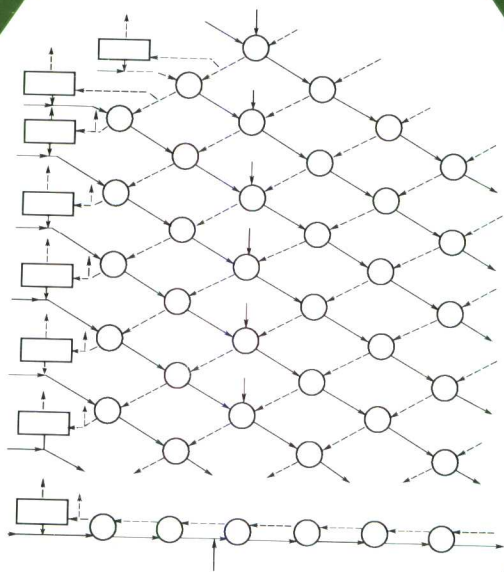


现代分离科学与技术丛书

溶剂萃取

◎ 朱 屯 李 洲 等编著



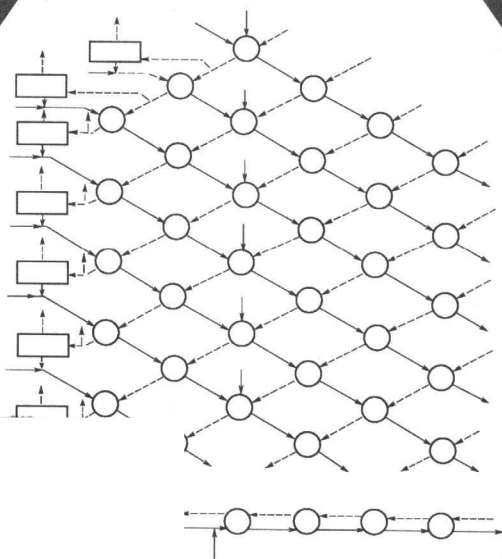
化学工业出版社

54.6472
226

现代分离科学与技术丛书

溶剂萃取

◎ 朱 屯 李 洲 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

溶剂萃取不但是重要的实验室分离技术,而且已经广泛应用于冶金、制药、食品、石油等领域。以其为基础,还衍生出许多分离方法,双水相萃取就是其一。本书简要介绍了溶剂萃取基础理论知识,还分别重点论述了金属萃取的原理和应用、制药和有机酸萃取工业应用、石油工业的芳烃萃取、食品科学研究和工业的应用,以及双水相萃取在绿色分离化学中的应用。通过介绍溶剂萃取以及各种不同物质萃取时的主要化学及物理原理和不同物料的工业萃取过程及应用实例,可使读者能够掌握萃取分离的基本原理和技术实质。

本书是化学原理与化工应用相结合,学校、科研单位的化学家与某些领域的化工专家相结合,理论性与实用性相结合,理论阐述与应用实例相结合的结晶;适用面广(学校、科研单位、工业领域);每章末均有大量参考文献,有较高检索价值。

本书可供在化学实验室和冶金、制药、食品、石油等领域从事分离工作的科研、生产、教学及管理人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

溶剂萃取/朱屯,李洲等编著. —北京:化学工业出版社,2007.8
(现代分离科学与技术丛书)
ISBN 978-7-122-00393-5

I. 溶… II. ①朱…②李… III. 溶剂萃取
IV. 0658.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第112194号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:丁建华 陈元

责任校对:宋玮

装帧设计:郑小红

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

720mm×1000mm 1/16 印张21½ 字数488千字 2008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:49.00元

版权所有 违者必究

序

随着科技的进步和产业的发展，在学科之间的交融越来越紧密的同时，学科分支的专业化也越来越明确。分离科学技术，是人类剖析认识自然、充分利用自然、深层开发自然的手段；是获取真实和准确的分析鉴定信息的前提条件和技术保证。2000年，英国科学出版社邀请全世界500多位在不同的领域从事分离科技工作的专家撰写并出版了一部巨著——《分离科学百科全书》（10册），本人参与了有关天然产物分离纯化方面的工作，深感其内容的丰富与广阔。2002年，美国出版了《分离科学一百年》，着重从色谱科技的进步说明分离科学技术的发展。

