脉冲折流板萃取塔在锆铪萃取中的流动与传质性能研究

谭博仁[1],王　珏[2],李二静[1],周　静[2],冷　勇[2],王　勇[1]

(1. 中国科学院 过程工程研究所 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心,北京　100190;
2. 国核维科锆铪有限公司,江苏 南通　226017)

摘要:针对锆铪强酸性萃取体系,优选了陶瓷与四氟材质折流板,对比分析了二者的水力学(分散相持液量、液滴直径)特征与传质性能。结果表明:四氟折流板因具有较强的亲油性,难以形成液滴,但持液量显著高于陶瓷折流板;在低脉冲强度下,陶瓷折流板与四氟折流板的萃取效率相当,并随脉冲强度增大而增大,当脉冲强度增至 10 mm/s 后,陶瓷折流板具有 2 个传质理论级,但四氟折流板萃取率迅速下降;将折流板与传统拉西环填料传质性能进行对比发现,陶瓷折流板萃取效果显著高于拉西环填料,验证了折流板萃取塔的适用性,最终建立了折流板萃取塔内分散相持液量、液滴直径及传质系数的预测模型,研究结果可为锆铪折流板萃取塔的设计提供理论依据。

关键词:锆;铪;脉冲折流板萃取塔;润湿性;分散相持液量;液滴直径;传质系数

中图分类号:TF804.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0815-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.014

锆(Zr)、铪(Hf)金属元素因具有独特的物理和化学性质,在核工业、化工、航空航天、医疗和电子等领域应用广泛[1]。溶剂萃取是锆、铪分离的主要方法,通过萃取剂分子对锆、铪萃取性能的不同,可分别制备核级锆、核级铪[2]。美国西屋公司的萃取塔是锆、铪分离的主要设备,但目前工业中锆铪分离需采用 MIBK-HSCN[3]、TBP-HNO_3[4]、P204-H_2SO_4[5] 等强酸性萃取体系,对设备内构件耐腐蚀性要求较高,而萃取塔内构件设计仍依赖于外国技术,因此开发新型锆铪萃取塔内构件,对锆铪的高效提取分离与我国资源的安全供给至关重要。

脉冲折流板萃取塔因具有内构件结构简单、传质效率高、通量大等优势,已广泛应用于镍、钴、稀土分离等湿法冶金领域[6-8]。工业中应用较多的传统折流板主要为不锈钢与四氟材质,但不锈钢材质无法适用于强酸腐蚀性体系,四氟材质因亲油性更适用于水作分散相时的传质体系[9-11]。对于水作分散相的锆铪体系,有机相需充满全塔,萃取剂用量极大,会增加萃取剂成本,带来火灾隐患,因此现有折流板难以应用于锆铪萃取体系。

陶瓷是工业中常见的疏油性材质之一,其中陶瓷拉西环、鲍尔环等填料在工业中应用广泛[12-13]。因此,将陶瓷材质应用于折流板内构件,不仅耐强酸腐蚀,还能在以水作为连续相时,强化有机相分散,具有极大的应用潜力。但目前,对于真实锆铪萃取体系在脉冲折流板萃取塔内的水力学特性与传质规律尚未有统一认识,此外关于不同折流板材质对锆铪传质性能的影响也缺乏研究,难以有效指导设备的设计与放大。因此,试验基于 MIBK-HSCN 的锆铪真实萃取体系,对比研究了四氟、陶瓷材质折流板内的水力学特征(分散相持液量、液滴直径)与传质性能,考察了脉冲对锆铪萃取塔传质的作用规律,通过与传统拉西环填料进行水力学、传质试验对比,验证了陶瓷折流板在锆铪体系的适用性,建立了水力学与传质

收稿日期:2025-04-18

基金项目:锆铪萃取分离技术、装备及工程示范(2023YFC2908102)。

第一作者简介:谭博仁(1994—),男,博士,助理研究员,主要研究方向为萃取装备流动/反应/传质机制。

通信作者简介:王勇(1989—),男,博士,研究员,主要研究方向为关键金属高效分离工艺及装备强化。E-mail:wangyong@ipe.ac.cn。

模型，以期为锆铪折流板萃取塔设计放大提供一定理论指导。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与设备

甲基异丁基酮(MIBK)，购自江苏燎原化工有限公司；盐酸、硫酸，均为分析纯，购自现代东方(北京)公司；硫氰酸铵(NH_4SCN，≥99%)，购自上海毕得医药科技有限公司；氧氯化锆/铪，工业级，购自江西晶安高科技股份有限公司。

采用 CP70-1-M-1900-RT 型高速相机拍摄实验室液滴尺寸；采用 NDJ-8S 型旋转黏度计(上海平轩科技仪器有限公司)测定黏度；采用接触角测量仪(共和工业株式会社，DM-701)测量接触角，采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES，iCAP 6300)测定水相溶液中锆铪离子浓度。

