

化学工程手册

《化学工程手册》编辑委员会

第 14 篇

萃取及浸取

化学工业出版社

8147073
152.1
1352

化 学 工 程 手 册

第 14 篇

萃 取 及 浸 取

《化学工程手册》编辑委员会

36236/02

化 学 工 程 手 册 出 版 社

内 容 提 要

本书是《化学工程手册》第14篇，系统地介绍了萃取和浸取过程的基本原理与萃取设备的设计计算方法。除理论陈述外，也广泛收集了液液萃取平衡数据、萃取设备设计的实用数据与经验关联式，并举例说明了计算方法的应用。全篇分为二部分共九章；第1—5章，介绍基本概念，相平衡及平衡数据估算，萃取过程的计算方法；第6章介绍各种萃取设备的评价、选用和设计计算；第7—8章介绍化学萃取等特殊问题；第9章介绍浸取。本书结合学校、科研单位科研所取得的成果提出了一些新的见解，具有一定的特色。

本书可供化学工业及有关工业部门的设计、研究人员、工厂技术人员及有关高等院校师生参考。

化学工程手册

第14篇

萃 取 及 浸 取

编写人	李以圭	崔秉懿	於静芬	清华大学
	李 洲	沈忠耀	费维扬	
	尤大钺	吴志泉	章寿华	华东化工学院
	沈祖钧			
审校人	苏元复			华东化工学院
	汪家鼎			清华大学
	陈家鏞			中国科学院化工冶金研究所

责任编辑：施承薇

封面设计：任 辉

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

一 二 〇 三 印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆，印张21¹/₂，字数524千字印数1—9,170

1985年8月北京第1版1985年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3706 定价4.20元

《化学工程手册》总篇目

1. 化工基础数据
2. 化工应用数学
3. 化工热力学
4. 流体流动
5. 搅拌及混合
6. 流体输送机械及驱动装置
7. 传热
8. 传热设备及工业炉
9. 蒸发及结晶
10. 传质
11. 蒸馏
12. 气体吸收
13. 气液传质设备
14. 萃取及浸取
15. 增湿与减湿
16. 干燥
17. 吸附及离子交换
18. 薄膜过程
19. 颗粒及颗粒系统
20. 流态化
21. 气态非均一系分离
22. 液固分离
23. 粉碎、分级及团聚
24. 化学反应工程
25. 化工自动控制
26. 化工系统工程

《化学工程手册》编辑委员会成员

主任

冯伯华 化学工业部

副主任

陈自新 化学工业部橡胶司

苏元复 华东化工学院

汪家鼎 清华大学

委员

卢焕章 化学工业部化工设计公司

区灿棋 中国石油化工总公司

邓颂九 华南工学院

朱亚杰 华东石油学院

朱自强 浙江大学

余国琮 天津大学

时 钧 南京化工学院

沈 复 华东石油学院

吴锡军 南京化学工业公司化工研究院

李步年 陕西省化工设计院

蔡剑秋 化学工业出版社

林纪方 大连工学院

杨友麒 化学工业部计算中心筹备处

张洪沅 成都科技大学

张剑秋 北京燕山石油化学总公司研究院

郑 炽 上海医药设计院

郭慕孙 中国科学院化工冶金研究所

傅举孚 北京化工学院

萧成基 化学工业部第六设计院

第14篇 萃 取 及 浸 取

编写人

李以圭 崔秉懿 於静芬 清华大学

李 洲 沈忠耀 费维扬

尤大钺 吴志泉 章寿华 华东化工学院

沈祖钧

审校人

苏元复 华东化工学院

汪家鼎 清华大学

陈家鏊 中国科学院化工冶金研究所

38822

前 言

化学工程是研究化工类型生产过程共性规律的一门技术科学，是化工类型生产重要的技术和理论基础。化学工程学科的内容主要包括：传递过程原理及化工单元操作；化学反应工程；化工热力学及化工基础数据；化工系统工程学等。研究和掌握化学工程，对于提高化工生产效率和经济效益，加速新技术的开发，提高科研、设计和生产技术水平，有着十分重要的作用。因此，对化学工业来说，化学工程是涉及提高技术水平的主要环节之一。

建国以来，我国的化学工程技术工作逐步发展，已经初步具有一定的基础，并取得了一定的成果。但是，目前国内还缺少一套较为完整实用的化学工程参考资料。编辑出版一套适合国内需要的，具有一定水平的《化学工程手册》，是化工技术工作者多年来的宿愿。早在五十和六十年代，国内的化学工程专家就曾酝酿和筹备组织编写《化学工程手册》，一九七五年化学工程设计技术中心站又曾组织讨论过编写计划。今天，在党中央提出加快实现四个现代化宏伟目标的鼓舞下，在化学工业部和中国化工学会的领导下，于一九七八年正式组成《化学工程手册》编委会，经过化工界许多同志的共同努力，《化学工程手册》终于与广大读者见面了。

