

第一章 绪 论

1.1 分离科学与技术概况

1.1.1 分离技术的产生

社会发展的需要是任何科学技术发展的原动力,人类为了自身的生存发展和提高生活质量而开发了许多分离技术,只要我们稍加注意,就会发现在我们周围存在着许多分离的需要与分离方法的应用。例如:

古代人们饮用的酒为低度酒,对高度酒的需求以及后来石油的发现与利用,推动了蒸馏与精馏技术的发展。

20 世纪 40 年代,由于发展核武器需要提纯 U^{235} ,从而促进了有化学反应的溶剂萃取技术及离子交换技术的发展。

对富氧及纯氧的需求导致了空气液化技术的出现,后来又推动了膜法气体分离技术的诞生。

地球上水资源的缺乏迫使人们寻求淡化海水的方法,于是推动了电渗析及反渗透技术的发展。而集成电路的发展,对水的纯度要求越来越高,因此出现了 EDI 技术(离子交换电渗析)。

这样的例子比比皆是,可以说目前在国民经济的各个部门都在应用分离技术解决与该行业有关的技术问题。只不过由于分离对象不同、目标不同,对分离方法的选择、要求及应用方式有所区别而已。

1.1.2 分离科学与工程

各种分离方法在它出现的初期只不过是一种解决问题的技术手段。随着应用范围的扩大,甚至从一个行业扩散到其他相关行业,对这种技术的认识与研究也就日趋深入,人们从简单应用这些技术发展 to 能从理论高度解释及指导这些技术的深入、完善、改进及发展,形成了分离科学。

分离过程往往与气体及液体的流动状态息息相关,对流体流动现象与规律的研究形成了流体力学这门科学,反过来应用流体力学的原理指导分离设备的设计,提高分离的效率;而对流体流过颗粒和颗粒层现象的研究,对非均相混合物

的分离技术的发展起到了重要的作用。

应用各种分离方法实现物质分离时,被分离对象以固体微粒、胶体颗粒、分子、离子的形式在流体中运动并实现相间的传质,分离效果的好坏涉及分离介质的性质与作用、传质过程的机理或分离对象的移动速度差。分离过程也可分为平衡分离过程与速率差分离过程两大类,对它们的深入研究,发展丰富了分离过程的物理化学及传质理论。

但是由于分离方法的多样性与复杂性,目前还不可能用统一的参数去研究,在研究它们的共性的同时,人们更多的注意力还是研究它们的个性。因此每一类分离技术都有它们自己的一套参数,专有的名词与术语,涉及的基础知识非常广泛。这就要求从事分离工作领域的科技工作者要不停地学习,扩大自己的知识基础。

分离科学来源于实践,反过来又指导实践。分离方法的开发、完善与应用在分离科学理论指导下不断进步,逐渐成熟而形成了分离工程科学。分离单元过程的工艺参数的优化,如何将一个分离单元过程有机地组合到完整的工艺流程中以得到理想的分离效果与最佳的经济效益,以及分离装置的设计是分离工程需解决的问题。前两个问题往往与具体的应用行业的特性密切相关,因此分别由相应的学科去研究,如冶金、化工、水处理、食品加工、环保,等等,而分离装置的通用性较强,因此已逐渐发展成独立的工业部门和相关的学科并逐渐建立了专业的研究队伍。

1.2 分离过程的能耗

1.2.1 分离与混合

分离是混合的逆过程,试设想在一个中间隔开的方盒两边各置有 A、B 两种理想气体,压力 p 与温度 T 相同,其量分别为 n_A 、 n_B (mol)。

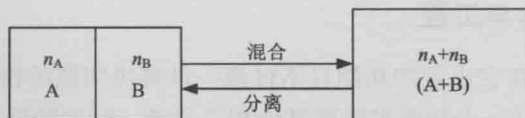


图 1-1 混合与分离过程

根据不同理想气体在等温等压下的混合过程的热力学关系式:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_M n_M \ln x_M$$

可知, A、B 两种理想气体的混合熵为:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left[n_A \ln \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) + n_B \ln \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \right] \quad (1-1)$$

若混合物为 1 mol, 则有

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1-2)$$

其中 x_A 、 x_B 为组分 A、B 的相应摩尔分数。

如 $x_A = x_B = 0.5$, 代入(1-2)式, 计算得

$$\Delta S_{\text{mix}} = 5.76 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

显然, 混合是一个熵增过程, 故是一个自发过程, 而分离是其逆过程, 因此结论显而易见, 任何分离过程都需要由外界提供能量。本书所讨论的各种分离方法, 由外界提供的能量可以有下述形式:

- (1) 力学能: 机械能、流体动能、位能;
- (2) 热能;
- (3) 电能;
- (4) 化学能: 浓度差、化学结合能。

利用混合物的各组分的某种性质差异, 对该体系施以某种适当的能量, 才可能实现分离。

1.2.2 分离过程的理论耗能量

等温等压条件下理想溶液及理想气体混合时即有热效应和体积效应, 过程的吉布斯函数变化为:

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_M n_M \ln x_M$$

对恒温恒压的可逆过程 $\Delta G = -W$, 此时 W 代表非体积功, 因此对恒温恒压条件下的分离而言, $-\Delta G$ 即代表了分离的理论耗能量(最小功), 因此对两种理想气体混合物的分离, 有

$$W_{\min(T,p)} = -RT \left[n_A \ln \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) + n_B \ln \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \right] \quad (1-3)$$

