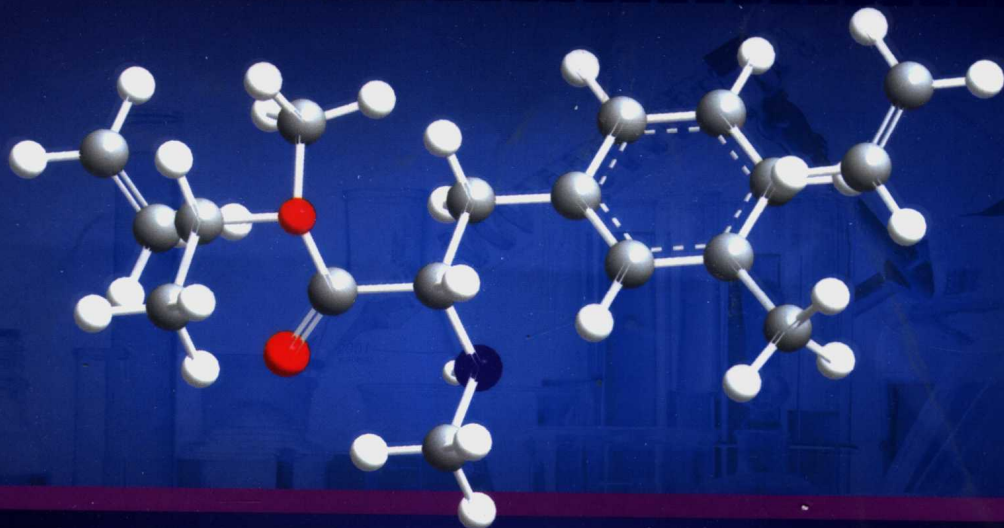




新型萃取分离技术的发展及应用

XINXING CUIQU FENLI JISHU DE FAZHAN JI YINGYONG

戴猷元 主编



化学工业出版社

随着现代过程工业的发展,出现了一系列新型萃取分离技术,展现了广阔的应用前景。本书系统阐述了有机物稀溶液络合萃取技术、液膜分离技术、超临界流体萃取技术、双水相萃取技术、膜萃取技术、胶团萃取技术和反胶团萃取技术、外场强化萃取技术、其他新型萃取分离技术等新型萃取分离技术的基本原理、过程特征、各类体系的分离工艺、应用实例和前景。

本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的教学参考书,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

新型萃取分离技术的发展及应用/戴猷元主编. —北京:
化学工业出版社, 2007. 7
ISBN 978-7-122-00734-6

I. 新… II. 戴… III. ①萃取-化工过程②分离-化工过程 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 097764 号

责任编辑: 陈志良
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 丁建华
装帧设计: 史利平

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: 北京云浩印刷有限责任公司

装订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 21¼ 字数 446 千字 2007 年 8 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: 50.00 元

版权所有 违者必究

前 言

溶剂萃取具有分离效率高、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。随着现代过程工业的发展，人们对分离技术提出了越来越高的要求，多样化产品的分离、高纯物质的提取、环境污染的严格治理，大大促进了分离科学和技术的发展。面对新的分离要求，作为“成熟”的单元操作——萃取分离也面临着新的挑战 and 机遇。通过萃取分离与其他单元操作过程的耦合和对萃取分离过程的强化，出现了一批新型萃取分离技术。这些新型萃取分离技术的完善和发展已经成为分离科学与技术领域研究开发的重要方向，展现了广阔的应用前景。

本书系统阐述了有机物稀溶液络合萃取技术、液膜分离技术、超临界流体萃取技术、双水相萃取技术、膜萃取技术、胶团萃取技术和反胶团萃取技术、外场强化萃取技术、其他新型萃取分离技术等新型萃取分离技术的基本原理、过程特征、各类体系的分离工艺、应用实例和前景。

本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的教学参考书，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。

本书的第1章由戴猷元撰写，第2章由戴猷元、秦炜、张瑾撰写，第3章由戴猷元、张瑾撰写，第4章由王涛撰写，第5章由杨基础撰写，第6章由戴猷元、王玉军撰写，第7章由王运东、戴猷元撰写，第8章由骆广生、秦炜撰写，第9章由秦炜、戴猷元撰写，全书由戴猷元审阅定稿。

本书的一般性参考文献为汪家鼎、陈家镛主编的《溶剂萃取手册》（化学工业出版社，2001），本书还参考了部分文献资料。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。

