

液-液萃取 过程设计

Liquid-Liquid Extraction Process Design

李洲 编著



化学工业出版社

液-液萃取 过程设计

Liquid-Liquid Extraction Process Design

李洲 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是作者在多年大量液-液萃取研究的基础上总结萃取过程设计中的若干重要规律的一部著作，亦可视为已出版的《液-液萃取》一书的续篇，或称之为其“应用篇”。作者从自身的研究和生产实践中选取了金属元素萃取和抗生素、有机酸萃取等多项具有代表性的液-液萃取流程进行了深度剖析，具体讨论了针对不同萃取对象时萃取溶剂的选择，萃取机制分析，萃取工艺和操作条件的确定，萃取流程的设计和萃取设备的选择等诸问题，揭示了萃取技术的“高效提取，精细分离，节能低碳”的技术特点。文中首次披露了大量的原始研究实验数据，“解禁”了先前有所保留的萃取工艺技术。同时介绍了在相关领域液-液萃取技术应用的最新进展。

作者通过研究实践，总结了若干成功和失利两方面的经验教训，这些在本文中均有所体现，希望这方面的论述能对广大读者有所启示和帮助。

和《液-液萃取》一书同样，本书适用于化工和相关专业的本科、专科大学生，特别适合在湿法冶金、核化工、医药化工、环境化工等领域从事液-液萃取技术研究和生产的广大科技人员作为参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

液-液萃取过程设计/李洲编著. —北京：化学工业出版社，2018.7

ISBN 978-7-122-32178-7

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 106031 号

责任编辑：成荣霞
责任校对：王素芹

文字编辑：孙凤英
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 装：三河市航远印刷有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 24 $\frac{3}{4}$ 字数 595 千字 2019 年 2 月北京第 1 次印刷



购书咨询：010-64518888 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：198.00 元

版权所有 违者必究

前言

Preface

自恩师滕藤教授引领笔者进入溶剂萃取的教学和研究领域至今已近 60 年了,笔者对恩师和其他前辈的指导、帮助终生不忘。由于职责所在和个人兴趣的驱使,笔者大半生一直从事液-液萃取的教学和理论及实验研究,曾长期主讲“液-液萃取过程和设备”等专业主干课程;在萃取理论研究方面,通过多年的教学和研究实践,笔者和同事们已经出版了多部论著或译著;在实验研究方面,主要从事了萃取工艺过程的工艺改造和萃取技术的扩展应用工作,研究领域涉及核化工、水法冶金、医药化工和环境化工。

20 世纪 60 年代笔者曾有幸参与辐照核燃料后处理的 Purex 萃取流程的工艺研究,至今仍记忆犹新。

在 Purex 和其他相应萃取流程的研究中萃取技术的“高效提取,精细分离”的技术特点得到了最集中的体现。进而我们将其应用于制药工业的研究领域,早于 1995 年即成功开发了适用于大环内酯类抗生素红霉素萃取的新的反应萃取体系,至今已在国内红霉素生产厂得到广泛应用;所开发的协同萃取体系亦已在麦白霉素和麦迪霉素生产厂获得了应用,为厂家和社会创造了显著效益。在萃取技术的扩展应用方面,在赤霉素萃取和乙二醛水溶液萃取纯化等工艺研究中均获得了开创性的研究成果,并已用于工业生产。

本书分 14 章,对几项有代表性的萃取技术的应用项目进行了深度剖析,以期对液-液萃取过程设计中萃取溶剂的选择、萃取机制分析、萃取工艺和操作条件的确定、萃取流程的设计以及萃取设备的选择等有更进一步的认识。所选项目包括:

- (1) 辐照核燃料后处理的 Purex 萃取流程;
- (2) 稀土元素的萃取分离流程;
- (3) 电镀污泥中有价金属元素的萃取法提取分离流程;
- (4) 青霉素的萃取提取工艺流程;
- (5) 大环内酯类抗生素(红霉素、麦白霉素)的萃取提取工艺流程;
- (6) 林可霉素的萃取提取流程;
- (7) 衣康酸的萃取;
- (8) 赤霉素的萃取浓缩;
- (9) 乙二醛水溶液的萃取纯化。