试验装置的详细尺寸及工艺流程如图 1 所示。试验用萃取塔由内径为 30 mm 中间萃取段和内径为 80 mm 的上下澄清段组成，塔内构件分别选用折流板(四氟、陶瓷材质)与拉西环填料(10、16 mm)，内构件参数见表 1。机械脉冲采用偏心往复电机及气缸实现，脉冲强度定义是液体在萃取塔有效段内的振幅 A 与频率 f 的乘积，振幅为空塔状态下测得的液体在设备有效段内上下振动的高度差，频率为每秒液位上下往复的次数。两相流量采用校准过的蠕动泵进行控制，试验以水相为连续相，有机相为分散相，试验开始时先将水相充满萃取塔，达到预设值后以一定的两相流速分别进入和流出萃取塔，待两相稳定后采用特定的研究参数进行水力学及传质试验。

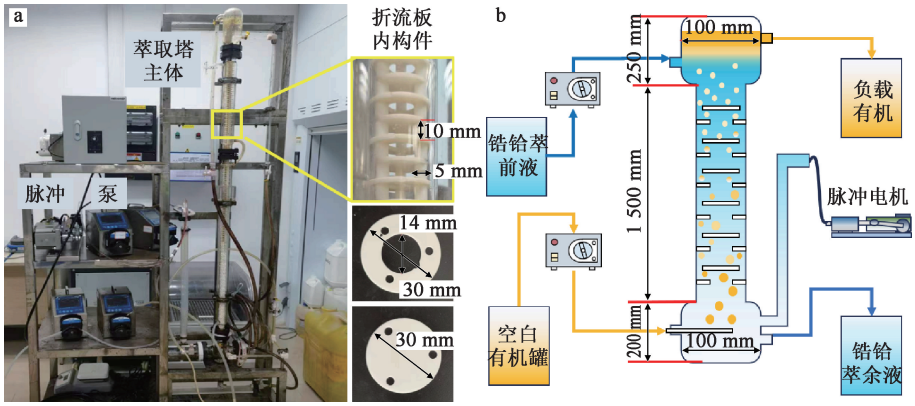


图 1 萃取塔的设备尺寸(a)及工艺流程(b)

Fig. 1 Equipment dimensions (a) and process flowchart of extraction column (b)

表 1 内构件结构参数

Table 1 Geometry parameters of internels

类型	材质	尺寸(板间距)/mm	孔隙率 ε	接触角 θ/(°)
陶瓷折流板	陶瓷	10	0.81	110
四氟折流板	四氟	10	0.81	23
拉西环	陶瓷	10	0.53	110
拉西环	陶瓷	16	0.73	110

1.2 试验测量方法

分散相持液量通过传统的空间置换法进行测定，当液液两相稳定后标记两相界面位置，同时关闭两相进出口蠕动泵及机械脉动；待两相静置澄清分离后，再次标记两相界面位置，通过两次标记的相界面的高度差，计算分散相体积 V_d。分散相体积与萃取塔有效段体积 V_e 的比值即为分散相持液量 x_d：

$$x_d = \frac{V_d}{V_e}。 \tag{1}$$

在测定亲油塔板的分散相持液量时，为保证塔板附着有机脱离塔板，在设备停止进料后引入强脉冲，并保存 20 min，强化流体扰动与有机相脱离。

对于萃取塔内液滴直径，通过 Sauter 平均直径(式(2))表示萃取塔内的特征液滴尺寸，选择距离萃取有效段底部 1 000 mm 处为测量区域，区域尺寸为 100 mm×100 mm；为减少圆柱形玻璃柱折射引起的偏差，将 1 个矩形亚克力槽(玻璃折

射率 1.56，亚克力折射率 1.49）安装于萃取柱外围；通过自定软件统计测量滴点尺寸分布，至少计数 200 个滴点，以确保结果的有效性。

$$d_{32}=\frac{\sum_{i=1}^{N} n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^{N} n_i d_i^2}。\tag{2}$$

萃取塔内液液两相单位体积具有的传质面积为：

$$a=\frac{6x_d}{d_{32}}。\tag{3}$$

传质试验控制单次试验时长 60 min，使塔内油水两相被置换不少于 2 次，确保萃取塔水相出口浓度达到稳定，采用 ICP 对萃取水相进出口浓度进行测定，计算设备的萃取效率。试验条件下测得的 Hf 在有机相与水相中的萃取分配平衡关系如图 2 所示。

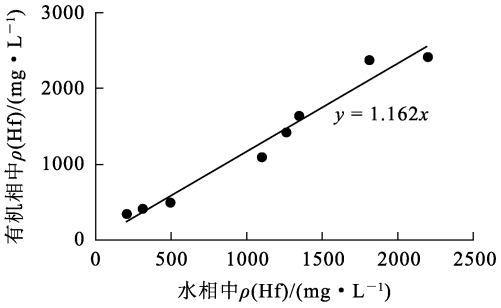


图 2　MIBK 体系下 Hf 在有机相与水相间的分配平衡关系

Fig. 2　Distribution equilibrium relationship of Hf between organic phase and water phase in MIBK system