若混合物为 1 mol,

$$\text{则} \quad W_{\min(T,p)} = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1-4)$$

将(1-4)式整理为 $W_{\min(T,p)}/RT = -(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ 的无因次功表示式进行计算, 可得出图 1-2 的曲线。它表示对半混合物即 $x_{AF} = 0.5$ 时分离 A、B 所需的功最大。图 1-3 则给出了要得到 1 mol 100% 纯的 A 组分, 其分离所需最小功与组成 x_{AF} 之间的函数关系, 当 x_{AF} 变得很小时, 最小功急剧增大, 若 x_{AF} 接近于零, 最小功将趋于无限大。这意味着, 实际分离过程中盲目追求高纯度的效果是不经济的。要求将一个体系中的每一个组分都分离为纯产物并不是合理的。

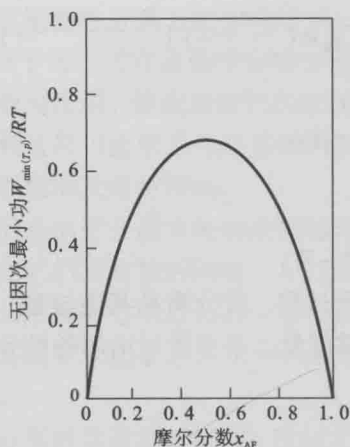


图 1-2 1 mol 双组分理想混合溶液分离为各自纯组分所需的最小功

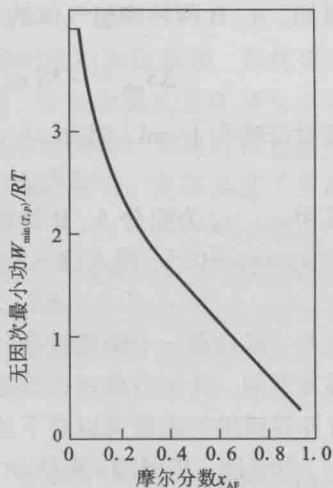


图 1-3 从理想的混合溶液中分离出 1 mol 纯组分所需的最小功

若混合物由 J 个组分组成, 要分离为 i 个产品时 ($i \leq J$), 在恒温、恒压条件下, 将 1 mol 混合物进料, 原料浓度为 x_{jF} , 产品浓度为 x_{ji} , 分离所需最小功应为:

$$W_{\min(T,p)} = -RT \left[\sum_j x_{jF} \ln(r_{jF} x_{jF}) - \sum_i \Phi_i \sum_j x_{ji} \ln(r_{ji} x_{ji}) \right] \quad (1-5)$$

式中: r_{jF} 、 r_{ji} 分别是原料 F 和产品 i 中 j 组分的活度系数; Φ_i 为产品 i 所占进料的摩尔分数; x_{ji} 为产品 i 中 j 组分的摩尔分数。

设一个双组分 A 和 B 的混合物, 且为理想溶液 (r_{AF} 、 r_{Ai} 为 1.0)。则将其分离成产品 1 和 2 所需的最小功为:

$$W_{\min(T,p)} = -\frac{RT}{x_{A1} - x_{A2}} \left\{ (x_{AF} - x_{A2}) \left[x_{A1} \ln \frac{x_{AF}}{x_{A1}} + (1 - x_{A1}) \ln \frac{1 - x_{AF}}{x_{A1}} \right] \right. \\ \left. + (x_{A1} - x_{AF}) \left[x_{A2} \ln \frac{x_{AF}}{x_{A2}} + (1 - x_{A2}) \ln \frac{1 - x_{AF}}{x_{A1}} \right] \right\} \quad (1-6)$$

1.3 分离方法

1.3.1 分离依据

为了使混合物实现分离, 必须对它施予能量, 形成一种推动力, 而施加的能量只是一种外因, 它必须通过内因起作用, 被分离物的某种性质差异就是内因。一个最简单明了的例子就是蒸馏分离法, 此时对分离体系供热, 使它们的温度升

高,如果 A、B 两组分在此温度下的蒸气压基本相同或者蒸气压很低,则用蒸馏法分离它们是不可能的。施加能量也只是徒劳而已。分离科技工作者的任务就是要巧妙地选择、利用被分离物的某种性质差异,通过施予能量(变化条件)扩大这种差异,使它们得以分离。多种性质的差异与能量的组合,就形成了各种各样的分离方法,表 1-1 列出了可用于分离的性质及相应的分离方法的一些例子。

表 1-1 可用于分离的性质与相关的分离方法

性 质	分离方法
力学性质: 密度	重力选矿法
尺寸	筛分法、膜滤
电学性质: 电荷	电泳法、电渗析、膜电解
磁学性质: 磁性	磁力选矿法
热力学性质: 溶解度	沉淀法、结晶法
蒸气压	蒸馏法、精馏法
吸附平衡	炭吸附法
迁移速率	渗析法
反应平衡	萃取法、离子交换法、色层法

表 1-1 只是举出一些例子,无论是可利用的性质还是分离方法都是不全面的。事实上有些分离方法还同时利用了两种甚至两种以上的性质差异,但无论如何,结论是明确无误的,体系中的组分只有在它们存在某些可被利用的性质差异时,才能实现分离。