进而介绍了萃取技术扩展应用的若干领域:①代替沉淀法进行产物的直接提取;②代替离子交换法用于产物的萃取提取;③代替蒸发用于产物的浓缩;④代替水蒸气蒸馏用于产物的纯化;⑤代替精馏用于性质相近产物的精细分离;⑥用于产物的介质转换;⑦萃取转移法制备无机盐;⑧用于废水、废渣处理,进行资源的综合回收;⑨用于化学分析的预处理。

选择以上萃取流程进行剖析的原因一是它们多是笔者所亲历或亲为，二是以上诸萃取流程各具特色，具有代表性和典型性，三是这些萃取流程多是已获生产应用，或是通过技术鉴定或获国家发明专利以及获科技成果奖励的研究成果。

笔者希望读者通过阅读本书不仅对以上项目的具体内容有所了解，更重要的是能够据此“举一反三”，更好地了解溶剂萃取技术的“高效提取，精细分离，节能低碳”的精髓，掌握萃取技术的应用技巧，扩展它的应用领域。

笔者特别感谢曾参加上述有关课题实验研究的所有同事、学生（研究生和本科生）和合作方的参试人员，本书的编辑出版正是笔者与他们共同辛勤研究的成果。

笔者衷心感谢读者在对已出版的《液-液萃取》一书（李洲、秦炜编著，化学工业出版社，2013年1月）的书评中所提出的宝贵意见，希望在本书中对该书的不足之处给予一定的弥补。

本书作为《液-液萃取》一书的续篇，更具有实用性。希望此“续篇”能对从事萃取技术研究和应用的同行们以启示和帮助。本书已尽量避免重复在《液-液萃取》一书中已经详述的内容，建议读者必要时参考前书，以有助于对本书的解读。

在此笔者再次申明应注意区分“液-液萃取”和“溶剂萃取”，不能将二者等同。“液-液萃取”是两液相之间的传质过程，而“溶剂萃取”则包含“固-液”（通称为“浸取”）、“液-液”以及“超临界流体-液”或“超临界流体-固”（通称为超临界萃取）等多种两相间的传质过程，因此“液-液萃取”只是“溶剂萃取”的一个组成部分。本书论及的内容除了在第12章中“溶剂萃取在化学分析中的应用”部分涉及溶剂萃取之外，其他全部内容均局限于“液-液萃取过程”。

