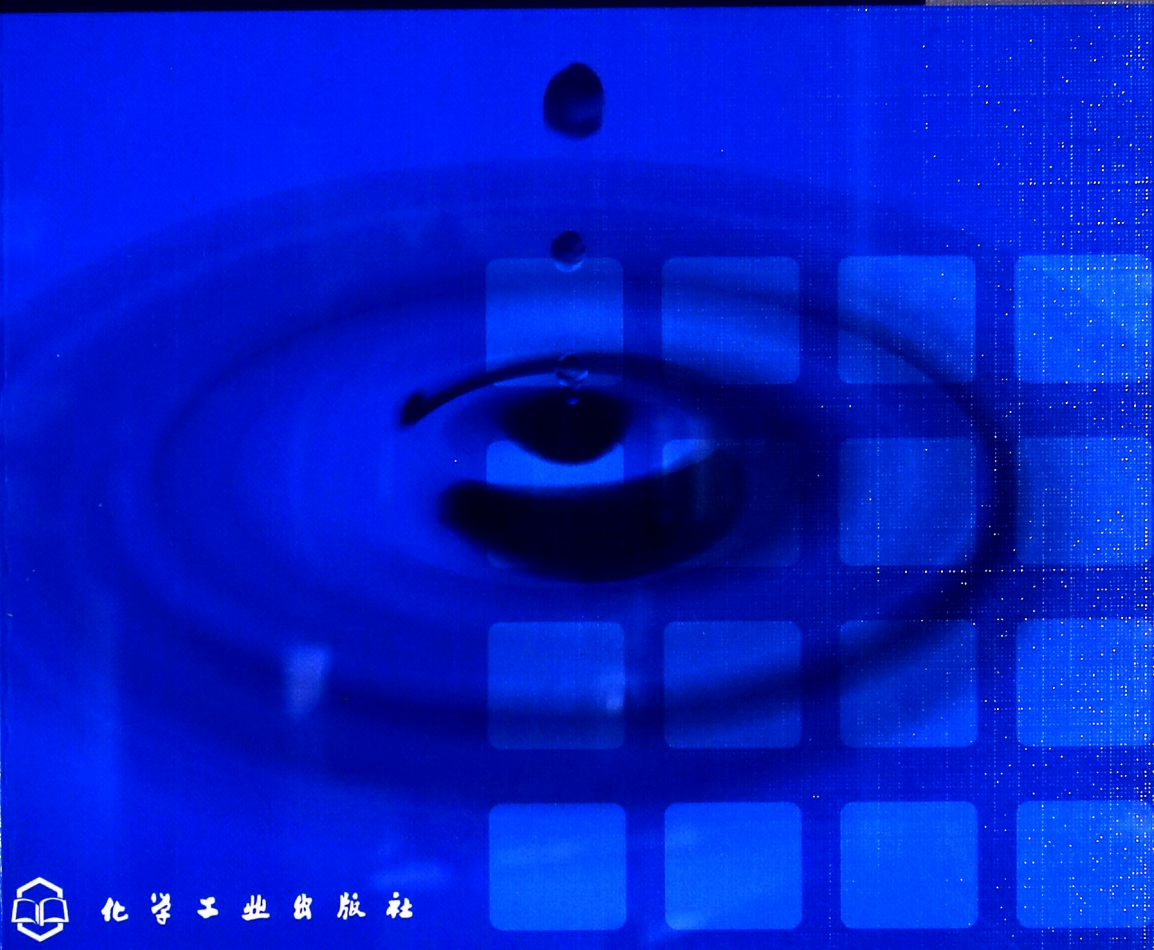




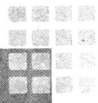
YEYE CUIQU HUAGONG JICHU

# 液液萃取 化工基础

戴猷元 编著



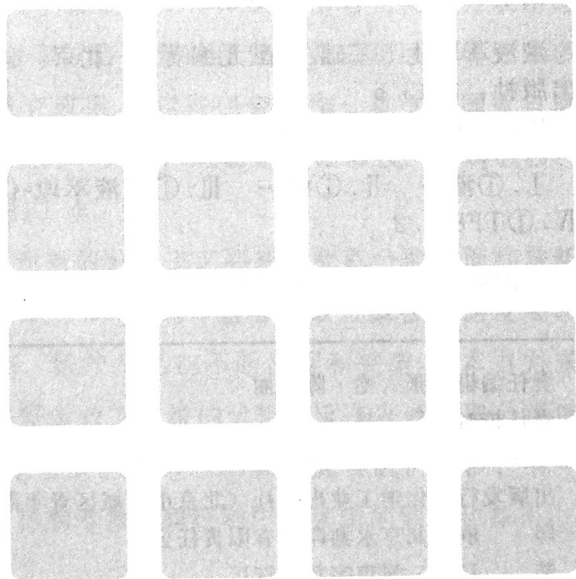
化学工业出版社



YEYE CUIQU HUAGONG JICHU

# 液液萃取 化工基础

戴猷元 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

液液萃取是重要的化工分离单元操作。它具有分离效率高、能耗低、生产能力大、设备投资少、便于快速连续和安全操作等优点。本书包括物质的溶解特性及常用萃取剂、金属萃取的基本原理、有机物萃取的基本原理、液液萃取相平衡、扩散及相间传质过程、逐级接触液液萃取过程的计算、微分接触连续逆流萃取过程的计算、液液萃取设备的分类及特点、混合澄清器、柱式萃取设备、离心萃取设备、萃取过程的强化、新型萃取分离技术等内容，系统阐述了液液萃取的基本原理、平衡关系、过程速率、应用设备及设计计算、萃取过程强化途径，并介绍了新型萃取分离技术。

本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业研究生教材或教学参考书，也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

液液萃取化工基础/戴猷元编著. —北京: 化学工业出版社, 2015.6  
ISBN 978-7-122-23906-8

I. ①液… II. ①戴… III. ①液液萃取-化工过程  
IV. ①TF804.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 094983 号

---

责任编辑: 张艳 陈丽  
责任校对: 吴静

装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 21 字数 390 千字 2015 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