由图 2 可知：Hf 在有机相与水相的分配平衡呈线性关系，关系式为 $y=1.162x$。因此，依据传质系数定义式与对数传质平均推动力可实现传质系数 k_{od} 的计算：

$$k_{od}=\frac{v_d}{H\cdot a}\int_{x_1}^{x_0}\frac{\mathrm{d}x}{x^*-x}=\frac{v_d}{H\cdot a}\cdot(x_0-x_0^*)\cdot\frac{1}{(x_0-x_0^*)-(x_1-x_1^*)}\cdot\ln\frac{x_0-x_0^*}{x_1-x_1^*}。\tag{4}$$

式中：v_d—分散相表观流速，m/s；x_0—水相进口 Hf 质量浓度，mg/L；x_1—水相出口 Hf 质量浓度，mg/L；x^*—与有机相平衡的水相中 Hf 质量浓度，$x^*=0.898\times y$，mg/L；H—萃取塔有效段高度，m。

由式(4)可知，已知水相、有机相进出口 Hf 质量浓度（x_1、x_0，、y_1、y_0），即可实现传质系数计算。其中水相进口、出口 Hf 质量浓度为试验测定，有机相为空白，$y_0=0$ mg/L，有机相出口 Hf 质量浓度由水相进口、出口 Hf 质量浓度质量恒算所得。

试验过程中萃取塔外侧配有保温夹套，控制试验环境温度为 10～12 ℃，每组试验重复 3 次，取平均值。

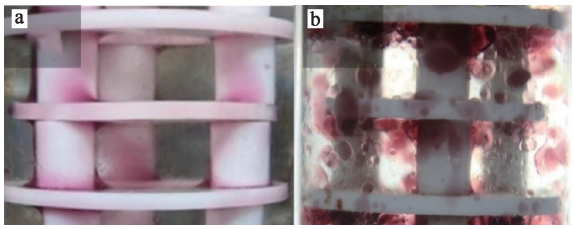
2　试验结果与讨论

2.1　材质对折流板水力学与传质性能的影响

试验过程保持相比 $V_O/V_A=1/1$ 恒定、两相流量范围为 1.5～4 L/h、其在塔内的表观流速为 0.589～1.57 mm/s、脉冲强度为 0～14 mm/s，对不同流量与脉冲条件下，四氟折流板与陶瓷折流板水力学性能进行对比研究。

2.1.1　陶瓷折流板与四氟折流板液滴直径对比

不同流速（v_d）与脉冲条件下，四氟折流板与陶瓷折流板内分散相分布状态如图 3 所示。由于四氟折流板亲油性较强，使得分散相难以在折流板内形成油滴，而以液膜形式在塔内流动；而陶瓷折流板疏油性较强，液滴分散效果良好。因此，本研究仅对陶瓷折流板液滴进行统计分析。



a—四氟材质；b—陶瓷材质。

图 3　不同材质折流板萃取塔内液滴分散状态

Fig. 3　Droplet dispersion behavior in extraction column with different materials

陶瓷折流板内液滴直径随脉冲与流速的变化如图 4 所示。可以看出：随脉强度增大，液滴直径逐渐减小；在低脉冲强度下，流速对液滴影响较大，随流速增大，液滴直径逐渐减小；在高脉冲强度下，脉冲引起的两相流动成为主导，不同流速对液滴直径无明显影响。

不同流量与脉冲条件下，四氟折流板与陶瓷折流板水力学性能的对比结果如图 5 所示。可以看出：相同流速下，四氟材质折流板分散相持液量均高于陶瓷材质，这是由于四氟材质的亲油性使

萃取剂更易粘附在填料表面，增加额外粘附力，使油滴上升阻力增大，从而增加分散相持液量；随脉冲强度增大，四氟折流板分散相持液量逐渐减小，而陶瓷折流板分散相持液量呈先减小后增大趋势。这一现象与油滴的分散状态有关：对于四氟塔板，油滴以液膜形式附着在塔板上，塔板与油滴的粘附力是油滴上升的主要阻力，脉冲强度增大会促进油滴向上运动，使持液量逐渐减小；对于陶瓷折流板，塔内分散相以油滴形式向上运动，脉冲较低时，大部分液滴因折流板的特殊结构，易聚集在塔板下方，塔板为液滴上升的主要阻力，脉冲强度增大会促进塔板下方液滴上升，从而减小分散相持液量，而脉冲较高时，液滴尺寸减小，液液两相成均匀分散状态，液滴所受随曳力成为控制液滴上升的主要阻力，导致上升速度降低，分散相持液量增加。

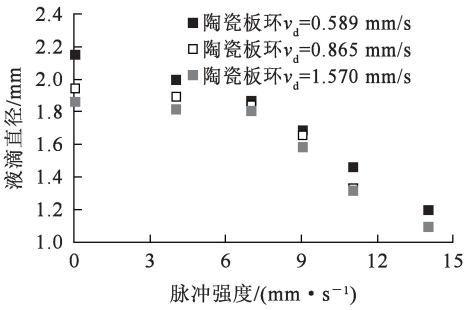


图 4 脉冲强度对折流板萃取塔内液滴直径的影响

Fig. 4 Effect of pulsed intensity on droplet diameter in disc and doughnut column

