

液-液萃取

Liquid-Liquid Extraction

李洲 秦炜 编著



化学工业出版社

液-液萃取

Liquid-Liquid Extraction

李 洲 秦 炜 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是一部论述液-液萃取过程基本理论、萃取过程计算和萃取设备的专著。书中重点讨论了萃取溶剂的选择原则、萃取平衡及其影响因素,不同萃取模式的过程计算;进而介绍了萃取动力学,萃取过程的优化;并在此基础上分别介绍了广泛应用的主要萃取设备、它们的类型、设计放大和操作特性,所涵盖的内容具有新颖性和实用性。

本书可作为化工或相关专业在校大学生和研究生的教材或教学参考书,也可在湿法冶金、核化工、石油化工、环境化工和制药等行业从事萃取技术研究和生产实践的科研技术人员提供理论和技术指导。

图书在版编目(CIP)数据

液-液萃取/李洲,秦炜编著. —北京:化学工业出版社, 2012.10

ISBN 978-7-122-15315-9

I. ①液… II. ①李…②秦… III. ①液液萃取
IV. ①TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 213763 号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:糜家铃

责任校对:洪雅姝

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:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张33 字数672千字 2013年1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:128.00 元

版权所有 违者必究

前言



众所周知，液-液萃取是化工分离过程中的重要单元操作，经过一个多世纪的研究发展，特别是历经近几十年的工业实践，更加显现了它的高效提取和精细分离的技术特点，从而使它在水法冶金（核燃料前后处理、稀土和有色、稀贵金属的提取分离等）、石油化工（芳烃抽提、糠醛精制等）、医药化工（抗生素提取等）、环境化工（废水和废物处理、有价金属元素和物品的回收利用）以及化学分析（多作为预处理手段）等诸多领域获得了日益广泛的应用。

20 世纪 80 年代为了满足教学的需要，清华大学化工系的李以圭、李洲、费维扬和杨基础曾编写了《液-液萃取过程和设备》一书（分上、下册）。该书的出版得到了广大读者的肯定评价，使用过该书的华东理工大学的沈福钧教授在 1987 年出版的《教学研究》刊物上曾评价说：“这是一本我国当前对液-液萃取过程及设备最新最完整的教材和重要的参考书，是一本唯一可作为系统教材的好书。”此书经有关专家推荐和评审，于 1987 年获得了核工业总公司优秀教材一等奖。1993 年在经过多年教学和科研实践的基础上由李洲担任主编，柯友之担任主审对此书进行了修订，出版了该书的修订本。距今已有 19 年了，在此期间，萃取技术有了长足的发展，国内外又有多部有关萃取的专著和手册问世和大量的研究论文发表，其中的专著包括有：

① Godfrey J C, Slater M J. Liquid-Liquid Extraction Equipment. John Wiley & Sons, 1994.

② 汪家鼎，陈家镛主编. 溶剂萃取手册. 化学工业出版社，2001.

③ Marcus Y, Sengupta A K. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advance, V. 15, Elsevier, 2002.

④ Rydberg J and Cox M et al. Solvent Extraction Principles and Practice. 2nd Revised and Expanded. M. Dekker. Inc. 2004.

⑤ Muller E, Berger R, Blass E et al. Liquid-Liquid Extraction (Published Online 15 Jan 2008)//Bellussi G, Bohnet M, Bus J et al. Ullmann's Encyclopedia of Industriail Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

⑥ Frank T C, Dahuron L, Holden B S, Prince W D, Seibert F and Wilson L C. Sec. 15. Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operation and Equipment. //eds: Green D W, Perry R H. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition. New York: McGraw-Hill, 2007.

⑦ 朱屯，李洲等编著. 溶剂萃取. 化学工业出版社，2008.

⑧ Ritcey G M. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, V. 1-2, Revised Edition, Montreal, Guebec, Canada: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2008.

⑨ 马荣骏. 萃取冶金. 冶金工业出版社, 2009.