希望这部手册的出版，将有助于国内的化工技术人员在工作中掌握和运用化学工程的科学技术原理，更好地处理和解决设计、科研和生产中遇到的化工技术问题。

本手册是一本通用性的工作手册。内容以实用为主，兼顾理论；读者对象为具有一定化工专业基础知识的工程技术人员和教学人员；内容取材注意了结合国内的情况和需要，并反映国内工作已取得的成果；对于国外有关的技术及数据，也尽量予以吸收。

根据当前国内的实际情况，计量单位一律采用“米-公斤(力)-秒”工程制(MKfS制)。但是考虑到我国将逐步过渡到采用国际单位制(SI)，除了在第一篇中列出详细的单位换算表外，并在每篇之末加列简明的MKfS制-SI换算表。

参加本手册编写工作的，有全国各有关的设计、科研和高等院校等共二十多个单位，近二百人。此外，还有其它许多单位和人员提供资料或间接参与手册的有关工作。《化学工程手册》编辑委员会负责指导手册工作的开展，研究和确定编审工作中一些原则问题，并负责书稿的最后审定工作。手册编写的日常组织工作，由化工部化学工程设计技术中心站负责。

本手册系按篇分册陆续出版，今后还将定期修订再版并出版合订本。希望广大读者对本手册提出宝贵意见，以便再版时改进。

《化学工程手册》编辑委员会

1979年7月

目 录

第一部分 液-液萃取

14.1 引 言	(1)	(2.5) NRTL方程(Non-Random	
14.1.1 液-液萃取过程	(1)	Two Liquid)	(41)
14.1.2 液-液萃取过程应用于		(2.6) UNIQUAC法	(42)
无机物质的分离	(1)	(3) 参数估值方法	(46)
14.1.3 液-液萃取过程应用于		(3.1) 以组分在两液层中活度差	
有机物质的分离	(3)	为最小	(47)
14.1.4 液-液萃取过程的经济问题	(4)	(3.2) 以组分在两液层间呈平衡的	
参考文献	(5)	浓度实验值(ex)与计算值	
14.2 非电解质溶液相平衡	(7)	(cal) 之差为最小	(47)
14.2.1 三元体系液-液相平衡	(7)	(4) 三元平衡数据的预测	(48)
(1) 三角座标	(7)	14.2.9 溶剂选择	(49)
(1.1) 双结点曲线	(7)	(1) 溶剂的选择性	(49)
(1.2) 褶点	(8)	(2) 分配系数	(49)
(1.3) 结线	(9)	(3) 萃取容量	(49)
(1.4) 分配系数	(10)	(4) 溶解度	(50)
(1.5) 温度影响	(12)	(5) 溶剂可回收性	(50)
(1.6) 固体溶质在两液相中		(6) 溶剂的物性	(50)
分配的相图	(14)	(7) 其他	(51)
(1.7) 特殊三元相图和温度影响	(15)	14.2.10 溶剂的筛选方法	(51)
(2) 直角座标	(17)	14.2.11 液相扩散系数	(52)
14.2.2 分配图	(18)	(1) 非电解质溶液	(52)
14.2.3 结线关联	(18)	(1.1) 稀溶液	(52)
14.2.4 四元体系	(23)	(1.2) 浓溶液	(53)
14.2.5 多元体系	(24)	(2) 电解质溶液	(53)
14.2.6 液-液系统互溶度与相平衡		(3) 扩散系数数据	(54)
测定方法	(24)	符号表	(55)
14.2.7 三组分与多组分互溶度与相		参考文献	(56)
平衡实验数据及资料检索	(25)	14.3 逐级萃取及计算	(58)
14.2.8 非电解质溶液活度系数		14.3.1 单级萃取	(58)
计算方法	(32)	(1) 溶剂部分互溶的萃取体系	(58)
(1) 过量自由能与活度系数	(32)	(1.1) 三角形图解法	(58)
(2) 非电解质溶液中活度系数的		(1.2) Janecke图解法	(59)
关联式	(34)	(2) 溶剂不互溶的萃取体系	(61)
(2.1) Margules方程	(34)	(2.1) 图解法	(61)
(2.2) Van Laar方程	(35)	(2.2) 代数公式法	(62)
(2.3) Scatchard-Hildebrand		14.3.2 多级错流萃取	(62)
方程	(37)	(1) 溶剂部分互溶的萃取体系	(62)
(2.4) Wilson方程	(40)	(2) 溶剂不互溶的萃取体系	(63)

