

序

本书試圖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匀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. 實驗室規模的操作方法，为萃取过程用于工业生产提供有关的實驗資料。

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，并且實驗室規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實驗方法。

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. C. 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，上述的那些书籍既未提供已有的、作为萃取过程計算基础的理論知識，也未論述以實驗室規模进行的萃取過程的實驗方法。而事实上这种萃取過程的計算方法并不需要太复杂的数学处理和热力学观念。作者深切期望本书能成为已經出版的有关萃取過程书籍的比較有用的补編，以滿足研究和實驗的需要。

当然，本书的用途并不仅仅局限于闡述實驗室規模的液-液萃取過程。本书对于把萃取操作的實驗数据运用于設計萃取車間，以及拟定萃取工艺過程來說也是有所裨益的，因为我們往往可以根据實驗室的試驗結果来推断因改变操作方法而造成的种种后果。此外，我們往往还可以同样利用这种實驗室的試驗方法来简单地測定工业生产上最适宜的操作条件。

本书对于那些对物理化学問題感到兴趣并且想彻底了解萃取過程的理論基础的学生頗为有用。正因为这个緣故，作者才特地增加闡明液态三元物系的相平衡一章。作者曾竭尽所能企图以最简单的方法來說明这些理論，同时为了便于深入地解釋，还列举了一些具体的数字例題①。

L. 阿爾德斯

1954年6月于阿姆斯特丹

① 以下志謝部分从略。——譯者。

引　　言

萃取和蒸馏、色层分离、渗透、结晶、热扩散……等同属于物理的分离方法。在应用这些方法时，物质并不起化学变化。

除了物理的分离方法以外，还有化学的分离方法，它使物质发生化学变化。以硫酸精炼石油产物即为一例，结果石油产物中的芳香族组份被磺化成为与石油互不混溶，但能溶解于过量的硫酸的磺酸类而被除去。

与化学的分离方法相比较，物理的分离方法兼有下列二大优点：

1. 所有的组份均未受损，且无副产物生成。而在化学的分离过程中，某些组份遭受破坏，并且通常还生成某些难以除去的副产物。因此物理的分离方法能给我们带来令人更加满意的結果。

2. 物理的分离过程的費用一般比化学的分离过程的費用为低。因为前者的費用几乎只是取决于所耗的热量，而后的費用則主要取决于所耗的化学药品，而这些药品通常恒較热量昂贵得多。

萃取操作的基本原理在于把一种液体(溶剂)加到一个混合物中去以除去混合物中的一个或数个组份。溶剂必須与原有的混合物互不混溶或不甚混溶，并且必須能优先溶解那些要被萃取的组份。因此，在萃取过程中是利用各种物质在适当溶剂中的溶解度的差別而将这些物质分离的。物质的化学性质在萃取过程中所占的地位远較在蒸馏过程中所占的地位为重要。在蒸馏过程中物质的分离是基于物质的揮发度的差异。由于这个原因，凡是化学性质相差甚大，但具有相同或几乎相同的沸点，用蒸馏方法不能分离或极难分离的几种物质則可以借萃取方法分离。再者，在蒸馏过程中往往會形成恒沸混合物，使我們不可能分离得到純粹的组份。例如甲醇与苯的混合物不可能借蒸馏方法同时分离得到純粹的甲醇和純粹的苯。但是，这种混合物如采用萃取方法进行分离(例如，以水为溶剂)，不仅可以在同时分离得到两种純粹的组份，而且操作极为簡便。

这并不是說用萃取方法进行分离恒較用蒸馏方法为优。相反

地，因为蒸餾方法一般还是比较簡單，所以凡是可能利用蒸餾方法进行分离的，仍以采用蒸餾方法为宜。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，但是因为这两种組份的沸点相差很大，并且因为它們并不形成恒沸混合物，故仍以采用蒸餾方法分离为当。

在各种萃取过程中，溶剂必須为液体，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組份等萃取过程均是。以这些萃取过程作为研討实际問題和理論性問題的基础极为合宜。因此，以下我們將只論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)。

为了要使我們能够了解萃取操作的理論，首先必須通晓萃取操作所涉及的相平衡的基本原理。因此在开始討論萃取理論之前，我們將先就相平衡的基本原理作一簡要的論述。

20220112
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-組成图	10
I. 4 三元物系	13
I. 5 三元相图中的比例定律	14
I. 6 三元相图中的双結点曲綫	16
I. 7 分布系数	18
I. 8 确定临界混溶点的作图法連結綫的內插法	21
I. 9 萃取操作的原理	22
I. 10 影响分离的因素	26
I. 11 溫度对分层区域的影响	28
I. 12 三元物系的溫度-組成图	30
第II章 三元相图	35
II. 1 分层区域的測定	35
II. 2 分析法	35
II. 3 滴定法	39
II. 4 作图法	43
II. 5 分布系数的測定	45
II. 6 三元相图的变换	46
II. 7 多組份物系在三元相图中的表示方法	49
II. 8 矩形相图	51
II. 9 連結綫的相互关系	55
II. 10 萃取操作的种类	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 用計算方法确定錯流萃取的結果	64