此外, 还有内容丰富且逐年进行更新的“Aspen Process Manual”。

它们各有侧重和特点, 这些著作均给我们提供了进一步学习参考和借鉴的机会。同时基于近十几年的教学和科研实践, 为了更好地满足教学和科研的需要, 以及出于我们的社会责任感, 我们在原有基础上再次编写了此书, 并定名为《液-液萃取》。

液-液萃取不同于溶剂萃取, 后者包括了更广泛的领域, 如固-液萃取的浸出过程、超临界流体萃取过程以及膜萃取过程等。本书定名为《液-液萃取》, 是为了更好地突出重点, 仅限于讨论两液相之间的萃取传质过程。

本书立足于讲清液-液萃取过程的基本理论, 追求实用性和新颖性, 即从液-液萃取过程的研究和生产实践出发, 力求涵盖近年来国内外萃取技术研究的新成果和新进展。

此书保留了原《液-液萃取过程和设备》的基本框架, 但对其内容进行了充实和更新。另外新编了“液-液萃取动力学”及“液-液萃取过程优化”等章节。过去人们往往把关注的焦点放在萃取平衡方面, 而对萃取动力学的内容涉及较少, 实际上萃取动力学和萃取平衡对了解萃取过程以及萃取设备的设计是同样重要的。萃取热力学对深入研究萃取过程显然是非常重要的, 但由于李以圭教授已出版过专著《金属溶剂萃取热力学》, 故有关萃取热力学的内容由于篇幅所限, 本书不再收入。考虑到教学的需要, 本书仍然保留了例题和习题, 但计算程序部分不再保留。

《液-液萃取》全书共分为 13 章, 1~9 章重点介绍了液-液萃取过程平衡, 萃取动力学和两相传质过程及不同萃取方式(模式)过程的计算方法; 10~13 章介绍了主要类型的萃取设备, 它们的操作原理和基本设计计算方法。秦炜编写其中的 5、7、12 章, 其余各章和有关内容由李洲编写。

在此, 我们再次对编写《液-液萃取过程和设备》一书的原作者和审稿人表示衷心的感谢; 对给予我们热情支持的广大读者致以诚挚的谢意, 希望你们在使用本书的过程中进一步提出宝贵意见和给予批评指正; 感谢化学工业出版社编辑和有关工作人员的指导和大力支持; 同时, 也要感谢家人在本书编写过程中给予的支持和无私的帮助。此外, 我们还要特别感谢北京泽华化学工程有限公司为本书出版给予的大力支持。



2012 年 10 月于北京清华园

目 录



1 概论	1
1.1 液-液萃取的基本概念	1
1.2 液-液萃取技术的发展和应 用	2
1.3 液-液萃取体系的组成	3
1.3.1 萃取剂	4
1.3.2 稀释剂	7
1.3.3 改良剂	7
1.3.4 协同萃取剂	7
1.4 液-液萃取体系的分类	30
1.4.1 按萃取剂的结构类别分类	30
1.4.2 按有无化学反应分类	31
1.4.3 按萃取机理分类	31
1.5 液-液萃取研究的基本内容	34
1.5.1 萃取剂和萃取体系的选择	34
1.5.2 萃取平衡研究和萃取工艺及 操作条件的确定	37
1.5.3 萃取动力学	37
1.5.4 萃取方式(模式)的 确定	37
1.5.5 萃取循环方式的确定	37
1.5.6 萃取流程的建立	38
1.5.7 萃取设备的选型、结构设计 以及操作条件的确定	38
1.6 新萃取体系的开发应用	40
1.6.1 双水相萃取体系	40
1.6.2 液-液-液三相萃取体系	41
符号表	41
习题	42
参考文献	42
2 液-液萃取平衡	44
2.1 萃取平衡的基本参数——萃取分 配常数、萃取分配系数和萃取分 离系数	44
2.1.1 萃取分配常数	44
2.1.2 萃取分配系数	45
2.1.3 萃取分离系数	46
2.2 萃取平衡关系和萃取分配数据的 表征	47
2.2.1 图示方法	47
2.2.2 萃取平衡模型	54
2.3 萃取平衡的影响因素	59
2.3.1 萃取剂和萃取体系的组成	59
2.3.2 水相中工艺条件的影响	60
2.3.3 萃取操作条件的影响	62
2.4 双水相萃取的萃取平衡和影响 因素	63
2.4.1 双水相萃取的萃取平衡	63
2.4.2 双水相萃取平衡的影响 因素	64
符号表	65
习题	66
参考文献	66
3 单级萃取过程	68
3.1 萃取过程中两相体积不变或变化 很小时的物料衡算方法	69

3.1.1 分配系数为常数的萃取体系	69	3.4 接近萃取平衡程度的表征——萃取级效率	76
3.1.2 分配系数为变数的萃取体系	69	3.5 表征萃取效果的主要指标——萃取率和净化系数（去污系数）	77
3.1.3 复杂萃取体系	70	3.5.1 萃取率	77
3.2 萃取过程中两相体积有显著变化时的物料衡算方法	72	3.5.2 净化系数	79
3.2.1 两相不互溶的情况	72	3.6 单级萃取过程的适用性和局限性	80
3.2.2 两相部分互溶的情况	73	符号表	81
3.3 单级萃取过程中的极限溶剂/料液比	76	习题	81
		参考文献	82