(2.1) 图解法	(63)	萃取过程的影响	(114)
(2.2) 代数公式法	(63)	(2) 扩散模型及其微分方程组	(115)
14.3.3 多级逆流萃取	(66)	(3) 扩散模型的近似解法(一)	(117)
(1) 溶剂部分互溶的萃取体系	(66)	(4) 扩散模型的近似解法(二)	(119)
(1.1) 三角形图解法	(67)	符号表	(121)
(1.2) Janecke及直角坐标图解法	(68)	参考文献	(121)
(1.3) 矩阵解法	(70)	14.5 液-液接触的动力学特性	(123)
(2) 溶剂不互溶的萃取体系	(70)	14.5.1 液-液接触的流体力学	(123)
(2.1) 图解法	(70)	(1) 分散相与连续相	(123)
(2.2) 代数公式法	(72)	(2) 通量与液泛	(123)
(2.3) 矩阵解法	(75)	(3) 滞留分率	(124)
14.3.4 分馏萃取	(75)	(4) 穿过小孔时液滴的形成	(125)
(1) 溶剂部分互溶的萃取体系	(75)	(5) 在湍流场中液滴的形成	(125)
(1.1) 三角形图解法	(75)	(6) 液滴的凝聚	(126)
(1.2) Janecke及直角坐标图解法	(79)	14.5.2 传质与传质模型	(126)
(1.3) 矩阵解法	(79)	(1) 微分质量衡算式	(126)
(2) 溶剂不互溶的萃取体系	(81)	(2) 膜理论	(128)
(2.1) 图解法	(81)	(3) 溶质渗透及表面更新模型	(129)
(2.2) 代数公式法	(86)	(4) 相际传质	(130)
(2.3) 逐级计算法	(87)	(5) 液滴的传质模型	(131)
(2.4) 矩阵解法	(90)	(5.1) 液滴形成时的传质	(132)
14.3.5 带有回流的分馏萃取	(91)	(5.2) 液滴在上升或下降时的传质	(132)
(1) 溶剂部分互溶的萃取体系	(91)	(5.3) 滴外传质系数	(133)
(1.1) 图解法	(91)	(6) 界面现象与界面不稳定性	(134)
(1.2) 矩阵解法	(93)	(6.1) 界面张力梯度导致的不稳	
(2) 溶剂不互溶的萃取体系	(94)	定性	(134)
(2.1) 图解法	(94)	(6.2) 密度梯度引起的不稳定性	(135)
(2.2) 代数公式法	(96)	(6.3) 表面活性剂的作用	(136)
14.3.6 串级模拟实验方法	(98)	14.5.3 轴向混和及对传质推动力	
符号表	(100)	的影响	(136)
参考文献	(101)	(1) 级模型和返流模型	(137)
14.4 微分逆流萃取及其计算	(102)	(2) 扩散模型	(138)
14.4.1 微分逆流萃取过程分析	(102)	(3) 轴向扩散系数的测试	(142)
14.4.2 微分逆流萃取过程的计算		(4) 级模型、返流模型与扩散模型	
(一)——活塞流模型	(104)	的关系	(143)
(1) 对数平均推动力计算法	(104)	14.5.4 级效率	(144)
(2) 图解积分计算法	(107)	符号表	(146)
(3) 一般情况下传质单元数的		参考文献	(146)
计算	(109)	14.6 萃取设备及设计计算方法	(148)
(4) 理论级和理论级当量高度		14.6.1 喷淋塔	(149)
的计算	(112)	(1) 液泛速度	(149)
14.4.3 微分逆流萃取过程的计算		(2) 传质速率	(150)
(二)——扩散模型	(114)	14.6.2 填料塔	(152)
(1) 轴向混和及其对微分逆流		(1) 特性速度	(152)

(2) 液泛速度	(154)	(2.1) 离心分离因数	(215)
(3) 传质速率	(155)	(2.2) 离心萃取器的压力平衡和控 制	(216)
14.6.3 筛板塔	(159)	(2.3) 离心萃取器的滞留分率	(219)
(1) 塔径	(160)	(2.4) 返混	(220)
(1.1) 开孔区面积	(160)	(2.5) 离心萃取器的液泛与处理容 量	(220)
(1.2) 降液区面积	(161)	14.6.9 其它萃取设备	(221)
(1.3) 无孔区面积	(162)	(1) Scheibel塔	(221)
(2) 塔高	(162)	(2) Oldshue-Rushton (Mixco) 塔	(221)
(2.1) 板间距的确定	(162)	(3) Kühni塔	(222)
(2.2) 筛板传质效率的计算	(163)	(4) Graesser萃取器	(223)
(2.3) 塔高计算	(163)	(5) 静态混和器	(224)
14.6.4 混和澄清器	(166)	14.6.10 萃取设备的标定	(224)
(1) 混和澄清器的类型和特点	(167)	14.6.11 萃取设备的评价与操作性能比 较	(225)
(2) 级效率	(171)	(1) 各种萃取设备的操作性能评价	(225)
(3) 混和澄清器的放大和设计	(172)	(1.1) 体积效率	(225)
(3.1) 混和器	(172)	(1.2) 以单位长度或高度(米)的理论 级数与通量进行标绘	(226)
(3.2) 澄清器	(173)	(2) 设备费用评价	(226)
14.6.5 转盘塔(RDC)及其改型	(174)	14.6.12 萃取设备的选用	(227)
(1) 转盘塔 (RDC)	(174)	符号表	(229)
(1.1) 转盘塔的特性	(176)	参考文献	(230)
(1.2) 转盘塔的放大和设计	(178)	14.7 化学萃取	(236)
(2) 转盘塔的改型	(183)	14.7.1 概述	(236)
(3) 不对称转盘塔 (ARD)	(184)	14.7.2 溶质与溶剂的化学作用	(236)
(3.1) 操作数据	(184)	(1) 络合反应	(236)
(3.2) 放大和设计	(184)	(1.1) 中性含磷萃取剂	(237)
14.6.6 往复振动板塔	(186)	(1.2) 中性含硫萃取剂	(237)
(1) 往复振动筛板塔 (RPEC)	(186)	(1.3) 中性含氧萃取剂	(238)
(1.1) 往复振动筛板塔的设计	(186)	(1.4) 中性含氮萃取剂	(238)
(1.2) 放大方法	(188)	(2) 阳离子交换反应	(239)
(2) 多级振动盘塔 (MVDC)	(189)	(2.1) 螯合物萃取	(239)
14.6.7 脉冲塔	(190)	(2.2) 酸性有机磷类萃取剂的萃取	(240)
(1) 概述	(190)	(2.3) 羧酸和磺酸的萃取	(240)
(2) 脉冲筛板塔	(190)	(3) 离子缔合反应	(241)
(2.1) 脉冲筛板塔的操作特性	(191)	(3.1) 阴离子萃取	(241)
(2.2) 脉冲筛板塔的流体力学特性	(192)	(3.2) 阳离子萃取	(242)
(2.3) 脉冲筛板塔的传质特性	(196)	(4) 加合反应	(242)
(2.4) 脉冲筛板塔的设计	(200)	(5) 带同萃取反应	(244)
(3) 脉冲填料塔	(202)	14.7.3 化学萃取相平衡	(260)
14.6.8 离心萃取器	(203)	(1) 萃取等温线与平衡面	(260)
(1) 离心萃取器的结构类型	(203)		
(1.1) 微分接触离心萃取器	(203)		
(1.2) 逐级接触离心萃取器	(207)		
(2) 表征离心萃取器性能的若干参 数	(215)		