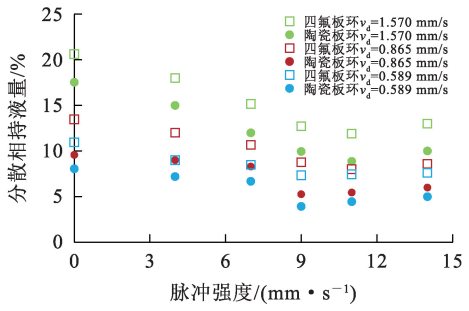


图 5 脉冲强度对折流板萃取塔内分散相持液量的影响

Fig. 5 Effect of pulsed intensity on dispersed phase holdup in disc and doughnut column

2.1.2 陶瓷折流板与四氟折流板传质性能对比

在 $V_O/V_A=1/1$、两相表观流速为 0.865 mm/s 条件下，四氟材质与陶瓷材质折流板 Hf 萃取效率的影响如图 6 所示。可以看出：在低脉冲条件下四氟折流板对 Hf 的萃取效率略高于陶瓷折流板；而随脉冲强度增大，陶瓷折流板萃取效率先逐渐增大后趋于平稳，四氟折流板呈先增大后减小趋势，且高脉冲条件下，四氟折流板萃取效率显著低于陶瓷折流板；在低脉冲强度下，虽然分散相在四氟折流板内无法形成液滴，但是较高的分散相持液量使液液两相保持较大的界面面积，因此与陶瓷折流板萃取效率相当；但随脉冲强度进一步增大（$Af>10$ mm/s），对于四氟折流板，液膜持液量降低的同时，界面面积减小，导致萃取效率迅速下降，说明在高脉冲条件下不宜使用四氟材质塔板。

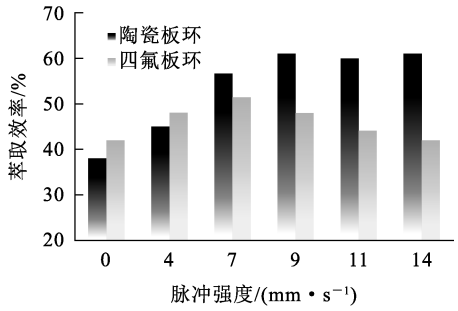


图 6 脉冲强度对折流板萃取塔 Hf 萃取效率的影响

Fig. 6 Effect of pulsed intensity on extraction efficiency of Hf in disc and doughnut column

2.2 折流板与传统填料的对比

保持相比 $V_O/V_A=1/1$ 固定不变、两相表观流速在 0.589～1.57 m/s 范围内、脉冲强度为 0～14 mm/s，对比不同流量与脉冲条件下，陶瓷折流板与陶瓷拉西环水力学与传质性能。

2.2.1 折流板与传统填料水力学性能对比

不同流量与脉冲条件下，陶瓷折流板与陶瓷拉西环内液滴直径如图 7 所示。可以看出：随脉冲强度增大，萃取塔内液滴尺寸逐渐减小，但不同脉冲下陶瓷折流板液滴直径均大于拉西环填料，16 mm 拉西环填料液滴直径大于 10 mm 填料滴直径；填料内构件中，高流速下的液滴直径均小于低流速下的液滴直径，这与图 3 结果吻合；即使在高脉冲条件下，高流速下拉西环填料的液滴直径仍小于低流速下拉西环填料的液滴直径，表明在拉西环填料内流速对液滴破碎的作用不可忽视。

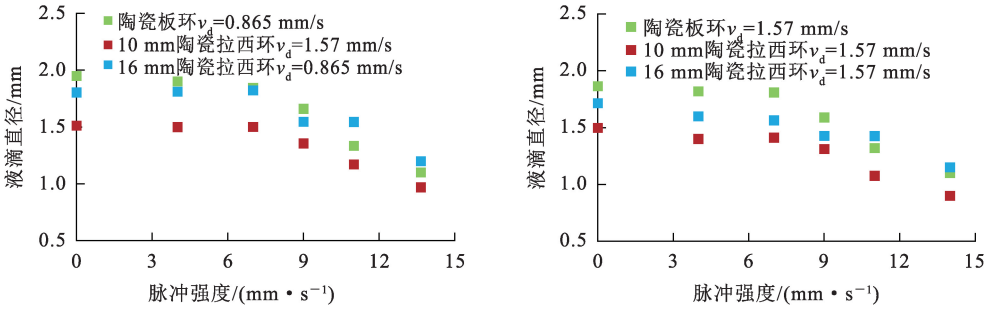


图 7　不同流速与脉冲条件下陶瓷折流板与陶瓷拉西环内液滴直径

Fig. 7　Effect of pulsation on droplet diameter for different velocities in ceramic plates and Raschig rings extraction column

不同流速与脉冲条件下，陶瓷折流板与陶瓷拉西环内持液量如图 8 所示。可以看出：随脉冲强度增大，萃取塔内分散相持液量先降低后升高，这与图 4 规律一致；同时折流板萃取塔持液量均高于陶瓷拉西环，特别在低脉冲条件下，此现象更加明显；流速对拉西环持液量影响也较大，随流速增加，持液量增加，但总体持液量保持较低水平，无脉冲时最高持液量仅为 10%。