液液萃取是重要的化工分离单元操作。它具有分离效率高、能耗低、生产能力大、设备投资少、便于快速连续和安全操作等优点，一直受到工业界和研究者的重视。多样化产品的分离、高纯物质的提取、环境污染的严格治理，又极大地促进了萃取分离技术的发展。从化学工程的角度出发，对萃取分离单元操作进行深入地演绎和探究，为萃取分离过程的强化以及新型萃取分离技术的完善和发展提供必要的知识基础，是十分重要的工作。

本书包括物质的溶解特性及常用萃取剂、金属萃取的基本原理、有机物萃取的基本原理、液液萃取相平衡、扩散及相间传质过程、逐级接触液液萃取过程的计算、微分接触连续逆流萃取过程的计算、液液萃取设备的分类及特点、混合澄清器、柱式萃取设备、离心萃取设备、萃取过程的强化、新型萃取分离技术等内容，系统阐述了液液萃取的基本原理、平衡关系、过程速率、应用设备及设计计算、萃取过程强化途径，并介绍了新型萃取分离技术。本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业研究生教材或教学参考书，也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员参考。

本书引用了大量文献资料。对于他们的工作成果，作者在此一并表示感谢。此外，书中的许多内容是作者和作者指导的博士研究生及硕士研究生多年从事的研究工作及公开发表的研究成果。这些研究工作一直受到国家自然科学基金重点项目和一般项目的支持。另外，感谢杨基础教授、王涛教授、王运东教授在第14章编写中所做的工作。

随着现代过程工业的发展，面对新的分离工艺要求，萃取分离也面临着新的挑战 and 机遇，出现了一批新型萃取分离技术。随着萃取分离技术的发展和研究工作的不断深入，各种新观点、新技术仍在不断出现和完善。本书力求对液液萃取过程涉及的化工基础问题做较为系统的分析，旨在表述萃取分离单元操作的规律性的知识。由于作者自身的学术水平和研究实践的限制，书中难免有不全面乃至错误之处，希望得到专家、同行和广大读者的赐教和斧正。

戴猷元

2015年5月

**第 1 章 概述** 001 /

1.1 液液萃取过程 .....	001
1.2 液液萃取技术的发展和應用 .....	002
1.3 液液萃取中的基本概念 .....	004
1.3.1 分配定律和分配常数 .....	004
1.3.2 分配系数 .....	006
1.3.3 萃取率 .....	006
1.3.4 相比和萃取因子 .....	007
1.3.5 萃取分离因数 .....	007
1.3.6 物理萃取与化学萃取 .....	008
1.4 液液萃取技术的研究内容及方法 .....	009
参考文献 .....	010

