

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1131- 05

串级萃取最低成本优化萃取比方程^①

钟盛华

(江西省稀土研究所, 南昌 330013)

[摘要] 以寻求串级萃取最低生产成本的工艺条件为最优化目标, 通过将萃取工艺参数与随之会发生变化的生产成本关联, 建立了分馏萃取最低成本优化萃取比方程。为简化计算, 推导出萃取段、洗涤段最低成本萃取比方程。如果不考虑酸碱消耗的成本变化, 推导出的简略方程其优化目标与现有最优萃取比方程相一致, 计算值相近。建立的最低成本优化萃取比方程及其优化目标发展了现有最优萃取比理论。

[关键词] 串级萃取; 最优化理论; 成本; 萃取比方程; 稀土

[中图分类号] TF 804. 2; TF 801

[文献标识码] A

1959 年, Alders 提出了分馏萃取理论^[1]。20 世纪 70 年代国内开始有串级萃取理论的文献发表^[2~ 4], 80 年代是我国串级萃取理论发展的旺盛期^[5~ 8]。北京大学徐光宪院士等创立的串级萃取理论在有色金属领域, 特别是在稀土分离工业中得到了广泛应用, 对稀土分离起到了重要的指导作用。1978 年徐光宪发表了串级萃取理论 I, 最优萃取比方程。这个方程是以萃取段或洗涤段的萃取槽总体积不变, 分离出产品最多为优化目标推导出来的。这个方程的建立, 为萃取分离工业选择好的工艺条件, 提高经济效益起到了很好作用。最佳的萃取工艺应该是产生经济效益最好的工艺, 这是工业生产最需要的工艺。然而, 它是一个十分复杂的问题。从工艺条件角度讲, 生产合格产品的成本最低工艺就是经济效益最好的工艺。作者从事过工艺、设备的研究和设计^[9~ 13]。本文在串级萃取理论基础上, 将生产成本与萃取工艺参数关联, 建立了最低成本优化萃取比方程, 简化推导出萃取段和洗涤段最低成本萃取比方程。它们在分别不考虑皂化碱消耗和洗涤酸消耗成本时, 其优化目标与徐光宪的最优萃取比方程相一致, 计算值相近。

1 分馏萃取最低成本优化萃取比方程

对于分馏萃取, 首先优选确定萃取体系、有机相组成、皂化率、料液浓度和洗酸酸度等。在确定原料组成和分离指标后, 即在两头都出合格产品情况下, 寻求该分馏萃取最低成本的萃取工艺参数,

也就是建立最低成本优化萃取比方程。

令 Q 为这个分馏萃取工程的处理原料能力, 单位为 t/月。 V_S, V_F, V_W 为每分钟进 1 mol 原料时有机相、料液、洗酸的流量, 单位为 mL/min。本文符号除文中标明外, 均与北京大学串级萃取理论中含意相同, 可参见文献[14]。

进萃取槽有机相流量为

$$\begin{aligned} \overline{Q}_S / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1}) &= \frac{10^6 Q}{30 \times 24 \times 60 \overline{M}} \times V_S / 1000 \\ &= 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{\overline{M}} \times V_S \end{aligned} \quad (1)$$

进萃取槽洗酸流量为

$$Q_W / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1}) = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{\overline{M}} \times V_W \quad (2)$$

进萃取槽料液流量为

$$Q_F / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1}) = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{\overline{M}} \times V_F \quad (3)$$

单级萃取槽体积为

$$V_{\text{单}} = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q(1+r)}{\overline{M} \cdot t} (V_S + V_F + V_W) \quad (4)$$

式中 t 为混合室中混合时间, min; r 为澄清室与混合室的边长比。

由于原料组成、分离指标确定, 有机相出口分数 f'_A 也就确定。分离规模和萃取槽确定, 反萃段也就确定。它不会随工艺参数的变化而改变, 推导中忽略反萃段, 只考虑萃取段、洗涤段。本文中只讨论水相进料。