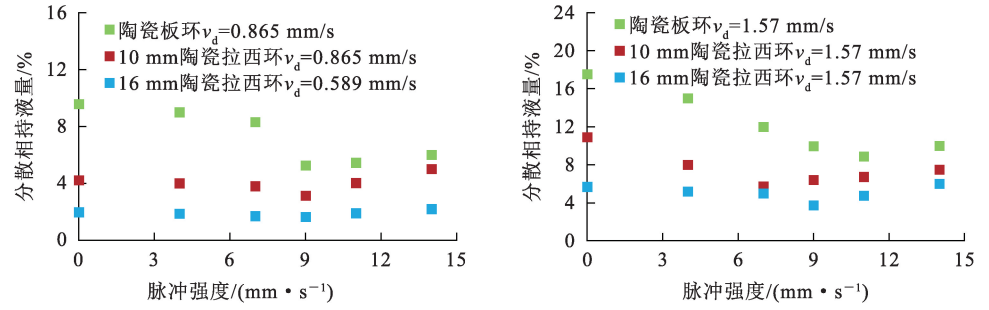


图 8　不同流速与脉冲条件下陶瓷折流板与陶瓷拉西环内持液量

Fig. 8　Effect of pulsation on dispersed phase holdup for different velocities in ceramic plates and Raschig rings extraction column

2.2.2　折流板与传统填料传质性能对比

在 V_O/V_A=1/1、两相表观流速为 0.865 mm/s 条件下，脉冲强度对陶瓷拉西环与陶瓷材质折流板中 Hf 萃取效率的影响如图 9 所示。

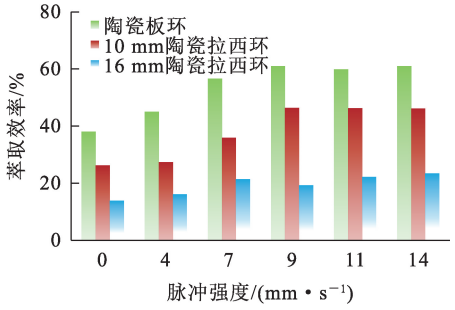


图 9　脉冲强度对不同塔内件中萃取效率的影响

Fig. 9　Effect of pulsation on extraction efficient for different internals in extraction column

由图 9 看出：随脉冲强度增大，萃取效率呈先迅速增大后趋于平缓趋势；折流板与填料塔内萃取效率的关系为陶瓷板环＞10 mm 陶瓷拉西环＞16 mm陶瓷拉西环。但受限于萃取塔高度(1.5 m)，设备的总体萃取效率不高，采用理论级数对萃取效率进行分析可更直观判断设备的萃取性能。

理论级数是在理想条件下，通过逆流接触或多级平衡操作，使溶质在两相(如有机相和水相)中的分配达到指定分离要求所需的平衡级数，是萃取塔设计的核心参数[14]。试验以 Hf 萃取效率为依据，采用 McCabe-Thiele 图解法对折流板(四氟、陶瓷材质)与陶瓷拉西环(10、16 mm)的分离级数进行计算，结果如图 10 所示。可以看出：无脉冲条件下，折流板大于 1 个理论级，而拉西环填料传质性能不足 1 个理论级；随脉冲强度

增加，折流板可达 2 个理论级，而 10 mm 陶瓷拉西环也可达 1.5 个理论级；四氟折流板在低脉冲条件下与陶瓷折流板相当，而高脉冲条件下传质性能有所下降，但仍与 10 mm 陶瓷拉西环具有的理论级数相当；而 16 mm 陶瓷拉西环始终低于 1 个理论级。说明低脉冲条件下可优选四氟与陶瓷折流板，而高脉冲条件下应选择陶瓷材质内构件。

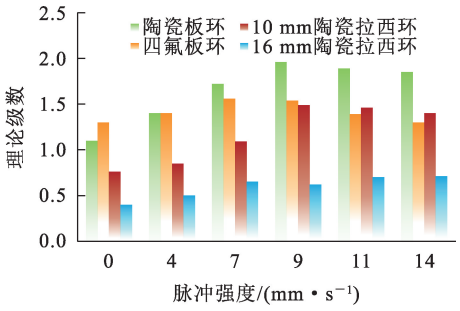


图 10 脉冲强度对不同塔内件中理论级数的影响

Fig. 10 Effect of pulsation on extraction stages for different internals in extraction column

2.3 传质系数分析

理论级数可对设备的传质性能进行的直观量化，而设备传质性能的主要参数主要由传质面积与传质系数决定，对萃取塔内的传质面积与传质系数进行求解与分析，可进一步明确影响萃取塔在锆铪体系内的传质规律。

通过式(3)、(4)对萃取塔内传质面积与传质系数进行计算，结果如图 11 所示。可以看出：相同脉冲条件下，不同内构件具有的传质系数差异较小，而传质面积差异显著，其中陶瓷折流板具有的传质面积最高，使其具有更高的传质效率与理论级数。说明通过内构件优化可提高其传质面积，这是提高锆铪萃取塔传质性能的关键。

由图 11 还可看出，随脉冲引入，界面面积缓慢减小，但传质系数呈明显上升趋势，宏观上表现出图 10 中理论级数逐渐增大。这是因为脉冲增加使液滴直径减小，但持液量降低，导致传质面积缓慢减小，而脉冲引入引发的液滴界面湍流使对流扩散传质提高，传质系数显著增加[15]。

