

溶剂萃取 手册

► 主编 汪家鼎 陈家镛

化学工业出版社

溶剂萃取手册

主编 汪家鼎 陈家镛

副主编 费维扬 戴猷元 刘会洲

化学工业出版社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

溶剂萃取手册/汪家鼎,陈家镛主编. —北京:化学工业出版社,2001.1

ISBN 7-5025-2917-9

I. 溶… II. ①汪… ②陈… III. 溶剂萃取
IV. 0658.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 37708 号

溶剂萃取手册

主编 汪家鼎 陈家镛

副主编 费维扬 戴猷元 刘会洲

责任编辑:陈志良

责任校对:陈 静

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 76½ 字数 1930 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数:1—4000

ISBN 7-5025-2917-9/TQ·1266

定 价:180.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《溶剂萃取手册》参加编审人员

主 编 汪家鼎 陈家镛

副主编 费维扬 戴猷元 刘会洲

撰稿人(以姓氏笔画为序)

马荣骏	马栩泉	王 涛	王运东	毛在砂	毛宗强	卢立柱
邓向阳	冯 翥	师利熙	朱 屯	朱永贻	朱慎林	伍志春
刘会洲	李先柏	李族光	李德谦	杨义燕	杨基础	余 江
汪家鼎	陈 景	陈家镛	陆九芳	邱电云	邰德荣	范 正
周嘉贞	宗秀华	赵 江	胡熙恩	施祖培	骆广生	费维扬
秦 炜	徐庆新	倪家缙	曹中林	崔秉一	崔乃樑	温晓明
焦荣洲	鲍晓军	戴猷元				

审稿人(以姓氏笔画为序)

马荣骏	马栩泉	卢立柱	刘会洲	朱迪珠	邬行彦	严纯华
杨守志	杨传芳	李以圭	吴瑾光	汪家鼎	沈忠耀	陈家镛
邰德荣	范 正	於静芬	胡熙恩	柯家俊	祖德光	费维扬
高福成	郭长生	崔秉一	戴猷元			

《溶剂萃取手册》参加编审单位

中国科学院化工冶金研究所
北京大学化学与分子工程学院
清华大学化学工程系
清华大学核能技术设计研究院
北京有色冶金设计研究总院
中国科学院长春应用化学研究所
昆明贵金属研究所
长沙矿冶研究院
北京石油化工科学研究院
北京石油设计院
上海炼油厂
岳阳石油化工总厂研究院
巴陵石油化工公司
化学工业出版社
深圳海滨制药公司
华东理工大学
无锡轻工业大学
北京清华工业开发研究院

前 言

《化学工程手册》(第二版)出版之后,化学工业出版社又继续组织编写一些重要化工过程的手册。其中包括《溶剂萃取手册》。

溶剂萃取(液-液萃取)是一个历史悠久而且应用领域广阔的化工分离过程,它具有分离效率高,处理能力大,能耗低(通常都在常温、常压下操作)等特点。已经广泛应用于石油、石油化工、湿法冶金、稀土提取和纯化、核燃料提取和辐照核燃料后处理和制药等工业。特别是在第二次世界大战末期,美国在青霉素提取和核燃料后处理(提取和纯化铀-239)的生产中,由于找到了合用的萃取剂使得溶剂萃取的优点得到充分的发挥,实现了高效、连续、大规模生产,促进和扩大了这个分离过程的科研和应用。随着传统工业的生产技术不断发展和更新以及近20年来生命科学和新材料等领域的需求,溶剂萃取在基础研究、工艺开发、工程设计等方面都不断取得了大量的新成果,并且开发出若干不同于传统液-液萃取的新萃取过程,诸如超临界萃取、双水相萃取、反胶团萃取、膜萃取等等。本手册分溶剂萃取原理,工业萃取设备,工业萃取过程,新型萃取分离技术的发展和萃取过程的工业化5篇,汇集国内、外科技工作者的研究和应用成果。