4 逐级接触的多级萃取过程

4.1 多级错流萃取过程	83	变体	109
4.1.1 多级错流萃取过程的操作原理	83	4.2.8 多级逆流萃取过程与多级错流萃取过程的比较	112
4.1.2 多级错流萃取过程的计算法和图解法	84	4.3 分馏萃取过程	113
4.2 多级逆流萃取过程	87	4.3.1 分馏萃取过程的操作原理和过程参数	113
4.2.1 多级逆流萃取过程的操作原理	87	4.3.2 两相不互溶体系分馏萃取过程的图解法	115
4.2.2 两相不互溶体系多级逆流萃取过程的计算法和图解法	88	4.3.3 两相不互溶体系分馏萃取过程的计算法	123
4.2.3 两相部分互溶体系多级逆流萃取过程的图解法	102	4.3.4 两相部分互溶体系分馏萃取过程的图解法和计算方法	138
4.2.4 多级逆流萃取过程的其他计算或图示方法	105	4.3.5 分馏萃取过程中流比的选择和极限流比的确定	141
4.2.5 四元萃取体系多级逆流萃取过程的解法	106	4.3.6 带有回流的分馏萃取过程	149
4.2.6 多级逆流萃取过程中萃取剂极限用量和极限流比的图解确定	108	4.3.7 分馏萃取过程的变体	165
4.2.7 多级逆流萃取过程的		符号表	167
		习题	168
		参考文献	173

5 连续接触的多级逆流萃取过程

5.1 柱塞流模型	175	计算	183
5.1.1 连续逆流传质和传质单元	175	5.1.4 理论级和理论级当量高度	185
5.1.2 两相不互溶时传质单元数的计算	177	5.2 萃取柱内的轴向混合	186
5.1.3 一般情况下传质单元数的		5.2.1 基本概念	186
		5.2.2 萃取柱内的轴向混合	188

5.2.3 常用数学模型简介	189	解法	192
5.3 扩散模型及其近似解法和数值 解法	190	符号表	201
5.3.1 扩散模型	190	习题	202
5.3.2 扩散模型的近似解法和数值		参考文献	202
6 液-液萃取过程的实验方法	204		
6.1 多级错流和多级逆流萃取过程的 实验方法	204	6.2 多级逆流萃取实验装置	215
6.1.1 多级错流萃取过程	204	6.2.1 连续操作的多级逆流液-液 萃取器(台架规模)	215
6.1.2 多级逆流萃取过程	204	6.2.2 微型混合澄清槽	216
6.1.3 分馏萃取过程	209	6.2.3 微型环隙式离心萃取器	216
6.1.4 带有回流的分馏萃取过程 ..	213	符号表	216
6.1.5 微分接触的多级逆流萃取 过程	214	习题	217
		参考文献	217
7 扩散原理和相际传质过程	218		
7.1 扩散原理	218	7.2.2 传质过程的模型	233
7.1.1 概述	218	7.2.3 总传质系数	236
7.1.2 分子扩散	219	7.2.4 传质方程式及其应用	238
7.1.3 扩散系数	220	7.2.5 界面现象及其对传质的 影响	239
7.1.4 液体中的稳定分子扩散	225	符号表	241
7.1.5 对流扩散	229	习题	242
7.2 相际传质过程	231	参考文献	242
7.2.1 传质系数	231		
8 液-液萃取过程动力学	243		
8.1 萃取动力学研究的重要性	243	8.3.2 实验研究方法	251
8.2 萃取动力学过程的控制机制	244	8.3.3 实验数据处理	253
8.2.1 传质方程	244	8.4 萃取动力学研究示例	253
8.2.2 萃取动力学过程控制机 制的类型	246	8.4.1 磷酸三丁酯萃取硝酸的萃取 动力学	254
8.2.3 确定萃取动力学过程控制机 制的若干因素	247	8.4.2 羟肟萃取铜的萃取动 力学	258
8.2.4 萃取动力学过程控制机制的 判定	248	8.5 提高萃取传质速率的主要 手段	261
8.3 萃取动力学的实验研究装置和研 究方法	249	符号表	262
8.3.1 实验研究装置	249	习题	263
		参考文献	263