(2) 化学萃取相平衡关系表达式 ... (262)	(4) 扩散控制过程的速率方程 ... (279)
(3) 化学萃取相平衡数据的关联—— 分配平衡数学模型 (264)	(5) 混合机制控制过程的萃取 速率方程 (279)
(3.1) 经验模型 (264)	参考文献 (281)
(3.2) 模拟汽液平衡的半经验模型 (265)	14.8 液-液接触技术的其它应用 (285)
(3.3) 化学基础模型 (266)	14.8.1 直接传热 (285)
(3.4) 热力学活度模型 (268)	14.8.2 熔融金属萃取和熔盐萃取 (286)
14.7.4 化学萃取速率方程 (272)	(1) 熔融金属萃取 (287)
(1) 萃取过程控制步骤的分类 (272)	(2) 熔盐萃取 (288)
(2) 萃取过程控制步骤的判别 (272)	14.8.3 其它萃取技术 (292)
(2.1) 搅拌强度判别法 (272)	(1) 两相均为连续相的液液接触 ... (292)
(2.2) 温度判别法 (273)	(2) 静电场中液液萃取 (293)
(2.3) 界面积判别法 (273)	(3) 液膜萃取 (293)
(3) 化学反应控制过程的 萃取速度方程 (274)	(3.1) 逆流萃取 (294)
	(3.2) 并流萃取 (295)
	参考文献 (296)

第二部分 浸 取

14.9 固体浸取 (298)	(3.3) 多级逆流浸取 (309)
14.9.1 概述 (298)	(3.4) Ponchon-Savarit图解法 ... (312)
(1) 固体的性质及预处理 (298)	(3.5) 其它方法 (315)
(2) 溶剂选择 (299)	(4) 解析法 (315)
(3) 浸取温度 (299)	(4.1) 单级和多级错流浸取 (315)
14.9.2 浸取过程相平衡 (299)	(4.2) 多级逆流浸取 (317)
(1) 三角坐标 (299)	(4.3) 变底流的解析法 (325)
(2) 相平衡 (301)	(5) 化学反应浸取 (327)
(3) 平衡图 (302)	14.9.4 浸取设备 (328)
(3.1) 三元平衡图 (302)	(1) 概述 (328)
(3.2) Ponchon-Savarit图 (303)	(2) 渗滤浸取器 (328)
14.9.3 浸取过程设计计算方法 (304)	(2.1) 分批操作渗滤浸取器 (328)
(1) 概述 (304)	(2.2) 连续操作渗滤器 (330)
(1.1) 浸取的理论级和平衡 (304)	(3) 分散固体浸取器 (332)
(1.2) 设计计算步骤 (305)	(3.1) 搅拌槽 (332)
(1.3) 物料衡算和操作线方程式 ... (305)	(3.2) 连续分散浸取器 (333)
(2) 代数法 (306)	(4) 螺旋输送浸取器 (333)
(3) 图解法 (307)	符号表 (334)
(3.1) 单级浸取 (308)	参考文献 (335)
(3.2) 多级错流浸取 (308)	

第一部分 液-液 萃取

14.1 引 言

14.1.1 液-液萃取过程

液液萃取，也称溶剂萃取，又称抽提。它是分离和提纯物质的重要单元操作之一。在液态混合物（溶液）中加入与其不完全混溶的液体为溶剂，造成第二液相；利用溶液（第一液相）中各组份在两液相之间不同的分配关系，可以按相际传递过程把它们分离开来。

