

萃取结晶法回收碳酸钠实验研究

樊光友, 刘有智, 祁贵生, 张秀东, 尚海茹

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要: 研究了萃取结晶回收无机盐的过程, 提出了萃取结晶回收盐的优势, 并以水-碳酸钠-正丁醇体系为研究对象, 分别考察了加料方式、正丁醇与碳酸钠溶液的溶剂比、温度、搅拌速率等因素对碳酸钠收率的影响。结果表明采用反加法、较大的溶剂比和搅拌速率有利于提高碳酸钠的收率, 温度的影响不是特别明显。

关键词: 萃取结晶; 回收; 收率; 碳酸钠

中图分类号: TQ110.6

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)03-0044-04

在化学工程领域, 涉及到大量混合物的分离提纯, 为广大化工研究者所注目。在石油化工、医药、精细化工生产中, 采用的分离提纯手段几乎都是精馏、萃取、吸附、结晶等, 但这些传统的方法对于混合物中各组分的物性十分相近, 特别是在分离纯化有机物的同分异构体时, 则难以做到经济可行地实现混合物的分离。为此, 近年出现了一种新型的分离方法——萃取结晶法, 该方法正被发展成为分离沸点、挥发度等物性相近组分, 特别是有机物同分异构体的一种有效方法^[1-4]。

从传统的结晶方法来看, 在大多数无机盐的生产回收过程中, 最后的提纯都是从无机盐水溶液中浓缩结晶出该无机盐, 而要得到大量该无机盐的主要方法则靠降低无机盐在水中的溶解度。不过, 当有的无机盐的溶解度随温度的变化不大时, 就只能采取蒸发的方法, 增加蒸发水分时的能耗。萃取结晶为替代溶液蒸发从盐水溶液中回收盐的新方法, 即向饱和盐水溶液中加入一种有机萃取剂, 利用该萃取剂与水的互溶性使盐结晶分离出来。该过程可在特定温度下完成, 时间和能耗都大大低于多效蒸发。

该过程已经得到了众多学者的验证, Lynn等^[5]研究了采用丙酮、2-丙醇、叔丁醇等有机溶剂萃取硫酸钠或亚硫酸钠浓溶液中的水, 从而使盐结晶析出的过程; Carton等^[6]研究发现, 三乙胺或二异丙胺均能将水从 Li_2SO_4 或 LiF 的饱和溶液中萃取出来。为使盐结晶析出, 王建成^[7-8]研究了萃取结晶分离水溶液中 KCl 和 K_2SO_4 并且探讨了萃取结晶过程的温度效应。

本文以水-碳酸钠-正丁醇为实验体系对萃取结晶回收盐的过程进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 实验原理

萃取结晶过程的基本原理就是在一定温度下, 用某种有机溶剂将待结晶无机盐溶液中的水萃取出来; 或者是萃取剂分子进入了饱和盐水溶液中, 减小了盐在水中的溶解度, 从而使盐从过饱和水溶液中结晶析出。在结晶温度下, 萃取剂分子必须与水分子有较强的相作用, 可使得盐从原溶液中析出来。

收稿日期: 2009-03-04 修回日期: 2009-03-27

作者简介: 樊光友 (1982-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超重力旋转填料床应用。E-mail: Fangguangyou@163.com

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 工艺流程及实验方法

实验过程中, 以饱和碳酸钠溶液为研究对象, 以正丁醇为萃取剂, 实验流程如图 1 所示。

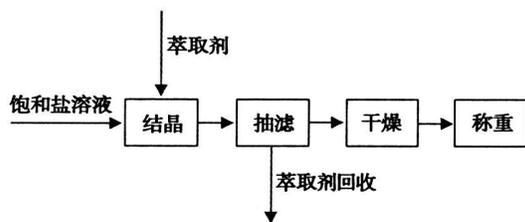


图 1 萃取结晶实验流程

Fig 1 Extraction crystallization experiment flow

实验研究了加料方式、溶剂比、温度及搅拌速率对碳酸钠收率的影响规律。

1) 饱和溶液配制时, 向一定量的热去离子水中加入大量的无水碳酸钠, 边加边搅拌, 直到不能再溶解为止; 再将溶液冷却到一定温度, 容器中出现晶体, 放置一段时间 (1 d 以上), 仍有晶体说明溶液为此温度下的饱和溶液, 用滴定法测定原饱和溶液的浓度;

2) 取一定体积的饱和碳酸钠溶液 (10 mL) 和不同体积的正丁醇, 在带有搅拌器的容器内混合, 得到碳酸钠晶体, 控制该过程的温度、搅拌速率、正丁醇与碳酸钠饱和溶液的体积比等因素;