1.3.2 冶金工艺中的分离方法

冶金工艺中的分离方法尽管多种多样,但都是使被分离组分富集到不同的相中而实现分离。下面我们从分析一些冶金分离过程来考察这些方法的共性。

1.3.2.1 利用物质在液-气两相间的分配实现分离

典型的例子是利用精馏与蒸馏法净化四氯化钛。

四氯化钛是生产金属钛的基本物料,其纯度直接影响金属钛的质量,四氯化钛中的主要杂质分三类:低沸点杂质,如 SiCl_4 ;与四氯化钛沸点接近的杂质 VOCl_3 及 VCl_4 ;高沸点杂质,如 FeCl_3 、 AlCl_3 等。有关氯化物的沸点见表 1-2。如图 1-4 所示 SiCl_4 与 TiCl_4 为一连续互溶体。因此净化四氯化钛工艺的核心是蒸馏与精馏法,其工艺流程如图 1-5 所示。

表 1-2 某些氯化物沸点

氯化物	TiCl ₄	SiCl ₄	FeCl ₃	MgCl ₂	VOCl ₃	VCl ₄	AlCl ₃
沸点/℃	136	58	319	1418	127	164	180

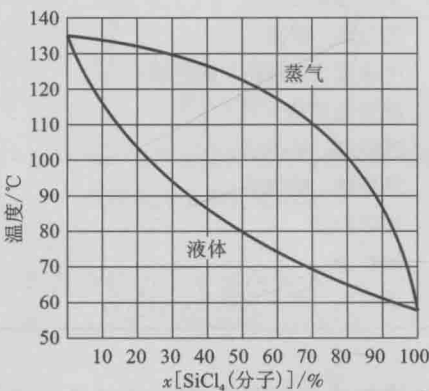


图 1-4 TiCl₄ - SiCl₄ 系状态图

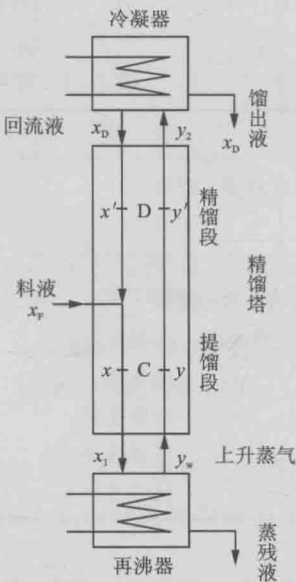
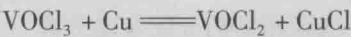


图 1-5 粗 TiCl₄ 精制流程示意图

通过过滤除去 TiCl₄ 中的固体颗粒(超过溶解度的 FeCl₃、金属氧化物、炭粉等)后,液体 TiCl₄ 从图 1-5 中的精馏塔的中部进入精馏塔,通过塔上部的精馏段得到的富 SiCl₄ 馏出液,经冷凝器而进入低沸点贮槽;从精馏塔下部的提馏段流出的 TiCl₄ 液,大部分进入蒸馏釜(再沸器),少部分作回流液用,通过蒸馏釜的 TiCl₄ 在铜丝塔中发生下列反应:



产物为固体渣。精 TiCl₄ 收集于贮槽中。蒸馏釜中的高沸点氯化物为蒸残液返回氯化工段回收处理。

实际过程比上述要复杂,但任何一个钛冶炼厂在净化 TiCl₄ 时都少不了蒸馏-精馏法。就除 SiCl₄ 而言,这一分离体系的分离对象 TiCl₄ - SiCl₄ 是液相均匀体系;分离依据是利用它们沸点的差异;分离手段是液-气两相间的传质,最后产生两个分开的液相。

这类方法在冶金中应用还不广泛,在化工原理课程中有较详尽的介绍,故本书不列专章介绍。

1.3.2.2 利用物质在固-气两相间的分配进行分离

在湿法冶金领域尚无合适的实例,为此我们借用法冶金领域的一个典型实例——升华法提纯 MoO_3 介绍这一分离过程原理。

三氧化钼在低于熔点的温度下($600 \sim 795^\circ\text{C}$)就开始蒸发,但速度不大,蒸气压在熔点时(795°C)显著增大(约 1.6 kPa),在 1155°C 时(沸点)达 101 kPa ,而 MoO_3 中的杂质挥发性很差,特别当它们以钼酸盐形式存在时,更难挥发,如在 $950 \sim 1100^\circ\text{C}$, Ca 、 Mg 、 Fe 、 Si 均不进入气相,留在残渣中。

例如品位为 56% 的辉钼矿经氧化焙烧得到的焙砂用升华法处理,得到的纯 MoO_3 纯度 $>99.95\%$,其中 Al 、 Ca 、 Cu 、 Fe 的含量小于 0.001% 。 Mg 、 Ni 、 Cr 、 Ti 含量小于 0.0005% , Pb 含量小于 0.002% 。

按物理学定义固体直接变为气体的过程称之为升华,液体变为气体的过程称之为蒸发,因此 MoO_3 挥发提纯的方法实质是升华蒸发法。我们不拘泥于 MoO_3 挥发提纯法的学科归类,就升华法而言,显然其分离对象(焙砂)为固相非均匀体系,分离依据是利用挥发性的差异,分离手段是利用固-气两相间的传质,产生两个固相,一个为纯 MoO_3 ,一个为渣。

