。

当密度不同、互不相溶的两相液体分别从 2 个进料口进入环隙后, 依靠高速旋转转筒的带动以及液层间的摩擦, 在环隙内剧烈而均匀的混合, 萃取传质过程由此发生。高速旋转的混合液向下流动碰到固定叶片后, 从转筒底部的混合相入口进入转筒。混合液在强大的离心力作用下进行分相, 重相被甩

到转筒外缘, 聚集到转筒壁处, 通过靠近转筒壁的垂直孔道经重相堰流入重相收集室, 从重相出口流出。而轻相则被挤向转筒内侧, 经轻相堰和水平通道流入轻相收集室, 从轻相出口流出。



1—轴; 2—重相堰; 3—轻相堰; 4—重相出口; 5—重相收集室;
6—轻相收集室; 7—轻相出口; 8—径向叶片; 9—混合相入口;
10—转筒; 11—外壳; 12—重相进口; 13—轻相进口; 14—间隙;
15—环隙; 16—固定叶片

图 1 微型离心萃取器的结构

清华大学核能技术设计研究院通过近 20 多年的努力, 已成功研制各种规格的环隙式离心萃取器。可用于萃取工艺实验研究的有 $\Phi 10$ 和 $\Phi 20$ 微型离心萃取器, 其中, 前者主要用于核用方面, 后者主要

用于民用方面,二者的尺寸和主要性能见表 1。

表 1 $\Phi 10$ 和 $\Phi 20$ 离心萃取器的主要尺寸和性能

规格	转鼓内径/mm	尺寸/mm	级存留量/mL	分离因数	处理能/L·h ⁻¹	级效率/%
$\Phi 10$	10	80×60×240	4	0~200	0~0.5	>95
$\Phi 20$	20	90×70×260	19	0~280	0~5	>95

2 应用

2.1 在湿法冶金领域中的应用

2.1.1 镍钴分离

目前,国内外普遍采用胺类萃取剂从氯化浸出所得的氯化镍溶液中萃取分离镍钴。净化氯化镍流程的难点是萃取过程中有机相黏度大,分相困难,另外,钴产品要求钴镍比高,因此溶液夹带氯化镍的量要尽量低,离心萃取器是该流程所需萃取设备的最佳选择。包福毅等^[2]采用了 30 台 $\Phi 20$ 微型离心萃取器进行了台架实验,料液为金川有色金属公司生产的一次合金和铜渣混合料氯化浸出液,有机相为 35% N₂₃₅-20% 异辛醇-45% 煤油(体积分数)。结果表明,镍回收率 > 99%,钴质量浓度富集到 120 g/L 以上,钴镍比 > 5 000,钴收率 > 97%,铁质量浓度富集到 40~60 g/L,铁镍比 > 1 000,净化后氯化镍溶液完全满足生产 1 号电解镍的要求。

2.1.2 稀土元素的分离

溶剂萃取分离技术目前已成为国内外单一稀土生产的主要方法。目前稀土分离过程常用的萃取剂是 P₂₀₄、P₅₀₇ 和环烷酸(HA)等,对 ReCl₃/HA 体系,工程上常见的难题是黏度大,不易分相操作。清华大学核能技术设计研究院在高纯稀土分离工业实验中采用 84 台 $\Phi 20$ 微型离心萃取器进行了“两步法”生产高纯钇的工艺实验研究^[3]。实验的原料液是中钇富镧的混合稀土氯化物溶液,其组成见表 2。

表 2 原料液组成

稀土元素	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
摩尔分数/%	42.57	20.04	0.51	4.11	14.79	3.39	0.53	4.21
稀土元素	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
摩尔分数/%	0.67	4.15	0.70	2.08	0.29	1.67	0.28	

在此实验基础上,采用 303 台玻璃钢离心萃取器(其中 96 台 $\Phi 70$ 、207 台 $\Phi 120$)进行了联动试验,取得满意的效果。在优化的操作条件下,制得 0.5 kg 荧光级高纯氧化物产品,产品纯度见表 3。

