

CUIQU HUAGONG HE
GUOCHENG FENXI

萃取化工和过程分析

1980年国际溶剂萃取会议论文选



原子能出版社

萃取化工和过程分析

1980年国际溶剂萃取会议论文选

邵德荣 等译

原 子 能 出 版 社

内 容 提 要

本书系根据1980年国际溶剂萃取会议论文集选译。

书中共选译17个国家发表的42篇文献。主要内容包括：化工基础，模型化，过程应用和过程开发，涉及传质、分散、设备、模型化、环境、液膜萃取、核过程、萃取剂和稀释剂、有机试剂、无机过程、物理化学等11个专题。内容新颖丰富，有一定的系统性，涉及面较广，且有一定的深度，基本上反映了目前国际上溶剂萃取技术研究的动向，取得的成果及发展的趋势。其中许多方面正是目前国内已经开展或计划开展的工作。

本书可供从事萃取化学化工工作的科学研究和工程技术人员参考，亦可作为高等学校化学工程、放射化工、应用化学、环境保护等专业师生的教学参考书。

萃取化工和过程分析

1980年国际溶剂萃取会议论文集选

邵德荣 等译

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 850×1168¹/₃₂ ·印张13·字数347千字

1983年8月第一版·1983年8月第一次印刷

印数1—4200·统一书号：15175·470

定价：1.95元

译 序

溶剂萃取是一种重要的化工分离技术。由于它具有提取或分离效率高，便于连续操作，易于实现自动控制和生产能力大等一系列优点，所以在化工上的应用日趋增多。

近30年来，萃取技术的研究已极其广泛深入，无论是在萃取机理和模型化研究，还是在萃取化工设备和萃取过程开发方面，都取得了相当的进展。可以说，这一分离技术已经进入比较成熟的阶段，有着广阔的工业应用前景。

1980年国际溶剂萃取会议 (ISEC'80) 于9月6日至12日在比利时列日 (Liege) 市举行。会上交流了近三年来的研究论文205篇。为了及时了解当前国外溶剂萃取研究的动向，取得的成果和发展的趋势，并针对目前国内已经开展的工作的需要，特选译其中的42篇予以出版。

本文选的主要内容包括四个方面：

1. 化工基础研究。内容包括传质、分散和设备。从研究单液滴传质规律出发，寻找强化传质过程的途径。介绍了萃取柱内液滴聚结速率、存留分数和滴径分布的测定技术，以及新型高效萃取器和设备动态特性的研究。此外，还专题讨论了萃取设备的设计原则和设计原理，总结了设备放大规律研究的新进展。

2. 模型化研究。从基本理论研究、过程和设备设计及过程控制的角度介绍了模型化研究的成果。内容包括：用热力学特性参数关联分配系数和平衡常数；从化工基本原理出发关联流动特性和传质特性；考虑液滴、流动等不均匀性及动力学过程，建立严格的数学模型；根据理论模型和经验模型的结合，提出更为实用的混合模型。此外，还介绍了电子计算机的应用和最优化方法的研究。

3. 过程应用研究。主要有：(1)环境保护。石油和化工废

水中芳香烃、酚和各种有机酸的去除与回收，含油废水的净化。(2)湿法冶金。萃取铀的新工艺和萃取工厂最优化运行性能的研究。(3)超钷元素的提取。这是高放废水永久性处置的一项重要研究。介绍了用双配位基有机磷萃取剂和用萃取色层法(三辛基氧磷萃取剂)回收和纯化镭、钋、铜、镉等元素，以及核废水中锶、钡的萃取分离和废有机溶剂的处理和处置。

4. 过程开发研究。(1)为有色金属、贵金属及羧酸和磺酸等寻找新型萃取剂。介绍了不同基体和不同组分的硫醚、亚砷和硫醇，以及萃取镍、钴的有机磺酸盐体系的平衡特性。(2)萃取动力学研究。研究了形成金属螯合物和金属络合物的速度控制特性及稀释剂对传质速率的影响。(3)液膜萃取。介绍了这一新型分离技术的传质新概念。