因此，液液萃取必然牵涉到两个液相间的热力学平衡关系和相际间的传质速率问题；如萃取过程还涉及化学反应，也必须考虑化学动力学问题。

液液萃取分为物理萃取和化学萃取。物理萃取基本上是不涉及化学反应的物质传递过程，尤其在石油化工中，应用比较广泛。化学萃取主要应用于金属的提取和分离，如有色金属、贵金属及稀土金属的湿法冶炼。由于它具有可连续操作，分离效果好等特点，因此比传统的沉淀法，离子交换法为优越；一般它系在常温下操作，能耗很少，因而往往较蒸馏法有利；所以在工业中的应用也越来越广泛。

液液萃取主要应用在以下几种情况：

1. 溶液中各组分的沸点非常接近，也即各组分的相对挥发度接近于一，用蒸馏方法很不经济。
2. 溶液中含有大量低沸点的物质，或者低沸点组分的汽化潜热较大，用蒸馏方法回收时，需要消耗的热量很大。
3. 溶液中某些组分形成恒沸物，用蒸馏方法难以分离。
4. 溶液中要回收的组分，属于热敏性物质，蒸馏时容易分解、聚合或发生其他化学变化。
5. 提取很稀溶液中的有价物质，如提取浸取液中的铀，回收每升仅含2克左右的麻黄草浸渍液中的麻黄素。
6. 分离极难分离的金属，如锆与钪、钽与铌等。

14.1.2 液-液萃取过程应用于无机物质的分离

早在十九世纪人们就知道可用溶剂以萃取某些无机化合物，如1842年Peligot用二乙醚萃取硝酸铀酰，1892年Rothe和Hanroit用乙醚萃取盐酸中的铁。本世纪四十年代以来，由于原子能工业的发展，大量研究工作，集中于铀、钍、钷及有关金属的萃取^[2-9]。

铀是在工业上第一个使用萃取法提取和纯化的金属，目前溶剂萃取法几乎完全取代了传统的化学沉淀法。最先应用的萃取剂为磷酸三丁酯（TBP），其后又使用二(2-乙基己基)磷酸（D2EHPA）-磷酸三丁酯为萃取剂、煤油为稀释剂的Dapex流程，和使用胺类为萃取剂（如三辛胺）的Amex流程。

用MIBK从含有硫氰酸盐的盐酸溶液中萃取钪是锆、钪萃取分离中首先研究成功，在工

业上得到应用的方法，其次使用TBP在硝酸及硝酸盐溶液中进行萃取分离，也已工业化。萃取已能用于分离稀土，以及回收铟、锗、镉、镓、铈、钪、铌、钽等稀有金属。

有色冶金逐渐成为溶剂萃取应用的重要领域。目前一般认为，只要价格与铜相当或超过铜价格的有色金属，都有可能用溶剂萃取方法进行提取。世界铜的年产量达1000万吨，由于矿石品位降低，因此用溶剂萃取从铜的浸取液中提取铜，是七十年代湿法冶炼中的一项重要成就。目前铜的萃取剂有LIX63，LIX64，LIX65N和Kelex100，Kelex120等螯合萃取剂。此外，萃取也应用于钴、镍、钨、钼等元素的生产过程。随着萃取技术的发展和新型萃取剂的不断出现，萃取在湿法冶炼中将会得到更为广泛的应用。

萃取也应用于提取无机酸，如从磷矿石浸取液中用C₄-C₅醇或其他溶剂萃取磷酸，从硼矿石浸取液中用2-乙基己醇、二元醇或多元醇萃取硼。

无机物质分离所用的萃取剂主要分为四类即：

1. 中性络合萃取剂；
2. 阳离子萃取剂；
3. 阴离子萃取剂；
4. 螯合萃取剂；

Bailes报道了金属萃取中的重要萃取剂，萃取剂的结构及其应用方面^[5]，李以圭等也汇编了常用萃取剂^[9]。

有关无机工业中液液萃取应用的主要方面，如表1-1所示。

表1-1 无机工业中液-液萃取过程的应用

料 液	萃 取 剂	萃 取 物	备 注
低品位矿石硫酸浸取液	仲和叔胺	铀 盐	Amex法[4,8]
矿石浸取液	2-乙基己基磷酸及 磷酸三丁酯煤油液	铀 盐	Dapex法[4,8]
铀的硝酸溶液	20%磷酸三丁酯	UO ₂ (NO ₃) ₂	提纯铀[4,8]
独居石浸取液	TBP-煤油 TBP二甲苯液 二元(十三烷)胺	UO ₂ (NO ₃) ₂ Th(NO ₃) ₄ 稀 土	[4,34]
铈铈溶液	TBP MIBK D2EHPA N235	铈	[4,8]
铈铈混合氟化物	TBP MIBK 三辛胺	铈	[4,8]
含镓的碱性滤液	Kelex100	镓	[46]
铜矿浸取液	LIX64, Kelex100等	铜	[5,8]