表 3 氧化钇中各物质的含量

	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
质量分数/%	0.048	<0.020	<0.100	<0.038	<0.030	<0.010
	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
质量分数/%	<0.030	<0.100	<0.150	0.069	0.120	0.041
	Tm ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Ca	Fe	Si	Pb
质量分数/%	<0.030	<0.100	0.050	0.050	0.100	<0.010

另外,池汝安等采用 $\Phi 20$ 微型离心萃取器进行了从低品位稀土矿浸出液萃取生产氯化稀土的工艺实验研究^[4],萃取剂为某有机膦酸(HP)的煤油溶液,反萃剂为盐酸。实验结果表明,稀土总回收率为 90.68%,并且得到带结晶水的氯化稀土固体,Re₂O₃ 质量分数在 45% 左右。

2.1.3 非平衡萃取分离铟和铁

在萃取过程中,利用不同组分萃取速度的不同进行非平衡萃取,可获得与平衡萃取不同的分离效果。实现非平衡萃取的必要条件除了待分离的 2 种物质在传质速度上相差比较大以外,还必须有合适的萃取设备,这种萃取设备必须确保两相液体混合接触时间短。离心萃取器能实现两相短时间的充分接触,故可应用于非平衡萃取技术中。

以二(2-乙基己基)膦酸(D₂EHPA)作为萃取剂,从含铟、铁等组分的硫酸溶液中提取铟时,如果两相液体混合接触的时间足够长,那么铟和铁都达到了传质过程的热力学平衡状态,即进行的是平衡萃取过程。由于铟和铁都有比较大的分配比,再加上料液中铟的含量往往比铁的含量高出好多倍,甚至上百倍,从而使铟很难和铁分离。若能控制两相液体混合接触时间很短,那么,传质速度快的铟基本上达到传质过程的热力学平衡状态,而按其自身的分配比萃入有机相,传质速度慢的铁则远离传质过程的热力学平衡状态,基本上不被萃取,仍留在水相,实现了铟和铁的分离。周秀珠等采用 $\Phi 20$ 微型离心萃取器进行了铟、铁的分离实验^[5]。实验结果表明,在相同的条件下,铟的萃取率大于 85%,比铁的萃取率(仅为 3.8%)要高得多,从而实现了铟和铁的有效分离。目前,这项研究成果已应用于生产,采用的设备是 $\Phi 230$ 离心萃取器。

2.2 含酚废水的处理

目前,萃取脱酚法在处理高浓度含酚废水中日益受到重视。离心萃取器与其他萃取设备相比具有许多优点,能满足萃取脱酚工艺的需要。许金全等^[6]采用 $\Phi 20$ 微型离心萃取器,选取 QH-1、磷酸三丁酯(TBP)和乙酸丁酯等萃取剂对含酚废水的处理

进行了大量的研究。实验结果表明,在一定的实验条件下,单级萃取含酚废水的传质级效率大于90%,三级串联逆流萃取的萃取率可达98%以上。

2.3 从发酵液中提取氢化可的松

我国现行氢化可的松的生产采用的都是传统的发酵工艺,并且采用溶剂萃取法来提取发酵后生成的氢化可的松,采用的萃取剂为醋酸丁酯或醋酸异丁酯,流程多为多级错流形式,所用的设备为带搅拌的金属罐。这一工艺存在的主要问题是设备较陈旧、萃取剂耗量大、萃取效果较差等。于文东等采用6级 $\Phi 20$ 微型离心萃取器进行了台架实验^[7],结果表明,对于醋酸丁酯-氢化可的松发酵液体系,用离心萃取器实现萃取分离是可行的,其萃取率高于现行的生产工艺萃取率($< 90\%$),这表明微型离心萃取器的提取性能优于目前的现行生产工艺。当发酵液因染菌而造成乳化时,用离心萃取器处理,同样可实现两相分离,得到产品。在此基础上,采用8台 $\Phi 230$ 离心萃取器串联进行工业化试验。工业化试验条件:醋酸丁酯流量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$,发酵液流量为 $2 \text{ m}^3/\text{h}$,初始质量浓度为 2.04 g/L ,转速为 2000 r/min 。改进后的生产工艺要比现行的生产工艺的收率提高2%以上。