9 液-液萃取过程的优化 265

- 9.1 优化目标或目标函数 265
- 9.2 液-液萃取过程若干问题的优化 266
 - 9.2.1 萃取溶剂的优选 266
 - 9.2.2 萃取工艺和萃取操作条件的确定和优化 267
 - 9.2.3 萃取方式的优化考虑 271
 - 9.2.4 萃取设备若干操作参数和结构的优化 272
 - 9.2.5 液-液萃取过程的总体优化 276
- 符号表 276
- 习题 277
- 参考文献 277

10 液-液萃取设备概述 279

- 10.1 萃取设备内的基本过程 279
- 10.2 液-液萃取设备的分类 280
- 10.3 萃取设备的性能比较和适用性 281
- 10.4 萃取设备的选择 286
 - 10.4.1 萃取设备的选择因素 286
 - 10.4.2 萃取设备选择指南 287
- 10.5 萃取设备的主要性能参数 290
- 符号表 291
- 习题 291
- 参考文献 291

11 混合澄清槽 292

- 11.1 混合澄清槽的类型 292
 - 11.1.1 箱式混合澄清槽 294
 - 11.1.2 浅层澄清的混合澄清槽 296
 - 11.1.3 I. M. I. 混合澄清槽 296
 - 11.1.4 Kemira 混合澄清槽 297
 - 11.1.5 Denver 混合澄清槽 298
 - 11.1.6 Krebs 混合澄清槽 298
 - 11.1.7 双混合室混合澄清槽 299
 - 11.1.8 全逆流混合澄清槽 299
 - 11.1.9 塔型混合澄清萃取器 301
 - 11.1.10 CMS (combined mixer-settler) 萃取器 304
- 11.2 混合槽内的传质和混合槽的放大 305
 - 11.2.1 混合槽的结构型式 306
 - 11.2.2 混合搅拌方式 306
 - 11.2.3 搅拌输入能量的计算 313
 - 11.2.4 混合槽内的液流分散和传质 321
 - 11.2.5 输入功率与萃取传质速率的关系和混合槽的放大 337
 - 11.2.6 输入能量参数的选择 344
 - 11.2.7 混合槽的改进和管线混合器的介绍 347
- 11.3 混合澄清槽内的澄清分相和澄清槽的放大 355
 - 11.3.1 澄清的基本过程 355
 - 11.3.2 澄清槽的设计放大 359
 - 11.3.3 影响澄清速率的诸因素 372
 - 11.3.4 提高澄清速率的几个途径 376
 - 11.3.5 其他加速澄清速率的方法和澄清器的介绍 381
- 11.4 箱式泵混合澄清槽的工艺设计 382
 - 11.4.1 混合室有效体积和结构尺寸的确定 383
 - 11.4.2 澄清室结构尺寸的确定 384
 - 11.4.3 各相口及堰板位置和结构尺寸的确定 384
 - 11.4.4 箱式泵混合澄清槽的设计

计算示例	391	11.6.3 连续相和分散相的控制 和反相	398
11.5 采用 CFD 方法进行混合澄清 槽的优化设计	394	11.6.4 混合相比的调控	399
11.6 混合澄清槽的操作运行	395	11.6.5 相夹带和液泛	400
11.6.1 混合澄清槽的操作运行 步骤	395	符号表	402
11.6.2 混合澄清槽运行的静态 和动态特性	396	习题	404
		参考文献	405

12 萃取柱 (塔) 411

12.1 常用萃取柱简介	411	12.6 脉冲筛板柱	445
12.1.1 简单的重力场中的萃 取柱	411	12.6.1 脉冲筛板柱的结构和 操作	445
12.1.2 机械搅拌萃取柱	413	12.6.2 脉冲筛板柱的液泛流速和 存留分数	448
12.1.3 脉冲萃取柱	418	12.6.3 脉冲筛板柱内的液滴平均 直径	456
12.1.4 振动筛板柱	419	12.6.4 脉冲筛板柱的传质特性 ..	457
12.2 萃取柱流体力学设计基础	420	12.6.5 脉冲筛板柱的轴向混合 ..	465
12.3 萃取柱模拟和设计的计算 方法	421	12.6.6 脉冲筛板柱的发展	466
12.3.1 柱型的选择	422	12.7 振动筛板萃取柱	470
12.3.2 操作流速的计算	422	12.7.1 振动筛板萃取柱的分类和 基本结构	470
12.3.3 柱高的计算	422	12.7.2 振动筛板萃取柱的流体力 学性质	472
12.4 填料萃取柱	423	12.7.3 振动筛板萃取柱的传质 速率	475
12.4.1 填料的选择	423	12.7.4 振动筛板萃取柱的放大 设计	477
12.4.2 填料萃取柱的设计计算 ..	425	符号表	478
12.5 转盘萃取柱 (RDC) 的性能和设 计计算	429	习题	479
12.5.1 转盘柱的液泛流速和存留 分数	431	参考文献	479
12.5.2 转盘柱的液滴平均直径 ..	434		
12.5.3 转盘柱的轴向混合	435		
12.5.4 转盘柱的传质特性	438		
12.5.5 转盘柱的设计计算	440		