续表

料 液	萃 取 剂	萃 取 物	备 注
其 他 磷矿石分解后的粗磷酸液	C ₄ ~C ₅ 醇 二丁基亚砷 (DBSO)	磷 酸	[10,13]
硼镁矿盐酸浸取液	2-乙基己醇	硼 酸	[11,12]
盐水中的溴盐	四溴化乙烷	溴	[13]

14.1.3 液-液萃取过程应用于有机物质的分离

液液萃取已广泛应用于分离和提纯化学工业中有机物质。早在1883年 Goering 已开始应用乙酸乙酯之类的溶剂萃取分离水溶液中的乙酸。1908年Edeleanu首先将溶剂萃取应用于石油工业中,他用液态二氧化硫作为溶剂从煤油中除去芳香烃,逐步推广至许多精制和分离过程。至今溶剂萃取在石油化工方面的应用产量最大,每天处理量已超过60万桶。

芳烃和非芳烃的分离首先用Udex流程,以二甘醇或聚乙二醇和水的混合物为溶剂。此后用溶剂从石油轻馏份中提取苯-甲苯-二甲苯混合物的分离方法有Shell流程, Union Carbide Corp法, Institut Francais法, AROSOLVAN流程, Formex流程等。其过程所用的溶剂分别为环丁砜, 乙二醇-水混合物, 四甘醇, 二甲基亚砷, N-甲基吡咯烷 (N-methyl pyrrolidone), N-甲酰吗啉(N-formylmorpholine)[5]。

除此之外,溶剂萃取还应用于:从硫酸铵溶液中萃取己内酰胺[2],从水溶液中萃取醋酸[14],从水溶液中萃取丙烯酸[15],从C₉芳烃异构体混合物中萃取间二甲苯[16],从废水中脱酚,从造纸废水氧化液中萃取香兰素,从分离丁二烯之后的C₄馏份中萃取异丁烯[1]。

在制药工业中,例如青霉素的生产[3,5]。青霉素是用间歇发酵生产的,过滤后的发酵液用液液萃取进行浓缩和精制,以醋酸丁酯为溶剂,萃取分为三步进行。首先用酸将水相pH调节至2—2.5,青霉素进入醋酸丁酯。然后将萃取液在pH=6时用缓冲液处理,得到青霉素富集的缓冲溶液。最后再用酸将pH调低,青霉素重新进入醋酸丁酯中,得到浓溶液,然后进一步加工制得产品。

在食品工业中,应用TBP从发酵液中萃取柠檬酸[17,18]。

液液萃取在有机化学工业中的应用如表1-2所示。

表1-2 有机工业中液液萃取的应用

料 液	溶 剂	萃 取 物	备 注
石油工业 煤油至润滑油沸程范围 的石油馏份	液体SO ₂	芳香族和含硫化合物	Edeleanu法[6,19]
石油原料(宽馏份)	二甘醇和水的混合物	苯, 甲苯和二甲苯	Udex法[6,20,23]
汽油和煤油馏份	环丁砜	芳香烃	[6,21]

料 液	溶 剂	萃 取 物	备 注
催化重整物, 直馏汽油或煤油	二甲基亚砷(DMSO)	芳香烃	[6,22]
润滑油	糠 醛 N-甲基吡咯烷酮	芳香烃	[24—26]
含重渣油的石蜡	丙 烷	石蜡及沥青质	[27]
低粘锭子油和高粘机器油	二氯乙烷 二氯甲烷	石 蜡	Di-Me溶剂法[19]
炼焦工业 焦炉油	二甘醇-水	芳香烃	Udex法[28]
粗焦馏物	甲醇水和己烷	焦油酸	分级萃取[29]
商品焦油酸馏份	NaOH液和甲苯	2-4和2-5二甲苯酚	解离萃取[30]
煤气水洗液	重苯溶剂油 N503	酚	[43]
油脂工业 植物油和动物脂	丙 烷	不饱和甘油酯和维生素	Solexol法[32]
植物油	糠 醛	不饱和甘油酯	[33]
医药工业 麻黄草浸渍液	苯, 二甲苯	麻黄素	[31]
含青霉素发酵液	醋酸丁酯	青霉素	[5,41]
其 他 醋酸稀溶液	乙酸乙酯	醋 酸	[35]
纸厂黑液	甲基乙基酮	甲酸与乙酸	[36]
催化裂化石油厂废水	轻催化油	酚	Phenex法[37]

14.1.4 液-液萃取过程的经济问题

对某一分离过程, 在选用液液萃取时, 应与其他可用的分离方法, 如萃取蒸馏、恒沸蒸馏等相比较, 进行技术经济指标的预评价。

液液萃取过程的经济问题, 对许多过程来说是一个重要问题, 目前有关这方面的报道不多[38—39]。Treybal[1]指出, 溶剂萃取的操作费用与设备费用、溶剂回收费用、溶剂损耗和未回收溶质的价值、劳动力等有关。在湿法冶金中, Warner[44]根据操作规模提出每吨金属的成本范围; Ritcey[45]也提出回收某些金属的成本均可参考。罗[40]指出, 溶剂萃取的经济问题可以分为二类, 即