笔者非常感谢费维扬院士对本书的推荐和出版社的编辑为本书的出版所付出的辛劳及家人、友人的无私支持、帮助，也希望广大读者继续给予批评指导，提出宝贵意见，谢谢。

李洲

于北京清华园

目录

Contents

第1章 概述 / 001

1.1 液-液萃取过程设计的基本内容 / 001

1.1.1 萃取剂和萃取有机相体系的选择确定 / 001

1.1.2 萃取和反萃取工艺条件与操作条件的确定 / 011

1.1.3 萃取方式的确定和萃取流程的设计 / 012

1.1.4 萃取设备的选型、设计 / 013

1.1.5 萃取车间的设计 / 014

1.2 液-液萃取过程的研究程序和方法 / 014

1.2.1 实验室实验研究阶段 / 014

1.2.2 工厂现场试验阶段 / 016

1.2.3 工业生产验证阶段 / 017

1.3 萃取流程剖析 / 017

附表 1-1 若干代表性萃取剂和溶剂及其物性参数 / 018

符号表 / 040

希腊字母 / 040

参考文献 / 040

第2章 铀、钚萃取分离的典型流程——Purex 萃取流程剖析 / 042

2.1 Purex 萃取流程处理对象的特点和要求 / 042

2.2 Purex 萃取流程中采用的对应技术措施 / 044

2.2.1 选择适宜的萃取剂和萃取剂-稀释剂体系 / 044

2.2.2 优化萃取工艺条件 / 046

2.2.3 通过调节铀的价态实现铀和钚的萃取分离 / 050

2.2.4 利用温度效应 / 051

2.2.5 发挥流比的调节作用 / 054

2.2.6 采取多萃取循环和分馏萃取方式 / 054

2.3 三萃取循环 Purex 萃取流程工艺和操作条件的确定 / 054

2.3.1 共去污萃取循环 / 055

2.3.2 铀、钚分离萃取循环 / 056

2.3.3 钚净化萃取循环 / 056

2.3.4 铀净化萃取循环 / 056

2.4 三萃取循环 Purex 萃取流程中萃取和反萃理论级数的计算示例 / 057

2.4.1 HA 共去污柱分馏萃取理论级数的计算 / 057

2.4.2 HC 反萃柱反萃取理论级数的计算 / 058

2.5 简化的二萃取循环的 Purex 萃取流程 / 059

2.6 萃取设备的选择 / 059

2.6.1 核燃料后处理用萃取设备的选择原则 / 059

2.6.2 萃取设备在核燃料后处理厂中的应用 / 061

符号表 / 063

希腊字母 / 063

参考文献 / 063

第 3 章 稀土元素萃取分离流程 / 065

3.1 稀土元素的组成和特性 / 065

3.2 稀土元素的溶剂萃取法提取分离精制 / 066

3.2.1 稀土萃取剂和萃取机制 / 066

3.2.2 稀土元素萃取分离的若干影响因素 / 070

3.2.3 稀土元素的萃取动力学 / 084

3.2.4 稀土元素萃取分离过程中工艺和操作条件的确定原则 / 087

3.2.5 稀土元素萃取串级的级数计算 / 087

3.2.6 稀土元素的萃取分离流程示例 / 087

3.2.7 稀土元素萃取的萃取设备选择 / 095

符号表 / 095

希腊字母 / 095

参考文献 / 095

第 4 章 溶剂萃取法处理电镀污泥浸出液回收有价值金属元素 (Fe、Cu、Zn、Cd、Cr、Ni) 的工艺流程剖析 / 098

4.1 电镀污泥的产生和治理 / 098

4.1.1 电镀污泥的产生 / 098

4.1.2	电镀污泥再资源化的方案设计	/ 099
4.2	实验步骤和方法	/ 100
4.3	Fe (III) 的萃取分离	/ 101
4.3.1	萃取剂的选择	/ 101
4.3.2	P507 萃取 Fe (III) 的工艺	/ 102
4.4	Cu (II) 的萃取	/ 104
4.4.1	萃取剂的选择	/ 104
4.4.2	Cu (II) 的萃取动力学	/ 104
4.4.3	Cu (II) 的萃取平衡	/ 105
4.4.4	N510 萃取和反萃取 Cu (II) 的工艺条件——Cu (II) 的萃取串级实验	/ 106
4.5	Zn (II)、Cd (II)、Cr (III)、Ni (II) 四元体系的萃取分离	/ 108
4.5.1	萃取剂的选择	/ 108
4.5.2	Zn (II)、Cd (II)、Cr (III)、Ni (II) 四元体系中各金属元素的萃取平衡数据的测定	/ 124
4.5.3	Zn (II)、Cd (II)、Cr (III)、Ni (II) 四元体系萃取分离的萃取串级实验	/ 131
4.5.4	Cd (II)、Cr (III)、Ni (II) 三元体系萃取分离的萃取台架试验	/ 133
4.5.5	几点结论	/ 136
4.6	Zn (II)、Cd (II)、Ni (II) 三元体系的萃取分离	/ 136
4.6.1	Zn (II)、Cd (II)、Ni (II) 三元体系中萃取平衡数据的测定	/ 136
4.6.2	Cd (II)、Ni (II) 二元体系中萃取平衡数据的测定	/ 141
4.6.3	Zn (II)、Cd (II)、Ni (II) 三元体系的萃取串级实验	/ 143
4.6.4	Cd (II)、Ni (II) 二元体系的萃取串级实验	/ 145
4.6.5	Ni (II) 萃取和反萃取的串级实验	/ 147
4.7	Zn (II)、Ni (II) 二元体系的萃取分离	/ 148
4.7.1	P204 萃取分离 Zn (II)、Ni (II) 萃取平衡数据的测定	/ 148
4.7.2	Zn (II)、Ni (II) 二元体系的萃取串级实验	/ 149
4.7.3	Ni (II) 的萃取和反萃取	/ 154
4.8	萃取流程工艺和操作条件总汇	/ 155
4.8.1	实验研究内容	/ 155
4.8.2	Cu (II)、Zn (II)、Cd (II)、Ni (II) 体系萃取分离的工艺和操作条件	/ 155