目前，新型萃取分离技术的研究工作在不断深入，各种新观点、新技术仍在不断出现和完善。本书力求对新型萃取分离技术进行较为系统的阐述，旨在进行更广泛、更深入的交流和切磋。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不妥之处，希望得到专家、同行和广大读者的赐教和斧正。

作 者

2007年5月

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 有机物稀溶液络合萃取技术	3
2.1 概述	3
2.2 络合萃取过程的特征	4
2.2.1 分离对象的特性	5
2.2.2 络合剂的特性	5
2.2.3 稀释剂的选择	6
2.2.4 络合萃取的高效性和高选择性	7
2.3 络合萃取的相平衡及机理分析	7
2.3.1 络合萃取的相平衡描述	7
2.3.2 络合萃取的作用机制分析	10
2.3.3 络合萃取的两种历程	11
2.4 常用的络合萃取剂	12
2.5 络合萃取剂的再生方法	15
2.5.1 温度摆动效应	16
2.5.2 pH 值摆动效应	17
2.5.3 稀释剂组成摆动效应	17
2.5.4 挥发性有机碱的 pH 值摆动效应	18
2.6 有机羧酸稀溶液的络合萃取	19
2.6.1 磷氧类萃取剂对有机羧酸稀溶液的络合萃取	20
2.6.2 胺类萃取剂对有机羧酸稀溶液的络合萃取	23
2.7 酚类稀溶液的络合萃取	31
2.7.1 中性磷氧类络合萃取剂萃取酚类稀溶液	33
2.7.2 胺类络合萃取剂萃取酚类稀溶液	35
2.7.3 影响酚类稀溶液络合萃取的两个重要因素	40
2.8 有机胺类稀溶液的络合萃取	41
2.8.1 苯胺类稀溶液的络合萃取	42
2.8.2 脂肪胺类稀溶液的络合萃取	45
2.9 醇类稀溶液的络合萃取	47

2.9.1	羧酸、磷酸酯对醇类稀溶液的络合萃取	49
2.9.2	酚类有机物对醇类稀溶液的络合萃取	49
2.9.3	金属有机盐对醇类稀溶液的络合萃取	51
2.9.4	醇类稀溶液络合萃取的盐效应	52
2.10	两性官能团有机物稀溶液的络合萃取	53
2.10.1	氨基酸稀溶液的络合萃取	55
2.10.2	对氨基酚稀溶液的络合萃取	57
2.10.3	氨基苯甲酸稀溶液的络合萃取	59
2.10.4	对氨基苯磺酸稀溶液的络合萃取	60
2.11	络合萃取技术在分离纯化中的应用	62
2.11.1	络合萃取分离双组分有机酸的基本原理	62
2.11.2	乳酸-乙酸双组分体系的络合萃取分离	64
2.11.3	丙酸-乙酸双组分体系的络合萃取分离	66
2.11.4	乙醛酸-草酸双组分体系的络合萃取分离	67
2.11.5	乙醛酸-乙醇酸双组分体系的络合萃取分离	68
2.11.6	双组分体系的络合萃取分离工艺的选择	69
2.12	络合萃取技术在有机废水处理中的应用	70
2.12.1	醋酸废水的络合萃取处理	70
2.12.2	苯甲酸废水的络合萃取处理	72
2.12.3	H 酸、DSD 酸废水的络合萃取处理	73
2.12.4	含酚废水的络合萃取处理	75
2.12.5	苯胺废水的络合萃取处理	79
2.12.6	硝基苯废水的络合萃取处理	80
2.12.7	其他有机物废水的络合萃取处理	80
	符号说明	81
	参考文献	82

第3章	液膜分离技术	85
3.1	概述	85
3.1.1	液膜分离技术的特征	85
3.1.2	乳状液膜与微乳液膜	87
3.1.3	支撑液膜	90
3.1.4	预分散溶剂萃取	92
3.2	液膜分离机理及促进传递	95
3.2.1	液膜分离机理的类型	95
3.2.2	液膜分离过程的传质推动力	96
3.2.3	两种促进迁移	100
3.3	液膜体系的组成	103

3.3.1 膜溶剂	104
3.3.2 表面活性剂	104
3.3.3 流动载体(萃取剂)	106
3.3.4 膜内相(反萃剂)	108
3.4 液膜分离的工艺流程及影响因素	108
3.4.1 液膜分离的工艺流程	108
3.4.2 液膜分离工艺条件的影响	111
3.4.3 液膜体系的渗漏及影响因素	112
3.4.4 液膜体系的溶胀及影响因素	113
3.4.5 支撑液膜体系的稳定性	114
3.5 液膜分离过程的数学模型	115
3.5.1 双膜模型	115
3.5.2 有效膜厚模型	115
3.5.3 渐进模型	116
3.5.4 支撑液膜传质模型	117
3.6 液膜分离技术的应用	119
3.6.1 烃类混合物的分离及其他气体分离	119
3.6.2 含酚废水处理	120
3.6.3 含氨废水处理	120
3.6.4 金属离子的分离	121
3.6.5 湿法冶金中浸出液的分离	122
3.6.6 液膜技术在其他领域的应用	122
3.7 液膜分离过程的技术经济评价	123
3.8 液膜技术的新进展	124
符号说明	126
参考文献	127