**第 2 章 物质的溶解特性及常用萃取剂** 011 /

2.1 物质溶解过程的一般描述 .....	011
2.2 物质在溶剂中的溶解特性 .....	012
2.2.1 物质在水中的溶解特性 .....	012
2.2.2 物质在有机溶剂中的溶解特性 .....	014
2.3 物质萃取的各种影响因素 .....	015
2.3.1 空腔作用能和空腔效应 .....	015
2.3.2 被萃溶质亲水基团的影响 .....	017
2.3.3 溶质与有机溶剂相互作用的影响 .....	021
2.4 常用的萃取剂 .....	022
2.4.1 萃取剂选择的一般原则 .....	022
2.4.2 中性络合萃取剂 .....	023
2.4.3 酸性络合萃取剂 .....	026
2.4.4 胺类萃取剂 .....	028
2.4.5 螯合萃取剂 .....	030
参考文献 .....	033

**第 3 章 金属萃取的基本原理** 034 /

3.1 金属离子配合物 .....	034
3.1.1 金属离子的水合 .....	034
3.1.2 金属离子配合物的形成及稳定性 .....	035
3.2 中性络合萃取过程 .....	036

3. 2. 1	中性金属配合物的萃取 .....	036
3. 2. 2	金属配阴离子加合阳离子的萃取过程 .....	037
3. 3	酸性络合萃取过程及螯合萃取过程 .....	038
3. 3. 1	酸性络合萃取过程 .....	038
3. 3. 2	螯合萃取过程 .....	039
3. 4	离子缔合萃取过程 .....	040
3. 4. 1	阴离子萃取过程 .....	041
3. 4. 2	阴离子交换过程 .....	041
3. 4. 3	阳离子萃取过程 .....	041
3. 5	金属萃取过程的影响因素 .....	042
3. 5. 1	萃取剂特性的影响 .....	042
3. 5. 2	金属离子成键特性的影响 .....	045
3. 5. 3	萃合物特性及其形成条件和存在环境的影响 .....	046
3. 6	协同萃取过程 .....	049
3. 6. 1	酸性萃取剂和中性萃取剂的协同萃取 .....	050
3. 6. 2	脞与酸性萃取剂的协同萃取 .....	051
3. 6. 3	螯合萃取剂和中性萃取剂的协同萃取 .....	051
3. 6. 4	其他协同萃取体系 .....	051
	参考文献 .....	051

## 第 4 章 有机物萃取的基本原理

052 /

4. 1	简单分子萃取 .....	052
4. 2	有机物络合萃取过程 .....	052
4. 2. 1	有机物络合萃取的过程描述 .....	052
4. 2. 2	有机物络合萃取体系的基本特征 .....	053
4. 2. 2. 1	分离对象的特性 .....	053
4. 2. 2. 2	络合剂的特性 .....	053
4. 2. 2. 3	稀释剂的选择 .....	055
4. 2. 3	有机物络合萃取的高效性和高选择性 .....	055
4. 3	有机物络合萃取过程的机理分析 .....	056
4. 3. 1	络合萃取的作用机制 .....	056
4. 3. 2	络合萃取的萃合物结构 .....	057
4. 3. 3	络合萃取的历程 .....	058
4. 3. 3. 1	中性磷氧类络合剂络合萃取有机羧酸的历程 .....	058
4. 3. 3. 2	胺类络合剂络合萃取有机羧酸的两种历程 .....	058
4. 3. 3. 3	胺类络合剂络合萃取苯酚的两种历程 .....	060

4. 3. 3. 4 酸性磷氧类萃取剂络合萃取有机胺类的两种历程 .....	060
4. 4 有机物络合萃取的特征性参数 .....	061
4. 4. 1 分离溶质的疏水性参数 $\lg P$ .....	061
4. 4. 2 分离溶质的电性参数 $pK_a$ .....	062
4. 4. 3 络合剂的表现碱(酸)度 .....	063
4. 4. 3. 1 络合萃取剂表现碱(酸)度的定义 .....	064
4. 4. 3. 2 络合萃取剂表现碱(酸)度的测定方法 .....	065
4. 4. 3. 3 络合萃取剂表现碱(酸)度的影响因素 .....	066
4. 4. 4 络合剂相对碱(酸)度 .....	067
4. 4. 4. 1 以被萃溶质为对象的络合萃取剂相对碱(酸)度的定义 .....	068
4. 4. 4. 2 络合萃取剂相对碱(酸)度的测定方法 .....	069
参考文献 .....	069