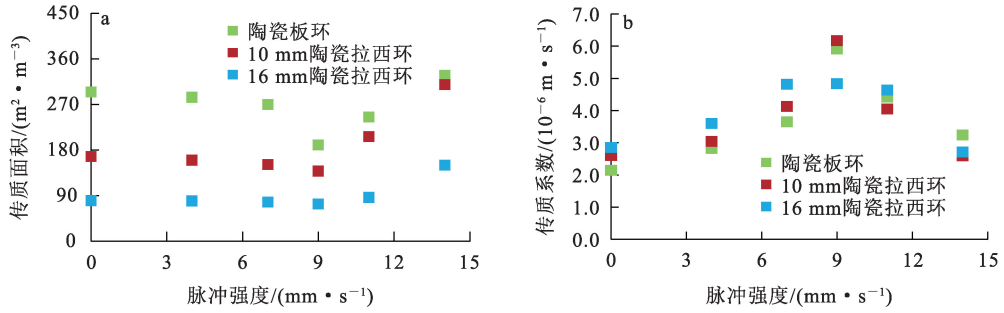


图 11 脉冲强度对不同塔内件中传质面积与系数的影响

Fig. 11 Effect of pulsation on extraction stages for different internals in extraction column

当脉冲强度进一步增强(Af>10 mm/s)，传质面积迅速增大，但传质系数迅速下降，二者涨幅产生相互抵消，传质速率与界面乘积无明显变化，宏观上表现在图 10 中理论级数随脉冲强度增加的变化不明显。这是因为高脉冲条件下，分散相持液量逐渐增加，液滴直径进一步减小，传质面积迅速增加，但随液滴直径的减小，逐渐接近于刚性球，其传质扩散不再受外界对流控制，内部循环减弱，传质系数迅速下降。因此，在低脉冲条件下，提高液滴传质系数是实现锆、铪传质强化的关键。

2.4 折流板水力学与传质模型建立

2.4.1 水力学预测模型建立

由上述分析可知，分散相持液量、液滴直径及传质系数是决定萃取塔传质性能的关键参数，因此，针对试验结果与理论分析建立各参数的预测模型，以指导锆铪萃取塔的优化与设计。

在本课题组前期开发的经验方程[16-17]基础上，同时考虑材质对润湿性的影响，针对分散相持液量预测关联式，引入了接触角参数 1+cos θ，得到修正后方程，见式(5)，液滴直径关联式见式(6)，修正后的模型参数见表 2，模型预测结果与试验结果的对比如

图 12 所示。利用新参数能较精准地预测分散相持液量与液滴直径，其中分散相持液量模型平均预测误差为 9.41%，液滴直径模型平均预测误差为 8.75%。

$$x_d = k_1 \exp[k_2 |Af-(Af)_m|] \left(\frac{v_d^4 \rho_c}{g\gamma}\right)^{k_3} \left(\frac{V_d + V_c}{V_d}\right)^{k_4} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{k_5} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{k_6} (1+\cos\theta)^{k_7}。 \tag{5}$$

式中：

$$(Af)_m = (1.82\times10^{-2}) \left(\frac{\gamma\varepsilon\Delta\rho^{0.25}}{\mu_d^{0.75}}\right)^{0.33};$$

$$\frac{d_{32}}{\sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}} = k_1 \varepsilon^{k_2} \left(\frac{v_c \mu_c}{\gamma}\right)^{k_3} \left(\frac{v_d}{v_c}\right)^{k_4} \left[k_5 + \exp\left\{k_6 \frac{Af}{\varepsilon (\gamma_\omega g/\rho_\omega)^{0.25}}\right\}\right]。 \tag{6}$$

表 2　分散相持液量与液滴直径预测模型拟合参数

Table 2　Fitting parameters of prediction model for dispersed phase holdup volume and droplet diameter

公式序号	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
(5)	0.003 91	43.5	71.2	−0.027 0	−1.62	0.797	0.042 8
(6)	0.398	1.72	0.003 01	0.102	0.424	−1.312 4	

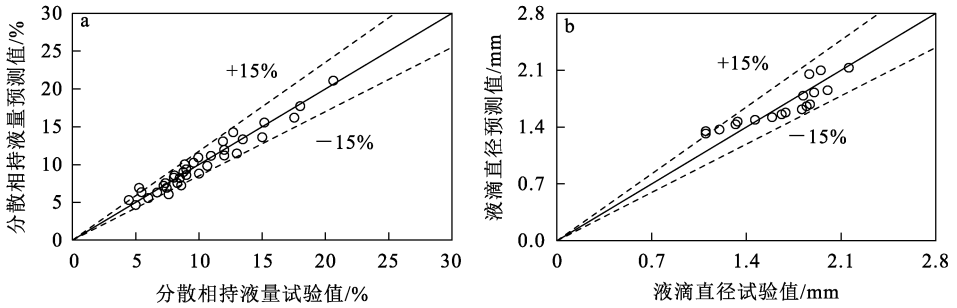


图 12　分散相持液量(a)与液滴直径(b)试验值与预测值对比

Fig. 12　Comparison of experimental data and predicted data of dispersed phase holdup (a) and droplet diameter (b)