4.8.3 Cu(II)、Zn(II)、Ni(II) 体系萃取分离的工艺和操作条件 / 157

4.9 反萃液的处理——产品制备 / 157

4.9.1 反萃液处理的工艺路线 / 157

4.9.2 产品质量分析 / 158

4.10 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)、Ni(II) 体系和 Cu(II)、Zn(II)、Ni(II) 体系萃取分离的工艺流程 / 159

4.11 萃取设备的选择 / 161

4.12 过程经济估算 / 161

4.12.1 经济估算基准 / 162

4.12.2 产值计算 / 162

4.12.3 萃取和反萃取过程的能耗(电耗、煤耗)和溶剂消耗 / 162

4.12.4 主要操作费用估算 / 163

4.13 可供参考的多金属萃取分离流程 / 164

4.13.1 从电镀废水或污泥浸出液中萃取分离有价值金属 / 164

4.13.2 从电器和电子废物/垃圾的硫酸浸出液中萃取分离有价值金属
Cu、Zn、Cd、Ni / 166

4.13.3 从湿法冶金废水中萃取分离有价值金属 / 167

符号表 / 169

希腊字母 / 169

参考文献 / 169

第 5 章 青霉素的萃取 / 172

5.1 青霉素的理化特性 / 172

5.1.1 青霉素的结构和酸碱性 / 172

5.1.2 青霉素的溶解度 / 173

5.1.3 青霉素的稳定性 / 173

5.1.4 青霉素的聚合反应 / 177

5.2 青霉素的萃取工艺 / 177

5.2.1 青霉素若干新萃取体系的开发 / 177

5.2.2 石油亚砷和二异辛基亚砷萃取青霉素 G 的工艺研究 / 184

5.3 青霉素萃取过程中的乳化和破乳 / 206

5.3.1 乳化成因 / 206

5.3.2	如何破乳	/ 206
5.4	建议的萃取流程	/ 207
5.5	青霉素萃取的常用萃取设备	/ 208
	符号表	/ 209
	参考文献	/ 209

第6章 大环内酯类抗生素的萃取(1)——红霉素萃取 工艺流程的剖析 / 211

6.1	红霉素的分子结构和理化性质	/ 211
6.1.1	红霉素的分子结构	/ 211
6.1.2	红霉素的理化性质	/ 212
6.2	红霉素的生产工艺流程	/ 216
6.3	红霉素的中性配合萃取体系的研究	/ 218
6.3.1	萃取剂和萃取体系的筛选	/ 218
6.3.2	异辛醇-加氢煤油体系的研究	/ 223
6.3.3	红霉素的协同萃取体系	/ 246
6.4	红霉素萃取和反萃取的理论级数的计算	/ 251
6.4.1	异辛醇-煤油萃取体系	/ 251
6.4.2	异辛醇-二甲苯协萃体系	/ 252
6.5	红霉素生产厂现场试验结果	/ 252
6.6	乙酸丁酯、异辛醇-煤油、异辛醇-二甲苯三种萃取 体系的技术经济比较	/ 257
6.6.1	萃取机制	/ 257
6.6.2	生产工艺过程	/ 257
6.6.3	经济效益的估算	/ 257
6.6.4	采用异辛醇萃取体系的可行性	/ 258
6.7	红霉素生产用的萃取设备	/ 258
	符号表	/ 259
	希腊字母	/ 259
	参考文献	/ 259