## 第 5 章 液液萃取相平衡

071 /

5. 1 物理萃取相平衡 .....	071
5. 1. 1 物理萃取相平衡的一般性描述 .....	071
5. 1. 2 弱酸或弱碱的萃取相平衡 .....	072
5. 1. 3 萃取相溶质自缔合的萃取相平衡 .....	074
5. 1. 4 混合溶剂物理萃取的相平衡 .....	076
5. 2 化学萃取的相平衡 .....	076
5. 2. 1 化学萃取相平衡的一般性描述 .....	076
5. 2. 2 萃合物化学组成的确定 .....	078
5. 2. 3 络合萃取相平衡的质量作用定律分析方法 .....	080
5. 3 萃取相平衡的图示方法 .....	081
5. 3. 1 完全不互溶体系直角坐标图 .....	082
5. 3. 2 三角形相图 .....	082
5. 3. 2. 1 三角形相图中的组成表示法 .....	083
5. 3. 2. 2 杠杆法则 .....	083
5. 3. 2. 3 液液平衡关系在三角形相图上的表示法 .....	084
5. 3. 2. 4 液液相平衡在直角坐标上的表示法 .....	087
5. 4 萃取相平衡的模型预测方法 .....	088
参考文献 .....	090

## 第 6 章 扩散及相间传质过程

092 /

6. 1 分子扩散及涡流扩散 .....	092
6. 1. 1 分子扩散 .....	092

6. 1. 2	扩散系数 .....	094
6. 1. 3	单相中的稳态分子扩散 .....	096
6. 1. 3. 1	等摩尔反向扩散 .....	097
6. 1. 3. 2	单向扩散 .....	098
6. 1. 4	涡流扩散 .....	099
6. 2	相间传质 .....	099
6. 2. 1	对流传质 .....	100
6. 2. 2	相间传质模型 .....	101
6. 2. 3	分传质系数 .....	103
6. 2. 4	总传质系数 .....	103
6. 3	界面现象及其影响 .....	104
6. 3. 1	Marangoni 效应 .....	105
6. 3. 2	Taylor 不稳定性 .....	106
6. 3. 3	表面活性剂的影响 .....	106
6. 4	液滴传质特性 .....	107
6. 4. 1	液滴和液滴群的运动 .....	107
6. 4. 2	液滴和液滴群的传质 .....	109
6. 4. 2. 1	液滴生成阶段的传质 .....	109
6. 4. 2. 2	液滴自由运动阶段的传质 .....	110
6. 4. 2. 3	液滴凝并阶段的传质 .....	112
6. 4. 2. 4	考虑液滴内外传质的总传质系数 .....	112
	参 考 文 献 .....	114

## 第 7 章 逐级接触液液萃取过程的计算 116 /

7. 1	单级萃取过程及其计算 .....	117
7. 1. 1	溶剂部分互溶体系 .....	117
7. 1. 2	溶剂不互溶体系 .....	119
7. 2	多级错流萃取过程及其计算 .....	120
7. 2. 1	溶剂部分互溶体系 .....	120
7. 2. 2	溶剂不互溶体系 .....	123
7. 3	多级逆流萃取过程及计算 .....	124
7. 3. 1	溶剂部分互溶体系 .....	125
7. 3. 1. 1	三角形坐标图求理论级数 .....	125
7. 3. 1. 2	直角坐标图求理论级数 .....	127
7. 3. 2	溶剂不互溶体系 .....	128
7. 3. 3	多级逆流萃取过程的最小萃取剂用量 .....	129



7. 3. 3. 1 溶剂部分互溶体系 .....	129
7. 3. 3. 2 溶剂不互溶体系 .....	131
7. 3. 4 两相完全不互溶体系的多级逆流萃取过程计算 .....	132
7. 4 复合萃取 .....	133
7. 4. 1 完全不互溶体系的萃取率和去污系数 .....	134
7. 4. 2 完全不互溶体系的物料衡算和操作线 .....	134
7. 4. 3 双溶质组分分离的操作条件选择原则 .....	135
7. 4. 4 多级逆流复合萃取过程的图解法 .....	136
7. 4. 5 多级逆流复合萃取过程的公式解法 .....	136
参考文献 .....	138

