

液 一 液 萃 取 文 集

[苏] A.Γ. 卡薩特金教授 編

卢天雄 赵恒琅 张永圻 譯

沈 复 审 校

中国工业出版社

液 - 液 萃 取 文 集

(理論与实际应用)

[苏] A.Γ.卡薩特金教授 編

卢天雄 赵恒琅 张永圻 譯

沈 复 审 校

中 国 工 业 出 版 社

本书简短扼要地介绍液-液萃取过程的应用和类别;萃取设备的类型、结构的选择、计算和设计;液-液萃取过程的理论现状。

本书包括五篇文章,第一、二、三、四篇系[英]H.R.C.柏拉脱著,原刊出于英国1954~1955年有关期号的“工业化学家”杂志上(H.R.C. Pratt, Liquid — Liquid Extraction in Theory and Practice, Ind. Chemist, 30, №.356, 437~444, Sept, 1954; №.357, 475~482, Oct.1954; №.359, 597~601, Dec.1954; 31, №.361, 63~72, Feb.1955; №.369, 505~510, Oct.1955; №.370, 552~559, Nov.1955),由[苏]C.3.卡岗及T.C.伏尔考娃译成俄文。第五篇系由苏联C.3.卡岗本人所写。

中译本的第一、二、三篇从柏拉脱的原著译出,第四、五篇由俄译本译出;译稿兼按英文原著及俄译本审校。

本书的翻译工作系在华东化工学院化学工程教研组顾毓珍教授及李焜生教授的指导下进行,陈敏恒先生对此也曾给予热忱的帮助和支持。译稿由北京石油学院炼制系沈复同志审校。

本书供化学、食品、石油加工、冶金等工业部门的工程技术人员参考,也可供化工院系师生参考。

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФ. А. Г. КАСАТКИНА
ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ
(ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА)
СБОРНИК СТАТЕЙ
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА • 1958

* * *

液-液萃取文集

(理论与实际应用)

卢天雄 赵恒琅 张永圻 译

沈 复 审 校

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₃₂·印张4³/₄·插页1·字数92,000

1963年4月北京第一版·1963年4月北京第一次印刷

印数0001—1,603·定价(10-7)0.72元

*

统一书号: 15165·2061(化工-182)

編 者 序

在世界科学技术文献中，总结液体萃取过程的静力学和动力学方面、以及萃取设备的结构及其计算方法方面研究情况的著述，发表得非常少。在1954~1955年“工业化学家”杂志（Industrial Chemist）上刊载的柏拉脱（Pratt）的一系列论文，在一定的程度上填补了这个空白。在作者的这些论文里，对目前液体萃取的理论和应用，以简短扼要的形式作了内容丰富而详细的综合论述。

在本文集中还收入了另一篇阐明苏联一些学者在萃取方面的工作的论文，其中对发表在柏拉脱的论文刊出以后的国外某些研究工作的论文亦作了论述。

在1956年苏联举行的科学工作者会议上强调了必须扩展萃取方面的研究与设计工作，并研究新的高生产能力的高度强化的萃取设备。从这些任务看来，柏拉脱论文的出版无疑地对这一领域内的任何工作人员将是有益的。

目 录

編者序

液-液萃取的理论与实际应用 [英]H.R.C.柏拉脱 1

第一篇 萃取过程的静力学及其分类 1

1. 緒言 1
2. 萃取在液-液系統中的应用 3
3. 凝聚系統的相平衡 6
4. 萃取过程的分类 12
- 参考文献 20

第二篇 萃取器的类型及其性能比較 23

1. 萃取器的分类 23
2. 微分接触萃取器 25
3. 阶段式接触器 32
4. 液液-萃取器結構选择原則 44
- 参考文献 51

第三篇 萃取过程的机理及其动力学* 53

1. 相間传递理論 53
2. 相間传递动力学 60
- 参考文献 78

第四篇 萃取設備的計算和設計 80

1. 液-液系統的流体动力学 81
2. 塔高的确定 89
3. 萃取設備的計算 93
4. 設計和仪表裝置的一般注意点 111
- 参考文献 116

液体混合物的萃取分离 [苏]C.3.卡崗 119

- 参考文献 144

液-液萃取的理論与实际应用

[英] H.R.C. 柏拉脫

第一篇

萃取过程的靜力学及其分类

1. 緒言

液-液萃取約在 70 年以前已經作为一項實驗室技术而广泛地应用了，而在工业上应用的历史亦占这一段时间的一半以上。至于工业上的逆流分离萃取过程，大約始于三十年前，而近年来，液-液萃取的发展更为迅速，以至在分离操作中应用的广泛程度已仅次于蒸餾。新近萃取过程所以引起重視，一方面是由于对过程的基本原理的了解逐步深入，而这大部分要归功于英国的亨特 (Hunter) 和纳希 (Nash)、荷兰的文迪克 (Van Dijck)、美国的芬斯盖 (Fenske) 和他的合作者的基础研究；另一方面，亦由于工业中需要新的高效率分离过程。