第7章 大环内酯类抗生素的萃取(2)——麦白霉素的萃取 / 262

7.1 麦白霉素的分子结构和理化性质 / 262

7.1.1 麦白霉素的分子结构 / 262

7.1.2 麦白霉素的理化性质 / 262

7.2 麦白霉素的萃取工艺 / 263

7.2.1 萃取剂和萃取体系的筛选 / 264

7.2.2 异辛醇萃取麦白霉素萃取机制的判定 / 265

7.2.3 异辛醇-煤油体系萃取麦白霉素的萃取平衡和萃取动力学实验 / 265

7.2.4 异辛醇-煤油体系中麦白霉素的萃取工艺条件实验 / 268

7.2.5 异辛醇-煤油体系中麦白霉素的反萃取工艺条件实验 / 270

7.2.6 异辛醇-煤油体系萃取麦白霉素的生产全流程实验 / 272

7.2.7 麦白霉素的协同萃取 / 275

7.3 异辛醇萃取体系的经济效益分析 / 276

7.4 麦白霉素生产用萃取设备 / 277

符号表 / 277

希腊字母 / 277

参考文献 / 277

第8章 林可霉素的萃取工艺流程剖析 / 278

8.1 林可霉素的理化特性 / 279

8.1.1 林可霉素的组分组成和分子结构式 / 279

8.1.2 林可霉素的稳定性 / 279

8.1.3 林可霉素的解离 / 280

8.1.4 林可霉素的自缔合和构象 / 281

8.2 林可霉素的中性配合萃取 / 282

8.2.1 萃取剂的选择 / 282

8.2.2 辛醇法萃取 / 282

8.2.3 林可霉素的协同萃取 / 284

8.3 林可霉素的有机羧酸萃取 / 288

8.3.1	实验体系、装置和方法	/ 289
8.3.2	实验结果	/ 289
8.4	林可霉素各萃取工艺的技术经济比较	/ 295
8.5	林可霉素萃取流程的另一设计 (萃取+离子交换)	/ 296
8.6	林可霉素萃取设备的选择、比较	/ 297
8.7	林可霉素萃取工艺和技术的新进展	/ 298
8.7.1	采用双水相萃取 (aqueous two-phase extraction, ATPE) 体系	/ 298
8.7.2	采用双水相浮选技术 (aqueous two-phase floatation, ATPF)	/ 298
	符号表	/ 300
	希腊字母	/ 300
	参考文献	/ 300

第9章 有机衣康酸的萃取工艺 / 303

9.1	有机酸及其萃取的一般规律	/ 303
9.1.1	有机酸萃取的基本萃取体系	/ 303
9.1.2	有机酸萃取的影响因素	/ 305
9.1.3	有机酸的反萃取	/ 306
9.2	衣康酸的提取	/ 307
9.2.1	衣康酸的结构和理化性质	/ 307
9.2.2	衣康酸提取方法的比较	/ 307
9.2.3	溶剂萃取法提取衣康酸	/ 307
9.3	衣康酸萃取的研究进展	/ 311
9.3.1	衣康酸的物理萃取	/ 312
9.3.2	衣康酸的反应萃取	/ 312
9.3.3	衣康酸的发酵-萃取偶联 (一体化) 生产工艺	/ 314