本书内容新颖丰富，有一定的系统性，涉及面较广，且有一定的深度。它基本上反映了目前国外萃取技术的现状。可以预计，在今后相当长的时间内，一些科学技术前沿和若干重要学科的发展，如能源(对核反应堆结构材料和对金属铀及核燃料后处理的需求，煤的液化)，电子工业(对高纯、超纯的有色、稀有和稀土金属材料的需求)和环境工程(要求排放到自然界的废物、废液和废气中不含有害物质或有害物质的含量极低)的发展，都和溶剂萃取这一高效、精细的分离技术有着密切的关系。

在本书的选译过程中，得到了清华大学，中国科学院原子能研究所，北京第五研究所有关同志的热情支持，在此表示衷心的感谢。

由于翻译时间比较仓促，加之译者水平有限，故书中错误一定难免，希望读者批评指正。

全书译稿由清华大学核能技术研究所邵德荣校阅。

译者

1981年8月于北京

目 录

译 序

总 论

溶剂萃取展望 (80-1)	3
---------------------	---

传 质 和 分 散

液-液体系中液滴形成阶段的传质特性 (80-18)	23
在离心场中用三丁基磷酸盐萃取铀的传质系数和 相界面面积的测定 (80-209)	35
脉冲筛板柱中的滴径分布——破碎过程的影响 (80-231)	37
逆流萃取器的简易计算方法 (80-225)	39
用新型比色技术测定填料萃取柱内的液滴聚 结速率(80-19)	41
核燃料后处理厂脉冲柱分散相存留分数的测定 技术 (80-25).....	53

设 备

萃取设备的设计原则和设计原理 (小组讨论会) (80-Panel).....	65
装有波纹板的澄清器 (80-34).....	87
一种新型级式接触设备——混合澄清柱 (80-213)	106
搅拌液-液萃取(80-229)	108
脉冲筛板萃取柱瞬时起动特性的理论和实验研究 (80-35)	114
用于快速和慢速传质过程的离心萃取器 (80-207)	128

模 型 化

用LETAGROP计算机程序分析溶剂萃取数据 (80-142)	133
离心接触器的分散带模型(80-29)	147
振动筛板萃取柱的模型(80-41)	148
扩散模型: 转盘接触器的浓度剖面和设计 (80-143)	159
逆流液-液萃取柱的模型化(80-176)	161
铀、钚和硝酸共萃取动力学模型(80-42)	173
预测单级溶剂萃取混合澄清槽流型的动态模型(80-37)	183
混合澄清槽的动态特性——正交配置法的应用 (80-215)	198
工业溶剂萃取设备的设计和最优化的基本方法 (80-233)	200

环 境

稀水溶液中羧酸和酚的去除与回收(80-66)	211
用溶剂萃取净化含油废水 (80-171)	223
液-液萃取中有机相污染萃残液的机理和萃残液的净化方法 (80-173)	225
利用在多孔介质中浸渍的溶剂萃取(80-69)	226