**第 8 章 微分接触连续逆流萃取过程的计算** 139 /

8. 1 柱塞流模型 .....	139
8. 2 萃取柱内流动的非理想性 .....	142
8. 2. 1 非理想流动和停留时间分布 .....	142
8. 2. 2 萃取柱内的轴向混合及其影响 .....	145
8. 3 考虑萃取柱内轴向混合的计算模型 .....	146
8. 3. 1 级模型 .....	146
8. 3. 2 返流模型及其求解方法 .....	147
8. 3. 2. 1 返流模型的建立 .....	147
8. 3. 2. 2 线性平衡关系时返流模型的求解方法 .....	148
8. 3. 2. 3 非线性平衡关系时返流模型的求解方法 .....	151
8. 3. 3 扩散模型及其求解方法 .....	151
8. 3. 3. 1 扩散模型的建立 .....	152
8. 3. 3. 2 线性平衡关系时扩散模型方程的解析解及其简化 .....	153
8. 3. 3. 3 分散单元高度及其近似计算 .....	156
8. 3. 4 前混现象 .....	158
8. 4 萃取柱轴向混合参数的实验测定 .....	159
8. 4. 1 扰动响应技术及其数据处理方法 .....	159
8. 4. 1. 1 扰动响应法及模型方程 .....	159
8. 4. 1. 2 扩散模型方程 .....	160
8. 4. 1. 3 几种主要的模型参数求取方法 .....	161
8. 4. 1. 4 几种数据处理方法的比较 .....	165
8. 4. 2 稳态浓度剖面法 .....	166
8. 4. 2. 1 基于扩散模型的单变量估值法 .....	167
8. 4. 2. 2 基于返流模型的多变量估值法 .....	168

8. 4. 3 动态响应曲线法 .....	169
参 考 文 献 .....	171

## 第 9 章 液液萃取设备的分类及特点 173 /

9. 1 液液萃取设备的基本条件和主要类型 .....	173
9. 2 液液萃取设备的性能特点 .....	174
9. 2. 1 液液萃取设备的特点 .....	174
9. 2. 2 液液萃取设备的液泛流速和比负荷 .....	175
9. 2. 3 萃取设备的传质速率和总传质系数 .....	177
9. 3 液液萃取设备的选择 .....	179
参 考 文 献 .....	180

## 第 10 章 混合澄清器 181 /

10. 1 混合澄清器及其类型 .....	181
10. 2 箱式混合澄清器的特点 .....	185
10. 3 混合澄清器的设计 .....	186
10. 3. 1 混合室的设计 .....	187
10. 3. 2 澄清室的设计 .....	188
10. 4 混合澄清器的操作 .....	189
参 考 文 献 .....	190

## 第 11 章 柱式萃取设备 192 /

11. 1 柱式萃取设备的类型和特点 .....	192
11. 1. 1 喷淋萃取柱 .....	192
11. 1. 2 填料萃取柱 .....	192
11. 1. 3 筛板萃取柱 .....	193
11. 1. 4 脉冲筛板萃取柱和脉冲填料萃取柱 .....	194
11. 1. 5 振动筛板萃取柱 .....	195
11. 1. 6 转盘萃取柱 ( RDC ) .....	196
11. 1. 7 混合澄清型萃取柱 .....	197
11. 2 填料萃取柱的设计计算 .....	198
11. 2. 1 液滴平均直径 $d_p$ 的计算 .....	199
11. 2. 2 特性速度和液泛流速计算 .....	200
11. 2. 3 总传质系数的计算 .....	201
11. 2. 4 柱高的计算 .....	201

11.3 筛板萃取柱的设计计算	201
11.3.1 液滴平均直径的计算	201
11.3.2 特性速度和液泛流速计算	202
11.3.3 筛板萃取柱传质性能计算	204
11.4 脉冲筛板萃取柱的设计计算	205
11.4.1 液滴平均直径的计算	205
11.4.2 特性速度和液泛流速计算	206
11.4.3 脉冲筛板萃取柱的操作特性	207
11.4.4 脉冲筛板萃取柱的传质特性计算	209
11.4.5 脉冲筛板萃取柱的设计计算举例	210
11.5 转盘萃取柱的设计计算	211
11.5.1 液滴平均直径的计算	211
11.5.2 特性速度和液泛流速计算	212
11.5.3 转盘萃取柱的操作特性	214
11.5.4 转盘萃取柱的传质特性计算	215
11.5.5 转盘萃取柱的设计计算步骤	215
11.6 柱式萃取设备的性能比较	216
参考文献	220

## 第 12 章 离心萃取设备

223 /

12.1 离心萃取器及其类型	223
12.1.1 离心萃取器的分类	223
12.1.2 连续接触离心萃取器	224
12.1.3 逐级接触离心萃取器	225
12.2 离心萃取器的关键参数	228
12.2.1 离心分离因数 $\alpha$	228
12.2.2 离心萃取器的压力平衡和界面控制	229
12.2.2.1 离心力场条件下的流体静力学方程	229
12.2.2.2 转筒式离心萃取器的界面控制	229
12.2.3 离心萃取器的分离容量	231
12.2.4 离心萃取器的级效率	232
参考文献	233