第4章 超临界流体萃取技术	129
4.1 概述	129
4.2 超临界流体萃取体系的热力学和传递现象	129
4.2.1 超临界流体及其性质	129
4.2.2 超临界流体萃取体系的溶解度和选择性	134
4.2.3 超临界流体萃取体系的传热和传质	135
4.3 超临界流体萃取的工艺和设备	137
4.3.1 超临界流体/固体萃取工艺	137
4.3.2 液体的超临界流体逆流萃取工艺	138
4.3.3 溶剂循环	139
4.3.4 溶质和溶剂的分离	139

4.3.5 超临界流体萃取设备	140
4.4 超临界流体萃取的数学模型	140
4.4.1 固体的超临界流体萃取的模型	140
4.4.2 多级逆流超临界流体萃取的模型	142
4.5 超临界流体萃取的应用	143
4.5.1 工业规模的应用	143
4.5.2 超临界流体萃取在其他方面的应用	143
4.6 超临界流体萃取的经济考虑	144
符号说明	144
参考文献	145
第5章 双水相萃取技术	147
5.1 概述	147
5.2 双水相体系	147
5.2.1 双水相体系的形成	147
5.2.2 双水相体系的相图	147
5.2.3 常用的双水相体系及其相图	148
5.2.4 影响双水相体系的因素	150
5.3 大分子和颗粒在双水相体系中的分配	158
5.3.1 分配理论	158
5.3.2 影响分配的因素	161
5.3.3 亲和双水相萃取	168
5.4 双水相萃取在生物技术中的应用	169
5.4.1 产品的浓缩	169
5.4.2 蛋白质的提取和纯化	169
5.4.3 细胞及亚细胞的回收	172
5.4.4 生物小分子产物的萃取分离	172
5.4.5 与产物萃取分离耦合的生物转化	174
5.5 双水相萃取中的工程问题	175
5.5.1 双水相萃取过程及设备	175
5.5.2 高聚物及盐的去除、回收和循环	180
符号说明	180
参考文献	181
第6章 膜萃取技术	182
6.1 概述	182
6.2 膜萃取的研究方法及数学模型	183
6.2.1 膜萃取的研究方法	183

6.2.2 膜萃取的传质模型	183
6.3 膜萃取过程的影响因素	187
6.3.1 两相压差 Δp 的影响	187
6.3.2 两相流量的影响	187
6.3.3 相平衡分配系数与膜材料的浸润性能的影响	187
6.3.4 体系界面张力和穿透压	188
6.4 中空纤维膜萃取过程的设计	188
6.4.1 各分传质系数关联式	189
6.4.2 中空纤维膜器中流动的非理想性	190
6.4.3 中空纤维膜器纤维装填不规则特性的数学描述	194
6.4.4 纤维分布为正态分布时的 RTD 曲线	198
6.4.5 壳程子通道模型	199
6.4.6 中空纤维膜萃取过程强化的途径	202
6.4.7 螺旋管式中空纤维膜器的传质特性	204
6.4.8 中空纤维膜器的串联和并联	208
6.5 同级萃取反萃膜过程	208
6.5.1 同级萃取反萃膜过程的特点	208
6.5.2 同级萃取反萃膜过程的传质模型	209
6.5.3 同级萃取反萃膜过程的强化	210
6.6 膜萃取过程的应用前景	211
6.6.1 膜萃取过程防止溶剂污染的优势	211
6.6.2 有机物萃取	212
6.6.3 金属萃取	213
6.6.4 发酵-膜萃取耦合过程	214
6.6.5 膜萃取生物降解反应器	215
6.6.6 膜萃取技术付诸实施的关键	215
6.7 酶膜反应器及其应用	215
6.7.1 酶膜反应器概述	215
6.7.2 酶膜反应器的应用	217
6.7.3 酶膜反应器技术的发展前景	220
符号说明	221
参考文献	222

第7章 胶团萃取技术和反胶团萃取技术	224
7.1 概述	224
7.2 胶团及胶团的性质	224
7.2.1 胶团的结构	224
7.2.2 胶团的性质	225