液 膜 萃 取

金属离子的液膜萃取(摘要) (80-Ⅳ)	241
液体表面活性剂膜中传质的新概念 (80-144)	242

核 过 程

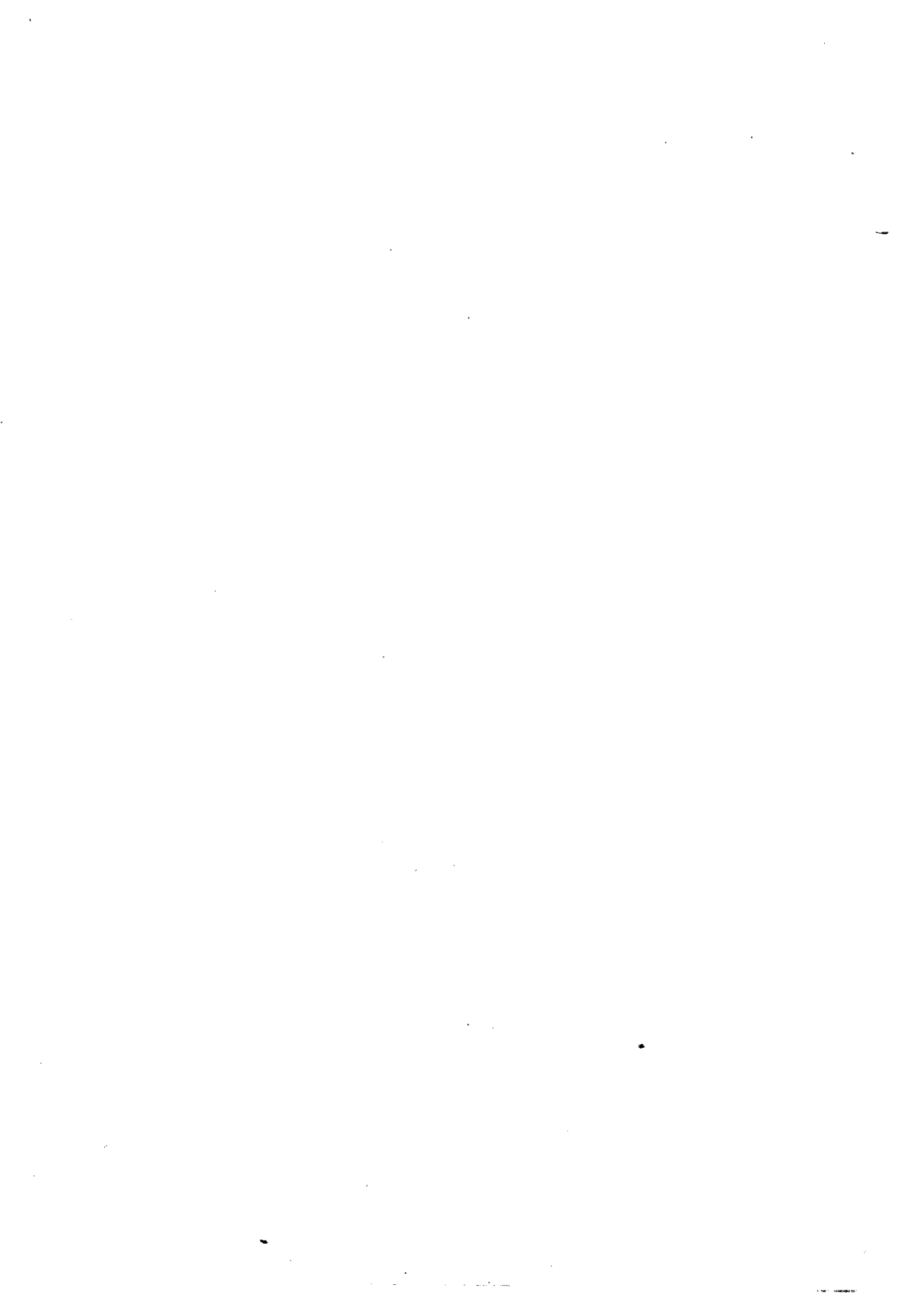
核燃料后处理中的溶剂萃取(80-Ⅰ)	255
Purex过程废有机溶剂的处理和处置 (80-104)	265

用于改性二氧化铀-二氧化钍核燃料后处理的改进 Thorex 流程 (80-133)	275
用环己酮溶剂从碱性核废水中萃取 $^{99}\text{TcO}_4^-$ (80-108)	285
裂变产物锝和钷的萃取——工艺流程的实验室研究 (80-139)	298
从核燃料后处理废液中去除锕系元素——非放射性 模拟料液的中间工厂研究 (80-193)	308
用萃取色层法从辐照靶中以大的实验室规模回收超 铀元素 (80-205)	320
用开孔聚氨酯泡沫材料从硝酸盐水溶液中萃取硝酸 铀酰 (80-122)	329
从磷酸中回收铀的新工艺流程 (80-174)	341
纳米比亚罗辛铀有限公司铀溶剂萃取车间操作性能 最优化的研究 (80-146)	350

萃取剂和物理化学

金属螯合物的溶剂萃取动力学(80-Ⅰ)	357
用三维溶度参数关联和预测金属螯合物的液-液 分配常数 (80-116)	371
一些有机硫化物的萃取特性 (80-168)	384
萃取镍、钴的有机磺酸盐体系 (80-170)	393

总 论



溶剂萃取展望

(80-I)

C. Hanson

英国 布雷德福大学

一、引言

本文的目的并不是以某种方式预测溶剂萃取的前景。但是，1980年国际溶剂萃取会议 (ISEC'80)，对于估计本学科在科学技术方面的形势，并提出今后科学研究工作的一些设想，似乎是一个适当的时机。这样，就会尽可能有效地挖掘萃取技术的潜力。