投资费:

1. 设备;

2. 设备内物料的存储量;

主要生产费用

3. 萃取器操作费用;

4. 溶剂回收费用;

5. 溶剂损耗;

一般, 溶剂损耗可由设计控制在一定的范围内, 因此总费用主要是1—4项费用。对一个新的萃取过程, 回收溶剂的费用是最主要的。对于萃取过程中的投资费和操作费用, 也进行了估计。

在萃取工厂中, 溶剂主要由于溶解, 蒸发, 夹带等而造成损失; 在湿法冶金中, Ashbrook报道了溶剂损耗的数字, 如表1-3所示。

表1-3 溶剂损失(5,42)

萃取的金属	萃 取 剂	萃取时pH值	溶 剂 损 失, ppm
Cu	Kelex100	1 ~ 2	10
Cu	LIX64N	1.5~2.0	4~15
Co	V911(Versatic acid)	7.7	100
Co	D2EHPA	5.5~6.5	30
Ni	环烷酸	4.0	90
Ni	环烷酸	6.5	900
Ni	V911	7.0	900, 300
Hf	MIBK	1.5MHCl	20,000
稀 土	D2EHPA	2.0	7
U	叔 胺	1.5~2.0	4~15
U	TBP	2.0	25~40

Hanson^[41]认为溶剂萃取过程的经济评价包括:

1. 从总的工艺过程对过程经济进行评价, 而不是只考虑溶剂萃取部分。
2. 对过程中各项费用进行估价。
3. 考虑各设计变数之间的关系, 以估计过程改变时对经济的影响。

为此, 需要考虑以下的影响因素: 工厂规模; 建设场地和时间; 溶剂和萃取器的选择; 萃取级数; 溶剂回收的方法; 回流的应用等。Hanson还报道了萃取过程各项操作费用, 并以浸取液中铜的萃取为例, 详细阐明各单元操作费用和总的操作费用。

在液液萃取中, 应使选择的溶剂对萃取组份具有较高的分离因素及最小的理论级数。但仅仅注意分离因素是不够的, 还必须考虑溶剂回收的难易。所以有时选择的溶剂, 虽然其分离因素不高, 甚至需要增大萃取设备, 但由于溶剂回收容易, 费用依然可以降低, 获得较好的经济效果。

参 考 文 献

- [1] Treybal, R.E., "Liquid Extraction", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
- [2] Hanson, C., "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Oxford, Pergamon Press, 1977.
- [3] Laddha, G.S. and T.E. Degaleesan, "Transport Phenomena in Liquid Extraction", Tata McGraw-Hill, New Delhi, 1976.

- [4] Jamrack, W.D., "Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Technique", International Series, Monograph in Chemical Engineering Vol II, Pergamon Press, New York, 1963.
- [5] Baines, P.J., C. Hanson and M.A. Hughes, Chem Eng. Jan. 19, 86 (1976); May. 10, 115 (1976); Aug. 30, 86(1976).
- [6] 袁承业, 化学通报, [2], 22(1977).
- [7] 冶金工业部矿冶研究所: 重有色冶炼, [2, 3], 13(1975).
- [8] 马荣骏, "溶剂萃取在湿法冶金中的应用", 冶金工业出版社, 1979.
- [9] 李以圭, 李洲, 费维扬, "液液萃取过程和设备" 上册, 原子能出版社, 1981.
- [10] 江玉明, 李道纯, 苏元复, 化工学报, [4], 310(1982).
- [11] Su, Y.F., Yu, D.Y., Chen, S.D., Proceedings, ISEC'80, Int. Solvent, Extr. Conf. V.2 ST Paper 57.
- [12] 华东化工学院分离工程研究室, 化学世界, [6], 190(1981).
- [13] Ingham, J., Chemist & Ind., 1863(1967).
- [14] Lloyd-Jones, E., Chem. Ind (London), 1590 (1967).
- [15] British Patents 995,471; 995,472; 997,888; 1,055,532.
- [16] Herrin, G.R. and Martel, E.H., Chem. Engr. included in Trans. Inst. Chem. Eng (London) No 253,319 (1971).
- [17] 江玉明, 苏元复等, 化学世界, [5], 133 (1982).
- [18] 发酵と工业, 39(8) (1981).
- [19] Springer, H. and G. Scholten, Petro. Refiner, 38(6), 239(1959).
- [20] Fenske, E.R. and D.B. Broughton, Ind. Eng. Chem., 47, 714(1955).
- [21] Broughton, D.B. and G.F. Asselin, Production of High Purity Aromatics by Sulfolane Process, Processings of the Seventh World Petroleum Congress, 4, 65(1967).
- [22] Choffe, B., et al., Hydrocarb. Process., 49(5), 188(1966).
- [23] 张钧, 罗象荣, 石油炼制, [2], 6 (1983).
- [24] 东方红炼油厂等, 石油炼制, [2], 12(1981).
- [25] 倪信梯, 章寿华, 苏元复, 石油炼制, [2], 30(1981).
- [26] Kemp, L.C., et al., Ind.Eng. Chem., 40 (2) 220 (1948)
- [27] Adams, G.F., et al., Hydrocarb.Process., 40 (9), 189 (1961).
- [28] Bennett, R.E., et al., Ind. Eng. Chem., 43, 1488 (1951).
- [29] Neu Worth, M.B., et al., Ind. Eng.Chem., 43, 1689 (1951).
- [30] Colbey, J., Symposium on Solvent Extraction, Institution of Chemical Engineers, Newcastle-Upon-Type, U.K. (1967).
- [31] 苏元复, 汪巩等, 化工学报, [1], 24, (1958).
- [32] Passiono, H.J.Ind. Eng. Chem., 41, 28 (1949).
- [33] Gloyer, S.W.Ind. Eng. Chem., 40, 228 (1948).
- [34] Zhang Pao Zang, Lu Ke Yi, et al., Hydrometallurgy, 9 (2), 205 (1982).
- [35] Othmer, D.F., Chem. Eng. Prog., 54 (7), 48 (1958).
- [36] Weaver, D.G.and W.A. Brigs, Ind. Eng. Chem., 53, 773 (1961).
- [37] Low, A.J., Chem. Eng., 75 (18), 64 (1968).
- [38] Scheibel, E.G., Chem. Eng., 64, 238, (November 1957).
- [39] Slater, M.J., Chem. Ind., 10, 393 (April 1971).
- [40] Lo, T.C., in Schneizer, P.A., ed., "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", Chap 1—10, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [41] Hanson, C., "Basic Solvent Extraction Technology", 1981.
- [42] Ashbrook, A.W., Min. Sci. Eng., 5 (3), 169 (1973).
- [43] 无锡焦化厂, 中国科学院上海有机化学研究所, 江苏化工, [1], 58 (1978).
- [44] Warner, B.F., in Solvent Extraction Chemistry, ed. by D. Dryssen and others, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [45] Ritcey, G.M. and A.W. Ashbrook, Process Metallurgy I, Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy, Part II, Elsevier, 1979.
- [46] Chen Ming Wang, Li Quan Zhang, et al., ACS 182 nd National Meeting, August 1981, New York.