随萃取工艺参数 ($n, m, V_S: V_F: V_W$) 变化, 会发生变动的生产成本, 以及它们之间的相互关系

① [收稿日期] 2000- 10- 26; [修订日期] 2001- 01- 03

[作者简介] 钟盛华(1960-), 男, 高级工程师。

如下。

1) 萃取设备投资。它与 $(n + m)$ 级数和每级萃取槽体积乘积成正比。其投资的折旧成本为

$$c_1 = k_1(n + m) \cdot V_{\text{单}} \quad (5)$$

式中 c_1 表示生产成本, 元/月; k_1 为系数, 以下类同。

2) 萃取设备所占厂房投资。当萃取设备选用混合澄清萃取器, 并确定其边高比后, 其投资就与 $(n + m)$ 级数和萃取槽体积的乘积成正比。投资的折旧成本为

$$c_2 = k_2(n + m) \cdot V_{\text{单}} \quad (6)$$

3) 萃取槽中储存的萃取剂有机相及金属量所占资金与萃取槽总体积成正比, 其利息为

$$c_3 = k_3(n + m) \cdot V_{\text{单}} \quad (7)$$

4) 萃取槽的动力消耗, 也即搅拌的电耗。它与萃取槽混合室容积大小成正比, 与 $(n + m)$ 也成正比。当混合室与澄清室容积比确定, 其电耗成本为

$$c_4 = k_4(n + m) \cdot V_{\text{单}} \quad (8)$$

5) 皂化萃取剂消耗碱与有机相流量成正比。

$$c_5 = k_5 \cdot \bar{Q}_S \quad (9)$$

6) 洗涤消耗的酸与洗酸流量成正比。

$$c_6 = k_6 \cdot Q_W \quad (10)$$

萃取的高低位储桶、给料装置及其所占厂房等投资与萃取工艺参数的变动无关或关系不大。有机相损耗、维修费、化验费、工资等与萃取工艺参数变动关系也不大, 所以在推导方程中不加考虑。

将式(5)~(10)相加, 式(1)~(3)代入, 得到随萃取工艺参数变化发生变动的成本总和 C :

$$C = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} \left[\frac{1+r}{t} \cdot (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \times (\bar{V}_S + V_W + V_F) \cdot (n + m) + k_5 \bar{V}_S + k_6 V_W \right] \quad (11)$$

因

$$\bar{V}_S = \bar{S} / \bar{c}_S \quad (12)$$

$$V_F = M_F / c_F = 1 / c_F$$

对于稀土萃取分离, 因稀土离子为 +3 价

$$V_W = W \cdot 3 / c_W \quad (13)$$

$$W = \bar{S} - f'_A \quad (14)$$

将(12), (13), (14)式代入(11)式, 得

$$C = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} \left[K_1(n + m) \bar{S} + K_2(n + m) + K_3 \bar{S} + K_4 W \right] \quad (15)$$

式中

$$K_1 = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \cdot \frac{1+r}{t} (1/\bar{c}_S + 3/c_W)$$

$$K_2 = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \cdot \frac{1+r}{t} (1/\bar{c}_F - 3f'_A/c_W)$$

$$K_3 = k_5/\bar{c}_S$$

$$K_4 = 3k_6/c_W$$

对(15)式求导, 并令 $C' = 0$, 得

$$C' = K_1(n' + m') \bar{S} + K_1(n + m) \bar{S}' + K_2(n' + m') + K_3 \bar{S}' + K_4 W' = 0 \quad (16)$$

式(16)是最低成本工艺参数优化方程。

由北京大学串级萃取理论,

$$\bar{S} = \frac{E_M f'_B}{1 - E_M} \quad (17)$$

对式(14)求导, 式(17)对 E_M 求导, 得

$$W' = \bar{S}' = \frac{f'_B}{(1 - E_M)^2} \quad (18)$$

将式(17)和(18)代入式(16), 得

$$C' = K_1(n' + m')(E_M - E_M^2) + K_2(n' + m')(1 - E_M)^2/f'_B + K_1(n + m) + K_3 + K_4 = 0 \quad (19)$$