迄今为止，溶剂萃取取得了哪些成就呢？人们可以这样回答：它已经向社会提供了原子弹、彩色电视和无烟煤油。当然，这样简单的回答也许有点轻率。我们为取得这些成就，已经进行过大量的研究；无疑这些研究对于深入探索溶剂萃取技术本身的规律性也是必要的。然而，研究成果的应用远不限于这些领域。正如通常情况一样，一旦取得了某项成果，就会把它用到其它方面去。回顾近20年的历史可以看到，溶剂萃取的工业应用有了迅速的增长，同时，这一技术的重要性也日益显著。我们不能预料今后溶剂萃取还会以这样的速度发展。它像任何其它学科一样，开始发展速度总是很快，后来就进入较为成熟的阶段。现在仍需要继续进行的问题似乎是比较细致的或是纯理论的，但这些研究课题可能具有重要的经济意义。

溶剂萃取是许多其它分离方法的补充，那些方法是通过分子间的相互作用实现分离，溶剂萃取则是根据化学作用，而不是根

据分子大小来实现分离的。萃取法在化学上的普遍采用及其在工业上成功地推广，都要求化学家和化学工程师进行共同努力。遗憾的是，人为地划分成的不同学科的科学团体之间，在学术交流上存在一定的障碍，而国际溶剂萃取会议的任务之一就是为所有那些致力于溶剂萃取科学技术的人们提供一次有效的聚会。

当考虑萃取技术任何可能的应用时，必须解决以下三个主要问题：

1. 过程开发和设计。包括溶剂体系的选择和开发，其中需要考虑体系的平衡特性和动力学特性。

2. 用于该种体系的最优化接触器的选择和设计。需要考虑要求的分离程度，相间传质速率和操作的稳定性。

3. 溶剂萃取单元和全厂其它设备及环境的相互影响。应当造成一个良好的环境。

当然，所有这些方面必须服从于经济效果这一决定性的总的准则。一些即使是技术上最先进最精巧的工艺过程，如果它不比其它过程更经济，那也必定要归于失败。这个经济方面的课题，在1966年国际溶剂萃取会议（ISEC'66）结束时的小组讨论会上曾经讨论过。当时 Warner^[1]指出：许多金属萃取过程的经济性受溶剂回收时化学处理所花费的试剂价格控制。Jeffreys及其同事^[2,3]对于那些不用化学处理而用蒸馏进行溶剂回收的工艺过程也得出基本上类似的结论：溶剂回收可能是对经济效果起决定性作用的操作。回顾一下 Lloyd^[4]在ISEC'66同一次小组讨论会上所作的评述也是有意义的：将一克分子物质从一相传递到另一相需要一定的能量，将一克分子物质穿过液-液界面所需的能量对各种金属来说，大体上是一个常数。这意味着周期表中靠后的金属是有利的，而且，这一点还促使人们试图萃取某些组分，使得必须在相间传递的物质的克分子数减到最小。目前，有关溶剂萃取经济方面的文献仍然很少，但是了解这些文献是很重要的。当考虑现有的一些技术发展情况时，经济效果仍是决定成败的标准。

二、过 程

2.1 理想过程

选择和开发任何一个实际过程，必然要综合考虑各种因素。当完全不考虑实际情况时，一个理想过程的特性可以包括：

(a) 只需要很少的理论级数（或传质单元数）便可从料液中萃取预定份额的溶质。

(b) 对需要萃取的溶质有很高的选择性，因此可以不必进行洗涤或萃取液回流。

(c) 操作料液的浓度可以很高。

(d) 快速萃取和快速分相。

(e) 易于反萃和溶剂回收（化学法或加热法），且能量消耗较少。

(f) 对进料状态不敏感。

(g) 溶剂损失量很小，不必从水相流出液中回收溶剂。

(h) 常温常压下操作。

(i) 高度安全。

这些特性的重要性无相对次序。其中的大多数特性将有助于使工厂小型化，并减少投资。(b)，(e)，(g)也许还有(c)，(f)，

(h) 也将影响运行费用。

由上述理想过程的特性可以导出理想溶剂的特性。根据性质(a)和(b)，要求溶剂有很高的容量和高度的选择性（分配系数高，分离系数也高）。溶剂在萃残液中的溶解度应当很低〔萃残液夹带溶剂也会引起溶剂的损失(g)〕，而溶剂对溶质或对溶质-萃取剂络合物却要有很高的溶解能力，这样可以用高浓料液操作，而不会有生成第三相的危险。溶质应当易于反萃，溶剂应当易于再生，这在前面已经强调过。溶剂在使用条件下的化学稳定性也是很重要的，因为，不仅补充溶剂要耗费资金，而且分解产