1.3.2.3 利用物质在互不相溶的液-液两相之间的分配进行分离

溶剂萃取是最典型的代表。溶剂萃取的分离对象是液相均匀体系,分离依据是被分离物质生成萃合物的能力不同及生成的萃合物在两相的溶解度不同。分离手段是通过被分离物质在两液相间的传质分配,使它们分布在两个互不相溶的液相之中。

1.3.2.4 利用物质在液相与固相之间的分配进行分离

最典型的代表是沉淀和结晶法,它们不仅是湿法冶金的分离方法,而且也是从溶液中析出固体产品的主要方法。沉淀法的种类很多,分类法各异,文献[6]的作者将沉淀法分为化合物沉淀法及还原沉淀法两大类。前者如硫化物沉淀、氢氧化物沉淀、碳酸盐或其他盐沉淀、硫酸盐(或其复盐)沉淀、氯化物沉淀及有机沉淀剂沉淀;后者如金属置换法、氢还原沉淀法及一氧化碳气体沉淀法。

沉淀法与结晶法都是利用不同化合物的溶解度的区别进行分离。从提取金属的湿法路线出现开始,冶金工业就广泛采用各种沉淀或结晶法进行分离、纯化与富集、提取。至今在某些金属的生产过程中沉淀或结晶法都是占统治地位的方法,如氧化铝的生产就是一个典型的代表,而且今后很长一段时期内都很难找到替代的新技术。又如在从硫酸锌溶液中分离铁的各种铁矾法,在未找到特殊选择性的萃取剂之前也是不便替换的方法。但是一些分离效果不好、成本高或对环境不友好的方法也必然遭到或将遭到被现代分离方法所淘汰的命运。如稀土冶金与钽铌冶金中的分级结晶法、从溶液中析出铜或金的锌粉置换法。

由于沉淀法及结晶法的悠久历史,科技工作者在高中学习阶段就开始接触它们的基本概念。现有冶金专业的课程设置使学生们能够有很多机会学习这方面的

知识。而且这些方法的理论研究,无论是热力学方面还是动力学方面都比其他方法更为深入透彻,因此在本书中不再作重复介绍。

除此之外,离子交换法、吸附法与色层分离法也属于在液-固两相之间进行分配分离的方法,本书有专章介绍。

1.3.2.5 利用中间相实现分离

各种膜分离技术即属于此一类。膜分离方法种类繁多,无论是液膜、离子交换膜、压力驱动膜、热驱动膜,都是利用膜将两种液相分开,被分离组分被分配在膜两边的不同液相中而实现分离,原则上它们是一类物理分离方法。其分离对象除微滤膜外均为液相均匀体系,微滤膜能除去肉眼不易察觉的很细小的微小颗粒或者胶体微粒,这种溶液我们可称为“假均相体系”。不同的膜可以利用被分离对象的分子大小、荷电状态或者蒸气压大小等性质差异作为分离依据。其分离手段也是将分离对象分别富集于两个液相中,不过要借助于一个膜中间相而已。

从以上这些介绍不难看出,分离方法虽然多种多样,但它们都有一个共同特点,即都是通过将分离组分富集在不同的相中,通过相分离而达到组分的分离。为了使待分离组分进入不同的相,如前所述,就必须利用它们物化性质的差异,而强化或改善分离效果的基本措施就是施加能量设法利用或扩大这种性质差异,因此从哲学的观点来总结分离方法的特点就是利用矛盾、扩大矛盾。

1.4 冶金分离科学与工程

1.4.1 学科产生背景

顾名思义,冶金分离科学与工程是冶金学的一个分支,是研究实现湿法冶金领域分离、富集提纯方法的科学。

早期的冶金工业处理对象为精矿,因此都无例外地采用火法冶金的方法通过较短的流程获得金属。然而,随着工业化社会的进步,一些活性金属及稀有金属复杂矿物的处理难于用火法冶金工艺解决问题;而一些原采用火法处理的金属,随着资源的贫化,可供利用的精矿越来越少,而处理低品位矿及利用二次资源的需要日益迫切,加上能源紧缺这些原因促使了湿法冶金技术的出现与发展,而湿法冶金的瓶颈是分离问题。另外,随着现代科学技术的进步,特别是高科技的出现,对金属材料的纯度要求越来越高,传统的分离方法已不能满足材料科学对高纯原料的要求,因而出现了对新分离方法的需求。第三,工业化给人类生存环境的破坏促使了人们环保意识的加强,各国政府加大了环保执法力度,而环保领域中诸如废水处理与回用问题、废渣等二次资源的利用问题都涉及许多分离需要,而且往往也难以用单纯的传统分离方法解决问题。因此资源、能源、环

境、产品高纯化促成了冶金分离科学与工程这门学科的产生与发展。

与此同时,分析化学的发展,化工及环保科技的进步,以及水处理技术的进步使这些领域中的分离技术得到了突飞猛进的发展,冶金学借鉴这些成就使得冶金分离科学与工程这一子学科的发展成为可能。

