

上册

液-液萃取过程和设备

YE-YE CUI QU GUO CHENG HE SHE BEI

李以圭 李洲 费维扬

原子能出版社

液-液萃取过程和设备

上 册

李以圭 李 洲 费维扬

原 能 出 版 社

内 容 简 介

本书共分上下两册，系统地介绍了液-液萃取过程的基本原理和萃取设备的设计计算方法。本书在内容选编上力求反映出近代发展水平。上册共分六章，介绍了液-液萃取的发展和应用，萃取过程平衡和动力学，以及各种条件下多级逆流萃取过程的计算方法；下册将介绍各种主要萃取设备的结构、原理、设计计算和发展趋势。

本书可以作为高等工科院校湿法冶金、原子能化工、石油化工和环境保护等专业本科大学生和研究生的教学参考用书，也可供从事上述科学技术工作的技术人员参考。

液-液萃取过程和设备

上 册

李以圭 李 洲 费维扬

原子能出版社出版

(北 京 2108 信 箱)

国营五二三厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $15 \frac{5}{16}$ · 字数 341 千字

1981 年 8 月第一版 · 1981 年 8 月第一次印刷

统一书号：15175 · 297

定价：1.90 元

编 者 的 话

随着液-液萃取在各种分离提取过程中的广泛应用，人们对萃取化学、工艺和设备进行了愈来愈多的研究。液-液萃取过程的专业性国际会议已多次召开，并且出版了不少的专著和文集，其中有关萃取过程和设备的研究都占有相当大的比重。展望未来，液-液萃取将会有更大的发展和日益广泛的应用。

目前，在国内液-液萃取也已应用于各个领域，但是相应的研究工作还有差距，特别是有关萃取设备的研究还很薄弱，系统论述萃取过程和设备方面的教材也很缺乏。为了给高等工科院校的湿法冶金、原子能化工、石油化工和环境保护等专业本科大学生和研究生提供教学用书，并为上述各有关专业的广大科技人员提供相应的参考材料，我们编写了这本书。

文化大革命前，我校工程化学系曾编有液-液萃取方面的讲义用于专业教学，后来在教学过程中不断地充实了一些新的内容，本书在这些教材的基础上作了较多的补充和更新。全书共分上下两册。上册介绍液-液萃取的发展和应用，萃取过程平衡和动力学，以及各种条件下多级逆流萃取过程的计算方法；下册将介绍各种主要萃取设备的结构、原理、设计计算和发展趋势。本书在内容选编上力求反映出近代液-液萃取过程和设备的发展水平。

本书上册第一、二章由李洲同志执笔，第三、六章由费

36240

3

维扬同志执笔，第四、五章由李以圭同志执笔。工程化学系领导和许多同志对本书的编写提出了宝贵的意见，并给予了許多帮助，在此致以深切的谢意。

由于我们的理论水平和实际经验所限，书中缺点和错误在所难免，衷心地希望读者提出宝贵意见。

编者 1980年1月
于清华大学

目 录

第一章 概 论	1
第一节 萃取和萃取循环	1
第二节 萃取法的发展和应用	4
一、核燃料处理	6
二、裂变产物和同位素的分离、纯化、制备	7
三、有色和稀有金属分离	8
第三节 液-液萃取研究的主要课题	12
第四节 萃取机理的分类和常用萃取剂	15
一、简单分子萃取	16
二、中性溶剂络合萃取	16
三、酸性络合萃取	19
四、离子缔合萃取	22
五、协同萃取	24
参考文献	32
第二章 萃取平衡	34
第一节 萃取平衡的基本参数——分配常数和分配系数	34
一、分配常数和分配系数的基本概念	35
二、分配平衡关系和分配系数的图示	38
三、萃取平衡线和平衡面	48
第二节 萃取平衡的影响因素	51
一、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的萃取平衡	51
二、 HNO_3 的萃取平衡	53
三、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 同时萃取时的萃取平衡	54
第三节 萃取平衡数据的取得和处理	62
一、实验测定	62
二、公式计算	63