由北京大学串级萃取理论, 洗涤段萃取比 E'_M 与萃取段萃取比 E_M 关系为

$$E'_M = \frac{E_M f'_B}{E_M - f'_A} \quad (20)$$

$$n = \frac{\lg b}{\lg \beta E_M} \quad (21)$$

$$m = \frac{\lg a}{\lg(\beta/E'_M)} - 1 = \frac{\lg a}{\lg \frac{\beta(E_M - f'_A)}{E_M f'_B}} - 1 \quad (22)$$

式(21), 式(22)对 E_M 求导, 得

$$n' = \frac{-0.434 \lg b}{(\lg \beta E_M)^2 E_M} \quad (23)$$

$$m' = \frac{-0.434 f'_A \lg a}{(E_M - f'_A) E_M} \cdot \left[\lg \frac{\beta(E_M - f'_A)}{E_M f'_B} \right]^{-2} \quad (24)$$

式(19)就是本文建立的最低成本优化萃取比方程。将式(21)~(24)代入式(19), 得到只含未知数 E_M 的最低成本优化萃取比方程。但是这个方程展开很复杂, 且是 E_M 的高次方程。可采用数学计算方法来求解这个方程, 如可采用 Muller 迭代法来求解。若用计算机来求解这方程会方便很多。限于篇幅, 本文不进行讨论。求出的 E_M 就是最低成本优化萃取比。再由这萃取比 E_M , 应用北京大学串级

理论可计算出最低成本的萃取工艺参数(n, m, V_S, V_F, V_W)。

2 分段计算的最低成本萃取比方程

将式(15)变为

$$C = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} [(K_1 n \bar{S} + K_2 n + K_3 \bar{S}) + (K_1 m \bar{S} + K_2 m + K_4 W)] \quad (25)$$

令

$$C = C_E + C_S$$

$$C_E = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} (K_1 n \bar{S} + K_2 n + K_3 \bar{S}) \quad (26)$$

$$C_S = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} (K_1 m \bar{S} + K_2 m + K_4 W) \quad (27)$$

可以看出, C_E 就是萃取段随萃取工艺参数变化发生变动的成本总和, C_S 就是洗涤段随萃取工艺参数变化发生变动的成本总和。

2.1 萃取段最低成本萃取比方程

式(26)是萃取段萃取工艺参数与变动总成本关联式, 对其求导, 并令 $C'_E = 0$, 得

$$K_1 n' \bar{S} + K_1 n \bar{S}' + K_2 n' + K_3 \bar{S}' = 0 \quad (28)$$

由式(21)

$$n = \frac{\lg b}{\lg \beta E_M} = \frac{\ln b}{\ln \beta E_M} \quad (29)$$

已知

$$\ln \frac{N+1}{N} = 2 \left(\frac{1}{2N+1} + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{(2N+1)^3} + \frac{1}{5} \cdot \frac{1}{(2N+1)^5} + \dots \right) \quad (30)$$

式中 $\frac{N+1}{N} > 0$,

式(30)的右边只取第一项

$$\ln \frac{N+1}{N} \approx \frac{2}{2N+1} \quad (31)$$

令 $\beta E_M = \frac{N+1}{N}$, 则 $N = \frac{1}{\beta E_M - 1}$, 代入(31)

