

## 小型环隙式离心萃取器的水力学和传质研究

王建晨 唐文成 范世蕾 廉 军

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

用单级  $\phi$  10 mm 小型环隙式离心萃取器研究了水-30% TRPO-煤油体系在不同条件下的水力学特性和硝酸、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  的传质特性。在转速 4000—4500 r/min, 流量 < 600 mL/h, 相比 (o/a) 1/10—10/1 情况下, 硝酸和  $\text{Nd}^{3+}$  的传质级效率比较高, 为 90% 左右。由于  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取动力学速率比较慢, 因此其萃取级效率比较低。

关键词 小型离心萃取器  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Nd}^{3+}$  水力学 传质

离心萃取器具有容积大、两相接触时间短、适应性强和级效率较高等优点, 能满足萃取工艺的需要。早在 60 年代, 离心萃取器就已应用于美国辐照核燃料后处理<sup>[1]</sup>。清华大学核能技术设计研究院利用自行研制的小型环隙式离心萃取器对 TRPO 流程的萃取体系进行水力学和传质实验研究。由于 TRPO 对  $\text{Nd}^{3+}$  与  $\text{Am}^{3+}$  有相似的萃取性能, 而  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取会降低  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Am}^{3+}$  和  $\alpha$  核素的萃取<sup>[2]</sup>, 因此本文采用  $\phi$  10 mm 的小型环隙式离心萃取器对 TRPO 萃取  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  的传质性能进行初步研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器设备和试剂

$\phi$  10 mm 环隙式离心萃取器, 清华大学核能技术设计研究院制造; 721 分光光度计, 上海第三分析仪器厂; PHS-10A 型数字酸度计, 萧山市科学仪器厂; CA-05 型 Karl-Fisher 水测定仪; FF-1 型油分析仪, 佛山分析仪器厂; 日立 180-80 型塞曼原子吸收分光光度计; W ZJ 型微型柱塞计量泵, 浙江石油化工仪器公司。

30% TRPO-煤油: 配制和处理方法见文献[2]; 其它试剂均为分析纯。

#### 1.2 实验方法

1.2.1 水力学实验 水相为去离子水, 有机相为 30% TRPO-煤油, 用泵注入离心萃取器中, 改变离心萃取器的转速、两相流量、两相的相比, 测定两相出口的夹带量。

1.2.2 传质实验 实验中  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的质量浓度分别为 500 mg/L  $\text{Nd}^{3+}$ , 180 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ , 酸度为 1.2 mol/L, 改变离心萃取器的转速、两相流量、两相的相比, 研究  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  的传质特性。

Murphree 级效率( $E$ )<sup>[3]</sup>定义为:

$$\text{水相: } E = (X_i - X_o) / (X_i - X_{eq}) \times 100\%,$$

$$\text{有机相: } E = (Y_o - Y_i) / (Y_{eq} - X_i) \times 100\%$$

式中,  $X_i$  为水相进口的组分浓度;  $X_o$  为水相出口的组分浓度;  $X_{eq}$  为水相组分的平衡浓度;  $Y_i$  为有机相进口的组分浓度;  $Y_o$  为有机相出口的组分浓度;  $Y_{eq}$  为有机相组分的平衡浓度。

### 1.3 分析方法

用 CA-05 型 Karl-Fisher 水测定仪测定离心萃取器有机相出口处的水夹带量。用油分析仪测定离心萃取器水相出口处的有机相夹带量。将 5 mL 去离子水和 5 mL 有机相充分混合后用高速离心机离心分相, 然后分别测定水在油中和油在水中的溶解度。采用酸碱滴定法分析硝酸。采用原子吸收分光光度计测定铁。采用分光光度法测定钨, 测定波长为 662 nm。

## 2 结果和讨论

### 2.1 水力学实验

**2.1.1 两相流量对两相夹带的影响** 实验结果列入表 1。从表 1 可以看出, 当转速和相比一定时, 改变两相流量对两相夹带影响不大, 一相在另一相中的含量与各自的溶解度相当, 两相基本不夹带。而且由于水在油中的溶解度比油在水中的溶解度大, 因此油中含水量比水中含油量。

表 1 两相流量对两相夹带的影响

流量/mL · h <sup>-1</sup>	油中水/%	水中油/%	油中溶解水/%	水中溶解油/%
552	1.09	0.024	0.95	0.02
400	1.05	0.0236	0.95	0.02
300	0.97	0.0244	0.95	0.02
200	0.98	0.0232	0.95	0.02
100	1.04	0.0228	0.95	0.02
40	0.89	0.0228	0.95	0.02