01309

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數	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數	82
IV. 4	用計算方法确定萃取級數	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	萃取級數对萃取产物组成的影响	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	105
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	級數、萃取因数和未被萃取分數之間的关系	121
V. 3	萃取段和洗涤段中的萃取因数相同时級數的計算	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	級數的确定	148
V. 7	双溶剂萃取操作的步骤	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現象	164
第六章 回流萃取		167
VI. 1	单溶剂回流萃取	167

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

20220112
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-組成图	10
I. 4 三元物系	13
I. 5 三元相图中的比例定律	14
I. 6 三元相图中的双結点曲綫	16
I. 7 分布系数	18
I. 8 确定臨界混溶点的作图法連結綫的內插法	21
I. 9 萃取操作的原理	22
I. 10 影响分离的因素	26
I. 11 溫度对分层区域的影响	28
I. 12 三元物系的溫度-組成图	30
第II章 三元相图	35
II. 1 分层区域的測定	35
II. 2 分析法	35
II. 3 滴定法	39
II. 4 作图法	43
II. 5 分布系数的測定	45
II. 6 三元相图的变换	46
II. 7 多組份物系在三元相图中的表示方法	49
II. 8 矩形相图	51
II. 9 連結綫的相互关系	55
II. 10 萃取操作的种类	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 用計算方法确定錯流萃取的結果	64

01309

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數	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數	82
IV. 4 用計算方法确定萃取級數	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 萃取級數对萃取产物组成的影响	97
IV. 8 最小溶剂比	100
IV. 9 实驗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	105
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 級數、萃取因数和未被萃取分數之間的关系	121
V. 3 萃取段和洗滌段中的萃取因数相同时級數的計算	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 級數的确定	148
V. 7 双溶剂萃取操作的步骤	151
V. 8 輕重选择性	153
V. 9 物質在萃取产物中分布的計算	160
V. 10 萃取系統中組份的累积現象	164
第六章 回流萃取	167
VI. 1 单溶剂回流萃取	167

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

序

本书試圖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匀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. 實驗室規模的操作方法，为萃取过程用于工业生产提供有关的實驗資料。

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，并且實驗室規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實驗方法。

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. C. 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，上述的那些书籍既未提供已有的、作为萃取过程計算基础的理論知識，也未論述以實驗室規模进行的萃取過程的實驗方法。而事实上这种萃取過程的計算方法并不需要太复杂的数学处理和热力学观念。作者深切期望本书能成为已經出版的有关萃取過程书籍的比較有用的补編，以滿足研究和實驗的需要。

当然，本书的用途并不仅仅局限于闡述實驗室規模的液-液萃取過程。本书对于把萃取操作的實驗数据运用于設計萃取車間，以及拟定萃取工艺過程來說也是有所裨益的，因为我們往往可以根据實驗室的試驗結果来推断因改变操作方法而造成的种种后果。此外，我們往往还可以同样利用这种實驗室的試驗方法来简单地測定工业生产上最适宜的操作条件。

本书对于那些对物理化学問題感到兴趣并且想彻底了解萃取過程的理論基础的学生頗为有用。正因为这个緣故，作者才特地增加闡明液态三元物系的相平衡一章。作者曾竭尽所能企图以最简单的方法來說明这些理論，同时为了便于深入地解釋，还列举了一些具体的数字例題①。

L. 阿爾德斯

1954年6月于阿姆斯特丹

① 以下志謝部分从略。——譯者。

引　　言

萃取和蒸馏、色层分离、渗透、结晶、热扩散……等同属于物理的分离方法。在应用这些方法时，物质并不起化学变化。

除了物理的分离方法以外，还有化学的分离方法，它使物质发生化学变化。以硫酸精炼石油产物即为一例，结果石油产物中的芳香族组份被磺化成为与石油互不混溶，但能溶解于过量的硫酸的磺酸类而被除去。

与化学的分离方法相比较，物理的分离方法兼有下列二大优点：

1. 所有的组份均未受损，且无副产物生成。而在化学的分离过程中，某些组份遭受破坏，并且通常还生成某些难以除去的副产物。因此物理的分离方法能给我们带来令人更加满意的結果。

2. 物理的分离过程的費用一般比化学的分离过程的費用为低。因为前者的費用几乎只是取决于所耗的热量，而后的費用則主要取决于所耗的化学药品，而这些药品通常恒較热量昂贵得多。