式, 得

$$\ln \beta E_M \approx \frac{2(\beta E_M - 1)}{\beta E_M + 1} \quad (32)$$

将式(32)代入式(29), 得

$$n = \frac{(\beta E_M + 1) \ln b}{2(\beta E_M - 1)} \quad (33)$$

将式(33)对 E_M 求导, 得

$$n' = \frac{-\beta \ln b}{(\beta E_M - 1)^2} \quad (34)$$

将式(17), (18), (33)和(34)代入式(28)中,

得

$$p E_M^2 + q E_M + r = 0 \quad (35)$$

式中

$$\begin{cases} p = 2K_1 \beta \ln b + K_1 \beta^2 \ln b - 2\beta(K_2/f'_B) \ln b + 2K_3 \beta^2 \\ q = 4\beta(K_2/f'_B) \ln b - 2K_1 \beta \ln b - 4K_3 \beta \\ r = 2K_3 - K_1 \ln b - 2\beta(K_2/f'_B) \ln b \end{cases} \quad (36)$$

$$E_M = \frac{-q \pm \sqrt{q^2 - 4pr}}{2p} \quad (37)$$

式(35)就是萃取段最低成本萃取比方程。由式(37)算出的 E_M 就是萃取段最低成本萃取比。

2.2 洗涤段最低成本萃取比方程

式(27)是洗涤段萃取工艺参数与变动总成本的关联式, 对其求导, 并令 $C'_S = 0$, 由式(18), 得

$$K_1 m \bar{S}' + K_1 m' \bar{S} + K_2 m' + K_4 \bar{S}' = 0 \quad (38)$$

由式(31), 令 $\beta/E'_M = \frac{N+1}{N}$, 则 $N = \frac{E'_M}{\beta - E'_M}$

代入式(31), 得

$$\ln(\beta/E'_M) = \frac{2\beta - 2E'_M}{\beta + E'_M} \quad (39)$$

将(39)式代入(22)式中, 得

$$m = \frac{(\beta + E'_M) \ln a}{2\beta - 2E'_M} - 1 \quad (40)$$

将式(40)对 E'_M 求导, 得

$$m' = \frac{\beta \ln a}{(\beta - E'_M)^2} \quad (41)$$

由串级理论,

$$\bar{S} = \frac{E'_M f'_A}{E'_M - 1} \quad (42)$$

将式(42)对 E'_M 求导, 得

$$\bar{S}' = -\frac{f'_A}{(E'_M - 1)^2} \quad (43)$$

将式(40)~(43)代入式(38), 得

$$p (E'_M)^2 + q E'_M + r = 0 \quad (44)$$

式中

$$\begin{cases} p = 2K_1 \beta \ln a + K_1 \ln a + 2(K_2/f'_A) \beta \ln a + 2(K_1 - K_4) \\ q = -[2K_1 \beta \ln a + 4(K_2/f'_A) \beta \ln a + 4(K_1 - K_4) \beta] \\ r = 2(K_2/f'_A) \beta \ln a - K_1 (\beta)^2 \ln a + 2(K_1 - K_4) (\beta)^2 \end{cases}$$

$$E'_M = \frac{-q \pm \sqrt{q^2 - 4pr}}{2p} \quad (45)$$

式(44)就是洗涤段最低成本萃取比方程。

3 简略方程

由式(12), (13), (14), 得

$$\begin{aligned} \bar{V}_S + V_W + V_F = & (\bar{V}_S + \bar{S} \cdot 3 / c_W) + \\ & (V_F - 3f'_A / c_W) \end{aligned} \quad (46)$$

有些情况下, 料液流量 V_F 比有机相流量 \bar{V}_S 小得多, 比洗酸流量 V_W 也小许多。在式(46)中 $(V_F - 3f'_A / c_W)$ 比 $(\bar{V}_S + \bar{S} \cdot 3 / c_W)$ 小很多, 可以将 $(V_F - 3f'_A / c_W)$ 略去不计。从式(15)知, 此时 $K_2 = 0$ 。这样式(26)和式(27)简化为

$$C_E = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} (K_1 n \bar{S} + K_3 \bar{S}) \quad (47)$$

$$C_S = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} (K_1 m \bar{S} + K_4 W) \quad (48)$$