注: 转速: 4500 r/min, 相比(o/a): 1 : 1

**2.1.2 相对对两相夹带的影响** 实验结果列入表 2。从表 2 可以看出, 当转速和流量一定时, 改变相对对两相的夹带影响不大, 一相在另一相的含量与各自的溶解度相当, 因此离心萃取器两相的夹带可以忽略不计。

表 2 相对对两相夹带的影响

相比(a/o)	油中水/%	水中油/%	油中溶解水/%	水中溶解油/%
10	0.98	0.0188	0.95	0.02
5	0.89	0.0192	0.95	0.02
4	1.00	0.0208	0.95	0.02
3	1.13	0.0208	0.95	0.02
2	0.90	0.0228	0.95	0.02
1	0.96	0.0284	0.95	0.02
0.5	0.89	0.0225	0.95	0.02
0.33	0.80	0.0225	0.95	0.02
0.25	0.9	0.023	0.95	0.02
0.2		0.0228	0.95	0.02
0.1		0.025	0.95	0.02

注: 转速: 4500 r/min, 流量: 300 mL/h

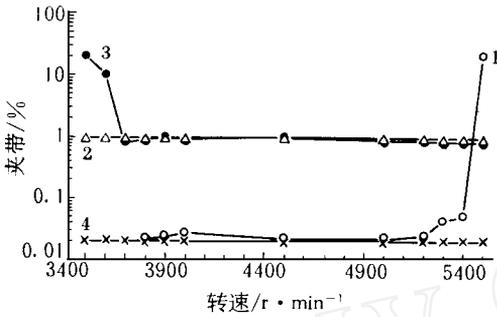


图 1 转速对两相夹带的影响  
流量: 300 mL/h, 相比(o/a): 1 1  
1——水中油; 2——油中溶解水;  
3——油中水; 4——水中溶解油

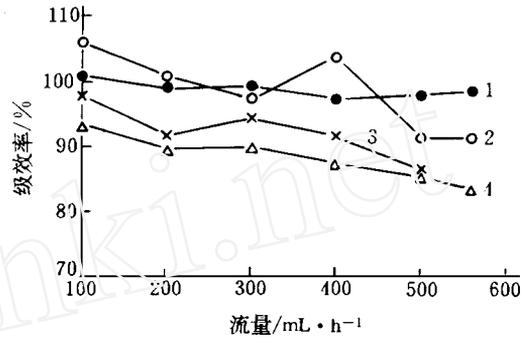


图 2 流量对Nd<sup>3+</sup>、HNO<sub>3</sub>萃取级效率的影响  
转速: 4000 r/min, 相比(o/a): 1 1  
1——水相, Nd; 2——有机相, Nd;  
3——有机相, HNO<sub>3</sub>; 4——水相, HNO<sub>3</sub>

2.1.3 转速对两相夹带的影响 实验结果示于图 1。从图 1 可以看出,当转速大于 5200 r/min 时,水相夹带有机相的量明显增加,而且夹带呈突变过程;当转速小于 3700 r/min 时,出现有机相夹带水相且呈渐变过程,这是由于转速增加到一定时,两相的混合程度加大,可能产生部分乳化,使得离心萃取器中两相之间的混合液不易分相;当转速减小到一定时,由于离心力变小,使两相之间的混合液不易分相,造成有机相夹带水相呈渐变。实验结果表明,小型离心萃取器在 3700—5000 r/min 时有较好的水力学性能,两相夹带可以忽略不计。

## 2.2 传质实验

研究了离心萃取器的转速、相比和流量对Nd<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和HNO<sub>3</sub>在30%TRPO-煤油-硝酸介质中萃取级效率的影响。

2.2.1 Nd<sup>3+</sup>、HNO<sub>3</sub>的传质实验 实验结果示于图 2。从图 2 看出,流量在 100 mL/h 至 560 mL/h 范围内,Nd<sup>3+</sup>、HNO<sub>3</sub>的萃取级效率变化不大,在 90%—100% 之间,说明Nd<sup>3+</sup>、HNO<sub>3</sub>的萃取动力学速率比较快。