萃取操作的基本原理在于把一种液体(溶剂)加到一个混合物中去以除去混合物中的一个或数个组份。溶剂必須与原有的混合物互不混溶或不甚混溶，并且必須能优先溶解那些要被萃取的组份。因此，在萃取过程中是利用各种物质在适当溶剂中的溶解度的差別而将这些物质分离的。物质的化学性质在萃取过程中所占的地位远較在蒸馏过程中所占的地位为重要。在蒸馏过程中物质的分离是基于物质的揮发度的差异。由于这个原因，凡是化学性质相差甚大，但具有相同或几乎相同的沸点，用蒸馏方法不能分离或极难分离的几种物质則可以借萃取方法分离。再者，在蒸馏过程中往往會形成恒沸混合物，使我們不可能分离得到純粹的组份。例如甲醇与苯的混合物不可能借蒸馏方法同时分离得到純粹的甲醇和純粹的苯。但是，这种混合物如采用萃取方法进行分离(例如，以水为溶剂)，不仅可以在同时分离得到两种純粹的组份，而且操作极为簡便。

这并不是說用萃取方法进行分离恒較用蒸馏方法为优。相反

地，因为蒸餾方法一般还是比较簡單，所以凡是可能利用蒸餾方法进行分离的，仍以采用蒸餾方法为宜。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，但是因为这两种組份的沸点相差很大，并且因为它們并不形成恒沸混合物，故仍以采用蒸餾方法分离为当。

在各种萃取过程中，溶剂必須为液体，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組份等萃取过程均是。以这些萃取过程作为研討实际問題和理論性問題的基础极为合宜。因此，以下我們將只論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)。

为了要使我們能够了解萃取操作的理論，首先必須通晓萃取操作所涉及的相平衡的基本原理。因此在开始討論萃取理論之前，我們將先就相平衡的基本原理作一簡要的論述。

第二章 相 平 衡

工.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，但是因为它们和萃取操作无关，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（见工·8），因此我們必須对有关的相平衡知識有所了解。

所謂二元物系指双組份物系。假定两个組份均属液态，则把这两种組份混和起来，我們可能得到一个液相①或两个互不混溶的液相的物系。

要是A、B两种物质能以任何比例彼此混溶，构成一个（液）相，则称之为匀相混溶或无限混溶或完全混溶。匀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别代表A、B两个純組份（图1）。图1中C点代表一匀相混合物，其中含有B 60%，及A 40%。

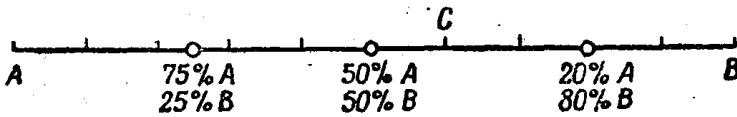


图1 完全混溶

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，则我們称之为部分混溶或有限混溶或不匀相混溶。在此种情况下，A、B的量如超出一定的比例范围，则将构成两个互不混溶的液相。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。

若将A組份逐滴地加到一定量的B組份中去，則用以表示这一混合物總組成的點將由B點向A點移動(見圖2)。

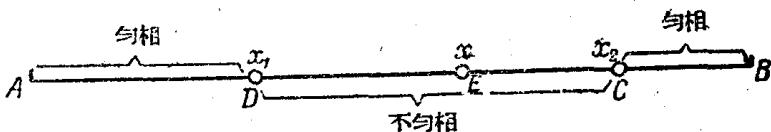


图 2 有限混溶

當第一滴A 物質加入後，混合物可能並不分層，因為只有當A 在B 中的濃度超過了飽和濃度，物系才會分層成為兩相。如以C 点代表此飽和點(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勻相，均系A 溶於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 点向B 点移動。在一定時間後，B在A 中的濃度將達到飽和。如以D 点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勻相混合物，且必為B 溶於A 的不飽和溶液。

總括起來說，在圖2 中BC 和AD 均為A、B 两物質的二元物系的勻相區域。DC 區域則單獨地包含該兩物質的不勻相混合物。凡是位於DC 線段上的點表示其總組成的混合物，都將分層成為兩相。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 点的混合物分層成為兩相，而此兩相的量① 分別與DE、EC 兩線段的長度成比例。從而下列的關係式可以適用於E 点：

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几而言。分數則是指組份的量占混合物總量的几分之几。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

这一定律可証明如下：

令D相中B組份的重量分数为 x_1 , 而C相中B組份的重量分数为 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組份的量为

$$g_2 x_2$$

D相中B組份的量为

$$\frac{g_1 x_1}{g_1 x_1 + g_2 x_2} +$$

B組份的总量

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

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

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。

当組成以克分子分数表示时, 上述的証法仍然正确。但是, 要是組成以容积单位表示时, 則这一証法一般并不正确, 这是由于两种液体混和时, 容积往往发生收缩的缘故:

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

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計算, 因为实际上这一定律有很多优点, 而其偏差一般是很小的。

工.3 二元混合物的温度-組成图

物料的溶解度为其溫度的函数。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溫度的条件下。一般情況非气态物料的饱和浓度系随溫度的升高而增大, 假定在恒压的条件下加热, 則加热时 C、D两点(见图 2)将彼此靠攏, 最后 C、D两点将重合在一起。这就是說, 此时二元物系中不再有不匀相区域,