3.1 萃取段简略方程

如果我们不考虑有机相皂化消耗碱的成本, 式(47)中 $K_3 = 0$, (47)式就为

$$C_E = 2.315 \times 10^{-2} \frac{Q}{M} K_1 n \bar{S} \quad (49)$$

对(49)式求导, 并令 $C'_E = 0$, 将式(33)和(18)代入, 得

$$\beta(\beta + 2)E_M^2 - 2\beta E_M - 1 = 0 \quad (50)$$

因为 E_M 不为负值, 所以

$$E_M = \frac{\beta + \sqrt{2\beta^2 + 2\beta}}{\beta(\beta + 2)} \quad (51)$$

从(36)式也可以得出(50)式, 因 $K_2 = 0, K_3 = 0$, 代入(36)式, 得(50)式。

式(51)是不考虑有机相皂化消耗碱的成本变化, 且 $(V_F - 3f'_A / c_W)$ 忽略不计的情况下萃取段最低成本萃取比简略方程。

从式(11)和式(15)可以看出式(49)中 C_E 是与萃取槽总体积变化相关的成本近似值。对式(49)求导, 并令 $C'_E = 0$, 得到方程(50)。其优化目标变为生产合格产品相同产量所用萃取段萃取槽总体积最小, 这与徐光宪的最优萃取比方程优化目标——萃取段萃取槽总体积不变产出产品 B_1 最多, 应该是一致的, 只是求解过程形式不一样。表1列出了萃取段不同分离系数 β 用本文式(51)和采用徐光宪最优萃取比方程计算出的 E_M 值。从表中看出, 计算的 E_M 值相近。

3.2 洗涤段简略方程

如果我们不考虑洗酸消耗的成本变化, 也即

表1 用本文(51)方程和最优萃取比方程计算萃取段不同 β 的 E_M 值

Table 1 Calculated values of optimized extraction factors E_M at various β in extraction section by different equations

Separation factor β	$E_M = 1/\sqrt{\beta}^{[2]}$	$E_M = \frac{2 + 0.125\beta^{[2]}}{1 + 1.125\beta}$	Eq. (51) in this paper
1.2	0.913	0.915	0.911
1.5	0.816	0.814	0.807
1.8	0.745	0.736	0.727
2.0	0.707	0.692	0.683
2.3	0.659	0.638	0.627
2.6	0.620	0.592	0.579
3.0	0.577	0.543	0.527

$K_4 = 0$, 同理可得

$$(2\beta + 1)(E'_M)^2 - 2\beta E'_M - (\beta')^2 = 0 \quad (52)$$

因为 E'_M 不为负值, 所以

$$E'_M = \frac{\beta + \beta' \sqrt{2(1 + \beta')}}{2\beta + 1} \quad (53)$$

式(53)是在不考虑洗酸消耗成本变化, 且 $(V_F - 3f'_A / c_W)$ 忽略不计的情况下洗涤段最低成本萃取比简略方程。

同理, 式(52)也与徐光宪最优萃取比方程的优化目标相一致, 只是推导过程及表达形式不一样。表2列出了洗涤段不同分离系数 β' 用本文式(53)和采用徐光宪最优萃取比方程计算出的 E'_M 值。从表中看出, 计算结果相近。

表2 用式(53)和最优萃取比方程计算洗涤段不同 β' 的优化 E'_M 值

Table 2 Calculated values of optimized extraction factors E'_M at various β' in scrubbing section by different equations

Separation factor β'	$E'_M \approx \sqrt{\beta'}^{[2]}$	$E'_M = \frac{1 + 0.125\beta'^{[2]}}{2 + 0.125\beta'}$	Eq. (53) in this paper
1.2	1.095	1.093	1.095
1.5	1.22	1.23	1.21
1.8	1.34	1.36	1.32
2.0	1.41	1.44	1.38
2.3	1.52	1.57	1.47
2.6	1.61	1.68	1.54
3.0	1.73	1.84	1.64