在以往的二十年內，溶剂萃取理論研究方向与蒸餾过程所經歷的相类似，其主要注意点在于：平衡，过程的操作方法，达到某一分离过程所需理論塔板数和传质单元数的計算方法。所做的实验工作有下列几方面：測定平衡；确定混合沉降式萃取器每級的效率；确定塔型微分接触萃取器的每理

論接觸段的當量高度 (H.E.T.S.), 即相當於填料塔蒸餾操作中的理論塔板的當量高度 (H.E.T.P.), 在某些情況下, 利用韋特曼 (Whitman) 的雙膜理論, 以容積傳質系數或傳質單元高度 (H. T. U.) 來表示後一類數據。遺憾的是在綜合操作數據以求得計算關係式方面的工作尚少進展, 因此, 對一個新系統萃取設備的設計通常要經過實驗室和中間規模的試驗工作。

近來已逐漸明顯地看出來, 如果對溶劑萃取過程機理的了解不能獲得進展的話, 則雖然不斷地累積各種接觸器和各種系統的性能數據, 但其收益將很少。鑒於這一點, 哈威爾的原子能研究所制訂了液-液萃取的基礎工作計劃⁶⁷, 並想把傳質問題分解為若干每個可以單獨地研究的基本的小問題。這一工作先是在填料塔內做, 以後再轉到其它種類的萃取器, 並期望由這些研究結果可以用綜合方法而不是解剖分析方法去解決塔操作性能的計算問題。同時, 也曾着手以較小的規模研究萃取在更基本的物理化學方面的問題, 諸如液-液界面的性質和溶質通過界面的機理等。

在近年的文獻內, 除了在哈威爾的工作以外, 對液-液萃取的基本問題, 已有很多學者發表了不少重要文章。本文目的在於總結我們所了解的這門科學的現狀。我們著重於目前的研究工作, 但是為了對萃取這門知識有清晰的全盤的了解, 也援引了過去的一些文獻。本文不擬把全部的文獻都包括, 如要更詳細的了解萃取過程的發展, 請參閱特雷伯 (Treybal)⁶⁰、休伍德 (Sherwood) 和辟格福特 (Pigford)⁵⁴、第三版佩里 (Perry) 手冊⁴⁸ 等書。

在本書的末章中還包括了一些實用資料, 以便於具體選

擇設備及計算主要尺寸。作者還希望，本文所介紹的有關萃取過程及設備方面需要進一步解決的問題，也對研究工作者有所幫助。

2. 萃取在液-液系統中的應用

液-液萃取在下列混合物的分離中得到應用：組分間蒸氣壓相近的混合物，能產生共沸混合物的或不揮發的或熱敏感性的混合物，以上混合物要用蒸餾來進行分離是十分困難的，甚至無效的。溶劑萃取特別適合於不同化學型的物質的分離，而蒸餾操作，根據它的特点則適合於分子大小不同的化合物的分離。然而，共沸蒸餾在現代技術條件下，作為一個分離過程，常常是溶劑萃取的競爭者。在最終選擇所用的過程時，必須常常按其最低能量（即熱能）的消耗來決定，因為熱量在蒸發和蒸餾中需被消耗，而在萃取過程中也需要熱量來除去加入的溶劑。由於萃取操作應用的多樣化，不可能把工業上應用的液-液萃取全部加以分類，以下僅對一些比較重要的萃取過程加以闡述。

醋酸的回收 文獻中關於液體萃取最早的記載也許是1883年高艾林 (Goering)²² 制濃醋酸的过程，他用了如乙酸乙酯之類的溶劑在稀溶液中进行萃取，然後再蒸餾。此過程已經被許多工作者更完滿地發展了，並且已以相當大的規模用於由木材蒸餾後得到的稀溶液中提取醋酸，或用於從醋酸纖維酯中提取醋酸等^{8、23、42}。