13 离心萃取器 486

13.1 离心萃取器的分类和主要型 式简介	487	13.1.4 静态混合器-离心机组合 ..	495
13.1.1 微分接触离心萃取器	487	13.2 表征离心萃取器性能的若 干参数	497
13.1.2 逐级接触离心萃取器	490	13.2.1 离心分离因数	497
13.1.3 逆流萃取倾析器	494	13.2.2 离心萃取器内的压力平衡	

和界面控制	498	性和设计放大	507
13.2.3 离心萃取器的水力学操 作图	502	13.3.1 环隙式离心萃取器的操 作特性	507
13.2.4 离心萃取器的液泛和处 理容量	504	13.3.2 环隙式离心萃取器的设计 放大	513
13.2.5 离心萃取器内分散相的存 留分数	505	符号表	515
13.2.6 离心萃取器内的返混	506	习题	516
13.3 环隙式离心萃取器的操作特 性和设计放大	507	参考文献	516

1 / 概论

1.1 液-液萃取的基本概念

萃取顾名思义就是“提取精华”之意，它的英文单词“Extraction”还有提取、抽提、提炼等意，按这一广义的理解，萃取过程包括了从液相到液相（如碘在水和四氯化碳中的分配），固相到液相（如用白酒浸泡中草药制取药酒），气相到液相（如用水吸收二氧化碳气体），固相到气相，液相到气相等多种情况的传质过程。但是在科学研究和生产实践中，“萃取”一词通常是指溶剂萃取或液-液萃取过程。“溶剂萃取”较“液-液萃取”涵盖了更广泛的领域，它包括了称之为“浸取”的固-液传质过程、液-液萃取过程以及超临界萃取过程等，本书所讨论的内容则只为液-液萃取过程。

在讨论萃取过程时，经常用到“相”一词，所谓“相”，乃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，可用机械的方法将两相分开。例如，一杯水的各部分均具有相同的物理性质和化学组成，因此它是一相。若在水中放进一块冰，冰水共存，这时冰和水的化学组成虽然相同，但它们的物理性质不同，可以用机械的方法将它们分开，所以它们组成为两相。又若在水中加入四氯化碳，由于密度不同，且水与四氯化碳不互溶，则会分成明显的两个液层，此两液层的化学组成和物理性质均不相同，所以也组成为两相。若在水中滴入酒精则有不同的情况，虽然酒精和水的物理性质和化学组成均不相同，但由于二者可以互溶，故不会形成界面，而是组成为均匀的酒精水溶液，这时它仍然只是一相。

一般说来，要实现液-液萃取过程，进行接触的两种液体必须能够形成两相，即它们必须是互不相溶或只是部分互溶的（至少要存在足够范围的两相区）。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（或部分互溶）的另一液相的传质过程。两液相也可以是两水相，即是双水相萃取过程；或是两有机相，如用环丁砜进行芳烃抽提以与烷烃和烯烃分离的过程；当然最常见的还是水相和有机相。

液-液萃取过程通常是从水相到有机相的传质过程，相反的从有机相到水相的传质过程为反萃取过程，如此，萃取过程和反萃取过程即构成了一个萃取循环，其中被传递的物质即称之为被萃取组分。