三、计算机计算	74
第四节 一次接触平衡——单级萃取过程	77
一、萃取过程中两相体积不变或变化很小时的物料衡算方法	78
二、萃取过程中两相体积有显著变化时的物料衡算方法	84
第五节 表征萃取效果的主要指标——萃取率和分离系数	91
一、萃取率	91
二、分离系数	94
本章符号	96
参考文献	98
第三章 扩散原理和两相传质过程	100
第一节 扩散原理	100
一、概述	100
二、分子扩散	103
三、扩散系数	105
四、液体中的稳定分子扩散	117
五、对流扩散	125
六、传质系数	129
第二节 两相传质过程	132
一、双阻力模型	132
二、总传质系数	135
三、传质方程式及其应用	140
四、界面现象及其对传质的影响	142
第三节 传质过程模型	146
一、双膜模型	147
二、溶质渗透模型	149
三、表面更新模型	150
四、扩散边界层模型	151
第四节 液滴传质的规律性	154
一、概述	154

二、液滴形成阶段的传质	157
三、液滴的运动	158
四、液滴自由降落（上升）阶段的传质	164
五、液滴聚合阶段的传质	168
本章符号	172
参考文献	175
第四章 逐级接触的多级逆流萃取过程的计算	176
第一节 多级错流萃取过程及其与多级逆流萃取过程的比较	176
第二节 溶剂不互溶时多级逆流萃取过程的代数算法	183
一、多级逆流萃取过程的操作原理	183
二、分配系数逐级变化时的算法	185
三、各级分配系数为常数时的算法	194
四、多级逆流萃取-反萃-溶剂闭合循环流程的算法	200
五、逐级浓度分布的矩阵解法	205
六、用电子计算机解线性方程组求逐级浓度	218
第三节 溶剂不互溶时多级逆流萃取过程的图解法	225
一、用图解法求理论级数	225
二、计入级效率时的图解法	228
三、逐级传质推动力的变化	229
四、用图解法分析极限流比	236
第四节 溶剂部分互溶时多级逆流萃取过程的图解法	238
第五节 多级逆流萃取过程的实验研究方法	243
一、串级模拟实验方法	244
二、达到稳态所需串级循环次数的定量估算	251
三、多级逆流萃取实验装置	256
四、多级逆流萃取流程达到稳态所需时间的估算	260
本章符号	263
参考文献	265

第五章 逐级接触的分馏萃取过程的计算	266
第一节 概述	266
一、流程示意图	268
二、萃取率和净化系数	269
第二节 溶剂不互溶时分馏萃取过程的图解法	271
一、物料衡算和操作线	271
二、画阶梯求理论级数	273
三、流比的选择原则	283
第三节 溶剂不互溶、分配系数为常数时的代数算法	290
一、计算理论级数的基本方程式	290
二、理论级数和萃取率、净化系数的关系式	293
三、理论级数和萃余率的关系式	297
第四节 溶剂不互溶、分配系数逐级变化时的代数算法	300
一、逐级算法	300
二、用电子计算机计算逐级浓度	311
三、代数公式法	327
四、矩阵解法	334
第五节 溶剂部分互溶时分馏萃取过程的计算方法	359
一、三元萃取体系的直角坐标图解法	359
二、多元萃取体系的矩阵解法	368
第六节 带有回流的分馏萃取过程	377
一、溶剂不互溶时的图解法	379
二、溶剂不互溶时的代数算法	383
三、溶剂部分互溶时的矩阵解法	400
第七节 分馏萃取过程的实验研究方法	406
一、串级模拟实验方法	407
二、达到稳态所需循环次数的定量估算	407
三、带有回流的串级模拟实验方法	414
本章符号	416
参考文献	420

第六章 连续逆流萃取过程的计算	422
第一节 柱塞流模型	422
一、连续逆流传质和传质单元	422
二、两相不互溶时传质单元数的计算	426
三、两相部分互溶时传质单元数的计算	439
四、理论级和理论级当量高度	444
第二节 萃取柱内的纵向混合	446
一、基本概念	446
二、萃取柱内的纵向混合	453
第三节 扩散模型及其近似解法	456
一、扩散模型	456
二、扩散模型的近似解法	459
本章符号	477
参考文献	479