對於提取其他脂肪酸等，相似的过程也已有了發展，如從發酵液中提取乳酸等⁵⁵。

石油加工 1908年艾德連 (Edeleanu)¹⁴ 首先將溶劑萃取

应用于石油工业中，他用液态二氧化硫从罗马尼亚煤油中萃取发烟的芳香族成分。现代对粗挥发油(naphtha)、柴油机燃料^{12、13}和润滑油¹⁰的提炼，仍然大规模地使用这些过程。在润滑油的选择性溶剂提炼中，溶剂是用来除去粘度指数很低的不稳定树脂状(胶质)化合物，所用溶剂有二氧化硫或二氧化硫-苯的混合物¹⁰，硝基苯¹⁶，糠醛^{31、33}，丙烷^{7、68}，二氯代二乙醚^{3、45}和酚^{58、59}。这些过程都是单溶剂类型的(见后)，并用回流以增进其分离。此外，“双溶剂法”⁶² (Duo-Sol) 是双溶剂类型的，用丙烷和酚-甲酚混合物 (Selecto) 作为溶剂，加至混合分离器的两端，油加在中部，脱沥青过程和溶剂的提取乃同告完成。

为了除去石油馏份²⁴中的硫，长期来应用氢氧化钠来萃取。但近来已有了新的方法，可用能溶解硫醇的碱溶液来萃取，例如异丁酸钾“溶化剂法”⁵ (Solutizer)；环烷酸-甲酚的混合物“溶硫醇法”³² (Mercapsol)；最后萃取液可加热或鼓入空气而再生。

为了从催化裂化产品中分离甲苯，可应用萃取来代替萃取蒸馏。在尤台克斯法⁶³ (Udex) 中，萃取过程是应用乙二醇水溶液作为溶剂来完成的(参见参考文献2)；此外，用于这一目的的艾德连法的修正流程，在文献中也有所记载^{25、28}。

动物油和植物油的净化 近年来，溶剂萃取在动物和植物油的净化中已占有相当重要的地位，在索来索尔 (Solexol) 法⁴⁸ 中，用丙烷来分离甘油酯中少量的有色体。利用溶液的临界温度随着分子量的不同而变化，因而可能把维生素按不饱和程度分成不同的部分，并且能够得到维生素浓缩

物。最不飽和的部分可用来制造油漆，残液可經氢化而制得供食用的油脂。对油脂的脫色³⁶及魚油或豆油的分离⁴⁶，萃取也具有重要意义。糠醛曾用以自豆油和亚麻油中分离最不飽和的成分^{19、21、51}。当料液先未經淨制时，則在去除溶剂后須在第二个萃取器^{20、21}內加里哥罗因，以去除游离的脂肪酸。自1927年起用糠醛及里哥罗因对水甯树脂进行萃取淨化，已經証明产品质量比价格較貴的松香为好⁶³。糠醛和丙烷已用于分离妥尔油²⁷ (tall oil，硫酸盐紙漿法中的副产品) 中的树脂和脂肪酸。

苯酚的提取 由污水中提取苯酚时^{4、39}，許多溶剂如苯、洗滌油、磷酸三甲苯酯和“溶酚制剂”（溶酚制剂为乙酸丁酯中含有少量的乙酸戊酯和乙酸丙酯）等都已广泛地应用。这种方法可达到避免河流染污和回收有价值的副产品的双重目的。在拉西法 (Rasching Proess) 合成酚的制造中也用苯来萃取酚。

生物化学制品和药物的生产 溶剂萃取广泛地用于发酵液中青霉素和其它抗菌素的分离⁵⁰。为了减少用量的体积，操作上就需用一些循环。分級萃取的方法对維生素⁹、激素和其它复杂的生物化学制品的分离有极大的价值。根据酸和碱的电离常数不同，可应用“离解萃取”，这种萃取已經用于青霉酸和生物碱混合物³⁵的分离。对后一过程，近年来已发展有卓越的間歇法³⁵，因此法的灵活性很大，所以对一些重要产品的小規模生产，将日益显示其重要性。

同分异构体、恒沸混合物和沸点相近混合物的分离 溶剂萃取經常是分离同分异构体的重要方法。夏貝尔 (Scheibel)⁵³指出：用85%的甲醇和庚烷混合物二溶剂，可

分离邻位和对位的氯代硝基苯，使之分配于二溶剂内。沃克 (Walker) 指出：用苯作溶剂的离解萃取可分离间甲酚和对甲酚。

沸点相近混合物和恒沸混合物常常可以用萃取来分离，例如夏貝尔⁵³指出，用水和烷烃作溶剂能把甲乙酮和乙醇予以分离。如果能将萃取和蒸馏相结合，则用这种方法去完全分开混合物中各组份，较任何方法更为简便。