4 结论

1) 从串级萃取最佳工艺应该是生产成本最低的工艺出发, 将萃取工艺参数与随之发生变动的生

产成本关联, 建立了最低成本优化萃取比方程。

2) 为了简化计算, 推导出萃取段和洗涤段最低成本萃取比方程。由于忽略了萃取段与洗涤段的相互联系, 求得的萃取比不如最低成本优化萃取比方程的优化。

3) 推导了萃取段最低成本萃取比简略方程和洗涤段最低成本萃取比简略方程。

所建立的最低成本优化萃取比方程及优化目标发展了徐光宪的最优萃取比串级理论。

[REFERENCES]

- [1] Alders L. Liquid-Liquid Extraction [M]. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1959.
- [2] XU Guang-xian(徐光宪). 串级萃取理论(I), (II) [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报(自然科学版)), 1978(1): 51- 75.
- [3] LUO Zhen-hua(罗振华). 溶剂萃取分离基本计算[J]. Circular of Chemistry(化学通报), 1977(2): 33- 37.
- [4] JIN Tian-zhu(金天柱), XU Guang-xian(徐光宪). 稀土萃取串级理论—多组份串级萃取体系质量分布的计算方法 [J]. Chin J Rare Metals(稀有金属), 1979(3): 1- 14.
- [5] XU Guang-xian(徐光宪), LI Biao-guo(李标国), NI Ya-ming(倪亚明). 串级萃取理论(IV)—串级萃取参数的极值公式和工艺设计 [J]. Chin J Rare Metals(稀有金属), 1982(1): 10- 19.
- [6] XU Guang-xian(徐光宪), LI Biao-guo(李标国), YAN Chur-hua(严纯华). 串级萃取理论的进展及其在稀土工艺中的应用 [J]. Chin Rare Earths(稀土), 1985(1): 56- 67.
- [7] Li Biao-guo(李标国), XU Guang-xian(徐光宪). 串级萃取理论—动态平衡的计算和程序设计 [J]. Chin J Rare Metals(稀有金属), 1980(1): 1- 12.
- [8] XU Guang-xian(徐光宪), LI Biao-guo(李标国). 串级萃取理论发展的十五年 [A]. Proc of 2nd Annual Academic conf of CSRE(中国稀土学会第二届年会会议论文集)[C]. Beijing, 1990(1): T1- T4.
- [9] ZHONG Cheng-hua(钟盛华). 离子吸附型稀土萃取分离新工艺 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(2): 262- 265.
- [10] ZHONG Cheng-hua(钟盛华), LI Ji(李机). 带支体工艺萃取法 [P]. CN 1044409A, 1990.
- [11] ZHONG Cheng-hua(钟盛华). A new liquid-liquid mixer settler extractor [A]. Logsdail D H, Slater M J eds. Solvent Extraction in the Process Industries [C]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1993. 111- 118.
- [12] ZHONG Cheng-hua. Upper settler extractor: A new solvent extraction mixer-settler [A]. Shallcross D C, Paimin R, Prcic L M. Value Adding through Solvent Extraction [C]. Australia, 1996, (2): 1221- 1226.
- [13] ZHONG Cheng-hua(钟盛华). 中混室多层澄清界面萃取器的研制 [J]. Chin J Rare Metals(稀有金属), 1996(2): 100- 104.
- [14] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth(Part I)(稀土, 上册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 709- 720.

Equations of optimized extraction factor for minimum production cost in counter current extraction

ZHONG Cheng-hua

(Jiangxi Research Institute of Rare Earth, Nanchang 330013, P. R. China)

[Abstract] Based on the optimization goal searching for extraction parameters of minimum production cost, a novel equation for calculating optimized extraction factor of minimum production cost in fractional extraction was proposed. For short-cut calculation, new equations for determining the optimized extraction factors of minimum production cost in both the extraction and scrubbing sections were derived from above novel equation. These equations and theory have further developed the theory on equations of optimized extraction factors.

[Key words] counter current extraction; theory of optimization; production cost; extraction factor; rare earth

(编辑 袁赛前)