3) 待结晶完成后, 通过真空抽滤, 在烘箱恒温 (50 °C) 干燥 2 h 后取出, 称出晶体质量 W 。

1.3 表征方法

以碳酸钠的收率为衡量萃取结晶效果的主要指标。待结晶完成后, 通过真空抽滤, 干燥后称出晶体质量 W 则碳酸钠的收率 η 可表示为:

$$\eta = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

其中 W_0 为所取原碳酸钠饱和溶液中所含碳酸钠的质量。

2 结果与讨论

2.1 加料方式的选择

加料方式分为正加法和反加法。正加法是

将正丁醇加入到饱和碳酸钠溶液中, 反加法则就是将饱和碳酸钠溶液加入到正丁醇中。通过实验证明, 采用正加法在刚开始时并没有什么晶体出现, 当正丁醇加到一定量时才开始有晶体出现, 且速度很慢。而采用反加法时, 会迅速产生大量晶体。考虑到为以后工业化应用做准备, 为了提高效率, 选取反加法。

2.2 溶剂比的影响

正丁醇的加入是为了增大碳酸钠溶液的过饱和度, 正丁醇的用量越大, 溶液的过饱和度也越大, 碳酸钠的收率就会增加。碳酸钠收率随正丁醇与碳酸钠溶液的体积比变化关系如图 2 所示。

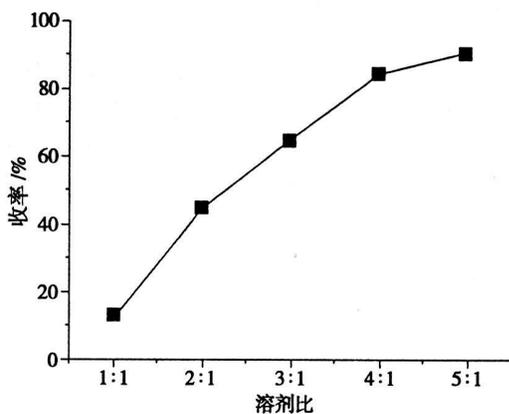


图 2 碳酸钠收率随正丁醇与碳酸钠溶液体积比的变化曲线

Fig 2 Variation curve of the yield of Na_2CO_3 with the volume ratio changes of n-butanol and sodium carbonate solution

从图 2 中可以看出, 在刚开始时, 碳酸钠的收率随溶剂比的增大而增大, 当溶剂比达到一定程度后, 收率的增加趋势就没那么大了。

2.3 温度的影响

温度对结晶来说是一个很重要的因素, 碳酸钠收率随温度的变化如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 碳酸钠收率随温度的变化不是很明显。在该过程中, 一方面, 碳酸钠的溶解度随温度的升高而增大; 另一方面, 正丁醇和水的相互作用也随着温度的升高而增强。

二者作用相反, 在一定程度上相互抵消, 使得收

率 变化不大。

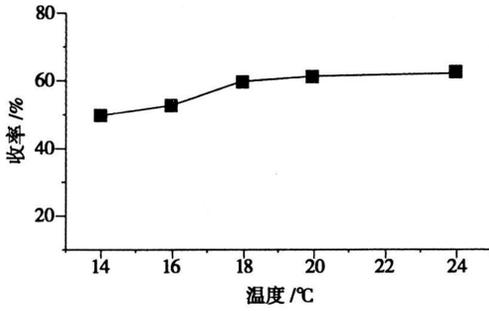


图 3 碳酸钠收率随温度的变化曲线

Fig 3 Variation curve of the yield of Na_2CO_3 with the changes of temperature

2.4 搅拌速率的影响

萃取结晶过程需要一个强混合的过程使得萃取剂与水分子充分作用, 而搅拌就是要加强萃取剂与水分子相互作用的过程。搅拌速率越大, 混合越充分, 碳酸钠的收率也越高。碳酸钠的收率随搅拌收率的变化如图 4 所示。

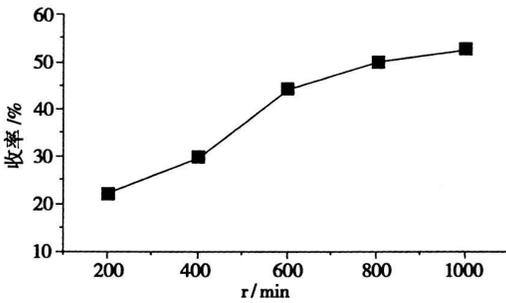


图 4 碳酸钠收率随搅拌器转速的变化曲线

Fig 4 Variation curve of the yield of Na_2CO_3 with the changes of Stirrer speed

从图 4 中可以看出, 碳酸钠的收率随着搅拌速率的增加而增大。

2.5 能耗的比较

回收溶剂是萃取结晶过程的主要耗能部分, 它决定着整个过程是否比蒸发过程优越。回收溶剂的能耗主要由两部分组成: 一是将溶剂升温到汽化温度所需显热; 二是溶剂的汽化潜热。显热部分是由溶剂的沸点和定压比热决定, 沸点低, 定压比热小, 显热部分能耗小。潜