物会对过程产生有害的影响。由性质 (d) 可看出既要易于分散, 又要快速分相, 这就对溶剂的物理性质有以下两点要求, 即粘度要低, 界面张力适中 (界面张力显然是分散和分相两相要求的折衷)。相间传质速率还可能取决于体系内的某些化学作用的动力学, 除了从理论上探索对于所传递的溶质产生高的动力学速率以外, 这一点将在后面更仔细地讨论。

从工业上考虑, 一种理想的溶剂应当便宜, 且来路广。但必须强调指出, 决不能用市场价格来对两种可能选用的溶剂进行最终判断。例如, 羟基肟的价格尽管比较贵, 但它已成功地用作工业上铜的萃取剂; 而羧酸的价格很便宜, 但由于溶剂回收时化学处理要耗费大量的试剂费^[5], 所以至今未被采用。安全显然是最重要的, 这就要求溶剂的毒性低, 闪点高。

由于常温常压操作可以减少投资和简化操作, 所以也在理想过程特性之列。目前大部分工业溶剂萃取过程都是在常温常压下操作。这样操作当然方便, 但必须注意温度可能是一个变量。往往有这样的情况, 即在非常温下操作得到的好处要超过由于附加加热设备所付出的代价。此外, 即使设备在常温下操作, 但过程对温度这个参数也许仍是很敏感的。由于温度随气候和季节有变化, 所以设计时必须考虑这个因素。

预计温度对过程有三个影响, 它会影响平衡状态(分配系数), 相间传质速率和分相速率。升高温度很可能会增加相间传质速率和分相速率。温度对平衡状态的影响取决于相间传质的热效应(若有的话)。萃取过程往往有热效应, 但至今很少有人研究利用它。然而, 在某些铀净化工厂却是例外^[6], 铀萃取到磷酸三丁酯(TBP)中是放热反应, 升高温度有利于逆反应, 因而降低了分配系数。这种热效应在反萃时可以利用, 即将温度升到60℃, 用较低的水相/有机相流比就能达到反萃要求, 结果得到更浓的产品。

既然上述反萃过程附加的设备不很复杂, 加热到60℃也只需低压蒸汽, 那末在其它情况下, 非常温操作是否也可取呢? 这

个问题完全可能存在，因此设计时一定要将最优操作温度作为一个参数考虑。在洗涤操作时，升高温度可以减少级数，也可以减小洗涤液/萃取液流比。减小流比对于用部分产品回流作为洗涤液是特别有意义的，它必然会减少每生产单位溶质所花费的溶质/溶剂分离的费用。

相比之下溶剂萃取热化学研究得较少，它似乎是值得进一步研究的一个课题。不仅在过程设计时可以利用热效应(如上所述)，而且热化学的研究有助于进一步阐明萃取过程的各种相互作用和动力学控制机理。

2.2 平衡

研究平衡很有必要，这是因为：(1)平衡数据对于流程设计是必不可少的；(2)得出平衡数据可以有助于阐明过程中各个参数的相互影响。对于前者，最理想的是能预测平衡数据，至少要能关联平衡数据。测定平衡数据是一项比较耗费时间的操作。许多体系，特别是包含金属的体系，一种溶质的分配系数往往是其它溶质浓度的函数。过程设计需要的是特定条件下适用的分配系数。由分配系数实验点构成满矩阵(full matrix)，而实际应用时只要对这些数据进行少量的内插计算，所以这样是很费钱的。若要减少实验工作量，就应设法关联实验数据。这些关联式对于工业设备动态特性的模型化，或是对动态特性进行研究，或是作为某些更复杂的控制系统研究的一个开端，都是有意义的。

平衡数据模型化的研究可以分为两类：对于仅有物理上相互作用的体系的模型化和考虑生成化学络合物的体系的模型化。

仅有物理上相互作用的体系平衡数据模型化方法必然要以热力学研究为基础，仿照气-液平衡中采用以NRTL和UNIQUAC^[7]活度系数模型建立的相似线(analogous lines)的方法。现已建成用计算机计算出的数据库，库中包含有这些模型方程所需要的参数^[8]。该方法用于二元和三元体系是很成功的。对一些多组分体系也可以使用。虽然这些计算方法很复杂，但是有希望的，