7.2.3 胶团体系的增溶及溶质传递	225
7.3 胶团萃取与浊点萃取	230
7.3.1 胶团萃取	230
7.3.2 浊点萃取	230
7.4 反胶团及反胶团的性质	237
7.4.1 反胶团的结构和性质	237
7.4.2 反胶团体系的增溶及溶质传递	23
7.5 反胶团萃取	243
7.5.1 蛋白质的反胶团萃取	243
7.5.2 各种体系参数对蛋白质反萃的影响	249
7.5.3 反胶团萃取动力学和反萃动力学	250
7.5.4 反胶团萃取和反萃的传质模型	251
7.5.5 反胶团萃取的过程开发	253
7.5.6 反胶团萃取蛋白质的应用举例	254
7.6 聚合物胶团萃取	255
7.7 聚合物反胶团萃取	258
符号说明	265
参考文献	265

第8章 外场强化萃取技术	268
8.1 概述	268
8.2 萃取过程中附加外场的几种形式	268
8.3 电场强化萃取过程	269
8.3.1 静电场或交变电场对萃取过程的强化	269
8.3.2 直流电场对萃取的强化	272
8.4 电萃取设备内的流动及传质性能	275
8.4.1 电萃取设备内的两相流动特性	275
8.4.2 电萃取设备内的传质特性及设计	277
8.5 超声场对分离过程的强化	278
8.5.1 功率超声和超声空化	278
8.5.2 超声强化分离过程的四个效应	279
8.5.3 超声强化分离过程的研究实例	284
8.6 外场强化萃取技术的发展前景	285
符号说明	285
参考文献	285

第9章 其他新型萃取分离技术	288
9.1 概述	288

9.2 萃取反萃交替过程	288
9.2.1 多级逆流萃取过程和萃取反萃交替过程	289
9.2.2 两种萃取反萃交替过程的比较	291
9.2.3 同级萃取反萃过程	293
9.2.4 萃取反萃交替过程的应用	294
9.3 解离萃取过程	296
9.3.1 解离萃取过程的特点	297
9.3.2 化学计量和萃取剂的酸碱性	298
9.3.3 解离萃取的分离因子	302
9.3.4 多级逆流解离萃取	307
9.3.5 萃取剂的类型及再生	310
9.3.6 有机溶剂的选择	310
9.3.7 解离萃取过程的应用	311
9.4 控制 pH 值的萃取过程	315
9.4.1 控制 pH 值的萃取过程的特点	316
9.4.2 控制 pH 值的萃取过程的分离因子	317
9.4.3 控制 pH 值的萃取过程的应用	318
9.5 萃取与反应耦合过程	319
9.5.1 发酵反应过程中的产物抑制	320
9.5.2 萃取发酵耦合过程的特点	320
9.5.3 $\text{pH} > \text{pK}_a$ 条件下的萃取	321
9.5.4 萃取剂的生物相容性	322
9.5.5 萃取发酵过程中操作条件的影响	323
9.5.6 萃取与反应耦合过程的应用前景	326
符号说明	326
参考文献	327

第1章

绪论

分离科学与技术是化学工程学科的重要分支之一。一大批分离技术在化学工业、石油炼制、矿物资源的综合利用、核燃料的加工和后处理、海洋资源利用和医药工业、食品工业、生物化工以及环境工程中得到了广泛的应用。随着现代工业的发展,人们对分离技术提出了越来越高的要求。高纯物质的制备、各类产品的深加工、资源的综合利用、环境治理严格标准的执行,大大地促进了分离科学和技术的发展。面对新的分离要求,作为“成熟”的单元操作——萃取分离也面临着新的挑战。在传统的萃取单元操作的基础上,萃取分离与反应的耦合、萃取分离与其他单元操作过程的耦合以及对萃取分离过程的强化已经成为新型萃取分离技术发展的特点。

多样化产品分离、高纯物质提取的任务中有许多属于极性有机物(包括稀溶液体系、难分离体系和热敏性物质体系)分离的范畴。与通常使用的物理萃取方法不同,络合萃取分离技术对极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性。络合萃取过程中,萃取相中的络合剂与待分离溶质发生反应形成络合物,并使其转移到萃取相内,达到分离的目的。然后,再利用络合萃取的摆动效应使反应逆向进行,使萃取溶剂再生、循环使用,溶质则得以回收。近年来,络合萃取分离技术日益受到国内外研究者的关注,它已成为化工分离工程研究领域的一个重要的研究方向。