2.4.2　传质系数预测模型建立

参照 Sajad Khooshechin[11] 提出的经验方程，并通过孔隙率表示折流板与拉西环填料的填充对滑移速度的影响，得到修正后的方程，见式(7)。回归参数值为：$k_1=3.7\times10^{-5}$、$k_2=0.059\ 9$、$k_3=2.33$，模型预测结果与试验结果的对比如图 13 所示，新参数的预测误差为 19.15%，能较精准地预测传质系数。

$$\frac{K_{od} a\, d_{32}}{\rho_c\, \mu_{slip}} = 1.9\times10^{-8}\, Re^{k_1} \left(\frac{Af}{\mu_{slip}}\right)^{k_2} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{k_3}, \tag{7}$$

式中，μ_{slip}—液液两相间的相对滑移速度，与设备孔隙率、持液量及两相表观流速有关：

$$\mu_{slip} = \frac{v_c}{\varepsilon(1-x_d)} + \frac{v_d}{\varepsilon x_d}; \tag{8}$$

$$Re = \frac{\mu_{slip}\, d_{32}\, \rho_c}{\mu_c}。 \tag{9}$$

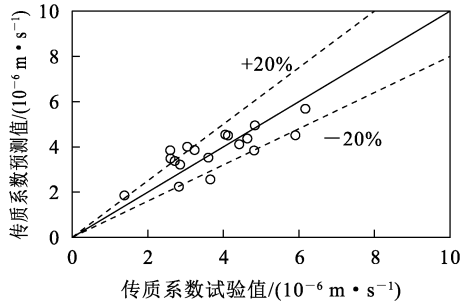


图 13　传质系数试验值与预测值对比

Fig. 13　Comparison of experimental data and predicted data of mass transfer coefficient

3　结论

1)对比四氟折流板与陶瓷折流板内水力学特征可知：由于四氟折流板对分散相 MIBK 具有较强的亲油性，不同脉冲强度与流速下，四氟折流板分散相持液量显著高于陶瓷折流板；而陶瓷折流

板分散相持液量在不同脉冲条件下均高于传统拉西环填料，陶瓷折流板液滴直径在低脉冲条件下大于拉西环填料，高脉冲条件下与填料内区域一致。

2)在低脉冲强度下，陶瓷折流板与四氟折流板萃取效率相当，并随脉冲增大而增大，但当脉冲强度进一步增加(Af>10 mm/s)，四氟折流板萃取效率迅速下降，陶瓷折流板萃取效率也在达到2个传质理论级数后缓慢下降；陶瓷折流板与陶瓷拉西环萃取效率大小顺序为陶瓷折流板>10 mm拉西环>16 mm 拉西环，表明折流板在锆铪萃取中具有较大的应用潜力。

3)相同脉冲条件下，不同内构件具有的传质系数差异较小，但陶瓷折流板具有高持液量，传质效率与理论级数更高；通过脉冲对传质面积与传质系数的影响可知，脉冲强度较低时，脉冲对传质系数的强化是萃取塔理论级数增大的主导因素，而脉冲强度较高时，传质面积的增加与传质系数下降相互抵消，萃取塔理论级数随脉冲强度增加无明显变化。

4)通过分析脉冲与流速对水力学与传质行为的影响规律，基于无量纲参数建立了折流板萃取塔内分散相持液量、液滴直径及传质系数的预测模型，模型平均预测误差分别为 9.41%、8.75%与 19.15%，预测效果良好，可为锆铪折流板萃取塔的设计放大提供重要依据。

参考文献：

[1] 刘辉，王化军，许文，等. 核级锆铪溶剂萃取分离研究进展[J]. 中国材料进展，2023，42(4)：335-342.
LIU Hui，WANG Huajun，XU Wen，et al. Research progress in solvent extraction and separation of nuclear grade zirconium and hafnium[J]. Materials China，2023，42(4)：335-342.

[2] 徐志高，徐斐，董攀飞，等. 溶剂协同萃取分离锆和铪技术研究进展[J]. 有色金属工程，2021，11(12)：57-67.
XU Zhigao，XU Fei，DONG Panfei，et al. Research progress on separation of zirconium and hafnium by synergistic solvent extraction system[J]. Nonferrous Metals Engineering，2021，11(12)：57-67.

[3] 吕标起，徐志高，张力，等. MIBK-HSCN 体系萃取分离锆铪影响因素的研究[J]. 稀有金属，2008，32(6)：754-757.
LYU Qibiao，XU Zhigao，ZHANG Li，et al. Influence parameters of separation of zirconium and hafnium in MIBK-HSCN systems[J]. Chinese Journal of Rare Metals，2008，32(6)：754-757.

[4] 李大炳，赵凤岐，支梅峰，等. 用磷酸三丁酯从硝酸体系中萃取分离锆铪试验研究[J]. 湿法冶金，2016，35(6)：507-512.
LI Dabing，ZHAO Fengqi，ZHI Meifeng，et al. Separation of zirconium and hafnium from nitric acid solution by solvent extraction using tributyl phosphate[J]. Hydrometallurgy of China，2016，35(6)：507-512.