## 第 13 章 萃取过程的强化

234 /

13.1 单元操作和单元过程	234
13.2 “场”、“流”分析的一般性概念	235

13. 2. 1	“场”、“流”的定义及特征 .....	235
13. 2. 2	“场”、“流”分析的基本内容 .....	236
13. 2. 2. 1	“流”和“场”的存在是构成分离过程或反应过程的 必要条件 .....	236
13. 2. 2. 2	“流”和“场”按不同方式组合可以构成不同的过程 .....	237
13. 2. 2. 3	调控“流”和“场”的作用可以实现过程强化 .....	238
13. 2. 2. 4	多种“流”和多种“场”的组合可以产生新的过程 .....	239
13. 2. 3	常用分离过程的“场”、“流”分析 .....	241
13. 3	从基本原理出发强化萃取过程 .....	242
13. 3. 1	提高过程的传质推动力 .....	242
13. 3. 2	增大相际总传质系数 .....	251
13. 3. 3	增加相间传质面积 .....	254
13. 4	耦合技术及过程强化 .....	255
13. 4. 1	过程耦合技术 .....	255
13. 4. 1. 1	同级萃取反萃取耦合过程 .....	255
13. 4. 1. 2	萃取发酵耦合过程 .....	260
13. 4. 1. 3	膜技术与过程耦合 .....	263
13. 4. 2	化学作用对萃取分离过程的强化 .....	264
13. 4. 3	附加外场对萃取分离过程的强化 .....	266
参 考 文 献	.....	268

## 第 14 章 新型萃取分离技术

271 /

14. 1	概述 .....	271
14. 2	液膜技术 .....	272
14. 2. 1	概述 .....	272
14. 2. 2	液膜技术的构型和操作方式 .....	274
14. 2. 2. 1	乳状液膜过程 .....	274
14. 2. 2. 2	支撑液膜过程 .....	275
14. 2. 2. 3	封闭液膜过程 .....	276
14. 2. 3	液膜分离过程的传质机理及促进传递 .....	277
14. 2. 3. 1	液膜分离过程的传质机理 .....	277
14. 2. 3. 2	液膜分离过程的促进迁移 .....	278
14. 2. 4	乳状液膜 .....	280
14. 2. 4. 1	乳状液膜体系的组成 .....	280
14. 2. 4. 2	乳状液膜分离工艺 .....	282
14. 2. 4. 3	乳状液膜体系的渗漏及溶胀 .....	283

14. 2. 5	支撑液膜体系 .....	284
14. 2. 6	封闭液膜体系 .....	285
14. 3	超临界流体萃取技术 .....	287
14. 3. 1	概述 .....	287
14. 3. 2	超临界流体及其性质 .....	287
14. 3. 3	超临界流体萃取工艺 .....	291
14. 3. 3. 1	超临界流体-固体萃取工艺 .....	291
14. 3. 3. 2	液体的超临界流体逆流萃取工艺 .....	292
14. 3. 3. 3	溶剂循环 .....	293
14. 3. 3. 4	溶质和溶剂的分离 .....	294
14. 3. 4	超临界流体萃取设备 .....	294
14. 4	双水相萃取技术 .....	295
14. 4. 1	概述 .....	295
14. 4. 2	双水相体系的形成 .....	295
14. 4. 3	双水相体系的主要参数 .....	297
14. 4. 4	双水相萃取的特点及两相分配 .....	298
14. 4. 4. 1	双水相萃取的特点 .....	298
14. 4. 4. 2	影响双水相萃取分配的因素 .....	298
14. 4. 5	亲和双水相萃取技术 .....	300
14. 5	膜萃取技术 .....	300
14. 5. 1	概述 .....	300
14. 5. 2	膜萃取的研究方法及数学模型 .....	301
14. 5. 2. 1	膜萃取的研究方法 .....	301
14. 5. 2. 2	膜萃取过程的传质模型 .....	301
14. 5. 3	膜萃取的影响因素 .....	304
14. 5. 3. 1	两相压差 $\Delta p$ 的影响 .....	304
14. 5. 3. 2	两相流量的影响 .....	304
14. 5. 3. 3	相平衡分配系数与膜材料的浸润性能的影响 .....	304
14. 5. 3. 4	体系界面张力和穿透压 .....	305
14. 5. 4	中空纤维膜萃取的过程设计 .....	306
14. 5. 4. 1	分传质系数关联式 .....	306
14. 5. 4. 2	中空纤维膜器中流动的非理想性 .....	306
14. 5. 4. 3	中空纤维膜萃取过程强化的途径 .....	307
14. 5. 4. 4	中空纤维膜萃取器的串联和并联 .....	308
14. 6	胶团萃取技术和反胶团萃取技术 .....	308
14. 6. 1	概述 .....	308
14. 6. 2	胶团的结构及性质 .....	309