液膜分离技术的重要特点是萃取过程与反萃取过程同时进行、一步完成。由于促进迁移作用,液膜分离过程的传质速率明显提高,分离产物所需级数明显减少,而且大大节省萃取试剂的消耗量,甚至可以实现溶质从低浓度向高浓度的传递。作为快速、高效和节能的新型分离方法,液膜分离技术在湿法冶金、石油化工、环境保护、气体分离、生物医学等领域中,显示出了广阔的应用前景。

超临界流体萃取技术是一种新型的萃取分离技术。它以超临界流体为溶剂,从液体或固体中萃取待分离的组分。超临界流体是处于温度高于临界温度、压力高于临界压力的热力学状态的流体,它具有介于气体与液体之间的独特的物理化学性质。利用超临界流体为萃取剂,不仅对许多物质具有很强的溶解能力,而且传质速率远比液体溶剂萃取快,可以实现高效的分离。二十多年来,超临界流体萃取技术的研究范围越来越广,对于超临界流体萃取体系的热力学特性和超临界流体萃取的过程规律的认识不断深入,与此同时,超临界流体萃取技术在炼油工业、医药工业

及天然产物加工等领域的应用也日趋成熟。

随着生物工程及生物化工的迅速发展,一些具有生物活性又极具价值的生物物质的分离提纯,是十分关键的。利用常规的萃取技术来分离生物活性物质,往往会带来流程长、易失活、收率低和成本高等缺陷。双水相萃取技术就是分离生物活性物质的新型萃取分离技术。一般而言,生物活性物质的生理基础是水溶液。在双水相体系中,两相中的水分含量都在80%~90%左右,组成双水相体系的高聚物和无机盐一般也不会造成生物活性物质的失活和变性。研究成果表明,双水相萃取技术是一种针对性很强的很有前途的分离技术。

膜萃取技术是膜过程和液液萃取过程相结合的新的分离技术。膜萃取的传质过程是在分隔料液相和萃取相的微孔膜表面进行的。膜萃取过程不存在通常萃取过程中的液滴的分散和聚合现象,可以减少萃取剂在料液相中的夹带损失,使过程免受“返混”的影响和“液泛”条件的限制。中空纤维膜器的使用又为膜萃取过程的传质提供了巨大的传质表面积,提高了过程的传质效率。膜萃取技术提供了从过程耦合出发强化分离的新途径。

此外,胶团和反胶团萃取技术、外场强化萃取技术及其他萃取新技术的研究工作也十分活跃,充分显示了新型萃取分离技术的针对性、高效性和良好的应用前景。

国民经济的持续发展和高新技术的影响,对化工分离科学与技术提出了新的挑战,也为新型分离技术的产生和发展提供了良好的机遇。通过萃取分离与其他单元操作过程的耦合和对萃取分离过程的强化,出现了一些新型萃取分离技术。络合萃取分离技术、液膜分离技术、超临界流体萃取技术、双水相萃取技术、膜萃取技术、胶团和反胶团萃取技术、外场强化萃取技术及其他萃取新技术等就是这些新型萃取分离技术的代表。本书集中介绍与液液萃取相关的若干新型分离技术的研究进展和应用前景。

第 2 章

有机物稀溶液络合萃取技术

2.1 概 述

极性有机物稀溶液的分离是一个很有价值但难度很大的课题。例如，醋酸和酚类是重要的化工原料，有关产品生产过程中会排放出含醋酸或酚类（质量分数 5% 以下）的废水，如果不加回收和处理、任意排放，不但造成经济上的损失，还会对环境造成污染。寻找高效节能的废水处理方法是具有重要应用价值的任务。又如，有机羧酸的重要制备方法是发酵法，其特点是原料的利用率及转化率较高，由于分离对象通常为稀溶液，分离费用一般占整个产品成本的 50%~60%。作为一个典型的例子，乳酸发酵液中除乳酸和葡萄糖外，还有乙酸等常见的有机羧酸，其中乳酸约含 3.5%，乙酸约含 1.0%。此外，发酵法制备乳酸存在着明显的产物抑制现象，发酵液中的乳酸浓度过高将直接影响过程速率。选择新的有机羧酸分离方法，保证在有利于发酵过程的条件下有效地分离发酵液中的有机羧酸，已经成为稀溶液分离技术的热门课题。再如，在中等 pH 条件下，两性官能团化合物在水溶液中以荷电中性分子 ($A^\pm$) 形态存在。通常认为，荷电中性分子极性较强，在水中的活度系数小，水溶液中荷电中性分子的存在大大增加了这类物质分离的难度。氨基酸是一类重要的两性官能团化合物，广泛地应用于食品和医药工业。氨基酸产物分离过程中，往往需要调节发酵母液的 pH 值，导致大量的物耗和对环境的污染。因此，寻求中等 pH 条件下对两性官能团化合物的荷电中性分子形态的新分离方法，不仅是对分离过程基本原理的补充和完善，而且对开发高效、经济的分离工艺十分有益。