因为它提供了一套适用的方法。

对于有化学作用的金属体系^[9,10],根据相互作用提出了一些模型,但到目前为止,这些模型并不比经验或半经验计算方法更好。

虽然上述内容反映了近十年来这方面的重要进展,但还迫切需要进一步研究,特别是进行多组分体系的研究。

2.3 动力学

直到现在,化工工程师考察溶剂萃取过程的传质速率还只是根据扩散阻力,然后应用类似于精馏或气体吸收的分析方法。这对于那些只有物理相互作用的过程无疑是正确的。然而,一些重要的溶剂萃取过程是以确定的、化学计量的化学作用为基础的,这种作用或是溶质和溶剂之间,或是溶质和溶剂相的萃取剂之间的相互作用。带有化学反应的传质过程就是这些过程的例子。其传质速率不同程度地取决于扩散阻力和化学反应动力学。正如过去比利时溶剂萃取会议所指出的^[11],许多金属萃取过程属于这种类型。七十年代人们对这个课题表现出很大的兴趣,研究的重点是铜和铀的萃取。

首先考虑铜的萃取,研究的动力来自羟基肟型萃取剂在工业上大规模成功地应用。这种萃取剂萃取速率比较低,当用普通的单混合室(标准混合时间为三分钟)混合澄清槽时,需要很长的停留时间。对于工业生产来说,这样长的停留时间要付出很高的代价,这就促使人们进一步去探索萃取过程传质速率的控制步骤。现在一些主要的研究成果是可以应用的。由于时间有限,不允许作全面的评述,这里只介绍一些基本观点。

除在一相中均匀进行的过程其传质速率只是由溶质-萃取剂相互作用的动力学特性决定外,相间传质速率是界面面积的函数。因此,若要深入了解萃取过程,就需要有已知界面面积的传质速率数据。早先对 AKUFVE*和其它搅拌槽接触器的研究已给出传

* AKUFVE系瑞典文缩写词,意即液-液萃取中连续研究分配系数的装置 (Apparatus for continuous study of distribution factors in liquid-liquid extraction)。——译注

质速率与各种溶质浓度关系的有用资料，但并没有包括界面面积这个参数。其它研究者已设法用各种可行的技术来进行这项研究工作，这些技术包括单液滴，路易斯(Lewis)型固定界面面积槽，层流喷嘴和转盘电极等。所有这些研究都有助于我们加深对萃取过程的认识。倘若我们的最终目标是得到有关工业接触器的性能和设计数据的话，那么这些研究又显得不够。例如，用单液滴通过连续相上升或下降，这时流体力学状态特别是分散相的状态很不准确。由层流状态下操作的设备得到的数据必然会拟合包含有分子扩散系数的模型，式中的扩散数据很容易测定。但是，芳烃硝化这一类研究表明：含有分子扩散系数的模型尽管与层流状态下的操作很一致，但并不能正确地预测典型工业反应器搅拌槽的传质速率^[12]。现在我们还不能完全定量地确定萃取铜的工业接触器的各种阻力的相对重要性，然而我们却有很多方法来进行这项研究工作。

应当指出，实验方法和实验条件的选择可能偏重于一种特定传质速率控制机理的体系，例如，单液滴技术可以获得初始速率，特别是对于铜这种传质速率比较慢的体系。对于传质速率比较快的体系，用AKUFVE操作是另一种极端情况，它很接近于平衡。所以有时获得不同的结果也并不意外。同样，不同的金属浓度也会得到不同的结果。因此，在很宽的金属浓度范围内，传质阻力的相对值不一定保持常数。

对铜-肟反应发生的确切位置仍有明显的争论：有些研究者沿用界面反应的观点；而另一些人则认为反应发生在挨近界面的水相区域内。这些看法至少在某种程度上反映了对界面的不同看法：有些人似乎认为界面是一个类似于假结晶的边界；而另一些人则认为界面是一个具有一定厚度的区域。

我的观点仍然是我和我的同事在1977年国际溶剂萃取会议上提出的观点^[13]，即认为在界面附近的一个窄的水相区域内发生反应，但在界面有机相一侧附近的一定区域（可能厚度较大）内有