第一章 概 论

第一节 萃取和萃取循环

无论是在科学实验还是在工业生产过程中，都经常碰到“萃取”这个名词。在人们日常生活中，也时常有意无意地要用到萃取过程。例如，于含碘的水溶液中加入四氯化碳并搅拌混合，由于碘在四氯化碳中的溶解度远大于它在水中的溶解度，所以，大部分碘将从水溶液转到四氯化碳有机溶剂中去，这一过程就是萃取过程。

萃取过程和吸收、精馏、干燥、结晶等过程一样，都是属于两相之间的传质过程，也就是物质从一相转入另一相的过程。

在讨论萃取过程时，经常用到“相”这个词。所谓“相”，就是体系中具有相同的物理性质和化学组成的均匀部分。相与相之间有界面，可以用机械方法将两相分开。比如一杯水，各部分具有相同的物理性质和化学性质，因此它是一相。若在水中放进一块冰，冰水共存，冰和水的化学组成虽然相同，但它们的物理性质不同，冰和水之间有界面，可以用机械方法把它们分开，所以它们组成两相。若在水中加入四氯化碳，由于其比重不同将分为明显的两层，此两液层的化学组成和物理性质都不相同，所以也组成两相。而若在水中滴入酒精，情况将有所不同，虽然酒精和水的物理性质及化学

组成均不相同，但是由于酒精和水可以完全互溶，所以不会形成界面，而是组成均匀的酒精水溶液，这时它仍然只是一相。

按广义的理解，萃取过程可以包括液相到液相（如碘在水和四氯化碳中的溶解）、固相到液相（如用白酒浸泡中草药制取药酒）、气相到液相等三种情况的传质过程。但是在科学研究和生产实践中，人们所讲的“萃取”一词通常仅指液-液萃取过程，而把固-液传质过程称之为“浸取”，气液传质过程称之为“吸收”。本书所讨论的内容是液-液萃取过程。

一般说来，要实现液-液萃取过程，进行接触的两液体必须能够形成两相，即它们必须是互不混溶或基本上互不混溶的，因此，可以进一步把液-液萃取过程定义为物质从一液相转入与其不互溶的另一液相的传质过程。当一液相是水溶液，另一液相是有机溶剂时，前者被称为水相，后者被称为有机相。两相经混合接触即可实现物质从水相转入有机相的萃取过程。

例如，在辐照核燃料后处理过程中，用萃取法提取铀、钚时，水相就是铀、钚的硝酸盐水溶液，有机相通常用的是配制成一定浓度的磷酸三丁酯（简称 TBP）-煤油有机溶液。这里，TBP 被称为萃取剂，煤油被称为稀释剂，铀、钚是被萃取组分（即被萃取物质）。在萃取过程中起萃取作用的是萃取剂。稀释剂是用来稀释萃取剂的，用以改善萃取剂的某些物理性能，如降低比重、减小粘度，以利于两相分离和流动。所以，稀释剂大多是不与被萃取组分发生化学结合或反应的惰性溶剂，它们一般并不参予萃取反应，但对萃取过程也会有一定的影响。

有机相除了由萃取剂和稀释剂组成之外，在有的情况下还加进另外一种有机试剂，通常称为添加剂。加进添加剂可以消除在某些萃取过程中可能生成的第三相，而且也可抑制乳化现象的产生。

上述是萃取过程的一种情况。在用萃取过程分离有机化合物时和上述情况有时会有所不同。例如石油工业中的芳烃萃取分离过程，它是基于某些溶剂对芳烃的萃取选择性（溶解度）大于烷烃和烯烃的特点，而把芳烃富集于所用的溶剂中。这时进行萃取的两相就不是互不相溶的，而是具有相当大的互溶性。再者，进行接触的两相都是有机相，萃取传质的方向是从一有机相到另一有机相。又如在用水做溶剂萃取分离甲醇和苯的混合物时，其萃取传质的方向则是从有机相到水相。因此，在不同的萃取体系中，对实现萃取过程的两“相”和传质方向必须针对具体问题进行分析判断。

萃取过程绝不只是简单的提取过程，因为通常萃取料液都是含有多种组分的溶液，各种组分在两相的溶解特性是不同的，因此它们转入溶剂的能力和份额也不同。据此即可实现两种或两种以上组分的分离。这一特点也就是萃取过程得到广泛应用的一个重要原因。