无机化合物的分离 虽然萃取在这方面，近几年来，除分析化学外，工作很少，然而，溶剂萃取仍然是无机物分离的一种有前途的方法。

在一百年以前，派利果脱 (Peligot)⁴⁷ 已经指出硝酸铀酰在乙醚中的溶解度。根据斯穆思 (Smyth)⁵⁷ 报告，在战争时期的原子能计划中为了大规模地制备这种化合物，已经成功地应用了上面这点。根据上述报告，萃取是从放射铀中分离钚的四个方法中的一个。最近，这类过程已在英国应用³⁰。

1937年莫甘 (Morgan) 和戴维斯 (Davies) 将溶剂萃取用于从烟道灰中来提取镓和锗³⁷。对稀土元素⁶⁶的分离及锆和铪¹⁸的分离也可应用此类操作。萃取纯粹应用于无机物系过程中有意义的例子是：用 70~95% 浓度的氨来萃取提纯 50% 的苛性钠，把溶液中所含的氯化钠大部分都除去了¹。

3. 凝聚系统的相平衡

平衡的分类 在液-液萃取中的物系可以很方便地应用 C/N 来描述， C 是组份的数目； N 是所含组份中部分互溶的成对数，这成对数的最大值是等于 $C!/2(C-2)!$ (注

意：对二元系統 $0! = 1$ ）。应用相律，即 $C - P = F - 2$ （其中 P 为相的数目， F 为自由度），而实际上在溶剂萃取过程中 $P = 3$ （二相为液体，一相为蒸气），故 $F = C - 1$ 。如果溫度是均匀的，則自由度数目减少 1。

溶剂萃取过程也可依照用于分离中的溶剂（或溶剂混合物）的数目来分类，概括为无溶剂、单溶剂和双溶剂操作。在 3/1 型和 3/2 型系統中加入溶剂以分离料液中的二种組份，料中的一种或两种組份构成了第二溶剂。另一方面，对双溶剂过程，此时料液中的两种組份是依靠其在所加入的两个溶剂中的部分分配而达到分离的，双溶剂过程系統通常是 4/1 型（有时是 4/2 型或 4/3 型）。

二元系統 二元系統应用于无溶剂操作，此类操作中两个部分互溶的組份是相互飽和的，在工业上不常遇見，这里将不予討論。

三元系統 在溶剂萃取单溶剂操作中，3/1 型和 3/2 型的三元系統是十分重要的，应用相律后可得知 $F = 2$ ，所以假使把溫度和一个組份固定，則系統就完全肯定了。

首先研究最简单的，即 3/1 型系統的情况，典型的系統平衡关系以三角座标示于图 1 a 中。对这一系統，組份 B 和 C 相互間是部分互溶的，而 A 对 B 、 C 中任一个都是完全溶解的。互溶区的边界綫用二元連結点（binodal）曲綫 DPE 表示， D 点和 E 点分別代表組份 C 在 B 中和組份 B 在 C 中的飽和溶液。液-液平衡是用連結綫来表示，如 FG 綫，在二元連結点曲綫上組成是互成平衡的。 P 点称为“褶点”，此时二液层中的組成相同，連結綫縮短到一点。如果仅溫度（或压力）固定，因此自由度减少 1，褶点的組成可完全肯定。