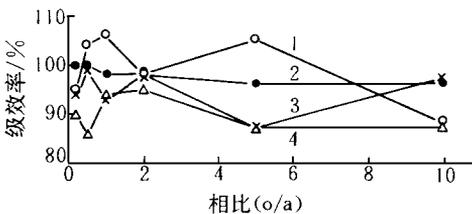


图 3 相比对Nd<sup>3+</sup>、HNO<sub>3</sub>萃取级效率的影响  
转速: 4000 r/min, 流量: 300 mL/h  
1——有机相, Nd; 2——水相, Nd;  
3——有机相, HNO<sub>3</sub>; 4——水相, HNO<sub>3</sub>

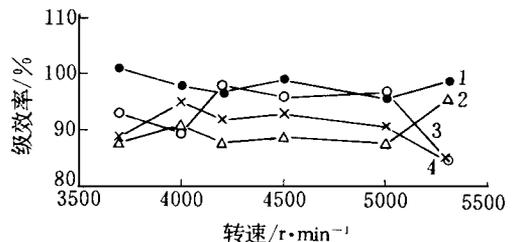


图 4 转速对Nd<sup>3+</sup>、HNO<sub>3</sub>的级效率影响  
流量: 300 mL/h, 相比(o/a): 1 1  
1——水相, Nd; 2——水相, HNO<sub>3</sub>;  
3——有机相, Nd; 4——有机相, HNO<sub>3</sub>

相比变化能影响体系的物理性质,也间接地影响萃取级效率。液体界面张力大,液体不易破碎,但易于澄清;反之,若界面张力小,易于破碎,易于乳化,因此相比大或小时,液相破碎、混合、澄清和乳化状况不同,影响萃取级效率。从图 3 可以看出,相比大或小时, $Nd^{3+}$ 、 $HNO_3$  的萃取级效率稍有变化。

转速变化对  $Nd^{3+}$ 、 $HNO_3$  萃取的影响示于图 4。从图 4 可以看出,转速变化对  $Nd^{3+}$ 、 $HNO_3$  的萃取级效率影响不大。这是由于  $Nd^{3+}$ 、 $HNO_3$  的萃取动力学速度较快,扩散对萃取速度影响较小。虽然转速增加能加强混合程度,但同时也会造成环隙内的液体存留量的体积减少,造成液体在环隙内的停留时间变短,影响萃取级效率。

**2.2.2  $Fe^{3+}$  的传质实验研究** 在 TRPO 流程中, $Fe^{3+}$  的萃取会降低铜系元素的萃取,且  $Fe^{3+}$  的萃取动力学速率较慢<sup>[4]</sup>。从图 5 可以看出, $Fe^{3+}$  的萃取级效率比较低,流量变化对其级效率影响较大。这是由于  $Fe^{3+}$  的萃取动力学速率较慢,需要有较长的接触时间才能达到萃取平衡。两相流量增大,使液相在离心萃取器内的停留时间缩短,两相接触时间减少,因而使级效率降低,可以通过增加流量以减少  $Fe^{3+}$  的萃取会对 TRPO 去除  $\alpha$  核素有所改善。

相比和转速对萃取级效率的影响分别示于图 6 和图 7。从图 6 可见,由于  $Fe^{3+}$  的萃取动力学速率较慢,相比对铁的萃取级效率影响不大。从图 7 可见,当转速与相比一定时,转速对萃取级效率有较大的影响,以有机相计算的  $Fe^{3+}$  的级效率随转速的增加逐渐下降,而以水相计算的级效率,当转速超过 4800 r/min 时,铁的萃取级效率

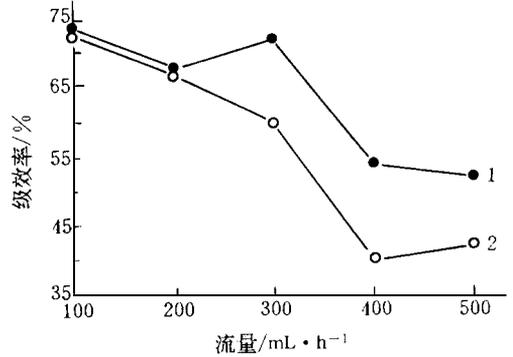


图 5 流量对  $Fe^{3+}$  萃取级效率的影响  
转速: 4000 r/min, 相比(o/a): 1 1  
1——水相, Fe; 2——有机相, Fe

