

[荷] L. 阿尔德斯 著

液-液萃取

Ye - Ye Cuiqu

28.3

化学工业出版社

液-液 萃取

液-液萃取的理論和实验

[荷兰] L. 阿尔德斯 著

卢鴻业 譯

苏元复 校

化学工业出版社

本书詳細闡述液-液萃取的理論、計算和应用；列举各种主要的液-液萃取过程，包括錯流萃取、逆流萃取、双溶剂萃取和回流萃取；并且評述各种萃取过程的优缺点及其适用场合。

本书着重叙述各种萃取过程的實驗室操作方法和获取萃取过程的设计資料的實驗方法，以便进一步运用此种实验数据于确定工业生产上最适宜的操作条件和进行萃取设计。

本书可供应用液-液萃取的各个有关专业的科学研究人員、工程技術人員以及化工学院、药学院、高等学校化学系学生、研究生参考之用。

LIQUID-LIQUID
EXTRACTION
THEORY AND LABORATORY
EXPERIMENTS
by
L. ALDERS
ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM HOUSTON, LONDON NEW YORK

液-液萃取
液-液萃取的理論和实验

卢鸿业 譯

苏元复 校

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市書刊出版业營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168公厘1/32

1959年8月第1版

印张：5 $\frac{24}{32}$

1959年8月第1版第1次印刷

字数：135千字

印数：1—3030

定价：(10)0.91元

書号：15063·0504

目 錄

序	4
引 言	6
第 I 章 相平衡	8
I. 1 二元物系	8
I. 2 二元物系的比例定律	9
I. 3 二元混合物的溫度-組成圖	10
I. 4 三元物系	13
I. 5 三元相圖中的比例定律	14
I. 6 三元相圖中的雙結點曲綫	16
I. 7 分布係數	18
I. 8 確定臨界混溶點的作圖法連結綫的內插法	21
I. 9 萃取操作的原理	22
I. 10 影響分離的因素	26
I. 11 溫度對分層區域的影響	28
I. 12 三元物系的溫度-組成圖	30
第 II 章 三元相圖	35
II. 1 分層區域的測定	35
II. 2 分析法	35
II. 3 滴定法	39
II. 4 作圖法	43
II. 5 分布係數的測定	45
II. 6 三元相圖的變換	46
II. 7 多組份物系在三元相圖中的表示方法	49
II. 8 矩形相圖	51
II. 9 連結綫的相互關係	55
II. 10 萃取操作的種類	59
第 III 章 錯流萃取	60
III. 1 錯流萃取的原理	60
III. 2 錯流萃取的步驟	62
III. 3 用計算方法確定錯流萃取的結果	64

III. 4	用作图法确定錯流萃取的結果	71
III. 5	溶剂的用量被限定时所需要的萃取級数	72
III. 6	选择性	74
III. 7	影响选择性的因素	75
III. 8	选择能力	76
III. 9	分批的和連續的錯流萃取过程	77
第四章	逆流萃取	79
IV. 1	逆流萃取的原理	79
IV. 2	萃取平衡	80
IV. 3	用作图法确定萃取級数	82
IV. 4	用計算方法确定萃取級数	85
IV. 5	用作图法确定 φ 值和相比	89
IV. 6	逆流萃取与錯流萃取的比較	93
IV. 7	萃取級数对萃取产物組成的影响	97
IV. 8	最小溶剂比	100
IV. 9	实验室规模的逆流萃取操作	102
IV. 10	以工业生产规模进行的逆流萃取操作	108
IV. 11	效率	112
IV. 12	級效率的确定	116
IV. 13	萃取塔的生产能力与液泛现象	117
IV. 14	再入值	117
第五章	双溶剂萃取	120
V. 1	双溶剂萃取的原理	120
V. 2	級数、萃取因数和未被萃取分数之間的关系	121
V. 3	萃取段和洗滌段中的萃取因数同时級数的計算	124
V. 4	溶剂用量的确定	136
V. 5	进料級的位置对于双溶剂萃取結果的影响	148
V. 6	級数的确定	148
V. 7	双溶剂萃取操作的步驟	151
V. 8	輕重选择性	153
V. 9	物质在萃取产物中分布的計算	160
V. 10	萃取系統中組份的累积现象	164
第六章	回流萃取	167
VI. 1	单溶剂回流萃取	167