符号表 / 315

希腊字母 / 315

参考文献 / 315

第10章 赤霉素的萃取工艺流程剖析 / 317

10.1	赤霉素的结构和理化性质	/ 317
10.2	赤霉素的提取工艺	/ 318

10.3 采用萃取-反萃取循环代替蒸发浓缩工艺 / 320

10.3.1 萃取剂的选择和萃取体系的确定 / 320

10.3.2 TBP-辛醇-磺化煤油体系 / 324

10.3.3 7402-辛醇-磺化煤油体系 / 331

10.3.4 TBP-辛醇-煤油萃取体系萃取过程的乳化和破乳 / 335

10.3.5 萃取设备的选择 / 339

10.3.6 萃取浓缩工艺的技术经济分析 / 339

10.4 赤霉素萃取工艺的研究进展 / 340

符号表 / 341

参考文献 / 342

第 11 章 乙二醛的萃取纯化工艺流程剖析 / 343

11.1 乙二醛的生产工艺 / 343

11.1.1 乙二醇气相氧化法 / 343

11.1.2 乙醛硝酸氧化法 / 343

11.2 乙二醛水溶液的纯化方法 / 344

11.2.1 乙二醇氧化物产品的纯化 / 344

11.2.2 乙醛氧化物产品的纯化 / 345

11.3 乙二醇氧化液中乙二醛的溶剂萃取法纯化工艺研究 / 346

11.3.1 萃取体系的筛选 / 346

11.3.2 异辛醇-磺化煤油体系和异辛醇-二甲苯体系的萃取工艺研究 / 348

11.3.3 萃取动力学实验 / 349

11.3.4 萃取理论级数的计算 / 351

11.3.5 萃取串级实验 / 352

11.3.6 萃取台架试验 / 352

11.4 萃取设备的选择和设计 / 354

11.5 萃取过程生产运行数据 / 355

11.6 2D 树脂和乌洛托品副产品的制备 / 356

11.7 萃取溶剂的处理和循环复用 / 357

11.8 萃取法纯化乙二醛水溶液的技术经济分析 / 357

符号表 / 358

希腊字母 / 358

参考文献 / 358

第 12 章 液-液萃取技术的扩展应用 / 360

- 12.1 代替沉淀法进行产物的直接提取 / 360
- 12.2 代替重结晶和离子交换法用于产物的提取分离 / 362
- 12.3 代替蒸发法用于产物的浓缩 / 362
- 12.4 代替水蒸气蒸馏法用于产物的纯化 / 362
- 12.5 代替精馏法用于性质相近产物的精细分离 / 362
- 12.6 用于产物的介质转换 / 363
- 12.7 萃取法制备硫酸钾、磷酸二氢钾等无机盐 / 363
 - 12.7.1 萃取法制备硫酸钾 / 363
 - 12.7.2 萃取法制备磷酸二氢钾 / 365
- 12.8 用于废水、废渣处理, 进行综合回收 / 366
- 12.9 溶剂萃取在化学分析中的应用 / 367
- 符号表 / 368
- 参考文献 / 368

第 13 章 液-液萃取过程的环境评价 / 372

- 13.1 液-液萃取过程中可能产生的二次污染 / 372
- 13.2 消除或降低有机溶剂二次污染的可行措施 / 372
 - 13.2.1 料液的处理和萃取溶剂的选择 / 372
 - 13.2.2 萃取和除油设备的选择及操作 / 373
 - 13.2.3 采用对萃余液或废水中的有机溶剂能进行有效“消化”“降解”的生化或其他处理技术 / 373
 - 13.2.4 装设监测装置 / 374
 - 13.2.5 研究开发新型萃取溶剂和技术 / 374
 - 13.2.6 研究采用发酵-萃取偶联的就地 (in situ) 提取技术 / 377
- 参考文献 / 377

第 14 章 液-液萃取过程设计的优化 / 379

- 14.1 “三位一体”的优化目标 / 379
- 14.2 液-液萃取过程设计的优化要点 / 379
- 参考文献 / 381

结束语 / 382

第 1 章 概述

1.1 液-液萃取过程设计的基本内容

液-液萃取过程设计包括的基本内容是：萃取剂和萃取有机相体系的选择确定，萃取工艺条件和操作条件的确定，萃取方式的确定，萃取和反萃取（以下简称为“反萃”）过程理论级数的计算，萃取流程的设计，萃取设备类型选型和设计，萃取单元的车间或工厂设计等。此外，还应包括对流程设计的各个阶段和总体的环境评价及经济评估，下面分述之。

1.1.1 萃取剂和萃取有机相体系的选择确定

针对萃取分离的对象“对症下药”地选定萃取剂是第一位的研究课题，首先所选溶剂必须能顺利地实现与水相的混合传质和两相的分离，即其与水相不互溶或只是部分互溶。在《液-液萃取》一书的表 1-1 列出了有可能作为萃取剂的若干溶剂，其一般的选择准则亦已述及^[1]，现将表 1-1 中的有关数据进行了复核和补充，由于所引数据出处不同，有些数据仍然可能有误差，而且仍存大量的数据空白，特恳请各位读者予以补充和指正。另为了便于阅读，重新调整了版面，作为附件，排在本章之后。