目前，极性有机物稀溶液的主要分离方法包括沉淀法、精馏法、吸附法、膜分离法、液体离子交换法、物理萃取法和化学萃取法等。

萃取过程以其分离效率高、生产能力大，能耗低、便于快速连续和安全操作等一系列优点获得了十分广泛的应用，也一直受到研究工作者的重视。萃取分离可分为物理萃取和化学萃取两大类。

物理萃取法^[1]是不涉及化学反应的物质传递过程，它利用溶质在两种互不相溶的液相中不同的分配关系达到分离目的。选择物理萃取溶剂的首要原则是“相似

相溶”规则，即在不形成化合物的条件下，两种物质的分子大小、组成、结构愈相似，它们之间的相互溶解度就越大。然而，对于极性有机物稀溶液分离体系，溶质和水都是极性物质。若选择极性大的溶剂，提高溶质的物理萃取分配系数 D ，则萃取溶剂在水中溶解度也就大，工艺过程中会出现较大的溶剂损失或加重萃残液脱溶剂的负荷。十分明显，物理萃取分离方法对于极性有机物稀溶液分离体系常常是不理想的选择。

与物理萃取不同，对于许多液液萃取体系，多伴有化学反应，即存在溶质与络合反应剂之间的化学作用，这类过程是伴有化学反应的传质过程，一般称作化学萃取。

为了解决极性有机物稀溶液的分离问题，King 等^[2,3]提出了一种新的分离方法——基于可逆络合反应的萃取分离方法。可逆络合反应萃取分离（简称络合萃取法）的工艺过程是：溶液中的待分离溶质与含有络合剂的萃取溶剂（由络合剂、助溶剂、稀释剂组成）相接触，络合剂与待分离溶质反应形成络合物，使其转移到萃取溶剂相内达到分离的目的。第二步则是通过温度变化或 pH 值变化等方式（称为摆动效应^[4]）使反应逆向进行，从而萃取溶剂再生循环使用，溶质得以回收。络合萃取分离方法为极性有机物稀溶液的分离提供了一条新的途径。

络合萃取方法分离极性有机物稀溶液的研究工作首先是从工艺研究开始的。近年来，国内外的研究者主要针对有机羧酸稀溶液、酚类稀溶液、有机胺类稀溶液、醇类稀溶液和两性官能团化合物稀溶液等体系进行了研究。在这五类实验体系中，前两类属于典型的 Lewis 酸，胺类属于 Lewis 碱，而醇类、两性官能团化合物则介于 Lewis 酸与 Lewis 碱之间。研究工作提供了一批十分有益的实验数据，提出了针对醋酸、丙酸、丁酸、丁二酸、乙醛酸、苹果酸等有机羧酸稀溶液、酚类稀溶液、胺类稀溶液的具有较强萃取分离能力的工艺过程。但是，较多的研究工作仍仅停留在实验室研究阶段。值得注意的是，极性有机物络合萃取的过程机理有其特定的复杂性，这方面的研究工作还处于初始阶段。

总之，深入进行络合萃取分离有机物稀溶液的工艺性研究和机理性研究不仅对认识络合萃取分离过程的自身规律有促进作用，而且对于强化萃取分离工艺，实现工程应用具有重要的指导意义。

2.2 络合萃取过程的特征

20 世纪 80 年代初，美国加州大学 C. J. King 教授提出的基于可逆络合反应的极性有机物萃取分离方法（以下简称络合萃取法）^[2,3]，是典型的化学萃取过程。在这类工艺过程中，溶液中待分离溶质与含有络合剂的萃取溶剂相接触，络合剂与待分离溶质反应形成络合物，并转移至萃取相内。相间发生的络合反应可以用简单的反应萃取平衡方程式加以描述：



络合萃取的表观萃取平衡常数 K 的表达式为:

$$K = \frac{[\text{络合物}]}{[\text{溶质}][\text{络合剂}]^n} \quad (2-2)$$

如果式(2-1)或式(2-2)中的 n 值为 1, 而且假设未参与络合反应的溶质在料液相与萃取相之间的分配符合线性分配关系, 可以获得如图 2-1 所示的典型的萃取平衡线。十分明显, 利用通常的萃取平衡分配系数为参数进行比较, 络合萃取法在低溶质平衡浓度条件下可以提供非常高的分配系数值。待萃取溶质浓度