VI. 2	加入或移去热量的回流形成法	168
VI. 3	除去萃取溶剂的回流形成法	171
VI. 4	加入“阻溶剂”的回流形成法	174
VI. 5	溶剂的性质对于形成回流的影响	176
索引	177

目 錄

序	4
引 言	6
第 I 章 相平衡	8
I. 1 二元物系	8
I. 2 二元物系的比例定律	9
I. 3 二元混合物的溫度-組成圖	10
I. 4 三元物系	13
I. 5 三元相圖中的比例定律	14
I. 6 三元相圖中的雙結點曲綫	16
I. 7 分布係數	18
I. 8 確定臨界混溶點的作圖法連結綫的內插法	21
I. 9 萃取操作的原理	22
I. 10 影響分離的因素	26
I. 11 溫度對分層區域的影響	28
I. 12 三元物系的溫度-組成圖	30
第 II 章 三元相圖	35
II. 1 分層區域的測定	35
II. 2 分析法	35
II. 3 滴定法	39
II. 4 作圖法	43
II. 5 分布係數的測定	45
II. 6 三元相圖的變換	46
II. 7 多組份物系在三元相圖中的表示方法	49
II. 8 矩形相圖	51
II. 9 連結綫的相互關係	55
II. 10 萃取操作的種類	59
第 III 章 錯流萃取	60
III. 1 錯流萃取的原理	60
III. 2 錯流萃取的步驟	62
III. 3 用計算方法確定錯流萃取的結果	64

III. 4	用作图法确定錯流萃取的結果	71
III. 5	溶剂的用量被限定时所需要的萃取級数	72
III. 6	选择性	74
III. 7	影响选择性的因素	75
III. 8	选择能力	76
III. 9	分批的和連續的錯流萃取过程	77
第四章	逆流萃取	79
IV. 1	逆流萃取的原理	79
IV. 2	萃取平衡	80
IV. 3	用作图法确定萃取級数	82
IV. 4	用計算方法确定萃取級数	85
IV. 5	用作图法确定 φ 值和相比	89
IV. 6	逆流萃取与錯流萃取的比較	93
IV. 7	萃取級数对萃取产物組成的影响	97
IV. 8	最小溶剂比	100
IV. 9	实验室规模的逆流萃取操作	102
IV. 10	以工业生产规模进行的逆流萃取操作	108
IV. 11	效率	112
IV. 12	級效率的确定	116
IV. 13	萃取塔的生产能力与液泛现象	117
IV. 14	再入值	117
第五章	双溶剂萃取	120
V. 1	双溶剂萃取的原理	120
V. 2	級数、萃取因数和未被萃取分数之間的关系	121
V. 3	萃取段和洗滌段中的萃取因数相同时級数的計算	124
V. 4	溶剂用量的确定	136
V. 5	进料級的位置对于双溶剂萃取結果的影响	148
V. 6	級数的确定	148
V. 7	双溶剂萃取操作的步驟	151
V. 8	輕重选择性	153
V. 9	物质在萃取产物中分布的計算	160
V. 10	萃取系統中組份的累积现象	164
第六章	回流萃取	167
VI. 1	单溶剂回流萃取	167

VI. 2	加入或移去热量的回流形成法	168
VI. 3	除去萃取溶剂的回流形成法	171
VI. 4	加入“阻溶剂”的回流形成法	174
VI. 5	溶剂的性质对于形成回流的影响	176
索引	177

序

本书试图詳細而系統地闡述液-液萃取的理論及其在工业研究上的应用。

液-液萃取是一种分离方法，在双組份或多組份的均相液态混合物中加入一种輔助液体(溶剂)使之变为一个双液相物系，从而将混合物中的組份分离开来。本书內容着重下列三个主要方面：