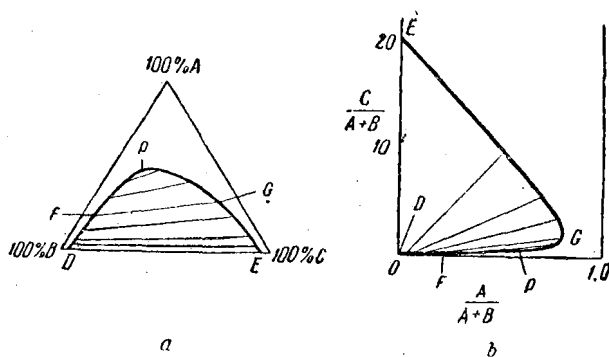


图 1 3/1型系统的互溶边界线和连结线

a—三角形坐标；b—杰乃克坐标

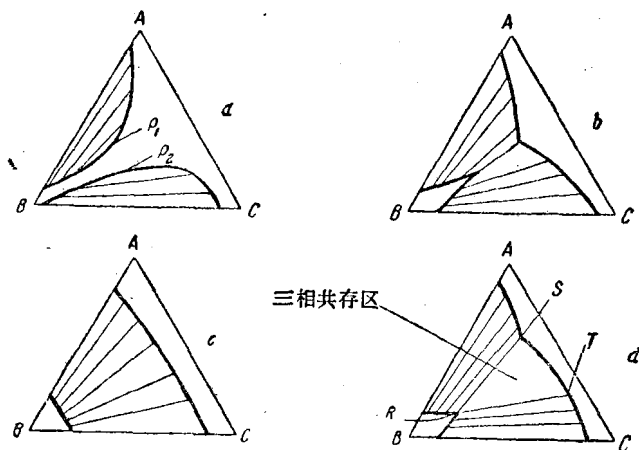


图 2 3/2型系统的平衡图

对3/2型系统，可以出现几种情况，如图2所示。在a图中有两个分开的二相区域，但在b和c图中二相区域是合并了。后一情况，虽然遇到较少，但仍然是相当重要的；和在

蒸餾中一樣，用溶劑 C 的處理來使組份 A 和 B 的完全分離，在原理上是可能的。另一方面，對 $3/1$ 型系統，不可能超過褶點的組成，這與氣體吸收操作是較為相似的。在圖 $2d$ 中有一個三相區域 RST ，此處將不予探討。 $3/2$ 型系統，在溶劑萃取中實用價值很少，因此亦不加討論。在某些情況下，可能生成有固相，這時的平衡是非常複雜的，對這種情況，須參閱關於相律的典型著述¹⁷。

四元系統 具有四種組份的系統在雙溶劑操作中是十分重要的，此系統中兩個溶質的分離是依靠其部分分配於兩個互不溶溶劑中，稱為“分級液體萃取”⁵³。通常是 $4/1$ 型的，然而，有時也可能是 $4/2$ 型、 $4/3$ 型的，甚至是 $4/4$ 或 $4/5$ 型的。四元系統也可能應用於單溶劑操作中，其溶劑內的一種是二元混合物（ $4/2$ 型）或者被分離出來的溶質是混合物（通常 $4/1$ 型）。事實上同一系統可以應用於單溶劑操作或雙溶劑操作。例如，在氯仿-水-醋酸-丙酮四元系統中，利用在氯仿與水之間的分配律，可以將組份醋酸和丙酮分開（雙溶劑操作）。或者用水來萃取（單溶劑操作），把醋酸和丙酮的混合物從另一個混合物例如氯仿中分離出來。

四元系統有三個自由度，所以在固定了溫度和壓力後，為了說明這系統，還必須固定兩個組成，一般取一相中的兩個組份的濃度；對於平衡分配圖（見下），某一相的總濃度通常作為參數。為了以圖表示此種系統，必須應用四面體，文獻⁶中曾敘述應用邊界表面正交投影的方法，這時四元系統的平衡能夠以普通的三角座標表示。

多元系統 多元系統的平衡是十分複雜的，故對任一種情況都未經充分的研究。然而，為了實用的需要，通常可以

把这过程当作虚拟单溶剂操作和虚拟双溶剂操作来处理；这样溶质的总浓度低的时候，每一个虚拟组份混合物可以作为“纯”物质来处理。亨特 (Hunter) 和纳希 (Nash)²⁸ 用这个方法在三相图上沿着一根轴作出了物理或化学特性的图，例如碘值可以用作动物油或植物油的值⁵¹，粘度重力常数可作为润滑油的表示值²⁸。

平衡的图解表示 除了用三相图外，亦可用杰乃克 (Jannecke)²⁹ 和斯密思 (Smith)⁵⁶ 的方法把互溶性数据和平衡数据标绘在直角坐标上；对前一个用法，已在图 1 b 中表示 3/1 型系统的情况。可以在三相图和杰乃克直角坐标图中对某分离操作作平衡塔板（梯阶）数的计算；然而，在设计时候平衡分配和平衡选择图是非常有用的。这些图是以萃取相中的溶质的浓度（对于平衡选择图采用不计溶剂基准）对萃余液中的浓度作标绘，互溶性程度的边界则不表示。这种类型的例子在图 3 中可见。