社会的发展是任何新学科产生、发展的动力,冶金分离科学与工程学科的产生与发展再一次证明了这一颠扑不破的真理。

显而易见,冶金分离科学与工程也是分离科学的一个分支,它是多学科交叉的产物,这就要求任何从事这一领域工作的科技工作者,不但需要具备坚实的自然科学基础知识和熟练掌握提取冶金的知识,而且还要不断地从化学、化工、环保、水处理等相关学科领域吸取营养。

1.4.2 冶金分离科学与工程学科的研究内容

为了研究方便,冶金学科可划分为许多子学科。子学科的划分方法也很多。例如,最简单地按金属划分:钢铁冶金与有色金属冶金;更进一步细划,则有色金属冶金又可以分成重金属冶金、轻金属冶金、稀有金属冶金、贵金属冶金、核燃料冶金乃至铜镍冶金、铅锌冶金、钨钼冶金等;如果按方法则可分为火法冶金、湿法冶金、电冶金、真空冶金、纯金属冶金、气相冶金、氯化冶金、汞齐冶金等。甚至按学科内容划分为冶金物理化学、冶金工程、冶金环保、冶金史等。

湿法冶金一般分为原料的浸出、从溶液中分离、纯化和富集相关组分、从纯溶液中析出金属或其化合物产品三个阶段。相比之下中间这一阶段无论从理论上还是工程实践问题方面均比其他两个阶段薄弱,冶金专业毕业的学生在这一领域的知识难以适应社会的需要,现实状况与社会发展需求的强大反差促使我们集中加强针对这一瓶颈的研究,并催生了冶金分离科学与工程学科。

一个学科的研究范围的界定往往是约定俗成自然形成的。各种冶金分离方法有一个共同的研究对象和目标,相近的理论基础与相似的研究路线,所以我们才将它们纳入冶金分离科学与工程学科内进行研究。正因为如此,在冶金学科内不将原料的湿法浸出列入分离过程,因为它的研究目标是如何经济地将主体金属从原料中提取出来,在研究路线上也不是通过调整影响主体金属与伴生元素的分离因素来提高浸出率。同理,重、磁、电、浮这四大类选矿过程也不包括在本学科内。但是区域熔炼的目标也是分离,基本理论依据也是分配定律,研究路线上也是调控主体金属与杂质的分离因素达到提纯目的,但它是一个高温火法冶金过程,其研究对象是高温金属熔体,习惯上将其纳入纯金属冶金范畴而不是本学科。

那么冶金分离科学与工程学科的研究范围是什么呢?根据冶金工艺的特点与需要,我们认为:冶金分离科学与工程学科是针对湿法冶金过程总工艺的需要研究应用各种分离技术,特别是现代分离技术形成新的冶金单元过程,为组合高效、节

能、无污染的冶金新工艺服务的科学。其研究对象是含金属离子的溶液体系。

从1973年 Karger B. L 等在其专著《分离科学导论》中首次正式使用“分离科学”这一术语至今才四十多年,而一些高效分离技术在冶金中的大规模应用大约始于20世纪40年代。本书所介绍的现代分离方法有:

有机溶剂萃取法

离子交换与吸附法

——离子交换树脂交换法

——非水溶剂中的离子交换法

——无机吸附剂吸附(合成无机材料、活性炭)

——大孔树脂吸附法

色层分离法

——萃取色层

——离子交换色层

压力驱动膜过程(微滤、超滤、纳滤、反渗透)

离子交换膜分离技术

——扩散渗析

——电渗析

——离子膜隔膜电解

——双极膜电渗析(电解)

混键晶体多孔膜分离方法

膜蒸馏

渗透汽化

膜生物反应器

微孔固体隔膜萃取

结晶分离

参考文献

- [1] 大矢晴彦. 分离的科学与技术[M]. 张瑾译, 梁振林校. 北京: 轻工业出版社, 1999.
- [2] 姜志新. 湿法冶金分离工程[M]. 北京: 原子能出版社, 1993.
- [3] 陆九芳, 李总成, 包铁竹. 分离过程化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [4] 刘茉娥, 陈欢林. 新型分离技术基础[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1993.
- [5] 蒋维钧. 新型传质分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [6] E JACKSON. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation ELLIS[M]. HORWOOD Ltd, 1986.
- [7] D S Flett. Developments in Separation Science in Hydrometallurgy[A]. R L Haughton. Mintek 50 [C]. int. conf. Min. sci Tech, The Council for Mineral Technology, 1984: 63.
- [8] 耿信笃. 现代分离科学理论导引[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

第二章 溶剂萃取

2.1 基础知识

溶剂萃取技术应用于冶金工业始于 20 世纪 40 年代。当时,由于战争的需要,核燃料工业迅速发展,溶剂萃取法在核燃料的富集、提纯方面获得了广泛的应用,紧接着由于新技术的发展,对使用纯的稀有金属日益提出了更高的要求,而一般分离方法获得纯稀有金属化合物难度大,所以推动了溶剂萃取法在稀有金属工业中的普遍应用,到了 70 年代,溶剂萃取技术突破了世俗偏见的约束,在贱金属领域也获得了应用。其中以铜溶剂萃取实现了工业化为重大突破性标志。