1. 測定技术，用以获得萃取过程計算所必需的数据。
2. 計算方法及其理論根据。
3. 實驗室规模的操作方法，为萃取过程用于工业生产提供有关的实验資料。

本书詳細地叙述了各种主要的萃取过程，包括**錯流萃取**（第Ⅲ章）、**逆流萃取**（第Ⅳ章）、**双溶剂萃取**（第Ⅴ章）以及**回流萃取**（第Ⅵ章），并且还評述了这些过程的优缺点。就每种萃取过程而言，一切用以計算萃取結果的公式悉予推导，并且實驗室规模的操作方法亦均加論述。为了叙述清楚起见，本书还包括下列的內容：**相平衡**（第Ⅰ章），系相律的概括性重述，以与萃取原理有关的內容为限；以及**三元相图**（第Ⅱ章），其中以三元物系的相平衡原理为基础，叙述提供萃取过程計算所必需的数据的实验方法。

作者并未論述液-液萃取过程在化学工程上的特征。故工业生产中所用的萃取設備未作詳細的叙述。同时，物质传递的理論和任何特殊的萃取操作的工艺过程，如 *Edeleanu* 过程，*Duo-Sol* 过程等，俱未論列。因为关于这些方面的詳細材料可以参考下列已經出版的书籍：

J. G. Elgin, Solvent Extraction, in "Chemical Engineers Handbook" edited by J. H. Perry, 3rd Ed., McGraw-Hill Book Co. Inc. (1950)

T. K. Sherwood and R. L. Pigford, Absorption and Extraction, 2nd Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. (1952)

R. E. Treybal, *Liquid Extraction*, McGraw-Hill Book Co. Inc. (1951)

但是，上述的那些書籍既未提供已有的、作為萃取過程計算基礎的理論知識，也未論述以實驗室規模進行的萃取過程的實驗方法。而事實上這種萃取過程的計算方法並不需要太複雜的數學處理和熱力學觀念。作者深切期望本書能成為已經出版的有關萃取過程書籍的比較有用的補編，以滿足研究和實驗的需要。

當然，本書的用途並不僅僅局限於闡述實驗室規模的液-液萃取過程。本書對於把萃取操作的實驗數據運用於設計萃取車間，以及擬定萃取工藝過程來說也是有所裨益的，因為我們往往可以根據實驗室的試驗結果來推斷因改變操作方法而造成的種種後果。此外，我們往往還可以同樣利用這種實驗室的試驗方法來簡單地測定工業生產上最適宜的操作條件。

本書對於那些對物理化學問題感到興趣並且想徹底了解萃取過程的理論基礎的學生頗為有用。正因為這個緣故，作者才特地增加闡明液態三元物系的相平衡一章。作者曾竭盡所能企圖以最簡單的方法來說明這些理論，同時為了便於深入地解釋，還列舉了一些具體的數字例題^①。

L. 阿爾德斯

1954年6月於阿姆斯特丹

● 以下志謝部分從略。——譯者。

引 言

萃取和蒸餾、色層分離、滲透、結晶、熱擴散……等同屬於物理的分離方法。在應用這些方法時，物質並不發生化學變化。

除了物理的分離方法以外，還有化學的分離方法，它使物質發生化學變化。以硫酸精煉石油產物即為一例，結果石油產物中的芳香族組份被磺化成為與石油互不混溶，但能溶解於過量的硫酸的磺酸類而被除去。

與化學的分離方法相比較，物理的分離方法兼有下列二大優點：

1. 所有的組份均未受損，且無副產物生成。而在化學的分離過程中，某些組份遭受破壞，並且通常還生成某些難以除去的副產物。因此物理的分離方法能給我們帶來令人更加滿意的結果。