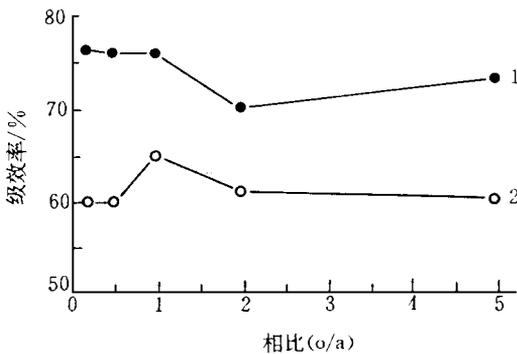


图 6 相对比对铁的萃取级效率影响  
转速: 4000 r/min, 流量: 300 mL/h<sup>-1</sup>  
1——水相, Fe; 2——有机相, Fe

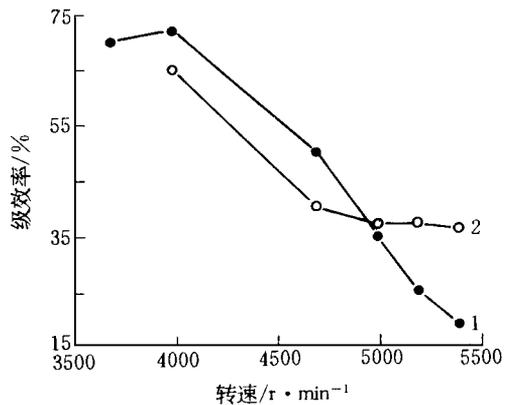


图 7 转速对  $Fe^{3+}$  萃取级效率的影响  
流量: 300 mL/h, 相比(o/a): 1 1  
1——水相, Fe; 2——有机相, Fe

下降较快。这是由于铁的萃取动力学速率较慢<sup>[4]</sup>,因而可以提高转速以降低  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取,改善 TRPO 去除  $\alpha$  核素的效果。

### 3 结 论

(1) 离心萃取的转速在 4000—4500 r/m in, 相比(o/a)在 10/1—1/10, 流量 < 600 mL/h 时, 对于水-30% TRPO 体系, 离心萃取器有良好的水力学特性, 操作稳定时, 两相没有夹带。

(2) 离心萃取的转速在 4000—4500 r/m in, 相比(o/a)在 10/1—1/10, 流量 < 600 mL/h 变化时, 对  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{HNO}_3$  的萃取级效率影响不大,  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{HNO}_3$  的萃取级效率较高, 为 90% 左右。

(3) 由于  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取动力学速度较慢, 离心萃取的转速在 4000—4500 r/m in, 相比(o/a)在 5/1—1/5, 流量 < 600 mL/h 时, 对  $\text{Fe}^{3+}$  萃取级效率有影响,  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取级效率为 50% 左右, 有利于减少体系中  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取。

### 参 考 文 献

- 1 叶春林. 圆筒式离心萃取器. 北京: 原子能出版社, 1982. 1.
- 2 王建晨, 宋崇立. 模拟高放废液介质中 TRPO 对 Am 的萃取研究. 核化学与放射化学, 1995, 17(3): 1.
- 3 李以圭, 李 洲, 费维扬. 液-液萃取过程和设备. 北京: 原子能出版社, 1985. 273.
- 4 张启卫, 焦荣洲, 宋崇立. 三烷基氧磷(TRPO)对铁(III)萃取性能的研究. 中国核科技报告, CN IC-00867, TSHONE-0074, 北京: 原子能出版社. 1995

## STUDY ON THE PERFORMANCE OF THE HYDRAULIC AND MASS-TRANSFER WITH MINIATURE CENTRIFUGAL CONTACTOR

Wang Jiangchen Tang Wencheng Fan Shilei Lian Jun

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201)

### ABSTRACT

The hydraulic performance and the mass-transfer properties of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  are studied in  $\text{H}_2\text{O}$ -30% TRPO-kerosene system at different conditions with single-stage  $\phi$  10 mm miniature centrifugal contactor. The rotor speed varies from 4000 r/m in to 4500 r/m in. The total throughput is less than 600 mL/h. The phase ratio (o/a) changes from 1/10 to 10/1. Under the above experimental conditions, the single contactor operates very well and gives good performance. The stage efficiencies of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{Nd}^{3+}$  are about 90%. The  $\text{Fe}^{3+}$  extraction is very slow kinetically and the stage efficiency of  $\text{Fe}^{3+}$  is low.

**Key words** Miniature centrifugal contactor  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Nd}^{3+}$  Hydraulic mass-transfer  
Extraction kinetics