doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.007

离心式溶剂萃取新技术及在有色行业的应用

朱碧肖,陈崔龙,张德友

(合肥通用机械研究院有限公司,合肥 230031)

摘要:离心式溶剂萃取新技术在有色行业应用越来越普遍。从核心设备离心萃取机参数计算,以及新结构、新材料等新技术层面,详细阐述了离心式溶剂萃取工艺的最新进展,并结合有色行业的典型应用案例,针对性地就操作单元综合、两相密度差小、流比范围大等苛刻工况进行详细剖析。生产应用表明,离心式萃取工艺在有色行业应用具有明显优势。

关键词:离心式萃取;溶剂萃取;金属提取;有色金属

中图分类号:TH6　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2022)08-0039-06

New Technology of Centrifugal Solvent Extraction and Its Application in Nonferrous Industry

ZHU Bi-xiao, CHEN Cui-long, ZHANG De-you

(Hefei General Machinery Research Institute Co., Ltd., Hefei 230031, China)

Abstract: New technology of centrifugal solvent extraction is more and more widely used in nonferrous industry. The latest development of centrifugal solvent extraction technology was described in detail from the aspects of parameter calculation of centrifugal extractor and application of new structure and new materials. Combined with the typical application cases of non-ferrous industry, the severe working conditions such as operation unit synthesis, small two-phase density difference and large flow ratio range were analyzed in detail. The production application shows that centrifugal extraction technology has obvious advantages in non-ferrous industry.

Key words: centrifugal extraction; solvent extraction; metal extraction; nonferrous metals

随着科技的进步,有色金属在能源、电力、航空、冶金、机械、石油、化工等工业部门发挥重要作用[1]。目前提取有色金属常用的方法有火法冶金、湿法冶金、电冶金等[2],其中湿法冶金技术涉及浸出、液固分离、溶液净化和金属提取等主要过程。湿法冶金技术中,离心式溶剂萃取是一种新技术,在溶剂萃取生产中,利用离心萃取机高速离心产生的离心力场,实现物料与萃取剂两相的混合与分相,相比传统萃取釜、萃取槽、塔式设备等重力分相,前者具有分相快速、流比范围宽、相平衡速度快、级存流量少、传质效率高等显著优点[3]。对化学性质相似,或矿床中共生及伴生的元素分离,离心式溶剂萃取优势明显[4]。

离心式溶剂萃取工艺中的核心设备是离心萃取机,受有色金属提取采用的工艺、物料成分、萃取剂种类、操作环境要求等影响,其配置合理与否是影响工艺成败的关键因素。本文归纳总结离心萃取设备的最新技术进展与相关理论计算方法,并结合典型应用案例进行阐述,对有色行业离心萃取设备的参数计算、工艺设计及工业应用起到借鉴作用。

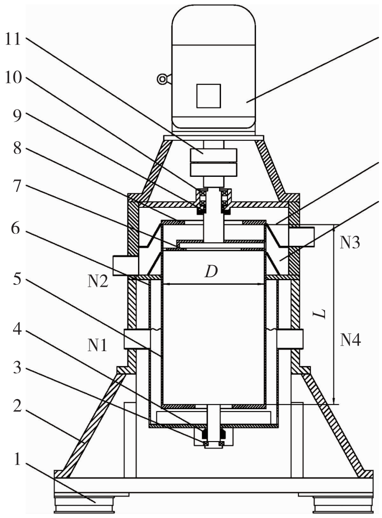
收稿日期:2022-03-22

作者简介:朱碧肖(1990-),女,回族,硕士,工程师

1 离心式溶剂萃取新技术

1.1 技术参数

如图 1 所示,待处理物料和萃取剂分别从离心萃取机的 N1、N4 轻/重相物料入口进入,经混合传质和分离过程后,密度小的轻相由 N2 轻相出口流出,密度大的重相由 N3 重相出口流出。离心萃取机的主要技术参数包括长径比、最大处理能力和分离因数。



1—弹性阻尼隔振器;2—机架;3—下轴承;4—机械密封;5—转鼓体;6—机壳;7—轻相堰板;8—重相堰板;9—迷宫密封;10—上轴承;11—联轴器;12—电机;13—重相收集腔;14—轻相收集腔;N1、N4—轻/重相物料入口;N2—轻相出口;N3—重相出口

图 1 离心萃取机结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of centrifugal extractor