从20世纪50年代后期开始,我国就陆续有了通过我们自己研究、开发和建设的稀土、核燃料后处理和湿法冶金等工业。在萃取剂和萃取化学及过程的基础研究、新萃取过程的研究以及其他大型传统工业的技术革新改造等方面,我国的科技工作者也做出了大量高水平的贡献,并有一定的国际影响。具有一定规模和历史的研究单位有十余个,它们分属高等院校、中国科学院和工业部门。从1985~1998年已经举办过4次“全国溶剂萃取会议”。在1983~1999年的7次国际溶剂萃取会议(ISEC)上,我国科技工作者提供的论文数均为会议论文总数(250~300篇)的10%左右。本手册收录了部分我国自己的科研成果,内容更加符合国情。

本手册各章节的撰稿人和审稿人都是相应专题的专家、学者,他们是完成本书的主力。各篇的主稿人和出版社有关编辑同志的辛勤劳动以及化工出版社领导的关心使本书得以顺利出版。

中国科学院资深院士、南京化工大学教授时钧先生是编撰本手册的发起人和推动者。他一直关心、指导、督促和鼓励着出书的全过程。在此我们谨向我国化工界的一代宗师——时钧老师表示衷心的感谢和谢意。

编者

2000年6月

目 录

第 1 篇 溶剂萃取基本原理

第 1 章 前言	1
第 2 章 溶剂萃取原理	2
2.1 溶剂萃取中常用术语	2
2.2 萃取过程的物理化学	3
2.3 影响萃取过程的因素	7
参考文献	9
第 3 章 常用萃取剂	10
3.1 萃取体系分类与萃取剂选择标准	10
3.2 酸性萃取剂	23
3.3 阴离子交换萃取剂	26
3.4 溶剂化萃取剂	27
参考文献	29
第 4 章 萃取热力学	30
4.1 萃取相平衡原理	30
4.2 非电解质溶液的活度系数	33
4.3 电解质溶液的活度系数	44
参考文献	52
第 5 章 伴有化学反应的萃取动力学	53
5.1 伴有化学反应萃取的相平衡	53
5.2 反应速率对过程速率的影响	54
5.3 混合溶剂萃取与协同萃取	59
5.4 金属萃取的速率	62
参考文献	65
第 6 章 相间传递速率	67
6.1 传质系数和相间传质模型	67
6.2 界面现象及对传质的影响	73
6.3 相间传质实验	76
参考文献	82
第 7 章 液滴的生成、运动、分散和凝并	84
7.1 液-液体系中的相分散和滞存率	84
7.2 液滴和液滴群的运动	85
7.3 液滴和液滴群的传质	94
7.4 液滴的分散和凝并	100

7.5 萃取设备出口流的相分离	104
参考文献	111
第8章 逐级接触设备的计算方法	114
8.1 逐级萃取过程	114
8.2 平衡萃取级分析	116
8.3 多级错流萃取	119
8.4 多级逆流萃取	122
8.5 分馏萃取	127
8.6 带有回流的分馏萃取	132
8.7 级效率和非平衡级模型	136
参考文献	151
第9章 微分逆流萃取的计算方法和非理想流动	153
9.1 理想的微分逆流萃取:活塞流模型	153
9.2 微分逆流接触中两相流动的非理想性	156
9.3 非理想微分逆流接触萃取的非相互作用模型	157
9.4 相互作用模型	173
参考文献	178

第2篇 工业萃取设备

第1章 前言	180
1.1 萃取设备的分类和选型	180
1.2 萃取设备的设计放大	184
参考文献	188
第2章 混合澄清器	189
2.1 概述	189
2.2 几种混合澄清器及其结构特点	190
2.3 混合澄清器的设计	202
2.4 设计实例	210
参考文献	212
第3章 喷淋萃取塔和填料萃取塔	214
3.1 喷淋萃取塔	214
3.2 填料萃取塔	216
参考文献	225
第4章 筛板萃取柱	226
4.1 概述	226
4.2 液滴直径大小	226
4.3 分散相滞存率、滑动速度与特性速度	228
4.4 筛板萃取柱的液泛通量和操作范围	229
4.5 筛板萃取柱的传质性能	231
4.6 筛板萃取柱设计举例	233