2.4 反胶束萃取蛋白质

以表面活性剂溶于非极性有机溶剂所形成的反胶束溶液为萃取剂,提取分离水溶液中的蛋白质,是新兴的生物分离技术之一,近年来,已在国内外深入开展研究。由于表面活性剂的存在,反胶束溶液-蛋白质所组成的萃取体系界面张力低,易乳化,两相密度差较小,黏度也不高,且处理对象是生物活性物质,要求尽可能地缩短过程操作时间,因此离心萃取器是最佳的选择。陆强等^[8]以十六烷基三甲基溴化铵溶于正辛烷-正己醇组成的反胶束溶液为萃取剂,首次采用 $\Phi 20$ 微型离心萃取器,进行了反胶束萃取牛血清白蛋白的研究。在合适的操作条件下,萃取级效率 $> 95\%$ 。

3 处理高放废液的 TRPO 流程的实验研究

当前,高放废液的处置方法通常是将其固化成硼硅酸盐玻璃体,装入金属容器并永久储存在不透水的深地层中。废液中的 α 放射体超铀元素(TRU)和 ^{99}Tc 有很长的半衰期,地质储存时间要几十万年甚至几百万年,给地质储库的选址带来很大的困难。一些国家正在研究用分离法处理高放废物,以减少

玻璃固化和送到深地层永久储库存放的废物量,较成熟的流程有美国的CMPO流程和我国的TRPO流程^[9]。由于高放物料昂贵且有强放射性,因此进行萃取工艺实验研究时,要求萃取设备体积小,料液用量少,存留量少。另外,为减少有机溶剂的辐照损伤和保证核临界安全,要求缩短两相接触时间,缩小设备几何尺寸。

清华大学核能技术设计研究院采用32级 $\Phi 10$ 微型离心萃取器进行了模拟高放废液的TRPO流程冷实验^[10]。结果表明,对所模拟的高放废液采用12级萃取、4级洗涤可去除99.9%以上的Am、稀土、Pu和U,各反萃段反萃效果较好,Am、Pu没有交叉污染。该冷实验的进行为热实验提供了可靠的工艺参数和运行经验。在成功进行TRPO流程处理模拟高放废液的冷实验基础上,采用50级 $\Phi 10$ 微型离心萃取器进行了TRPO流程热实验,也取得了满意的效果^[11]。

另外,王建晨等采用16级微型离心萃取器分别进行了用二环己基18-冠-6醚从高放废液中去除Sr的热实验和用甲醚萃取生产堆和动力堆模拟高放废液中铯和钷的实验研究^[12];朱晓文采用15级微型离心萃取器串级进行异丙氧基杯[4]冠-6化合物的萃取性能实验研究^[13],都取得了满意的效果。

参考文献

- [1] 周嘉贞,张成群,周秀珠,等.[J]. 稀土,1995,16(2):49-54.
- [2] 包福毅,杨明德,方军,等.[J]. 矿冶工程,1995,15(1):42-47.
- [3] 何培炯,严玉顺,方军,等.[J]. 稀土,1995,16(2):9-13.
- [4] 池汝安,徐景明,何培炯,等.[J]. 稀土,1994,15(6):8-16.
- [5] Zhou Xiuzhu, Zhou Jiazhen, Zhang Chengqun, et al. [J]. Separation Science and Technology, 1997, 32(16): 2705-2713.
- [6] 许金全,于文东,段五华,等.[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(12): 46-50.
- [7] 于文东,段五华,张成群,等.[J]. 精细化工, 2001, 18(10): 611-613.
- [8] Lu Qiang, Li Kuanhong, Zhang Ming, et al. [J]. Separation Science and Technology, 1998, 33(15): 2397-2409.
- [9] Wang Jianchen, Song Chongli. [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001, 19(2): 231-242.
- [10] 王建晨,刘秉仁,宋崇立,等.[J]. 核化学与放射化学, 1996, 18(2): 94-99.
- [11] 何向明,刘秉仁.[J]. 核科学与工程, 1997, 17(4): 341-344.
- [12] Wang Jianchen, Tian Guoxin, Chen Jing. [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(13): 2983-2996.
- [13] 朱晓文.二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-冠-6从模拟高放废液中萃取铯的研究[D].北京:清华大学核能技术设计研究院,2002.1-2. ■