1.1.1 长径比

离心萃取机的长径比是指转鼓长度与转鼓内直径的比值,为了获得较大处理量,根据有色行业常用萃取剂及物料特性,综合离心萃取机结构参数,长径比一般为 1.3～3.0。

1.1.2 最大处理能力

离心萃取机的最大处理能力可按以下经验公式进行计算:

$$Q_{\max} = 0.14nD^2L \tag{1}$$

式中,$Q_{\max}$是离心萃取机的最大处理能力(m^3/h);n 是转鼓转速(r/min);D 是转鼓内直径(m);L 是转鼓长度(m)。

1.1.3 分离因数

分离因数是离心萃取机重要的技术参数,考察的是转鼓内的物料在离心力场中所受离心力与其所受重力的比值,也就是离心加速度与重力加速度的比值。

$$F_r = \frac{mR\omega^2}{mg} = \frac{R\omega^2}{g} = 1.12 \times 10^{-3}Rn^2 \tag{2}$$

式中,F_r 是分离因数;R 是转鼓内半径(m);n 是转鼓转速(r/min)。

各种规格离心萃取机的技术参数列于表 1 中。如转鼓内直径为 450 mm 的离心萃取机,生产中两相通量范围为 7～20 m^3/h。离心萃取机的通量范围一般以水为介质,在经验公式推导出的最大处理能力基础上,结合大量应用数据给定。在实际应用中需根据所处理物料和萃取剂特性,如密度、黏度、两相密度差等,确定所需要的分离因数,再结合工艺上所需要的产能,并留有一定的余量,然后确定离心萃取机的规格及台数。

表 1 离心萃取机技术参数

Table 1 Technical parameters of centrifugal extractor

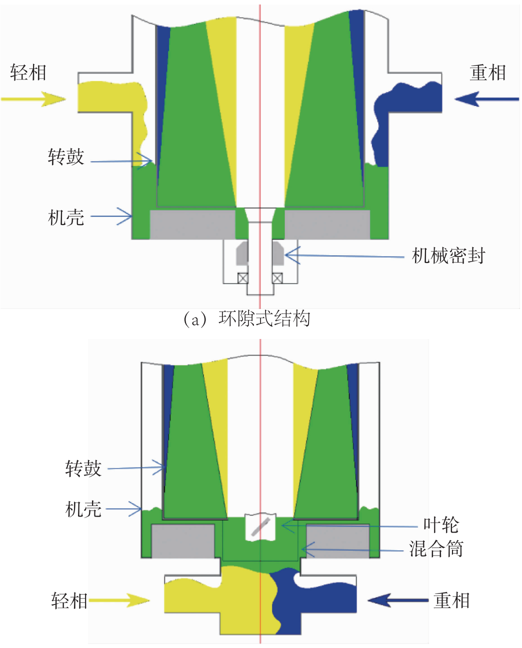
转鼓内直径/mm	长径比	通量范围/($m^3·h^{-1}$)	额定转速/($r·min^{-1}$)	分离因数
50	3.1	0.02～0.1	5 600	876
150	2.46	0.5～2	2 980	745
250	2.25	1～4	2 460	846
350	2.1	3～9	1 450	411
450	2.0	7～20	1 450	529
550	2.0	12～30	1 000	308
650	1.9	25～40	1 000	363
800	1.8	30～60	750	252
1 000	1.6	50～100	750	314
1 200	1.5	80～110	750	377

1.2 新结构

离心萃取机工业应用最广的是单级筒体式,易通过串联实现多级逆流萃取,获得较高的萃取效率,适合冶金工业多级萃取过程,尤其是有色冶炼对萃取分离要求较高的场合[5]。离心萃取机发展至今,其结构形式主要由环隙式与上悬式两种。环隙式结构是通过泰勒涡流完成两相的混合[6],采用上下双轴承位支撑,转鼓长径比较大,转速较高,机械性能

较佳。但设备底部支撑轴承上方须设机械密封,在物料体系含固体颗粒或萃取过程中有固体生成的场合,易造成机械密封可靠性降低。

针对环隙式结构使用场合受限,我国技术人员研发了上悬式结构[7]。该结构取消了转鼓主轴底端的轴承支撑和机械密封,如图 2 所示,并以桨叶式搅拌混合替代泰勒涡流混合。上悬式结构转鼓长径比相对较小,转鼓较短,其直径也不易太大,目前国内上悬结构最大内直径小于 800 mm。搅拌混合方式降低了混合功耗,以转鼓直径 650 mm 为例,上悬式支撑结构运行功率约为环隙式结构的 67%;同时,弱化了混合强度对易乳化溶剂体系的影响,适用于有色行业密度相近的易乳化体系。