2. 物理的分離過程的費用一般比化學的分離過程的費用為低。因為前者的費用幾乎只是取決於所耗的熱量，而後者的費用則主要取決於所耗的化學藥品，而這些藥品通常恆較熱量昂貴得多。

萃取操作的基本原理在於把一種液體(溶劑)加到一個混合物中去以除去混合物中的一個或數個組份。溶劑必須與原有的混合物互不混溶或不甚混溶，並且必須能優先溶解那些要被萃取的組份。因此，在萃取過程中是利用各種物質在適當溶劑中的溶解度的差別而將這些物質分離的。物質的化學性質在萃取過程中所佔的地位遠較在蒸餾過程中所佔的地位為重要。在蒸餾過程中物質的分離是基於物質的揮發度的差異。由於這個原因，凡是化學性質相差甚大，但具有相同或幾乎相同的沸點，用蒸餾方法不能分離或極難分離的幾種物質則可以借萃取方法分離。再者，在蒸餾過程中往往會形成恆沸混合物，使我們不可能分離得到純粹的組份。例如甲醇與苯的混合物不可能借蒸餾方法同時分離得到純粹的甲醇和純粹的苯。但是，這種混合物如採用萃取方法進行分離(例如，以水為溶劑)，不僅可以同時分離得到兩種純粹的組份，而且操作極為簡便。

這並不是說用萃取方法進行分離恆較用蒸餾方法為優。相反

地，因为蒸馏方法一般还是比较简单，所以凡是可能利用蒸馏方法进行分离的，仍以采用蒸馏方法为宜。因此，戊烷和二甲苯的混合物虽然亦可以利用萃取方法进行分离，但是因为这两种组份的沸点相差很大，并且因为它们并不形成恒沸混合物，故仍以采用蒸馏方法分离为当。

在各种萃取过程中，溶剂必须为液体，用萃取方法处理的混合物可以是气体、固体，也可以是液体。实际上，液态混合物的萃取尤为常见。例如，稀的醋酸水溶液的浓缩，从烃类馏分中除去芳香族化合物的组份等萃取过程均是。以这些萃取过程作为研讨实际问题 and 理论性问题的基础极为合宜。因此，以下我们将只论述在选定的情况下一切物质均为液态的萃取过程(液-液萃取)。

为了要使我们能够了解萃取操作的理论，首先必须通晓萃取操作所涉及的相平衡的基本原理。因此在开始讨论萃取理论之前，我们将先就相平衡的基本原理作一简要的论述。

第 I 章 相 平 衡

I.1 二元物系

我們根据构成物系的組份数目，称該物系为一元、二元、三元或四元……等物系。

虽然从某些方面看来，一元物系是值得注意的，但是因为它們和萃取操作无关，所以此处不予論述。由于萃取操作至少牵涉三种物质，即待分离的二种物质和一种溶剂。所以这种与萃取操作有关的物系的最简单形式必然是三元物系。

同样，在关于萃取的計算方面，也可能涉及二元物系(见 I·8)，因此我們必須对有关的相平衡知識有所了解。

所謂二元物系系指双組份物系。假定两个組份均屬液态，則把这两种組份混和起来，我們可能得到一个液相^①或两个互不溶解的液相的物系。

要是 A、B 两种物质能以任何比例彼此混溶，构成一个(液)相，則称之为**勻相混溶**或**无限混溶**或**完全混溶**。勻相二元混合物的組成可以借图解法以一直綫上的点来表示，而此直綫的两个端点則分別代表 A、B 两个純組份(图 1)。图 1 中 C 点代表一勻相混合物，其中含有 B 60%，及 A 40%。