目  
录  
CONTENTS

14. 6. 3	胶团萃取 .....	310
14. 6. 4	聚合物胶团萃取 .....	311
14. 6. 5	浊点萃取 .....	311
14. 6. 6	反胶团的结构及性质 .....	313
14. 6. 7	反胶团体系的增溶及溶质传递 .....	315
14. 6. 8	蛋白质的反胶团萃取研究 .....	316
参 考 文 献	.....	317

# 第1章

## 概述

### 1.1 液液萃取过程

液液萃取，又称溶剂萃取，它是分离液体混合物的重要单元操作之一。在待分离的液体混合物中加入一种与其不溶或部分互溶的液体萃取剂，形成料液相-萃取相的两相系统，利用混合液中各组分在两相中的分配差异，使某些组分较多地从料液相进入萃取相，从而实现混合液分离的操作称为液液萃取。

在萃取过程中，加入的溶剂称为萃取剂。混合液中待分离的组分称为溶质。萃取剂应对溶质具有较大的溶解能力，或可与溶质生成“萃合物”，实现相转移。液体混合物中的其他组分应与萃取剂不互溶或部分互溶。

图 1-1 是一种简单萃取过程示意图。将萃取剂加到混合液中，搅拌使其互相混合，因溶质在料液相-萃取相的两相间并不呈现平衡状态，溶质从料液相向萃取相中扩散，使溶质与料液相中的其他组分分离。萃取过程实质上是液液两相间的传质过程。

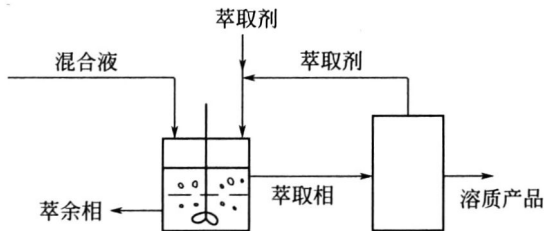


图 1-1 萃取过程示意图

通常，萃取过程在常温下进行，萃取的结果是萃取剂提取了溶质成为萃取相，分离出溶质的混合液料液相成为萃余相。萃取相是混合物，需要用精馏或反萃取等方法进行分离，得到含溶质的产品和萃取剂，萃取剂供循环使用。萃余相通常含有少量萃取剂，也需应用适当的分离方法回收其中的萃取剂。

用萃取法分离液体混合物时，混合物中的溶质既可以是挥发性物质，如各类有机物，也可以是非挥发性物质，如无机盐类。萃取过程本身具有常温操作、无相变以及选择适当溶剂可以获得较高分离因数等优点，在很多情况下还显示出技术经济上的优势。

## 1.2 液液萃取技术的发展和應用

液液萃取技术的出现和发展可以追溯到 19 世纪中期，一个最为典型的例子是 Peligot 等利用二乙醚作萃取剂分离提取硝酸铀酰（1842 年）<sup>[1]</sup>。随着社会经济的发展，特别是化学工业的发展，人们不断发现液液萃取技术可以用于无机物质和有机物质的分离提取。在总结液液萃取平衡实验数据的基础上，Nernst 在 1891 年根据热力学原理提出了分配定律，阐明了液液分配平衡关系。Nernst 分配定律的提出，为萃取化学的发展，为萃取技术与工程的发展奠定了最初的理论基础。1908 年，Edeleanu 首先把溶剂萃取技术应用于石油工业，用液态二氧化硫作为溶剂从煤油中除去芳香烃<sup>[2]</sup>。20 世纪 40 年代以后，随着原子能工业的发展，核燃料的生产需求极大地促进了液液萃取技术的研究和应用，大量的工作集中于铀、钍、钷及其他金属的萃取工艺及设备的研究中。萃取技术的后续工作体现在萃取工艺与工程的基础理论研究、液液萃取技术的拓展应用及新型萃取技术的发展等方面。液液萃取技术在湿法冶金、核燃料的加工和后处理、化学工业、石油炼制、矿物资源的综合利用、医药工业、食品工业、生物化工、环境工程以及海洋资源利用等领域得到了广泛的应用。

20 世纪 40 年代以来，由于原子能工业的发展，液液萃取技术在核燃料的加工和后处理方面获得应用。铀的分离提取是工业上第一个采用的金属萃取工艺。最先应用的萃取剂是磷酸三丁酯（TBP）-煤油，其后又使用了二（2-乙基己基）磷酸（D2EHPA）-磷酸三丁酯-煤油为萃取剂，或使用胺类萃取剂。在辐照核燃料后处理过程中，建立了以磷酸三丁酯（TBP）-煤油为萃取剂、包含 2~3 个萃取循环的 Purex 流程。目前，在核燃料的加工和后处理领域，溶剂萃取法几乎完全代替了传统的化学沉淀法。