综上所述，液-液萃取包括两个不同液相（水相-有机相、有机相-有机相和水相-

水相)之间的传质过程,它们适用于不同的场合和需求,后续章节着重讨论的是水相和有机相之间的传质过程。

1.2 液-液萃取技术的发展和应用

早期研究液-液萃取的例子是 E. M. Peligot 在 1842 年用二乙醚萃取硝酸铀酰^[1],液-液萃取技术的最早实际应用是 1883 年 Goëring 用乙酸乙酯(也称醋酸乙酯)一类的溶剂从稀醋酸溶液中萃取醋酸^[2],1908 年 E. Edeleanu 首先将萃取技术应用于石油工业中^[3],他用液态二氧化硫作溶剂从罗马尼亚煤油中萃取去除芳烃。20 世纪 30 年代初期,开始有人研究稀土元素的分离问题,但在很长时间内未取得具有实际价值的成果。20 世纪 40 年代以后,随着原子能工业的发展,基于生产核燃料的需求极大地促进了对萃取化学的研究,特别是在 20 世纪中期,研究采用磷酸三丁酯(TBP)作为核燃料的萃取剂,建立了 Purex 流程^[4]以后,萃取技术得到了日益广泛的发展和应用。

萃取技术的后续发展主要是深化萃取理论研究(包括萃取热力学、萃取动力学和在萃取理论指导下各种新型萃取剂的研制合成等)和萃取工艺的研发及其在各个领域的扩展应用两方面。据统计人们已经对元素周期表中的 94 种元素的萃取性能进行了研究,并对其中部分产物(特别是金属元素)的提取、分离实现了萃取技术的工业化应用;与此相应的是各种型式的萃取设备的改进和新型萃取设备的研制,其主要方向是大型化和高效化。

大量的研究和生产实践表明萃取技术与其他提取分离技术比较具有如下特点。

(1) 高效提取

高效提取是指萃取收率很高,而且特别适用于从稀溶液中进行提取,其典型的例子是核燃料的萃取和发酵液中产物的萃取。在核燃料后处理的 Purex 流程中的铀、钚共萃的萃取循环的萃取收率可达 99.99% 以上;发酵液中的被提取物一般浓度都很低(约 10^{-3} mol/L),但同样可以取得很高的萃取收率。

(2) 精细分离

萃取法既适用于常微量组分的分离,又可用于结构和性质相似的元素或组分的分离。例如在 Purex 流程中铀、钚和裂变产物的分离,常量铀 ($1.5 \sim 1.8$ mol/L) 与微量钚 (10^{-2} mol/L) 的分离经一分馏萃取过程其分离系数可达 $10^3 \sim 10^4$ ^[4]。

在相近金属元素,如镍、钴、钼、钨、铌、钽和稀土元素等的分离中同样可取得高效分离的效果。另对于若干有机同系物和沸点相近(或形成共沸物)的组分的分离,特别是精馏法难以奏效的分离过程,萃取法更凸显其精细分离的特色。

(3) 节能低碳

湿法冶金不仅适用于低品位矿物的处理,而且在节能方面远优于火法冶金,萃取技术即是湿法冶金中的重要核心技术。液-液萃取通常可在常温条件下实现有效的提取和分离。在发酵产品的生产中也有这样的例子,如在赤霉素的生产中多首先采用蒸发处理进行产物的浓缩,这样不仅能耗高,而且由于赤霉素是热敏性物质,其在蒸发过程中损耗率高达 15%,为此,我们研究了可以常温操作的液-液萃取技术代替蒸发进行产物的浓缩,从而取得了既节能又提高产品收率的双重效果^[5]。

(4) 易于实现连续操作和自动控制

传统的提取分离方法,如沉淀法和离子交换法多为间歇操作,而且操作步骤繁复,难以实现连续操作和自动控制,液-液萃取技术则有所不同,在这方面也凸显了它的优越性。

Müller 等^[6]提出萃取技术特别适用于以下 10 个方面;

- ① 沸点相近混合物体系的分离,如芳香族与脂肪族碳氢化合物的分离;
- ② 从水溶液中分离提取高沸点和低浓度溶质,如酚的萃取;
- ③ 高沸点混合物的分离,如维生素的分离;
- ④ 温度敏感组分的分离,如丙烯酸盐和生物制品的分离;
- ⑤ 共沸混合物的分离,如用甲基异丁基酯(MIBE)从水溶液中分离醋酸或甲酸;
- ⑥ 从盐溶液中萃取有机物,如己酸内酯的萃取;
- ⑦ 从聚合物溶液中萃取盐,如酮树脂、多元醇的萃取;
- ⑧ 从低品位矿中萃取金属,如铜的萃取;
- ⑨ 从废水中萃取金属;
- ⑩ 核燃料的生产和辐照核燃料的后处理,即铀、钍的萃取和铀、钍的萃取分离。