(a) 环隙式结构

(b) 上悬式结构

图 2　离心萃取机结构示意图

Fig. 2　Structure diagrams of centrifugal extractor

1.3　新材料应用

离心萃取机为适应不同物料体系,引入了新材料。目前在用材质有玻璃钢(FRP)、聚偏氟乙烯(PVDF)及其它氟材料、不锈钢、特种合金(C276 等)、钢基喷塑(如喷涂 F40、Halar)等,分别从耐酸碱、耐溶剂、机械强度和相对成本方面进行比较,如表 2 所示。

其中钢基喷涂 Halar 工业上较为常用,Halar 涂层具有较优秀的耐化学性能、较高的强度、较好的耐温性和电器绝缘性(表面电阻 $10^6 \sim 10^7$ Ω)。有色行业中,物料或萃取剂大都需要经过调酸处理,如锑铋萃取时的水相溶液酸度或 P204 萃取体系[8-9];反萃也多用酸将有色金属从萃取剂中提取,实现萃取剂的循环使用;有的还用盐酸进行洗涤,如制备高纯金工艺[10]。物料调酸或洗涤、反萃工序用酸大都用不同浓度的盐酸实现,奥氏体不锈钢难以适用,采用特种合金设备成本投入太高,喷涂 Halar 技术比采用哈氏合金 C276 的同规格型号离心萃取机单台成本降低近 70%。

表 2　材料性能和相对成本对比

Table 2　Comparison of performance and relative cost of materials

材料名称	性能			相对成本
	耐酸碱	耐溶剂	机械强度	
玻璃钢	优	差	差	1
钢基喷塑	优	优	优	2
PVDF	优	优	差	3
普通不锈钢	差(不耐盐酸、硫酸)	优	优	1.5
钛材	一般(不耐盐酸)	优	优	4
哈氏合金	优	优	优	10
锆合金	优	优	优	50

1.4　本级回流装置

离心萃取机适用的轻重两相相比(O/A)理论范围为 30∶1～1∶30,生产上取得较佳效果的范围为 20∶1～1∶20。超过此范围,萃取剂与物料溶液之间相接触面积较小,难以实现相平衡[11]。而在有色行业中,因物料体系复杂、萃取剂种类繁多及工艺路线涉及到多道洗涤工序,实际应用中两相流比多会超过上述范围,达到 50∶1～1∶50,甚至 100∶1～1∶100 以上。在大相比情况下,离心萃取机内相平衡极难实现,造成萃取效率低、分相效果差。

本级回流装置在不改变萃取工艺及离心萃取机结构的前提下,通过引入部分流量小的液相回流至离心萃取机内部,参与萃取过程,增大萃取机内部相比至适用范围,即增加相接触面积,提高萃取效率、实现有效分离[12]。

1.5　在线充氮测氧技术

醇、酮类萃取剂应用于金属提取时,由于该类萃

取剂具有闪点低、易燃、易挥发等特性,生产中的安全性尤其重要。

在线充氮测氧技术实现了离心萃取机内部相平衡条件下的微正压动态充氮,以控制氧含量低于爆炸极限[13]。萃取系统开机前先通过大气量进气管路进行氮气置换,设备负荷运行稳定后,测氧系统在线检测,当萃取机内氧含量高于 1%~3%(体积分数)设定值时,充氮装置通过小气量进气管路自动进行补气,保证机内处于 2~3 kPa 微正压状态,且使氧含量保持在 1%~3%安全设定值。如图 3 所示。通过信号处理单元,对充氮测氧过程进行监测、控制。