2.1.1 萃取体系与萃取过程

1) 萃取体系的组成

有机溶剂萃取体系由有机溶剂和水溶液组成,它们按密度差别分为两个液层;一般两液层之间有明显的界面。我们分别称这两个液层为有机相和水相。通常有机相密度小于水相,所以在水相的上面。每个相内部的物理和化学性质是完全均匀的,水相中含有被萃取物及其他共存离子,或因改善萃取效果而加入的各种添加剂,以及在某些情况下会有可溶于水的萃取剂等。有机相中含有萃取剂、稀释剂或某些情况下所需的相调节剂(极性改善剂),现分述如下:

(1) 萃取剂 是一种能与被萃物作用生成一种不溶于水相而易溶于有机相的化合物,从而使被萃物从水相转入有机相的有机试剂。萃取剂在常温下,有的呈液态,有的呈固态。采用固体萃取剂时,在萃取作业中,必须另加有机溶剂构成连续有机相,此时固体萃取剂可以是油溶性的,也可以是水溶性的。在后一种情况下,萃取剂与被萃物反应生成一种新的不溶于水相的化合物而进入有机相。

(2) 有机溶剂 与水溶液难以混溶且能构成连续有机相的液体称之为有机溶剂。如这种有机溶剂能与被萃物发生化学结合,则本身就是萃取剂,因为它是一种液体,所以又称之为萃取溶剂,如这种有机溶剂仅仅用于改善有机相的物理性质,如密度、黏度、表面张力,而不与被萃物发生化学结合,则称之为稀释剂。如果添加某种溶剂,其目的在于改善有机相的极性,则称之为相调节剂或极性改善剂,有机相有时仅由萃取溶剂组成;有时由萃取剂、稀释剂两者按一定比例混合

构成；有时由萃取剂、稀释剂、相调节剂三者按一定比例混合构成，在一体系中，起萃取剂作用的有机溶剂，在另一体系中，可能起相调节剂作用。

(3) 萃合物：萃取剂与被萃物发生化学反应生成的不易溶于水相而易溶于有机相的化合物(通常是一种络合物)称为萃合物。

2) 萃取体系的表示方法

为了简单明了地表示一个萃取体系，一般用下式表示：

被萃物(起始浓度范围)/水相组成/有机相组成[萃合物的化学式]

例如： $\text{Ta}^{5+} \cdot \text{Nb}^{5+} (100 \text{ g/L}) / 4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ mol/L HF} / 80\% \text{ TBP} + \text{煤油}$
[$\text{H}_2\text{Ta}(\text{Nb})\text{F}_7 \cdot 3\text{TBP}$]

表示被萃取物是五价 Ta、Nb 的离子，萃取前它们的浓度为 100 g/L，水相的组成为 4 mol/L 硫酸和 4 mol/L 氢氟酸。有机相的组成为 80% TBP 作萃取剂，20% 煤油作稀释剂，萃合物的化学式为 $\text{H}_2\text{TaF}_7 \cdot 3\text{TBP}$ 及 $\text{H}_2\text{NbF}_7 \cdot 3\text{TBP}$ 。

3) 萃取过程

图 2-1 形象地描述了萃取过程的概念。首先当水溶液(水相)与一个不与其相混溶的有机溶液(有机相)混合时，水相中的金属离子与有机相中的萃取剂发生化学反应，生成的萃合物进入有机相，这一过程称为萃取，两相接触后的水相称为萃余液，含有萃合物的有机相称为萃取液或负载有机相。由于萃取剂的选择性，易萃离子进入有机相，难萃离子留在水相，如果难萃离子是需除去的无用杂质离子，则此时萃余液又称为残液。

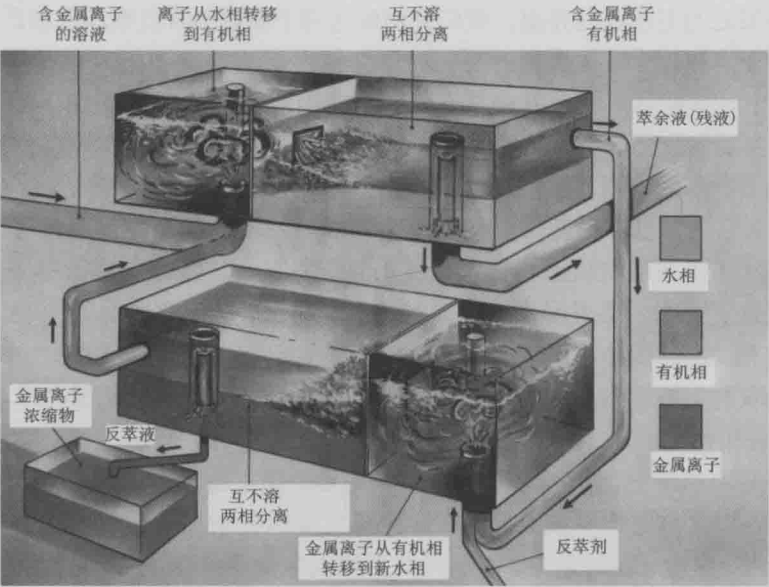


图 2-1 溶剂萃取过程

负载有机相在另一个混合器中与另一种水溶液(反萃剂)混合,萃合物分解,金属离子又重新回到水相,这一过程称为反萃取。得到的反萃液是含被萃金属离子的纯溶液。反萃后之有机相称为空白有机相,返回再用。