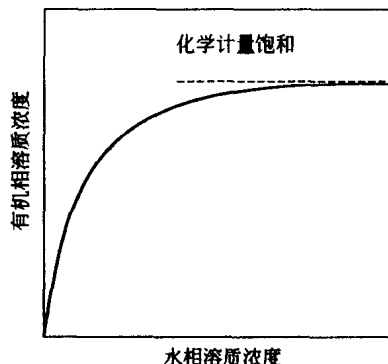


图 2-1 络合萃取的典型相平衡关系

越高, 络合剂就越接近化学计量饱和。因此, 络合萃取法可以实现极性有机物在低浓区的完全分离。此外, 由于溶质的分离取决于络合反应, 络合反应是在络合剂的特殊官能团与具有相应官能团的溶质之间发生的, 所以, 络合萃取法具有很高的选择性。

2.2.1 分离对象的特性

络合萃取适于分离和回收的主要对象为^[2]:

① 待分离物质一般是带有 Lewis 酸或 Lewis 碱官能团的极性有机物, 例如有机羧酸、有机磺酸、酚类、有机胺类、醇类以及其他多官能团有机物, 可参与和络合剂的反应;

② 分离体系应是稀溶液, 即一般待分离物质的质量分数小于 5%, 此时采用络合萃取法具有更大的优势, 因为络合萃取平衡在低溶质浓度区域可以提供相当高的平衡分配系数;

③ 待分离物质为亲水性强的物质, 在水中有较小的活度系数, 一般物理萃取的分离提取难以奏效。络合剂与溶质之间的络合作用能给溶质提供一个非常低的有机相活度系数, 使两相平衡分配系数达到相当大的数值, 使分离过程得以完成;

④ 分离物属于低挥发性的溶质, 其溶液不能通过蒸汽提馏加以分离。

2.2.2 络合剂的特性

络合萃取溶剂体系一般是由络合剂、助溶剂及稀释剂组成的。络合剂应具备如下特性^[2]。

① 络合剂应具有特殊的官能团。络合萃取的分离对象一般是带有 Lewis 酸或 Lewis 碱官能团的极性有机物, 络合剂则应具有相应的官能团, 参与和待萃取物质的反应, 且与待分离溶质的化学作用键能应具有一定大小, 一般在 10~60kJ/mol, 便于形成萃合物, 实现相转移; 但是, 络合剂与待萃取物质间的化学作用键能也不能过高, 过高的键能会使第二步逆向反应、再生络合萃取剂时发生困难。图 2-2 列出了适宜的反应键能范围。中性含磷类萃取剂、叔胺类萃取剂经常选作带有 Lewis 酸性官能团极性有机物的络合剂。酸性含磷类萃取剂经常选作带有 Lewis 碱性官能团极性有机物的络合剂。

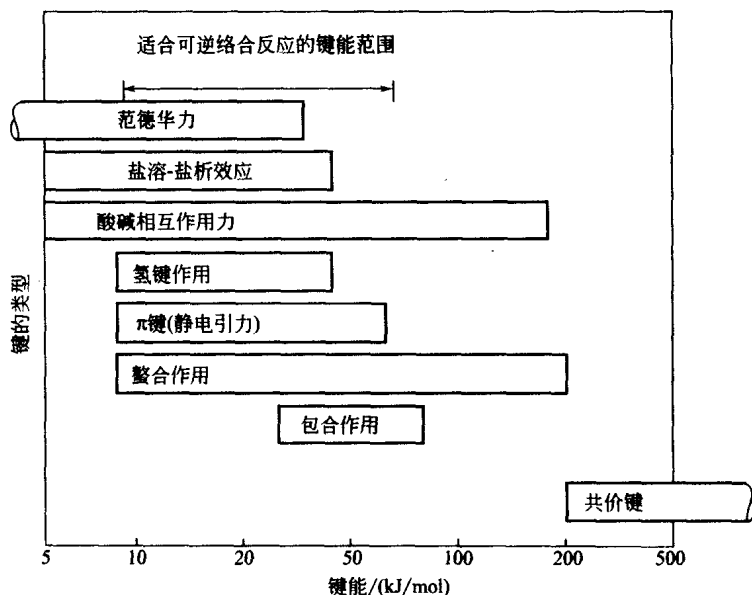


图 2-2 适合络合萃取分离的键能范围^[2]