[5] 王俊莲，付家帅，许文，等. 基于锆铪溶剂萃取分离的萃取剂性能[J]. 稀有金属，2020，44(6)：658-667.
WANG Junlian，FU Jiashuai，XU Wen，et al. Performance of various extractants for zirconium and hafnium separation by solvent extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals，2020，44(6)：658-667.

[6] SHAKIB B，TORKAMAN R，TORAB-MOSTAEDI M，et al. Proficiency of tellurium extraction in pulsed disc and doughnut columns[J]. Separation Science and Technology，2020. DOI：10.1080/01496395.2020.1851259.

[7] LIU J Q，LI S W，WANG Y Y，et al. Extraction of uranium nitrate with 30% (v/v) tributyl phosphate in kerosene in an pilot annular pulsed disc-and-doughnut column：Part Ⅰ hydraulic performance[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange，2017，35(1)：19-34.

[8] ASADOLLAHZADEH M，TORKAMAN R，TORAB-MOSTAEDI M. Study of mass transfer and emphasis on pulsed and non-pulsed conditions for implementing cobalt extraction in the pilot plant column with disc and doughnut configuration[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer，2025，161. DOI：10.1016/j.icheatmasstransfer.2024.108542.

[9] KELLER A，HLAWITSCHKA M W，BART H J. Manganese recycling of spent lithium-ion batteries via solvent extraction[J]. Separation and Purification Technology，2021，275(15)：119166.

[10] CHRISTO R，SHEN S，STEVENS G W. Effect of plate material on dispersed-phase holdup in a Karr reciprocating plate column[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange，2011，29(5/6)：800-822.

[11] WANG C，TAN B，WANG C，et al. Impurities removal from acidic solution of nickel cobalt complex hydroxide using pulsed disc and doughnut column[J]. Minerals Engineering，2024，209. DOI：10.1016/j.mineng.2024.108638.

[12] KHOOSHECHIN S，SAFDARI J，MOOSAVIAN M A，et al. Applying forward mixing model in an L-shape pulsed packed extraction column to investigate the influence of drop size distribution on mass transfer[J]. Chemical Engineering Research and Design，2019，145：279-287.

[13] SADEHLARI F，BASTANI D，SAFDARI J，et al. Prediction of flooding in a pulsed packed column for continuous pertraction of dysprosium by an emulsion liquid membrane[J]. Chemical Engineering and Processing：Process Intensification，2021，169. DOI：10.1016/j.cep.2021.108644.

[14] HOLBACH A，ÇALIŞKAN E，LEE H S，et al. Process

intensification in small scale extraction columns for counter-current operations[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification,2014,80:21-28.

[15] WEGENER M, GRÜNIG J, STÜBER J, et al. Transient rise velocity and mass transfer of a single drop with interfacial instabilities- experimental investigations[J]. Chemical Engineering Science,2007,62(11):2967-2978.

[16] WANG Y, MUMFORD K A, SMITH K H, et al. Dispersed-phase holdup and characteristic velocity in a pulsed and nonpulsed disk-and-doughnut solvent extraction column[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2016,55(3):714-721.

[17] WANG Y, SMITH K H, MUMFORD K A, et al. Prediction of drop size in a pulsed and non-pulsed disc and doughnut solvent extraction column[J]. Chemical Engineering Research and Design,2016,109:667-674.

Flow and Mass Transfer Performance of Pulsed Baffle Extraction Column in Zirconium Hafnium Extraction

TAN Boren[1], WANG Jue[2], LI Erjing[1], ZHOU Jing[2], LENG Yong[2], WANG Yong[1]

(1. *National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*;
2. *State Nuclear Weike Zirconium Hafnium Co., Ltd., Nantong* 226017, *China*)

Abstract: For the highly acidic extraction system of zirconium and hafnium, ceramic and PTFE baffles were selected and their hydrodynamic (dispersed phase holdup and droplet diameter) characteristics and mass transfer performance were compared and analyzed. The results show that the PTFE baffle, due to its strong hydrophobicity, is difficult to form droplets, but its holdup is significantly higher than that of the ceramic baffle. At low pulse intensities, the extraction efficiencies of the ceramic baffle and the PTFE baffle are comparable and increase with the increase of pulse intensity. When the pulse intensity increases to 10 mm/s, the ceramic baffle can achieve two theoretical stages of mass transfer, but the extraction rate of the PTFE baffle drops rapidly. By comparing the mass transfer performance of the baffles with that of the traditional Raschig ring packing, it is found that the extraction effect of the ceramic baffle is significantly higher than that of the Raschig ring packing, verifying the applicability of the baffle extraction column. Finally, a prediction model for the dispersed phase holdup, droplet diameter and mass transfer coefficient in the baffle extraction column was established. The research results can provide a theoretical basis for the design of zirconium and hafnium baffle extraction columns.

Key words: zirconium; hafnium; pulsed baffle extraction column; wettability; dispersed phase holdup; droplet diameter; mass transfer coefficient