在萃取或反萃时有机相的体积(或体积流量)与水相的体积(或体积流量)之比称为相比(或流比),控制萃取和反萃时的相比(或流比),可以将被萃离子浓缩得到金属离子的浓缩物。

实际的过程可能更为复杂一些,因萃取剂的选择性有限,故可能有少量杂质离子在萃取时也进入有机相,此时可在反萃前用某种水溶液与负载有机相接触,使杂质离子回到水相,这一过程称为洗涤,洗净后的有机相再送往反萃。

经反萃后的有机相也可能要用纯水洗去夹带之水相,在某些情况下还必须用无机酸混合处理,或碱液(氨溶液或碱溶液)处理,这一过程可统称为再生。经过再生的有机相返回使用。

2.1.2 溶解度规律

2.1.2.1 溶剂分类

为了研究各种溶剂间的互溶规律,可以根据溶剂分子间形成氢键的能力将溶剂进行分类,众所周知,作用于溶剂分子之间的作用力有两种,即范德华力与氢键,后者比前者强。范德华力存在于任何分子之间,其大小随分子的极化率和偶极矩的增加而增加。氢键 $A-H \cdots B$ 的生成(其中 A 和 B 为电负性大而半径小的原子如氧、氮、氟)依赖于溶剂分子具有给电子的原子 B 和受电子的 $A-H$ 键。因此溶剂按照是否含有 $A-H$ 或 B 分为下述四种类型。

(1)N 型溶剂 即惰性溶剂,如烷烃类、苯、四氯化碳、煤油等。它们不能生成氢键。

(2)A 型溶剂 即受电子溶剂,如氯仿、二氯甲烷、五氯乙烷等。含有 $A-H$ 基团,能与 B 型或 AB 型溶剂生成氢键。

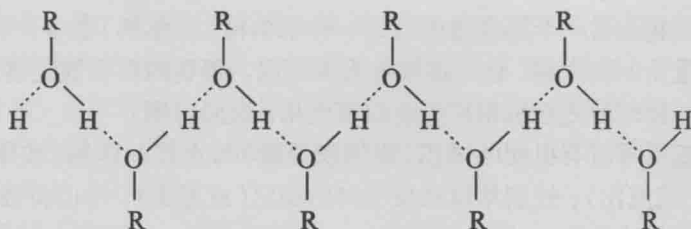
一般的 $C-H$ 键(例如 CH_4 中的 $C-H$ 键)不能形成氢键。但如碳原子上连接几个 Cl 原子,则由于 Cl 原子的诱导作用,使 C 原子的电负性增加,所以能形成氢键。

(3)B 型溶剂,即给电子溶剂,如醚、酮、醛、酯、第三胺等,它们含有 B 类原子,能与 A 型溶剂生成氢键。

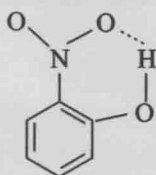
(4)AB 型溶剂 即给受电子型溶剂,同时具有 $A-H$ 和 B,因此它们可以结合成多聚分子,且可以分为三类:

①AB(1)型,交链氢键缔合溶剂,如多元醇、胺基取代醇、羟基羧酸、多元羧酸、多酚等。

②AB(2)型,直链氢键缔合溶剂,如醇、胺、羧酸等。



③AB(3)型,生成内氢键的分子,如邻位硝基苯酚,因已形成内氢键,故A—H已不再起作用,所以它们的性质与一般AB溶剂不同,而与B型和N型溶剂相似。



尽管水不是有机溶剂,但它是一种最普遍应用的溶剂,而且是AB(1)型溶剂中生成氢键缔合最强的溶剂。

2.1.2.2 溶剂互溶规则

1) 相似性原理

相似性原理是指结构相似的溶剂容易互相混溶,结构差别较大的溶剂不易互溶。

(1)溶剂的结构与水的相似性愈大,则在水中的溶解度愈大,如表2-1所示,随着苯环上OH—的增加,即与水的相似性增加,在水中溶解度增加。

(2)溶剂的结构与水的相似性减少,则在水中溶解度也减少,如表2-2所示,随着醇中碳链的增长,在水中的溶解度也越来越小,这是因为碳氢基团部分是与水不相同的部分,碳链增长,就意味着与水不相似部分增加,所以溶解度就越来越小。

表2-1 苯和酚在水中的溶解度

化合物	溶解度(g/100 g 水)(20℃)
C_6H_5 苯	6.072
C_6H_5OH (酚)	9.06
$1,2-C_6H_4(OH)_2$	45.1

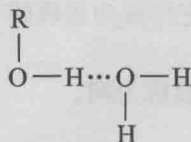
表 2-2 醇的同系物在水中的溶解度

化合物	分子式	溶解度(g/100 g 水)(20℃)
甲 醇	CH ₃ OH	完全互溶
乙 醇	C ₂ H ₅ OH	完全互溶
正丙醇	C ₃ H ₇ OH	完全互溶
正丁醇	C ₄ H ₉ OH	8.3
正戊醇	C ₅ H ₁₁ OH	2.0
正己醇	C ₆ H ₁₃ OH	0.5
正庚醇	C ₇ H ₁₅ OH	0.12
正辛醇	C ₈ H ₁₇ OH	0.03