实际上,⑧~⑩为一类,即金属元素的萃取。

基于上述,液-液萃取技术在诸如湿法冶金(核燃料的前后处理^[4,7]、有色金属^[7~10]、稀贵金属^[11]和稀土元素^[12]分离),无机化工(磷酸生产、硝酸钾的生产等^[13]),有机和石油化工^[14,15],生化制药^[16,17],废水处理^[18]和分析^[19]等领域中均获得了广泛的应用。对此,在“Handbook of Solvent Extraction”^[13]和“溶剂萃取手册”^[20]中亦有综述。

1.3 液-液萃取体系的组成

液-液萃取体系应由实现萃取传质的水相和有机相两相组成,其中水相的成分一般是已经确定的,而与之搭配的有机相的组成则是待定的。本文所讨论的乃是萃取有机相的体系。

萃取有机相的体系可以是单一萃取剂,也可由萃取剂和稀释剂(有时还需加进改良剂)组成,下面对此分别进行讨论。

1.3.1 萃取剂

1.3.1.1 萃取剂的选择准则

萃取剂的正确选择无疑是圆满实现萃取过程的关键因素,综合若干作者提出的选择准则,加之通过研究实践获得的认识提出如下几个准则:

① 高萃取容量。萃取容量即是在萃取溶剂中的溶质所能达到的浓度,萃取容量越高,即反映萃取溶剂对被萃组分的萃取能力越强。

② 高萃取选择性。即在充分萃取欲萃组分的同时不萃或少萃欲分离组分而取得良好的分离纯化效果。

③ 易于回收复用。在后续处理步骤为反萃取的情况下,可用适当的反萃剂进行有效的反萃取。一般萃取能力越强的萃取剂其反萃取越困难,因此在选择萃取剂时要兼顾二者,而若用蒸馏方法回收萃取溶剂时,则要求溶剂和被萃溶质之间的相对挥发度越大越好。

④ 传质速率快。以有助于减少萃取设备体积,提高生产效率。

⑤ 理化性能好。即具有适宜的密度、黏度、界面张力等,以保证两相能有效地流动、混合和快速分相;同时具有适宜的沸点、闪点和燃点,既要保证萃取的安全操作,又要与后续处理过程实现良好的衔接。如在用蒸馏方法回收萃取溶剂的情况下,萃取剂的沸点不能过高。

由于萃取溶剂需长期循环使用,因此其良好的稳定性(热稳定性、化学稳定性、辐射稳定性等)非常重要,否则,不仅会增加溶剂在生产过程中的损耗,而且其降解产物可能会污染萃取溶剂,从而影响它的复用性能。

⑥ 低水溶性。以减少萃取剂在萃取过程中的损耗,或可去除从萃余液中蒸馏回收萃取溶剂的处理步骤,这一点对于萃取过程的经济性至关重要。

⑦ 不乳化或低乳化趋势,以保证萃取过程的顺利进行。

⑧ 安全性好和环境友好。为此则要求溶剂有良好的物性和无毒或很低的毒性,这一方面是保障安全生产的需要,同时也是基于产品中溶剂残留的限制,这一要求对于制药和食品的萃取过程尤为重要。

⑨ 价廉、易得,有工业批量生产。

应该指出的是上述各项要求往往不能同时满足,因为其中一些准则本身就是相互矛盾的,如易萃则反萃难、质优则价高等,因此,在选择萃取剂时必须根据萃取对象、萃取条件的具体情况加以综合考虑,力求发挥某一萃取体系的优点,再设法克服其不足之处。

1.3.1.2 萃取剂的若干物性参数

在有关萃取剂的资料和“溶剂手册”^[21,22]中列有的萃取剂和溶剂的物性及其他技术参数一般有:熔点,沸点,蒸气压,介电常数,偶极矩,相对密度,黏度,表面张力,燃点,闪点,爆炸极限,毒性以及在水中的溶解度(或与水的互溶度)等,下面对此略作分析。

(1) 熔点

熔点不能高于生产厂家所在地的最低气温,以保证溶剂为液态,否则需要进行保温。

(2) 沸点

依据萃取溶剂不同的回收再生的方法而要求不同的沸点范围,如前所述若采用蒸馏方法回收,则沸点不宜太高,而沸点过低,则会增加挥发损耗,而且低沸点溶剂的水溶性一般较大。

(3) 蒸气压

蒸气压与沸点有对应关系,即沸点越低,在同一温度条件下的蒸气压越高,从而会加大溶剂的损耗。

(4) 介电常数

介电常数是反映溶剂极性的一个参数,高极化度、高偶极矩、低摩尔质量和高密度溶剂有高介电常数。烷烃的介电常数最低 ($\epsilon \approx 2$),水居中 ($\epsilon = 80.4$),N-甲基乙酰胺的介电常数最高 ($\epsilon = 191.3$)。Onsager^[23]给出了介电常数与极化度 α 和偶极矩 μ 的关系式:

$$\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{3} \times \frac{M}{\rho} = 4\pi A_V \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1-1)$$