为了阅读方便，对萃取剂的选择准则重录如下：①高萃取容量；②高萃取选择性；③易于反萃取，便于回收复用；④传质速率快，萃取动力学性能好；⑤理化性能好；⑥低水溶性（也可并入⑤，为了突出其重要性而单独列出）；⑦不乳化或低乳化趋势；⑧安全性（稳定性好，无毒或毒性很小）和环境友好；⑨有工业生产，且价廉易得。应予指出的是这九条准则不是各自孤立的，也不是“平起平坐”的。例如，第⑦条、第⑧条往往就会成为某一溶剂能否选用的制约条件，又如第⑨条的溶剂价格则需与它的损耗量、它所萃取的对象的价值以及该溶剂的特效性进行综合评估。

我们在研究实践中采取了以理论分析为先导、以实验筛查为基础的选择萃取剂的方法，即首先根据萃取对象的结构特点，进行萃取机制的分析，进而选择可作为候选的萃取剂，而后再通过实验研究筛选确定适用的萃取剂。如在《液-液萃取》一书中所述，萃取剂按萃取机制可有多种分类方法，本书所述主要是基于徐光宪等提出的分类方法^[2]。

具体选择途径有二：一是根据萃取机制从现有的经过实践检验的常用萃取溶剂中进行选择；二是针对萃取对象研发特定的新的萃取溶剂。相对而言，从常用萃取溶剂中进行选择既有可行性，也有可靠性，这是因为在长期的研究和生产实践中人们已经针对不同的萃取对象研发了多种类型多达数十种可用的萃取溶剂，因此我们首先推荐这种萃取溶剂的选

择途径。而一个新的萃取溶剂从研发到应用需要一个较长的研究和实践检验的过程，但在有特殊需求时这也是必须走的一条途径。

1.1.1.1 根据萃取机制从常用萃取溶剂中进行选择

除了溶剂化萃取溶剂之外，能够进行萃取的溶剂，即萃取剂由功能基和非功能基组成，常见的功能基是 O、N、P、S 等原子，称之为配位原子，它们与其他原子组成活性基团，如羟基（—OH）、羰基（ >C=O ）、磷酰基（ >P=O ）、磷酸基和膦酸基 $\left[\text{>PO(OH)}\right]$ 、氨基（—NH₂）、亚氨基（=NH）、硫醚基（—S—）、磺酸基（—SO₃H）、肟基（=N—OH）、羧基（—COOH）等。其中的配位原子有孤对电子，能与被萃物进行配位成为萃合物而实现被萃物的萃取。

下面列出几种有代表性的常用萃取剂，并摘列了其常规的物性数据，由于一些数据的出处不同，所列数据可能与其他文献数据互有偏差。在表列数据中我们特别关注它们在水中溶解度、饱和蒸气压和比蒸发速度等数据，这些数据可以反映萃取剂在萃取过程中可能损耗的大小。在物性数据表中我们还添加了溶剂的毒性和其在工作场所最大容许浓度的数据，这是考查生产安全的重要指标。另还列入了萃取溶剂与水的共沸点的数据，用以考察从萃余液中回收溶剂的难易。显然溶剂的价格应该是溶剂选择的另一个重要考虑因素，溶剂的价格取决于生产萃取剂的原料成本、溶剂的生产工艺以及市场的供求关系等因素，它们的价格是实时波动的，所以在表中未予列入。

(1) 中性含氧萃取剂中的酯类萃取剂

中性含氧萃取剂属溶剂化萃取溶剂，其中包括酯类、醇类以及醚、酮、醛类等萃取剂。酯类萃取剂中最常见的就是乙酸丁酯（乙酸正丁酯），或称之为醋酸丁酯（醋酸正丁酯），它是在各种抗生素的提取过程中几乎无一例外的首选的萃取剂，在大多数情况下，乙酸丁酯作为萃取剂是单独使用的，它具有良好的萃取性能和理化特性，其具体的性能指标见表 1-1，同时在表中列出了其异构体乙酸异丁酯和乙酸仲丁酯的相关数据，以作比较。