14.2 非电解质溶液相平衡

14.2.1 三元体系液-液相平衡

(1) 三角座标

描写三元相图的三角座标,可用等边三角形表示,如图2-1(a)所示。其组成可以为重量百分数,体积百分数或分子百分数(或分子分数)。三角形的三个顶点A、B、C分别表示“纯”组分。三角形各边分为100等分,在各边上的点表示二元组分,例如图中D点组成,表示一种B和C的混合物,其中含B80%,C20%,不含A。在三角形内的任一点代表一个三元组分,其组成可用三角形的边长来表示,也可用三角形的高来表示。例如点E,当用三角形边长表示时,从E点分别作三条平行于各边的直线EF、EG和EH,与各边分别相交于F、G、H点,则各条线的长度分别表示混合物中各组分的百分含量,其中EF的长度表示A组分的百分含量,EG的长度表示C组分的百分含量,EH的长度表示B组分的百分含量,即

$$x_A = \overline{EF}, x_B = \overline{EH}, x_C = \overline{EG},$$

$$x_A + x_B + x_C = 1,$$

因此图中E点的组成为: $x_A = 0.30$, $x_B = 0.50$, $x_C = 0.20$ 。当用三角形的高来表示时,从E点分别作三条边的垂线ER、EP、ES与各边分别相交于R、P、S点。如果以三角形的高表示100,则每条垂线的长度分别表示混合物中各组分的百分含量,其中ER的长度表示A组分的含量,EP的长度表示B组分的含量,ES的长度表示C组分的含量。

三元相图也可用直角三角形表示,直角边可以是等边的,也可以是不等边的,如图2-1(b)(c)所示。这种标绘方法使用方便,能使所标绘的曲线展开,所以亦被广泛采用。

(1.1) 双结点曲线

设一混合物由溶质和原溶剂组成,当加入另一溶剂时,如这三个组分混合,形成一个均相溶液,这种情况在萃取中是没有意义的。要使萃取得以实现,必须形成互不相溶的相,如下几种:

型式1: 形成一对部分互溶的液相;

型式2: 形成二对部分互溶的液相;

型式3: 形成三对部分互溶的液相;

型式4: 形成固相。

在一定温度下,形成一对部分互溶的液相,这一情况比较典型,如乙醇(A)-苯(B)-水(C),如图2-2所示。图中曲线DNPLE的面积外的点,表示该组分的混合物是均相。在上述曲线内和DE线上的任意点表示都可形成两个不同组成的相。

曲线DNPLE表示饱和溶液,称之为双结点曲线或溶解度曲线。在曲线DNPLE之内,总组成为M的一个混合物,将形成二个互不相溶的液相,其组成分别为L和N。因此,在分相区内,任一个物系都将分为两个液相,在一定温度下,两相处于平衡状态,这两个液相称之为共存相(或共轭相)。两共存相的组成,分别以双结点曲线上的点来表示。将分别代表两个共存相组成的点连结起来,得到的一条直线称为结线,如图中LN。