四十多年来，由于有色金属使用量剧增，开采的矿石中的品位又逐年降低，促使萃取法在这一领域迅速发展起来。用 LIX63、LIX64、LIX65 等螯合萃取剂从铜的浸取液中提取铜是 20 世纪 70 年代以来湿法冶金的重要成就之一。一般认为，只要价格与铜相当或超过铜的有色金属如钴、镍、锆、铪等，都应该优先考虑用溶剂萃取法进行提取，有色金属冶炼已逐渐成为溶剂萃取应用的重要领域。例如，用甲基异丁基酮（MIBK）从含有硫氰酸盐的盐酸溶液中萃取铪，是在锆、铪分离中首先研究成功并获得工业应用的萃取工艺技术；其后，又出现了使用 TBP 为萃取剂的硝酸及硝酸盐溶液中的锆、铪分离新工



艺。萃取工艺还在稀土金属分离中得到系统研究和应用，并成功用于回收铟、锗、镉、镓、铊、钪、铈、铌、钽等稀有金属。

溶剂萃取在无机酸的提取工艺中也得到应用。例如，从磷矿石浸出液中用 C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 醇类或磷酸三丁酯为溶剂萃取磷酸，从硼矿石浸出液中用 2-乙基己基醇或二元醇、多元醇萃取硼酸等。

随着石油炼制和化学工业的发展，液液萃取已广泛应用于石油化工的各类有机物质分离和提纯工艺之中。其中，轻油裂解和铂重整产生的芳烃和非芳烃混合物的分离是重要的例子。芳烃和非芳烃混合物中，各组分的沸点非常接近，用一般的精馏方法进行分离很不经济。液液萃取法分离芳烃和非芳烃混合物最早采用的溶剂是液体 SO<sub>2</sub>。此后开发了以二甘醇（二乙二醇醚）为萃取剂的 Udex 流程、以环丁砜为萃取剂的 Shell 流程、以 *N*-甲基吡咯烷酮为萃取剂的 Arosolvan 流程、以二甲亚砜为萃取剂的 DMSO 流程、以四甘醇（四乙二醇醚）为萃取剂的 Tetra 流程、以 *N*-甲酰基吗啉为萃取剂的 Formex 流程等萃取工艺。以环丁砜为溶剂的 Sulfolane 萃取法采用的溶剂性能优异，工艺流程合理，得到了广泛的工业应用。另外，对难分离的乙苯、二甲苯体系，组分之间的相对挥发度接近于 1，用精馏方法分离不仅回流比大，而且塔板高达 300 多块，操作和设备费用极大。采用萃取操作以 HF-BF<sub>3</sub> 作萃取剂，从 C<sub>8</sub> 馏分中分离二甲苯及其同分异构体的工作已见报道。

液液萃取技术在制药化工和精细化工中也得到了广泛应用。可以说，萃取分离在制药工业、精细化工产业中占据着十分重要的地位。

在生化药物制备过程中，生成很复杂的有机液体混合物。这些物质大多为热敏性物质，选择适当的溶剂进行萃取分离，可以避免受热分解或降解，提高有效物质的收率。青霉素生产中，用间歇发酵得到的发酵液，经过过滤后，以醋酸丁酯为溶剂进行浓缩和精制，经过两次萃取循环，可以得到青霉素的浓溶液，然后进一步加工制得产品。此外，在红霉素、林可霉素、植物生长促进剂赤霉素等的生产中采用萃取操作，也取得了良好的效果。

有机酸是一类重要的有机化合物，发酵法生产的有机酸料液的浓度很低，并伴有其他杂酸生成。液液萃取方法是一种可行的提取分离和浓缩有机酸的手段。用磷酸三丁酯（TBP）从发酵液中萃取分离柠檬酸的工艺方法就是典型的例子。

天然植物中有效成分的提取也经常采用溶剂萃取方法，如麻黄素的萃取分离、咖啡因的萃取分离、银杏黄酮的提取和浓缩等。用正丙醇从亚硫酸纸浆废水中提取香兰素是香料工业中应用萃取方法的例证。在食品工业中，液液萃取方法也是一种常用的分离提纯手段。在油脂加工过程中可以利用萃取手段脱除游离脂肪酸和脱蜡，油脂生产的副产品中的有价物质，如维生素 E、磷脂等常用萃取法提取分离。食品中的功能性成分或风味物质、香料的提取一般采用浸