参考文献.....	234
第 5 章 脉冲筛板萃取柱	236
5.1 概述	236
5.2 脉冲筛板萃取柱的结构和操作特性	236
5.3 脉冲筛板萃取柱的流体力学行为和传质特性	239
5.4 脉冲筛板萃取柱设计举例	252
参考文献.....	254
第 6 章 脉冲填料柱	257
6.1 概述	257
6.2 脉冲填料柱的结构特点	257
6.3 脉冲填料柱的设计原则	258
6.4 脉冲填料柱的应用和研究进展	263
参考文献.....	264
第 7 章 震动筛板萃取塔	266
7.1 概述	266
7.2 震动筛板塔分类,基本结构和工业应用.....	267
7.3 震动筛板塔的流体力学性质	271
7.4 震动筛板塔的能量耗散速率	284
7.5 震动筛板塔的传质速率	284
7.6 萃取实验、中试与放大设计.....	286
参考文献.....	290
第 8 章 转盘萃取塔	293
8.1 概述	293
8.2 转盘萃取塔的构造	293
8.3 转盘萃取塔的性能	295
8.4 转盘萃取塔的应用	308
8.5 变型转盘萃取塔	309
8.6 转盘萃取塔的设计方法	310
8.7 转盘萃取塔设计举例	312
参考文献.....	316
第 9 章 偏心转盘萃取塔	319
9.1 概述	319
9.2 偏心转盘萃取塔工作原理与构造	319
9.3 偏心转盘萃取塔工业应用	320
9.4 偏心转盘萃取塔性能	321
9.5 偏心转盘萃取塔设计和放大	326
参考文献.....	329
第 10 章 Kühni 萃取柱	331
10.1 Kühni 萃取柱结构	331
10.2 Kühni 萃取柱的流动特性	332

10.3	液滴(群)运动	335
10.4	Kühni 萃取柱的传质特性	341
10.5	Kühni 萃取柱设计计算	343
10.6	Kühni 萃取柱工业应用	344
	参考文献	348
第 11 章	其他机械搅拌萃取设备	350
11.1	Scheibel 萃取柱	350
11.2	Oldshue-Rushton 萃取柱	357
11.3	带增强聚结栅格板的萃取柱(EC)	361
11.4	高通量自稳定机械搅拌萃取柱(SHE)	364
	参考文献	367
第 12 章	卧式萃取器	369
12.1	概述	369
12.2	卧式提升搅拌萃取器	369
12.3	Logsdail-Thornton 卧式脉冲筛板萃取柱	373
12.4	卧式搅拌萃取柱	374
12.5	卧式离心萃取柱	375
12.6	卧式纵向抽压空气脉冲萃取柱	376
12.7	Morris 卧式萃取器	377
	参考文献	377
第 13 章	离心萃取器	379
13.1	概述	379
13.2	离心萃取器的分类	379
13.3	离心萃取器的基本结构	380
13.4	离心萃取器的水力学性能	387
13.5	离心萃取器的传质性能	391
13.6	离心萃取器应用举例	394
	参考文献	395

第 3 篇 工业萃取过程

第 1 章	前言	398
第 2 章	铜的萃取	399
2.1	概述	399
2.2	一般酸性萃取剂萃取铜	400
2.3	羟肟螯合萃取剂	402
2.4	羟肟萃取剂的萃取化学	406
2.5	羟肟萃取剂的工业应用	412
2.6	氯化物体系中铜的湿法冶金及萃取	420
2.7	氨-铵盐溶液中铜的湿法冶金及萃取	423
	参考文献	426