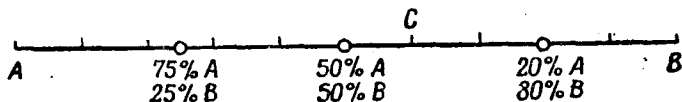


图 1 完全混溶

如 A、B 两种物质只能在一定的比例范围内彼此互溶而不能以任何比例互相溶解，則我們称之为**部分混溶**或**有限混溶**或**不勻相混溶**。在此种情况下，A、B 的量如超出一定的比例范围，則将构成两个互不溶解的液相。每一相均系一种組份溶于另一种組份的飽和溶液。

① 相系指物系中具有同样的物理性質的任何均匀部分。

若將A組份逐滴地加到一定量的B組份中去，則用以表示這一混合物總組成的點將由B點向A點移動(見圖2)。

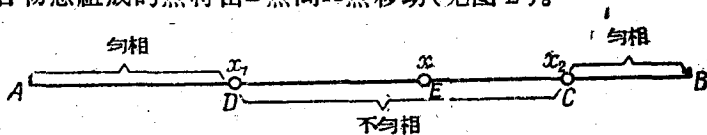


圖 2 有限混溶

當第一滴A物質加入後，混合物可能並不分层，因為只有當A在B中的濃度超過了飽和濃度，物系才會分层成為兩相。如以C點代表此飽和點(見圖2)，則表明一切以位於BC間的點表示其組成的混合物均為均相，均係A溶于B的不飽和溶液。

反之，我們亦可將B物質逐滴地加到一定量的A中去。此時代表此混合物組成的點將自A點向B點移動。在一定的時間後，B在A中的濃度將達到飽和。如以D點表示此飽和溶液的組成(圖2)，則位於AD間的任意一點都代表一種均相混合物，且必為B溶于A的不飽和溶液。

總括起來說，在圖2中BC和AD均為A、B兩物質的二元物系的均相區域。DC區域則單獨地包含該兩物質的不勻相混合物。凡是以DC綫段上的點表示其總組成的混合物，都將分层成為兩相。但是，在此種情況下，無論其總組成究屬如何，而此兩相的組成則始終恒定，且得分別以C、D兩點表示，雖然各種混合物的兩相量的比值是隨着其總組成的不同而各不相同。

I.2 二元物系的比例定律

總組成相當於E點的混合物分层成為兩相，而此兩相的量^①分別與DE、EC兩綫段的長度成比例。從而下列的關係式可以適用於E點：

^① 混合物中各個組份的量可以用百分數或分數表示。百分數系指組份的量占混合物總量的百分之幾而言。分數則是指組份的量占混合物總量的幾分之幾。混合物中每一組份的量得依照混合物的組成所用的單位是重量單位(克)、容積單位(毫升)或是克分子單位(克分子)而相應地用重量百分數(或重量分數)、容積百分數(或容積分數)，或用克分子百分數(或克分子分數)為單位來表示。

C相的量: D相的量 = DE: EC

这一定律可证明如下:

令D相中B组份的重量分数为 x_1 ,而C相中B组份的重量分数为 x_2 。并且假定二元混合物的总重量为 g ,而此混合物分层成为 g_1 份重的D相和 g_2 份重的C相。

因为

$$g = g_1 + g_2$$

C相中B组份的量为

$$g_2 x_2$$

D相中B组份的量为

$$g_1 x_1$$

B组份的总量

$$= g_1 x_1 + g_2 x_2$$

根据物料衡算,这个总量必须与原混合物中的B量($=gx$)相等,因此

$$g_1 x_1 + g_2 x_2 = gx, \text{ 或}$$

$$g_1 x_1 + g_2 x_2 = (g_1 + g_2)x$$

由此得出

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{x_2 - x}{x - x_1} = \frac{EC}{DE}$$

所以

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{EC}{DE} = \frac{D\text{相的量}}{C\text{相的量}}$$

这一定律称为比例定律 (*proportionality rule*) 或混溶定律 (*mixing rule*)。在此混合物中, C相占 $(ED/DC \times 100)\%$ 份, D相占 $(EC/DC \times 100)\%$ 份。