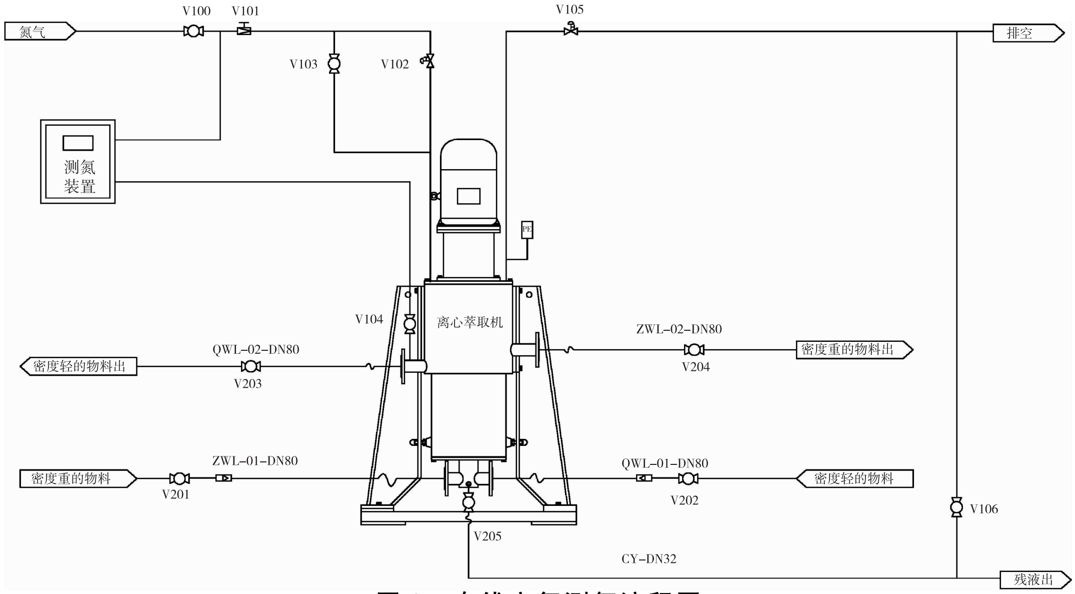


图 3　在线充氮测氧流程图

Fig. 3　Process flow diagram of online nitrogen charging and oxygen measurement

1.6　一键式自控系统

离心式溶剂萃取工艺大都由多级萃取体系组成,少则几级、十几级,多则几十级、百千级,如在稀贵金属提取中,一般在 30~60 级;在锂同位素(^{6}Li、^{7}Li)萃取分离中将近千级。

百级规模萃取体系,自控系统采集的数据量大,包括泵信号、液位信号、各相流量、操作温度,以及设备性能的振动、轴温等数据信号,萃取体系涵盖萃取、洗涤、反萃、皂化等不同操作单元,处理内容多,操作繁琐。生产应用上需研发"一键式"自控系统,通过自动化联锁及程序逻辑控制,自适应调整进料量及相比,实现萃取系统的自动化、连续化生产及数据的可追溯,符合智能化发展及远程运维需要,提高工作效率和品质[14]。

2　有色行业典型应用

2.1　盐湖提锂

盐湖卤水提锂主要使用的萃取体系包括有机磷、冠醚、β-双酮和离子液体[15]。中科院在吉乃尔盐湖高纯氯化锂示范项目中,以 N523-TBP-磺化煤油为萃取体系,具体工艺流程如图 4 所示。

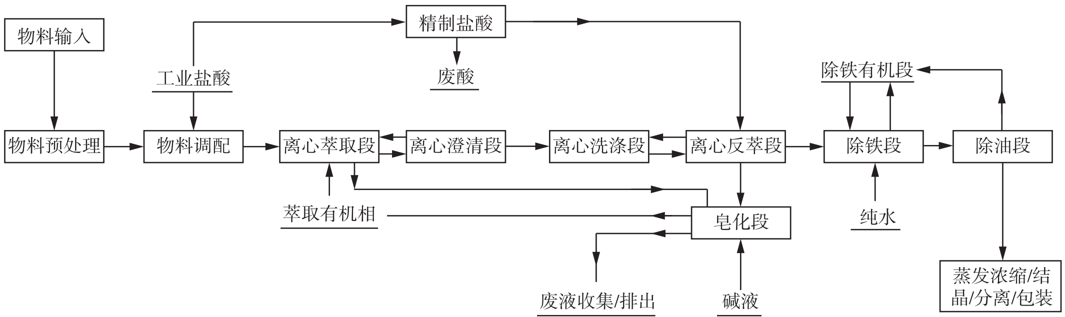


图 4　离心式溶剂萃取法卤水提锂流程图

Fig. 4　Process flow diagram of lithium extraction from brine by centrifugal solvent extraction