第3章 钴镍萃取分离	430
3.1 概述	430
3.2 硫酸盐溶液中钴镍的萃取化学	430
3.3 硫酸盐溶液中钴镍的工业萃取过程	436
3.4 氨-铵盐溶液中钴镍萃取分离	446
3.5 氯化物溶液中萃取分离钴镍	450
3.6 硫氰酸盐与钴镍的萃取	461
3.7 钴镍的协同萃取体系	463
3.8 根据氧化态不同分离钴镍	465
3.9 钴镍萃取动力学与机理	466
参考文献	469
第4章 镉锌萃取分离	474
4.1 概述	474
4.2 锌的优先萃取	474
4.3 镉的优先萃取	475
4.4 协同萃取体系	477
4.5 应用	481
参考文献	483
第5章 铁的萃取分离	485
5.1 概述	485
5.2 酸性磷酸酯类萃取铁过程及应用	486
5.3 胺类萃取铁过程及应用	491
5.4 羧酸类萃取剂萃取铁过程及应用	498
5.5 中性萃取剂萃取铁过程及应用	502
5.6 萃取除铁过程的新进展	504
参考文献	508
第6章 钨、钼、铼萃取分离	510
6.1 概述	510
6.2 钨的萃取分离	511
6.3 钼的萃取分离	515
6.4 铼的萃取分离	520
参考文献	524
第7章 钒铬萃取分离	525
7.1 概述	525
7.2 钒铬与有关元素的分离	526
7.3 钒萃取过程	530
7.4 铬萃取过程	534
参考文献	536
第8章 稀土萃取分离	537
8.1 概述	537

8.2 萃取剂及萃取分离体系	538
8.3 萃取分离和纯化稀土的工艺流程	566
8.4 萃取色层分离稀土体系	581
参考文献.....	590
第9章 金银及铂族元素萃取分离	592
9.1 概述	592
9.2 金的萃取	599
9.3 银的萃取	607
9.4 钯的萃取	608
9.5 铂的萃取	611
9.6 铱的萃取	612
9.7 铑的萃取	614
9.8 钌的萃取	617
9.9 钨的萃取	618
参考文献.....	619
第10章 锆铪及铌钽的萃取分离	624
10.1 概述.....	624
10.2 锆铪的萃取分离.....	625
10.3 钽铌的萃取分离.....	632
参考文献.....	641
第11章 稀散金属的萃取分离	642
11.1 概述.....	642
11.2 镓的萃取.....	647
11.3 铟的萃取.....	659
11.4 锗、铊、硒、碲的萃取	664
参考文献.....	673
第12章 某些主族元素的萃取分离	674
12.1 铝锡的萃取.....	674
12.2 砷锑的萃取.....	679
12.3 碱金属的萃取.....	683
12.4 碱土金属的萃取.....	688
参考文献.....	693
第13章 从矿石中提取及分离铀、钍	695
13.1 概述.....	695
13.2 铀矿水冶工艺中的萃取过程.....	697
13.3 铀钍的萃取精制.....	708
13.4 铀钍萃取过程中的乳化和三相问题.....	713
13.5 从其他含铀物料中综合回收铀的萃取方法.....	717
参考文献.....	723
第14章 从辐照核燃料中提取及分离铀、钍、钾和其他元素	724