有物质从水相转移到有机相的萃取过程，就必然有和它相反的过程，即物质从有机相返回到水相的过程，这就叫做反萃取（简称反萃）过程。用于进行反萃取的水相一般是不含有被萃取组分的新鲜水溶液，称它为反萃液。此外，为了达到有效地分离纯化的目的，在萃取步骤之后，常引入洗涤处理步骤，即是用一定组成的水相洗涤液和萃得的有机相进行接触，以洗涤去除某些和被萃取组分一起被萃入有机相的其它组分和杂质。

通常，萃取、洗涤、反萃取三个处理步骤即组成一个使被萃取组分从水相进入有机相，其后再从有机相返回到水相的完整的萃取循环过程。但是，反萃后得到的水相，其物料组成已经不同于原始水相料液的物料组成，而是经过了萃取分离、洗涤去掉杂质而纯化的水溶液。

第二节 萃取法的发展和应用

早在一千多年以前，我国劳动人民在长期的生产劳动实践中，就已经应用了萃取（固-液萃取）的方法。如用烧酒（有机溶剂）提取药物或香花（如玫瑰花）中的有效成分，制成药酒（如杜仲酒）或香精。液-液萃取早期研究的第一个例子是 Peligot 在 1842 年用二乙醚萃取硝酸铀酰^[1]。后来，随着社会生产的发展，特别是化学工业的发展，人们不断发现一些无机物可以被某些有机溶剂所提取。十九世纪后期，在总结了一定数量液-液平衡分配结果的基础上，1872 年 Berthelot 和 Jungfleisch 首先根据经验对液-液萃取平衡进行了定量地推断。接着于 1891 年 Nernst 根据热力学关系对此进一步加以阐明，提出了著名的 Nernst 分配定律，从而为萃取化学和化工的发展奠定了最早的理论基础。液-液萃取的最早实际应用是 1883 年 Goering 用乙酸乙酯之类的溶剂从醋酸的稀溶液中制取浓醋酸^[2]。1908 年 Edleanu 首先将溶剂萃取应用于石油工业中^[3]。他用液态二氧化硫作为溶剂从罗马尼亚煤油中萃取除去芳香烃。二十世纪三十年代初期，开始有人研究稀土元素的萃取分离问题，但是在很长的一段时间内没有获得具有实际价值的成果。四十年代以来，随着原子能工业的发展，基于生产核燃料的需要，大大

促进了对萃取化学的研究。特别是在二十世纪四十年代末期采用 TBP 作为核燃料的萃取剂以后，萃取过程才得到了日益广泛的应用和发展。

由于萃取过程与原有的各种分离过程（如分步沉淀、分级结晶、离子交换等）相比，具有提取及分离效率高、生产能力大、便于快速连续和安全操作、易于实现自动控制等一系列特点，所以近三十年来，无论是在新型萃取剂的制备、萃取化学和萃取工艺的研究以及新型高效萃取设备的研制及应用诸方面都得到了较大的发展。近年来，由于萃取设备的改进，回流萃取流程的推广以及电子计算机的应用，更加提高了萃取效率，从而为萃取过程的广泛应用创造了更为有利的条件。

据统计，至今已经对周期表中的 94 种元素的萃取性能进行过研究。萃取过程已广泛应用于无机化学、有机化学、分析化学等各个领域。萃取过程在无机化学生产过程中的应用主要是在冶金过程中提取分离各种金属元素^(1,4-8)，即适用于冶金过程的不同处理阶段，其中包括：

- (1) 从矿石浸出液中提取金属；
- (2) 分离性质相近的金属元素；
- (3) 纯化浸出液或从工业溶液中除去金属杂质等。

如前所述，萃取过程在冶金工业中的应用首先是用于核燃料的生产过程，后来又逐步把它推广应用到稀土以及锆、铪、铌、钽等稀有元素的生产过程中。近年来，它的应用领域又扩展到铜以及钴、镍等过渡元素的生产过程。可以预料，随着萃取技术的不断改进，随着开采各种低品位矿的需求的增加，以及对环境保护的日益强烈的要求，将会使采用萃取过程选择性地生产某种特定金属（包括锌、铝、钼、铋