该工艺核心是通过离心萃取机组成的多级逆流萃取体系构成不同级数的萃取、澄清、洗涤、反萃、皂化、除铁等操作单元,实现提取、富集、纯化、以及萃取剂再生循环。卤水经除杂预处理后,通过盐酸调配到 pH=2;水相流量为 10 m^3/h,经过 3 级萃取,相比(1.5~3)∶1,实现络合萃取金属;负载有机相经过 1 级澄清,进一步去除夹带水分,再经过 5 级洗涤,相比(30~50)∶1,洗去钙、镁、钠等元素;用 6 mol/L的精制盐酸作为反萃剂,反萃段 4 级,相比(30~50)∶1,反萃后的有机相经皂化后达到再生、循环再用。反萃后的锂液经过 3 级除铁段和 3 级反萃铁段,相比 2∶1,将锂液中的铁离子去除,以获得较高纯度的锂溶液。

吉乃尔盐湖卤水镁锂比高[16],成分复杂,实际应用的离心萃取机转鼓内直径为 650 mm,长径比为 1.9,环隙式结构;工艺中涉及到盐酸,设备材质选用不锈钢喷涂 Halar,大幅降低了设备投资成本;洗涤段和反萃段相比较大,设计上配备本级回流装置。经实际运行,卤水处理通量达 25 m^3/h,锂收率大于 95%;正常维护下,Halar 涂层寿命均大于 5 年,机械密封更换周期平均超过 6 个月,满足生产需要。

该案例涉及到萃取、洗涤、反萃、皂化、澄清等操作单元,几乎综合了有色行业溶剂萃取工艺所有工序,且通过本级回流装置实现萃取机内部相平衡,极具代表性。

2.2 锂同位素分离

以冠醚为萃取剂的离心式溶剂萃取法分离锂同位素,工艺流程如图 5 所示,可概分为萃取、交换富集和反萃三个单元。

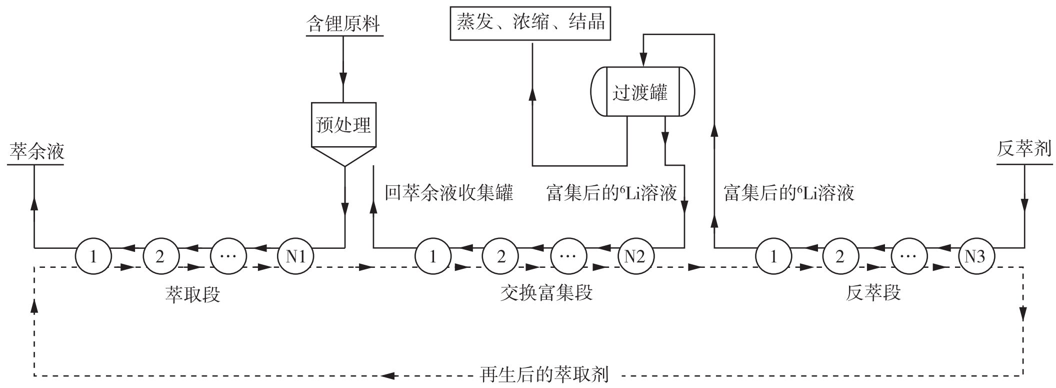


图 5　离心式溶剂萃取法分离锂同位素流程图

Fig. 5　Process flow diagram of lithium isotopes separation by centrifugal solvent extraction

萃取单元中,物料和萃取剂经过调配,物料中锂离子浓度 0.2~3 mol/L,萃取剂包括 15-冠醚-5、苯并-15-冠醚-5、4-叔丁基苯并-15-冠醚-5 及稀释剂组成,其浓度不低于 1 mol/L[16]。萃取单元一般为 6~15级逆流,相比(1~4)∶1,经逐级混合传质后,物料中的锂转相进入萃取剂,形成负载有机相;负载有机相经澄清后,进入交换富集单元,实现^{6}Li的富集。因单级分配系数很低,该单元的萃取级数至少在 40 级以上。经连续、逆流接触交换后,负载有机相中^{6}Li 的丰度逐级得到提高;反萃单元一般 8~10 级,目的是实现萃取剂再生循环利用。其相比 4∶1~1∶1,反萃后的同位素^{6}Li 的丰度达到 0.079 3,实现了富集。浙江某企业建立了 200 级锂同位素溶剂萃取中试线,探索百级以上溶剂萃取工业应用。项目所用离心萃取机转鼓内直径为 100 mm、过流材质为不锈钢 316L、上悬式结构,并配置“一键式”自控系统。项目总投资近 6 000 万元,经过近 1 年多的应用,整个系统运行平稳,处理物料约 400 L/h。目前正在摸索如何进一步提高同位素^{6}Li 富集丰度,优化工艺。