② 络合剂应具有良好的选择性。由于分离体系是稀溶液，一般待分离物质的质量分数小于 5%，因此，络合萃取剂在发生络合反应、有针对性地分离溶质的同时，必须要求其萃水量应尽量减少，或容易实现溶剂中水的去除。

③ 络合萃取过程中应无其他副反应，同时络合剂应是热稳定的，不易分解和降解，以避免不可逆损失。

④ 反应速率快。在不同条件下反应在其正负反应方向上均应具有足够快的动力学机制，在生产实践过程中不至于要求过长的停留时间和过大的设备体积。

2.2.3 稀释剂的选择

在络合萃取过程中，助溶剂和稀释剂的作用是十分重要的。常用的助溶剂有正辛醇、甲基异丁基酮、醋酸丁酯、二异丙醚、氯仿等。常用的稀释剂有脂肪烃类（正己烷、煤油等）、芳烃类（苯、甲苯、二甲苯等）。

助溶剂的作用在于^[3]：

① 一些络合剂本身很难形成液相直接使用，如三辛基氧膦 TOPO 本身就是固体，助溶剂可以作为络合剂的良好溶剂；

② 某些络合萃取过程中络合剂本身可能不是反应形成的萃合物的良好溶解介质，此时助溶剂应作为萃合物的良好溶剂促进络合物的形成和相间转移，例如，胺类萃取剂，如三辛胺，往往不能很好地溶解反应形成的萃合物，在萃取过程中出现乳化或第三相，因此，加入适当的助溶剂是必不可少的。

稀释剂的主要作用^[3]是调节形成的混合萃取剂的黏度、密度及界面张力等参数，使液液萃取过程便于实施。一些络合萃取过程中，若络合剂或助溶剂的萃水问题成为络合萃取法使用的主要障碍时，加入的稀释剂可以起到降低萃取水量的

作用。

总之,选择适当的络合剂、助溶剂和稀释剂,优化络合萃取剂的各组分的配比是络合萃取法得以实施的重要环节。

2.2.4 络合萃取的高效性和高选择性

针对极性有机物稀溶液分离过程的特点,络合萃取法与其他分离方法相比,具有明显的优点。

① 络合萃取法具有高效性。由于分离过程的推动力是待分离溶质和络合剂间的化学键能,因此,即使极性有机物的浓度很低,络合萃取的分配系数也很大,回收率很高。

② 络合萃取法具有高选择性。络合萃取过程中的化学反应是在络合剂的特殊官能团和被萃取物质的相应的官能团之间发生的,因而络合萃取的选择性很高。

③ 络合萃取法实现反萃取和溶剂再生过程相对比较简单。络合萃取中的萃合物是可逆反应的产物。正确选择反应中的化学键能大小,灵活使用萃取过程的“摆动效应”,可以顺利地完成了反萃取和溶剂再生过程,回收有机溶质,使萃取剂循环使用。

④ 络合萃取法的二次污染小、操作成本低。通常物理溶剂对极性有机物的高分配系数是以它在水中的大的溶解损失为代价的。络合萃取剂的溶剂选择并非依据“相似相溶”原则。因此,络合萃取溶剂在水中的溶解度一般比物理萃取剂小得多,萃取溶剂流失少,二次污染小。络合萃取过程多数情况下在常温下操作,且可连续作业,便于实现自动化操作和控制,这些对降低操作费用都是十分有益的。

络合萃取法也有它的不足之处。例如,络合萃取过程需要正确选择合适的络合剂、助溶剂和稀释剂,萃取溶剂体系相对比较复杂;络合萃取剂的萃取能力受溶剂中络合剂浓度的限制,对于稀溶液,平衡分配系数较高,对于高浓溶液,平衡分配系数会下降;络合萃取过程用于生物制品的分离时,需要考虑络合剂和稀释剂的生物相容性等。这些问题可以在实践中针对体系的具体情况,扬长避短,使它们得以克服或弥补。

2.3 络合萃取的相平衡及机理分析

2.3.1 络合萃取的相平衡描述

络合萃取属于伴有化学反应的萃取过程。由于被萃取物质在液相和萃取相中的形态不一致,因此,络合萃取的相平衡描述通常采用质量作用定律分析方法^[5]。在以往的文献报道中,通常假定络合萃取的反应过程发生在两相界面上。实际上,由于稀释剂极性的差异以及稀释剂和络合剂间的相互作用情况的不同,络合萃取反应过程也可能发生在有机相本体中。

(1) 有机相中发生反应的络合萃取平衡模型

建立有机相中发生反应的络合萃取平衡模型需要做出如下的模型假设:

① 待分离溶质及其萃合物的活度(a)正比于其浓度(c);