等)的新方法不断发展,萃取过程将在冶金工业中得到更加广泛的应用。下面简述一下萃取过程用于冶金工业的几个方面:

一、核燃料处理

萃取过程在核燃料处理中的应用是极为重要的。其应用大体可分为核燃料前处理和核燃料后处理两个方面。所谓核燃料前处理是指从铀、钍矿物提炼至生产核纯铀、钍产品的化学处理过程。铀核燃料前处理的原则流程如图1-1所示⁽⁹⁾;

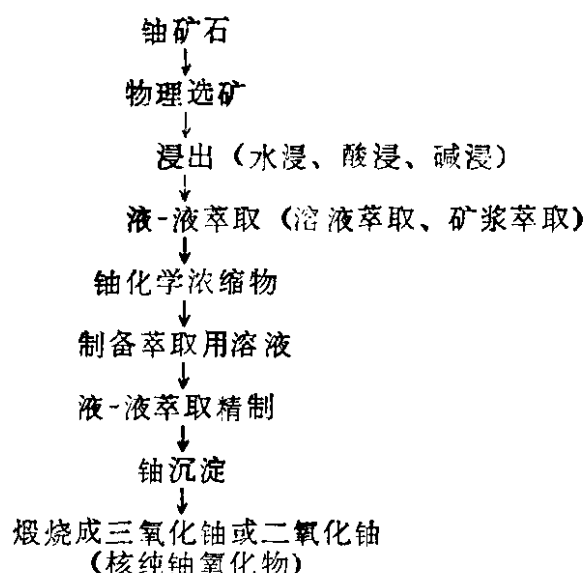


图1-1 制取核纯铀原则处理流程

图1-1中的第一步萃取分离通常是从硫酸介质中用烷基胺(三辛胺)和烷基磷酸酯(如P204)类萃取剂进行萃取,也有从磷酸溶液中采用焦磷酸酯类萃取剂进行铀的萃取的。

图中第二步铀的萃取精制一般是从硝酸介质中采用TBP

作为萃取剂进行萃取的。

实践表明，采用溶剂萃取过程可消除固-液分离处理步骤，减少试剂消耗量，并有助于制取较高纯度的最终产品。当从贫铀溶液中提取铀时尤为如此。

核燃料后处理过程指的是处理从反应堆卸出的辐照核燃料，经净化去污而提取铀、钚（或钍、铀）产品和其它有用重同位素（包括超铀及超钚元素）的过程。辐照核燃料后处理过程的原则流程如图 1-2 所示：

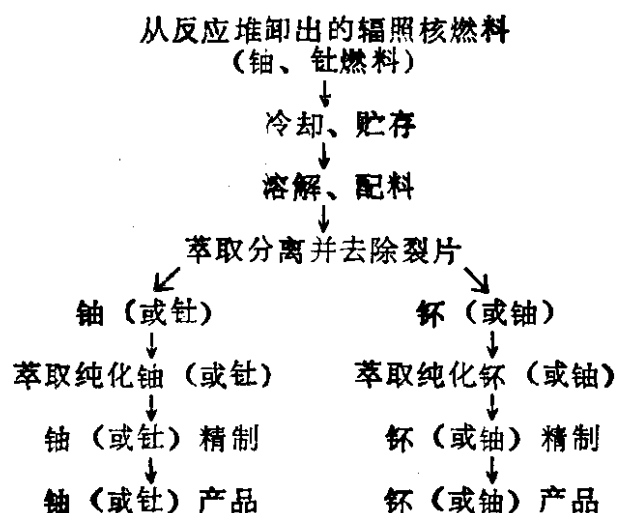


图 1-2 辐照核燃料后处理原则流程

对于辐照核燃料的后处理而言，其萃取处理流程现在普遍采用的是从硝酸介质中用 TBP-煤油溶液进行萃取的所谓普勒克斯 (Purex) 流程^(10,11)。

二、裂变产物和同位素的分离、纯化、制备

随着原子能事业的发展，分离对象越来越复杂（如生产堆铀核燃料经辐照后将产生仅为铀量万分之几到千分之几的钚和总量为铀量千分之几的几百种裂变产物同位素），产品纯度要求也越来越高。要想把各种有用组分从这种复杂的体