14.1	概述	724
14.2	辐照铀燃料的萃取法后处理	731
14.3	辐照钍燃料的萃取法后处理	743
14.4	用萃取法回收次要铜系元素	750
14.5	从高放废液中回收长寿命裂变产物铯、铷和锶	759
	参考文献	763
第 15 章	固体废物处理中的金属萃取分离	765
15.1	含重金属固体废物处理中金属萃取分离	765
15.2	含轻金属固体废物处理中金属萃取分离	771
15.3	含镍钴(钨、钼、钒)固体废物处理中金属萃取分离	772
15.4	含铈钽及稀散金属固体废物处理中金属萃取分离	789
15.5	含稀土金属固体废物处理中金属萃取分离	797
15.6	含贵金属固体废物处理中金属萃取分离	802
	参考文献	804
第 16 章	无机酸萃取	805
16.1	概述	805
16.2	无机酸的萃取化学	805
16.3	含氧碳氢化合物萃取酸	808
16.4	中性有机磷化合物萃取酸	809
16.5	胺类萃取	811
16.6	酸碱耦合萃取剂萃取酸	813
16.7	磷酸萃取及其工业过程	814
16.8	硼酸萃取	817
16.9	酸萃取与无机制备反应	818
16.10	废酸回收	820
	参考文献	821
第 17 章	废水中有机物质的萃取分离	825
17.1	概述	825
17.2	有机物萃取的相平衡	826
17.3	废水中有机物质萃取的工艺过程设计	828
17.4	废水中有机物质萃取分离的应用实例	833
	参考文献	846
第 18 章	芳烃的萃取分离	848
18.1	概述	848
18.2	甘醇类溶剂萃取	849
18.3	环丁砜萃取	859
18.4	二甲亚砜萃取	867
18.5	其他溶剂萃取工艺	870
	参考文献	873
第 19 章	润滑油的萃取精制	875

19.1	概述	875
19.2	润滑油糠醛精制	876
19.3	润滑油苯酚精制	888
19.4	润滑油 <i>N</i> -甲基吡咯烷酮精制	895
19.5	溶剂脱沥青	905
	参考文献	908
第 20 章	尼龙-6 单体生产中的萃取分离精制	910
20.1	概述	910
20.2	己内酰胺的生产工艺	910
20.3	己内酰胺萃取分离精制工艺	911
第 21 章	制药工业中的萃取分离	916
21.1	青霉素类的萃取分离	916
21.2	其他抗生素的萃取分离	928
21.3	从植物提取药物中的萃取分离	945
21.4	蛋白质类药物的萃取分离	949
21.5	有机溶剂在酶促反应制药中的应用	955
	参考文献	961
第 22 章	食品工业中的萃取分离	963
22.1	概述	963
22.2	溶剂萃取在油脂精炼中的应用	965
22.3	脂肪酸及其酯类的提取和分离	971
22.4	油脂工业在综合利用副产品中的溶剂萃取法应用	978
22.5	有机酸的萃取	982
22.6	风味和芳香物质的萃取和超临界萃取的应用	987
	参考文献	993

第 4 篇 新型萃取分离技术的发展

第 1 章	前言	995
第 2 章	液膜分离技术	996
2.1	概述	996
2.2	液膜分离机理及促进传递	998
2.3	液膜体系的组成和过程影响因素	1001
2.4	液膜分离过程的数学模型	1004
2.5	液膜分离的工艺流程	1006
2.6	液膜分离技术的应用	1007
	参考文献	1009
第 3 章	超临界流体萃取	1011
3.1	概述	1011
3.2	超临界流体萃取体系的热力学和传递现象	1011
3.3	超临界流体萃取的工艺和设备	1020