当组成以克分子分数表示时,上述的证法仍然正确。但是,要是组成以容积单位表示时,则这一证法一般并不正确,这是由于二种液体混和时,容积往往发生收缩的缘故:

$$\frac{\text{组份A的容积}}{\text{混合物的容积}} \neq \frac{\text{组份A的容积}}{\text{组份A的容积} + \text{组份B的容积}}$$

虽然这样,而混溶定律一般仍然适用于以容积单位为基准的计算,因为实际上这一定律有很多优点,而其偏差一般是很小的。

1.3 二元混合物的温度-组成图

物料的溶解度为其温度的函数。所以 A、B 两已知物料的平衡情况,如图 2 所示的,只能适用于一既定的温度的条件下。一般情况非气态物料的饱和浓度系随温度的升高而增大,假定在恒压的条件下加热,则加热时 C、D 两点(见图 2)将彼此靠攏,最后 C、D 两点将重合在一起。这就是说,此时二元物系中不再有不匀相区域,

換言之，在此溫度下（或超過此溫度時）， A 、 B 兩物質已經變成完全混溶。發生這一情況的最低溫度（即在此溫度下 C 、 D 兩點恰好重合），稱為臨界溶解溫度（critical solution temperature）。

圖3所示系酚-水物系在大氣壓下的溫度-組成圖（溫度在 10°C 以上）。凡以 AKB 區域內之點表示其總組成的一切物系均為不勻相物系，這些物系都分成兩相。其組成位於 AKB 區域以外的一切物系均為勻相物系。在這種情況下物質彼此完全混溶^①。

AKB 曲線稱為分層曲線（separation curve）或雙結點曲線（binodal curve）；被此曲線所包圍的區域稱為分層區域（separation zone）或不勻相區域（heterogeneous area）。

圖3表示溫度對酚-水物系的影響。以等量（以重量計）的酚、水混和，構成一混合物。按照混合物的溫度，以 $Q-Q'-Q''\dots$ 綫上的點表示這一混合物的組成。在低溫時，這一物系為不勻相物系，分層成為兩相，即酚含量較高的 A 相（酚相）和水含量較高的 B 相（水相）。如將這一混合物加熱，則酚相的組成將沿 $A-A'-A''\dots$ 綫變動，水相的組成將沿 $B-B'-B''\dots$ 綫變動。任意一個 A 相是與同溫度下的 B 相共處於平衡狀態。

A 、 B 或 A' 、 B' 或 A'' 、 B'' 等兩兩成對的相，稱為共存相（co-existing phases）或共軛相（conjugated phases）。共存（共軛）相系在一定的溫度下互相關於平衡狀態的兩個相。 AQB 、 $A'Q'B'$ 及 $A''Q''B''$ 等直綫都稱為連結綫（tie line）或共軛綫（conjugation line）。連結（共軛）綫系將代表共存相組成的兩點連結而成的直綫。

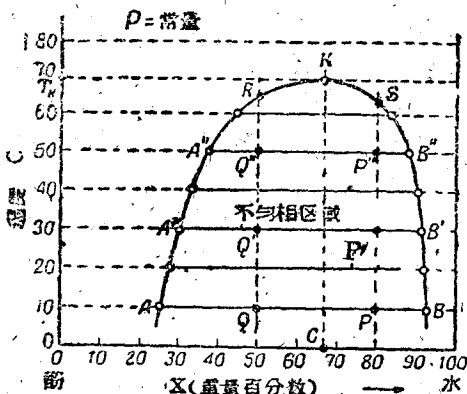


圖3 具有上部臨界混溶點 K 的二元物系的溫度-組成圖

① x 軸只表示混合物中水所占的百分數。任意一點的酚的百分數可根據下式算出：
 酚的百分數 = $100 - \text{水的百分數}$