热在全部能耗中所占比例很大, 显热与潜热相比, 往往可忽略不计, 因而溶剂汽化潜热的大小直接决定萃取过程能耗的高低。

下面以得到 1 k 碳酸钠为基准, 对正丁醇萃取结晶和蒸发结晶回收碳酸钠的能耗对比计算。

1) 萃取结晶 由表 1 的物性数据可以看出, 由于正丁醇的沸点要比水的高, 所以, 该过程的能耗也是将正丁醇中所含的水蒸发掉所需的能量。而正丁醇的含水量就是萃取结晶后的母液经过分液后正丁醇的质量增加量。将水升温到汽化温度所需显热为

$$Q = C_m \times \Delta T \times m$$

汽化水所需潜热

$$Q = \Delta H_n \times m$$

式中 C_m 、 ΔH_n 、 m 分别为水的比热、水的汽化潜热、正丁醇中含水量。

全过程总能耗消耗为

$$Q' = Q/W = (C_m \Delta T_n + \Delta H_n m) / W$$

式中 W —所取饱和溶液中所含碳酸钠质量; Q' —单位质量碳酸钠所需能量, f —收率。

2) 蒸发过程 计算蒸发过程能耗时, 可只考虑水汽化所需潜热, 故蒸发 10 ml 饱和溶液中的水所需热量为

$$U = \Delta H_n \times m'$$

得到 1 k 固体碳酸钠需消耗的能量为

$$U' = U/W$$

式中 m' —所取饱和碳酸钠溶液中含水量; W —所取饱和溶液中碳酸钠含量。

计算中, 收率 f 以实验数据代人, 并取室温 (20 °C) 数据。不同收率对应的含水量如表 1, 有关物性数据见表 2 计算结果列入表 3

表 1 不同收率对应含水量

Table 1 Yield corresponding to different water content

f	0.2	0.45	0.65	0.85	0.90
含水量 / g	0.3	0.8	1.4	2	2.4

表 2 有关的物性数据

Table 2 Relevant Physical Property data

物质	汽化潜热 / (kJ/kg)	沸点 / °C	比热 (20 °C) / (kJ/kg °C)	密度 (20 °C) / (g/m³)
正丁醇	1 700	117.7	2.33	0.81
水	2 257.2	100	4.187	1

表 3 计算结果
Table 3 The calculation results

	f	$Q'/(kJ/kg)$
萃取结晶	0.2	2 592.16
	0.45	3 072.19
	0.65	3 722.08
	0.85	4 066.13
	0.90	4 608.28
蒸发结晶	$U' = 12 790.8 kJ/kg$	

由表 3 中计算结果表明, 萃取结晶的能耗明显低于蒸发结晶, 在收率为 0.9 时, 其能耗也只有蒸发结晶的 1/3 左右。

3 结 论

1) 通过对正丁醇萃取结晶回收碳酸钠的实验, 验证了萃取结晶回收盐的可行性;

2) 在正丁醇萃取结晶回收碳酸钠的过程中, 其碳酸钠的收率受到加料方式、溶剂比、温度和搅拌速率的影响。选择反加法、较高的溶剂比和搅拌速率有利于较快提高碳酸钠的收率, 温度的影响不是特别明显;

3) 萃取结晶在回收碳酸钠的过程中, 其能

耗明显低于其他操作。

参考文献:

- [1] 曲红梅, 周立山, 杨志才, 等. 萃取结晶过程研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(5): 26-29.
- [2] 骆广生. 一种新型的化工分离方法—萃取结晶法 [J]. 化工进展, 1994(6): 8-11.
- [3] 赵君民, 刘荣杰, 李慧. 萃取结晶过程的分析与设计 [J]. 化工设计, 1997(2): 12-15.
- [4] 张卫江, 王文喜, 曲红梅, 等. 离解萃取结晶—新型的化工分离方法 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002(3): 13-15.
- [5] Lynn S, Schöpper A L, Jaekesch W L, et al. Recovery of anhydrous Na_2SO_4 from SO_2 -scrubbing liquor by extractive Crystallization. Liquid-liquid equilibria for aqueous solutions of sodium carbonate, sulfate and/or sulfite plus acetone, 2-propanol or tert-butyl alcohol [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(11): 4236-4245.
- [6] Carton A, Bokde S, Marcos M. Liquid-liquid equilibria or aqueous solutions of lithium sulfate or lithium formate and triethylamine or diisopropylamine [J]. J Chem Eng Data, 2000, 45(2): 260-264.
- [7] 王建成. 溶析结晶法分离水溶液中 KCl 的温度效应研究 [J]. 山东轻工业学院学报, 1992, 6(4): 36-40.
- [8] 王建成. 有机溶剂析出法结晶分离水溶液中的硫酸钾 [J]. 山东轻工业学院学报, 1990, 4(4): 13-18.

Extraction and Crystallization Experiment on Recovery of Sodium Carbonate

FAN Guangyou, LIU Youzhi, QI Gui sheng, ZHANG Xiudong, SHANG Hai ru

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan, 030051, China)

Abstract: The recovery of inorganic salt by extraction crystallization were investigated and its advantages were discussed in the paper. Taking water sodium carbonate butanol system as the research object, authors researched the influence of feeding way, solvent ratio of sodium carbonate butanol, temperature, and stirring rate on yield of sodium carbonate. The results show that anti-feeding way, large solvent ratio and high stirring rate can improve the yield of sodium carbonate while the impact of temperature is not obvious.

Key words: Extraction crystallization, Recovery, Yield, Sodium Carbonate