本案例中锂同位素密度非常接近,极难分离,离心式萃取工艺发挥了离心力场分离效果好的优势。

2.3 污酸提铼

安徽铜陵某有色企业以 N235-仲辛醇为萃取剂,利用离心式溶剂萃取工艺从污酸废液中萃取分离有价金属铼,实现了污酸的资源化利用[17]。污酸处理量为 0.8 m^3/h,经过 3 级萃取,相比 1∶2,得到负载有机相;再经过 2 级洗涤,相比 1∶1,使负载有机相得到纯化;后经 3 级反萃,相比 4∶1,得到富铼相,有机相经反萃后也得到再生。

应用转鼓内直径为 150 mm 的离心萃取机,上悬式结构。由于污酸中含硫酸,有一定腐蚀性,故萃

取段过流材质选用不锈钢喷涂 Halar,洗涤段和反萃段选用不锈钢 316L。经检测,日处理污酸量 15 m^3,日产纯度达到 99.95%的铼酸铵 0.4 kg。

2.4 铟萃取回收

利用转鼓内直径为 350 mm 的 2 台离心萃取机构成离心萃取单元,从含铟硫酸溶液中,由 30%P204+70%磺化煤油组成的萃取剂,实现溶剂萃取铟。相比 1∶4,两相总处理量为 75 m^3/d,铟回收率达到 99%以上。

3 结语

离心式溶剂萃取在有色行业已成功实现萃取镍、钴、铜、金、银、钪、钫、铀、锌、锂、硼、稀土等。离心萃取机采用新结构、新材料、新技术后,离心式萃取工艺已具备适合强腐蚀、极性溶剂、高产能、大流比、强分离等有色行业苛刻萃取分离要求,实现萃取、洗涤、反萃、皂化等不同工序需求。

参考文献

[1] 蒋晨啸,陈秉伦,张东钰,等.我国盐湖锂资源分离提取进展[J].化工学报,2022,73(2):481-503.
JIANG C X,CHEN B L,ZHANG D Y,et al. Progress in separation and extraction of lithium resources from salt lakes in China[J]. CIESC Journal,2022,73(2):481-503.

[2] 杨馥瑄.有色金属提取技术在冶金行业发展前景探讨[J].世界有色金属,2021(1):10-11.
YANG F X. Discussion on the development prospect of nonferrous metal extraction technology in metallurgical industry[J]. World Nonferrous Metals,2021(1):10-11.

[3] 段五华,周秀珠,周嘉贞.微型离心萃取器在萃取工艺实验研究中的应用[J].现代化工,2004(7):63-65.
DUAN W H,ZHOU X Z,ZHOU J Z. Application of a miniature centrifugal extractor in experiments for extractive process[J]. Modern Chemical Industry,2004(7):63-65.

[4] 卢友中.萃取新技术在有色冶金中的应用[J].上海有色金属,2007(3):137-140.
LU Y Z. Application of new extraction technology in nonferrous metallurgy [J]. Shanghai Nonferrous Metals,2007(3):137-140.

[5] 杨继红.萃取过程及其理论在设计中的某些应用[J].有色金属设计,1995(1):22-27,63.
YANG J H. Extraction process and some applications of its theory in design[J]. Nonferrous Metals Design,1995(1):22-27,63.

[6] 杨晓勇,代健,王炳捷,等.环隙式离心萃取器内部两相流动研究进展[J].化工学报,2021,72(1):483-494.
YANG X Y,DAI J,WANG B J,et al. Research progress of two-phase flow in annular centrifugal extractor[J]. CIESC Journal,2021,72(1):483-494.

[7] 朱碧肖,陈崔龙.上悬式离心萃取机及其在 NMP 萃取中的应用[J].化工机械,2020,47(5):683-687.
ZHU B X,CHEN C L. Top hanging centrifugal extractor and its application in NMP extraction[J]. Chemical Engineering & Machiner,2020,47(5):683-687.

[8] 施学金,朱云,黎元龙.TBP 萃取铋电解液中的锑[J].矿冶,2015,24(1):35-38,53.
SHI X J,ZHU Y,LI Y L. Solvent extraction of antimony in bismuth electrolyte by TBP[J]. Mining and Metallurgy,2015,24(1):35-38,53.