3.4	超临界流体萃取的模型化	1022
3.5	超临界流体萃取的应用	1025
3.6	超临界流体萃取的经济考虑	1026
	参考文献	1026
第4章	双水相萃取	1028
4.1	概述	1028
4.2	双水相体系	1028
4.3	大分子和颗粒在双水相体系中的分配	1039
4.4	双水相萃取在生物技术中的应用	1049
4.5	双水相萃取中的工程问题	1055
	参考文献	1059
第5章	胶团和反胶团萃取	1061
5.1	概述	1061
5.2	胶团的结构和性质	1062
5.3	胶团萃取	1063
5.4	反胶团的结构和性质	1064
5.5	蛋白质的分配	1066
5.6	反胶团萃取和反萃动力学	1071
5.7	反胶团萃取和反萃的传质机理模型	1072
5.8	反胶团萃取的过程开发	1074
5.9	反胶团萃取蛋白质的应用举例	1075
5.10	聚合物胶团萃取	1077
	参考文献	1080
第6章	膜萃取	1083
6.1	概述	1083
6.2	膜萃取的研究方法及数学模型	1084
6.3	膜萃取过程的影响因素	1086
6.4	中空纤维膜萃取过程的设计	1088
6.5	同级萃取反萃取膜过程	1091
6.6	膜萃取过程的应用前景	1093
	参考文献	1095
第7章	电场及其他外场强化萃取过程	1097
7.1	概述	1097
7.2	外场强化萃取过程的机理	1097
7.3	电萃取设备内流动及传质性能	1103
7.4	超声场对萃取的强化	1105
7.5	电场及其他外场强化萃取过程的发展前景	1106
	参考文献	1107
第8章	其他萃取分离技术	1109
8.1	概述	1109

8.2 解离萃取过程.....	1109
8.3 控制 pH 的萃取过程	1117
8.4 萃取与反应结合过程	1120
参考文献	1127

第 5 篇 萃取过程的工业化

第 1 章 前言	1130
第 2 章 萃取分离车间的设计	1131
2.1 概述	1131
2.2 设计程序	1132
2.3 萃取分离车间的设计	1135
2.4 安全与环保	1146
参考文献	1154
第 3 章 萃取过程的计算机辅助设计	1155
3.1 概述	1155
3.2 计算机辅助设计系统的计算机环境	1155
3.3 计算机辅助过程设计软件的性能要求及选择	1157
3.4 通用计算机辅助化工过程设计软件用于萃取过程设计	1159
3.5 开发萃取过程的专用设计软件	1165
参考文献	1182
第 4 章 投资和成本	1183
4.1 概述	1183
4.2 投资	1184
4.3 生产成本	1188
4.4 技术经济分析	1194
4.5 案例	1199
参考文献	1206

第 1 篇 溶剂萃取基本原理

第 1 章 前 言

撰稿人 陈家镛 中国科学院化工冶金研究所 研究员
中国科学院 院士

本篇叙述溶剂萃取的原理及与其相关的各种计算方法。萃取可以是物理传质过程或者是伴有化学反应的传质过程。本篇首先叙述溶剂萃取过程的常用术语、物理化学及影响萃取过程的因素(第 2 章)。其次对萃取过程常用的萃取剂进行分类,并列出各种萃取剂的基本物理性质(第 3 章)。

研究萃取的平衡现象,首先涉及萃取热力学。要在较短的篇幅内叙述清楚萃取热力学是十分困难的。第 4 章只能简单的叙述二元及多元萃取体系的液-液平衡,以及非电解质及电解质溶液活度系数的计算公式及方法。

溶剂萃取用于金属离子等的富集及分离时,经常是伴有化学反应进行。第 5 章主要探讨了伴有化学反应时的萃取相平衡,及伴有化学反应时对萃取过程传质速率的影响,并探讨了近年发展很快的混合溶剂萃取及协同萃取。

萃取过程涉及有机相与水相间的传质及界面问题,界面现象是影响两相间传递速率的一个重要因素。第 6 章对传质速率及界面现象作了较详尽的叙述。萃取一般总涉及一个分散相及一个连续相,分散相常常是以液滴群的形式存在,第 7 章讨论了液滴的生成、凝并以及液滴和液滴群运动时与连续相间的传质。

萃取设备虽然种类很多,本手册第二篇将对各类型设备分别进行讨论。但从原理上讲,萃取设备可分为逐级接触设备和微分逆流接触设备两类。第 8 章讨论逐级接触设备,主要讨论了平衡级和级效率及其用于多级设备的计算。第 9 章则主要讨论具有理想与非理想流动的微分逆流萃取设备的计算方法与模拟方法。