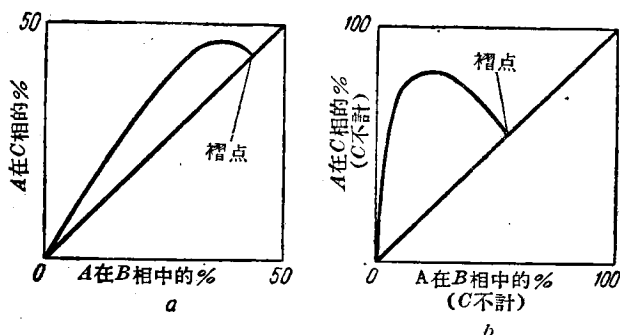


图 3 图 1 中 3/1 型系统的平衡分配图 (a) 及平衡选择性图 (b)

在平衡时溶质在二相中的活度是相等的，即

$$\gamma_{AB}x_{AB} = \gamma_{AC}x_{AC}$$

其中 γ_{AB} 和 γ_{AC} 是活度系数（在标准状态下的純液体溶质作为基准）， x_{AB} 和 x_{AC} 是溶质A在B相和C相中的分子分数。对理想系統，此种基准时的活度系数是等于1，所以在平衡时，二相中的分子浓度是相同的。然而，这些情况是不經常出現的，只可能出現于有限的浓度范围内，这是因为两种溶剂为了互不相溶二者的极性必須相差很大，但同时希望溶质在二者之中的活度系数相同是不大可能的。所以，根据嫩斯特(Nernst)所提⁴⁰，理想的情况是分配系数 $K = x_{AC}/x_{AB}$ 为常数， x 用重量浓度或分子浓度来表示。然而，就3/1型系統而言，分配曲綫的末端是在对角綫上的褶点处，此处 $x_{AB} = x_{AC}$ ，所以极其明显，除了分配系数是1外，“理想”分配定律只适用在一个有限的浓度范围内。

必須強調，在溶剂萃取中，分配系数的值为1时，并不表示此时不可分离，因为这个系数所代表的是料液中組份在二相中的浓度比值，不是决定溶剂的选择度的真正浓度的比值。因此，萃取过程中平衡选择度图对說明萃取过程有很大的价值。对某一溶剂的操作，其可获得的分离程度取决于选择度比值 β ，其定义为：

$$\beta = \left(\frac{x_A}{x_B} \right)_1 \bigg/ \left(\frac{x_A}{x_B} \right)_2$$

x_A 和 x_B 是料液組份A和B的重量浓度或分子分数，下标1和2指两个相。这个比值和蒸餾中的相对揮发度相象。虽然选择度图可以被用来作級数的計算，但因扩散的推动力是基于溶质在二相中的实际浓度差(參見第三篇)故應該用平衡分

配图来作传质系数或传质单元数的计算。对平衡分配数据的标繪有数种方法，其中以奥斯默 (Othmer) 和托巴斯 (Tobias)⁴³ 法及特雷伯⁶¹ 法最为有用。这些方法常常要把数据外推到褶点处，并且都是凭經驗的，有时可得到曲綫或相交的綫，所以外推时要很仔細和小心。

平衡的測定和計算 溶解度和平衡数据的測定方法已見于奥斯麦、韦特 (White) 和特魯格 (Trueger)⁴⁴ 的描述。除由实验測定外，液-液平衡的数据尚可由气-液平衡的数据和其他的活度系数数据中計算得到，对此，特雷伯曾作出卓越的評述⁶⁰。但这些方法都是近似的，由于該現象錯綜复杂，数据应自实验求得，通常这是比較简单的。

对某一分离操作中溶剂适用性的定性估計可用艾怀尔 (Ewell)、哈里松 (Harrison) 和伯格 (Berg)¹⁵ 的方法，該法按照系統中氢鍵的特性而分成五类。也可利用內压来判断它，該課題已有希尔特布兰德 (Hildebrand) 和斯各脫 (Scott)²⁶ 評述 (可参閱特雷伯著作)⁶⁰。

4. 萃取过程的分类

前已說明，液-液萃取中所遇到系統的类型可依其內所含組份的数目和按部分互溶組份的成对数分类。然后指出了溶剂萃取操作大致可分成三类，即无溶剂、单溶剂和双溶剂操作。溶剂萃取过程可用多种方法来完成，而其中某些方法又适用于多种操作。本文下述的分类基本上和伐透散 (Vartessian) 和芬斯盖⁶⁴ 所提出的相同，但可推广到无溶剂及双溶剂操作。并未按相的接触方式分类 (阶梯式和微分接触)，因为它们的区别很小，而且这些差别的考虑多少有些人