[9] 朱军,许万祥,洪涛,等.P204 萃取硫酸铜溶液中的钙[J].有色金属(冶炼部分),2013(5):13-16.
ZHU J,XU W X,HONG T,et al. Extraction of calcium from copper sulfate solution with P204[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2013(5):13-16.

[10] 吴卫煌.离心萃取制备高纯金的工艺研究[J].黄金,2018,39(6):50-55.
WU W H. Preparation of high purity gold by centrifugal extraction[J]. Gold,2018,39(6):50-55.

[11] 褚文玮,张福更.分散液液微萃取技术萃取剂的改进研究[J].天津化工,2017,31(2):1-4.
CHU W W,ZHANG F G. Improvement of extractant in dispersion liquid-liquid microextraction technology[J]. Tianjin Chemical Industry,2017,31(2):1-4.

[12] 方毅,张德友,张曼曼.适用于离心萃取机的本级回流装置的应用研究[J].过滤与分离,2016,26(1):24-27,32.
FANG Y,ZHANG D Y,ZHANG M M. Study on the application of one stage reflux device suitable for centrifugal extractor [J]. Journal of Filtration & Separation,2016,26(1):24-27,32.

[13] 杜延滨,周冬丽,豆亚云,等.防爆碟片离心机工业化应用注意事项[J].中国油脂,2021,46(7):127-128,142.
DU Y B,ZHOU D L,DOU Y Y,et al. Attention points for industrial application of explosion-proof disc centrifuge[J]. China Oils and Fats,2021,46(7):127-128,142.

[14] 卢粉花.自动化技术在有色冶金工业中的使用探究[J].科技创新与应用,2021,11(26):170-172.

(下转第 58 页)

solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(1): 32-37.

[15] 魏国令,李军旗,陈朝铁,等.硫对含草酸钠铝酸钠溶液蒸发排盐的影响[J].有色金属(冶炼部分),2016(7):26-29.

WEI G L, LI J Q, CHEN C Y, et al. Effect of sulfur on salt elimination from $NaAlO_2$ solution bearing $Na_2C_2O_4$[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(7):26-29.

[16] 贾永真,王家伟,李军旗,等.亚硫酸钠对铝酸钠种分母液排盐的影响[J].有色金属(冶炼部分),2013(10):20-20.

JIA Y Z, WANG J W, LI J Q, et al. Effect of sodium sulphite on salt discharge from sodium aluminate liquor[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(10):20-20.

[17] 李其贵,刘永铁,尹中林.高碳铝土矿在溶出过程中反应行为研究[J].轻金属,2020(8):16-20.

LI Q G, LIU Y Y, YIN Z L. Reaction behavior of carbonate in digestion of high carbon bauxite[J]. Light Metals, 2020(8):16-20.

[18] 武世鹏,潘晓林,吴鸿飞,等.碳酸盐在铝土矿溶出过程中的脱除行为[J].东北大学学报(自然科学版),2022,43(1):33-39.

WU S P, PAN X L, WU H F, et al. Removal behavior of carbonate in bauxite digestion process[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2022, 43(1):33-39.

(上接第44页)

LU F H. Application of automation technology in nonferrous metallurgy industry[J]. Technology Innovation and Application, 2021, 11(26):170-172.

[15] 赵汝真,魏琦峰,任秀莲.盐湖提锂的萃取分离研究现状与展望[J].应用化工,2021,50(6):1690-1693,1703.

ZHAO R Z, WEI Q F, REN X L. Research status and prospect of extraction and separation of lithium from salt lake[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(6): 1690-1693, 1703.

[16] 王苏,贾永忠,王兴权,等.4-硝基苯并-15-冠醚-5液液萃取分离锂同位素[J].盐湖研究,2019,27(3):62-67.

WANG S, JIA Y Z, WANG X Q, et al. Separation of lithium isotopes by liquid-liquid extraction of 4-nitrobenzo-15-crown ether-5[J]. Journal of Salt Lake Research, 2019, 27(3):62-67.

[17] 房孟钊,李伟.从污酸中萃取铼的工艺试验研究[J].中国有色冶金,2021,50(6):103-107.

FANG M Z, LI W. Process tests of extracting rhenium from waste acid[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(6):103-107.