式中 ϵ ——介电常数;

M ——摩尔质量;

ρ ——溶剂密度;

α ——极化度;

μ ——偶极矩;

k ——常数;

T ——热力学温度;

A_V ——Avogadro 常数。

萃取溶剂的极性高有助于极性溶质的萃取,反之亦然,因此介电常数亦为选择萃取剂的一个重要参考依据。

(5) 偶极矩

偶极矩是表征溶剂分子极性大小的另一个参数,它是分子中正负电荷中心间的距离 d 与正负电荷中心所带电量 q 的乘积,即: $\mu = qd$,它与介电常数有同样的参考价值。

(6) 极化度

极化度 α 也是反映溶剂极性的一个重要参数,它为分子的平均偶极矩 μ 与电场强度 E 的比值: $\mu = \alpha E$ 。

Lorenz-Lorentz 式给出了摩尔折射度 M_R 、折射率 n 、摩尔质量 M 、密度和 Avogadro 常数 A_V 的关系^[24]。

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} A_V \alpha \quad (1-2)$$

极化度越大,则在外电场作用下诱导出的偶极矩越大。

(7) 相对密度

两相的密度差越大越有利于分相，最小密度差的建议值为 0.05g/cm^3 。

(8) 表面张力与两相间的界面张力

两相的界面张力值取决于溶剂的表面张力，实验表明界面张力在 $5\sim 25\text{mN/m}$ 之间时均能有良好的液滴破碎和聚合，在高界面张力时，液滴趋于稳定而不易破碎，低界面张力时液滴不易聚合。采用混合澄清槽和萃取柱操作时，建议的最低的界面张力值是 2mN/m [25]。

(9) 黏度

两相的黏度越低，则由于作用于分散相液滴的曳力降低，两相的分离速度越快，连续相的黏度低对分相有利，因此，应尽可能采用黏度大的一相为分散相。

两相密度差、两相间的界面张力和相黏度是在一定温度条件下决定两相分离速度的主要控制因素。

(10) 闪点

闪点即发生闪燃的最低温度，闪点越低，引起火灾的危险性越大。

(11) 燃点

燃点即着火点，是可燃物发生燃烧的最低温度。一般液体的燃点远高于闪点。

(12) 爆炸极限

它是保证生产安全的重要因素，特别是其爆炸下限应处在安全范围之内。

闪点、燃点及爆炸极限对液-液萃取的安全操作是非常重要的。

(13) 毒性

毒性是另一个安全控制因素，溶剂的毒性通常用 LD_{50} 表示，它是单位质量实验用动物（大白鼠或小白鼠）的半致死剂量。溶剂的毒性按其大小可分为剧毒、高毒、中毒、低毒、微毒和无毒等不同等级（也有其他分级方法），应严格禁止应用剧毒、高毒溶剂。

为了控制生产和保证产品安全，还会对车间空气中溶剂的浓度和产品中的溶剂残留量提出限制指标。

(14) 与水的互溶性

一方面是溶剂在水中的溶解度，它是选择萃取剂的一个重要因素，显然，溶剂的水溶性越低越好，低水溶性有利于减少溶剂的损耗和降低从萃残液中回收溶剂的能耗，并有助于减少二次污染；另一方面是水在溶剂中的溶解度，溶剂中过多的溶解水将影响它的萃取能力。应该指出的是在一般手册中给出的溶解度数据均为常温（ 20°C 或 25°C ）和纯水条件下的溶解度，由于实际生产工艺条件有所不同，故应注意温度变化和水相组成的变化对溶解度的影响。另外，由于不同手册所引的数据出处不同，其溶解度数据也可能有别，故在引用时应谨慎地进行比较核查，必要时还需自行进行实验验证。此外，还有摩尔质量、气相热容、液相热容、溶解度参数等也是考察溶剂性能的参考指标。

1.3.1.3 常用萃取剂和溶剂

综合已有文献数据，并按萃取剂的类别分类，若干代表性萃取剂和溶剂及其物性参数如表 1-1 所示。