这一规律不仅适用于解释溶剂的互溶性,而且它是物质溶解于溶剂的一条普遍规律,一般而言,极性强的溶质易溶于强极性溶剂中,而极性弱的溶质易溶于弱极性溶剂中,所以也可以利用这一规律解释萃取物在有机相中的可溶性。

2) 分子间的相互作用与溶剂的互溶性

由表 2-2 可知,甲醇、乙醇、丙醇都能与水完全互溶,除了相似原因之外,还由于它们与水分子之间产生了氢键缔合。



一般而言,凡两种溶剂混合生成氢键的数目或强度大于混合前氢键的数目和强度,则有利于互相混溶,反之则不利于互溶,故溶剂之间互溶性规律可归纳如下:

(1) A 型和 B 型溶剂混合前无氢键,混合后形成氢键,故有利于完全互溶,如氯仿与丙酮。

(2) AB 型和 A 型、AB 型和 B 型、AB 型与 AB 型在混合前后都有氢键形成,互溶度大小视混合前后氢键的强弱及多少而定。

(3) A 型和 A 型、B 型和 B 型、N 型和 N 型、N 型和 A 型、N 型和 B 型,混合前后均无氢键形成,互溶度大小取决于混合前后范德华力的大小,即由分子的极化率和偶极矩决定。

2.1.3 萃取剂、稀释剂与相调节剂

工业萃取剂种类繁多, 稀释剂的种类也不少, 读者可参阅有关专著, 本书仅介绍萃取剂的分类及稀释剂与相调节剂的作用。

2.1.3.1 萃取剂

目前, 对萃取剂分类还没有统一的标准, 一种简单的分类法是根据萃取剂分子功能基的特征原子进行分类, 也有人简单地按照萃取剂的酸碱性能进行分类。常用冶金萃取剂的特征原子是氧、氮、磷、硫。

1) 含氧萃取剂

此类萃取剂分子中只含有碳、氢、氧三种元素的原子。包括醚 $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]$ 、醇

$(\text{R}-\text{OH})$ 、酮 $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \right]$ 、酸 (RCOOH) 、酯 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC} \diagdown \text{OR}' \end{array} \right]$ 的各种有机化

合物, 它们通过氧原子与被萃物结合形成萃合物。

2) 含磷萃取剂

此类萃取剂分子中除含有碳、氢、氧三种元素外, 还含有磷原子。它们亦可分为三类:

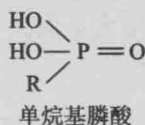
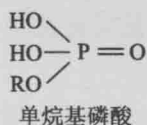
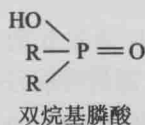
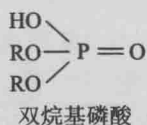
(1) 中性磷(膦)型萃取剂: 它可视为正磷酸 $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \end{array} \right]$ 分子中羟基或氢

原子完全被烷基取代的衍生物, 故称为酯。

$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{O} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$, 前者分子中只有 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 键, 故称为中性

磷酸酯, 后者分子中只有 $\text{C}-\text{P}$ 键, 故称为中性膦酸酯, 它们通过磷氧键上的氧原子发生配位作用。

(2) 酸性磷(膦)型萃取剂: 它可视为正磷酸分子中部分羟基被烷基取代的衍生物, 同样只有 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 键者称之为磷酸, 而有 $\text{C}-\text{P}$ 键者称之为膦酸, 例如:



它们通过羟基上的氢与金属阳离子发生交换，在高的酸度下，磷氧键上的氧原子也可参与配位。

3) 含氮萃取剂

含有碳、氢、氮或碳、氢、氧、氮原子的萃取剂称为含氮萃取剂，它们主要分为如下四类：

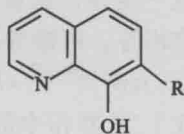
(1) 胺类萃取剂：它可视为氨的烷基取代衍生物，氨分子中一个氢被烷基取代的衍生物，称为伯胺(RNH_2)，两个氢被烷基取代的衍生物称为仲胺(R_2NH)，三个氢被烷基取代的衍生物称为叔胺(R_3N)，季胺盐 R_4NCl 视为氯化铵分子中的四个氢被烷基取代的衍生物，它们通过氮原子与金属离子配位。

(2) 酰胺萃取剂：氨分子中的一个氢被酰基 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 取代，另两原子氢被烷基取代的衍生物称为酰胺，如 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\begin{matrix} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{R}'' \end{matrix}$ ，它们也是通过氧原子与金属离子配位。

(3) 羟肟与异羟肟酸类萃取剂：同时含有肟基 $\text{C}=\text{NOH}$ 及羟基的萃取剂，称为羟肟萃取剂，例如 $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ 。它们通过羟基氧原子与肟基氮原子与

金属离子配位生成螯合物而实现萃取。而具有 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{OH}$ 结构的萃取剂为异羟肟酸，金属离子也是与它生成螯合物而被萃取。

(4) 羟基喹啉类萃取剂：最有代表性的是 kelex100，其结构式为



它也是一种螯合萃取剂。

4) 含硫萃取剂

此类萃取剂的分子中，除含碳、氢原子外，还含有硫原子，冶金萃取剂中，目前得到应用的有硫醚类和亚砷类萃取剂。

硫醚(R_2S)可以看作是硫化氢的二烷基衍生物，而亚砷则是硫醚被氧化的产物。