表 1-1 乙酸丁酯等的物性数据

项目	乙酸正丁酯	乙酸异丁酯	乙酸仲丁酯
结构式	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
分子量	116.16	116.16	116.16
熔点/℃	-73.5	-99	-98.9
沸点(760mmHg) ^① /℃	126.114	118.0	112.3
闪点/℃	33(开口)	31.1(开口)	31.1(开口)
燃点/℃	421	422.8	422.8
可燃性	二级易燃	一级易燃	一级易燃
相对密度(20℃)	0.8813	0.8745	0.872
黏度/mPa·s	0.688(25℃)	0.734(20℃)	0.569(20℃)
比蒸发速度	100	160	180
饱和蒸气压(20℃)/kPa	1.33	1.71	

续表

项目	乙酸正丁酯	乙酸异丁酯	乙酸仲丁酯
在水中溶解度	1%(20℃) ^[3]	25g/L(25℃) ^[4]	2.9%(20℃) ^[5]
与水的共沸点(水含量)/℃	(28.7%)90.2	(19.5%)87.5	(25%)85.5
爆炸极限(体积分数)/%	1.4~8.0	2.4~10.5	1.7~15.0
毒性,LD ₅₀ (大鼠经口)/(mg/kg)	14130(低毒)	15400(低毒)	13400(低毒)
工作场所最大容许浓度/(mg/m ³)	300	400	300

① 1mmHg=133.322Pa。

在此，我们特别注意到不同资料给出的它们在水中的溶解度的数据差别很大，在《溶剂手册》^[3]中给出的数据分别是：1.0%（乙酸正丁酯）、0.67%（乙酸异丁酯）、0.62%（乙酸仲丁酯），但其他资料给出的乙酸异丁酯和乙酸仲丁酯的溶解度的数据分别为2.5%^[4]和2.9%^[5]。对此虽然我们还不能给出确切的判断，但是根据我们在实验中实测，乙酸异丁酯和乙酸仲丁酯的水溶性应大于乙酸正丁酯。作为萃取剂应用的乙酸丁酯的主要缺点是水溶性偏大，而且随着温度的升高，其溶解度明显加大，此如表1-2所列^[3]。

表 1-2 乙酸丁酯在水中的溶解度与温度的关系

温度/℃	溶解度(质量分数)/%	
	酯在水中	水在酯中
10	—	1.2
15	0.8	1.28
20	1.0	1.86
25	2.3	—

高的水溶性不仅加大了溶剂在萃取过程中的损耗，而且增加了从萃取废水（萃余液）中回收溶剂的负担，从而增加生产的成本，这也是我们研发新的低水溶性萃取剂代替乙酸丁酯的初衷。乙酸异丁酯和乙酸仲丁酯亦可作为萃取剂使用，而且它们具有一定的价格优势，特别是乙酸仲丁酯的价格较乙酸正丁酯低约30%，但是它们在水中的溶解度更大，从而限制了它们的应用。

在此特别补述一个萃取研究失败的案例，某厂提出了如何提高采用乙酸丁酯萃取利福霉素O的萃取容量的研究课题，经深入研究，并通过小试采取了在乙酸丁酯中添加一定比例的TBP（磷酸三丁酯）的方案，满足了提高萃取容量的要求。后来考虑到乙酸异丁酯的价格又略低于乙酸丁酯，于是进行了乙酸异丁酯代替乙酸丁酯加TBP的萃取试验，小试也很“成功”。为此，我们特意到天津购买了10t乙酸异丁酯托运到厂，但投产应用的结果大出所料，溶剂的损耗大大高于原来的乙酸丁酯，这一工艺改革则以失败告终。从这一案例中我们取得的教训其一是要慎重比较审核文献中给出的萃取剂的重要物性数据，如此处提到的水溶性数据，特别是当某些文献给出“不溶”或“微溶”的字眼时，就需格外慎重；二是在小试中很难对溶剂损耗之类的技术指标做出比较判断，为了做出这种判断，必须进行适度放大规模的试验。