在我国科技界资深学者的倡导下，由化学工业出版社选题立项，经过十多位专家教授的分工合作，《现代分离科学与技术丛书》第一批（10个分册）将陆续出版。这是我国第一部关于分离科学技术的丛书，它的问世是我国科技界和产业界的一件喜事。

分离科学技术的门类很多，我们已经选定了《分离科学概论》、《溶剂萃取》、《超临界流体萃取》、《膜分离》、《离心分离》、《柱色谱技术》、《高速逆流色谱技术》、《模拟移动床色谱技术》、《结晶与沉淀》、《超声提取分离》等分册。随着分离科技的应用和发展，丛书的选题和内涵必将有新的拓展。《现代分离科学与技术丛书》的出版，顺应于国际分离科学技术的发展潮流，又突出了我国在天然产物、生物医药、化工材料等优势科研与产业领域的特点和需要。

分离科学技术的门类很多，每一项分离技术都有它不同的理论、机理以及应用范围，各项分离技术之间是互补的和不可取代的。因此，我们希望广大的读者充分理解每项技术的基本原理，分析认识每项技术的实用领域，以期实现对于本丛书这一科技资源的有效利用和合理挖掘。

张天佑
2007年10月

前 言

溶剂萃取由于分离效率高,易于操作,适合于大规模生产,不但是重要的实验室分离技术,而且已经广泛应用于冶金、制药、食品、石油等领域。另外以其为基础,还衍生出许多分离方法,双水相萃取就是其一。20世纪50年代以来,无论是我国还是其他国家,溶剂萃取的研究始终十分活跃,应用的领域和规模也在不断扩展。2005年9月在北京举行了国际溶剂萃取大会,有二百多位各国专家与会,展示了许多新成果。

本书的编写首先从实用出发,对于基础原理仅作简要的阐述,不作详细的理论推导,但是又保持必要的连续性,着力于使读者通过本书能够掌握萃取分离的基本原理和技术实质,对今后的研究或应用有所帮助;同时还尽量避免和已经面世的出版物内容过分重复,并努力反映相关领域的最新成果。全书分为6章,第1章为液-液萃取过程基础(由清华大学化工系李洲教授执笔),其余5章分别论述金属离子萃取的原理和应用(由中国科学院过程工程研究所朱屯研究员执笔)、液-液萃取在制药工业和有机物提取中的应用(由清华大学化工系李洲教授执笔)、溶剂萃取在芳烃生产中的应用(由石油化工研究院田龙胜、李族光高工执笔)、溶剂萃取在食品科学研究和食品工业中的应用(由中国农业大学陈敏教授执笔)及双水相萃取在绿色化学分离中的应用(由中国科学院应用化学研究所陈继、李德谦研究员执笔)。各章的作者都是在本领域从事研究或教学多年,具有丰富经验的专业人员,尽管如此,不妥之处可能还是在所难免,我们诚恳希望专家和读者指正。

本书的书名一度曾拟采用《液液萃取》,因为对于金属、许多药物、有机酸等的萃取使用的萃取剂已不是“溶剂”一词可以概括的了,而双水相则不使用有机溶剂,因此液-液萃取似更确切。但是由于在食品工业中“萃取”用得更为广义,包括了液固两相的过程,因此最终还是采用了《溶剂萃取》。

朱 屯
2007年10月

目 录

第 1 章 液-液萃取的过程基础	1
1.1 概述	1
1.1.1 液-液萃取的基本概念	1
1.1.2 液-液萃取技术的发展和应	1
1.1.3 液-液萃取研究的基本内容	2
1.2 萃取剂的选择和萃取体系的组成	4
1.2.1 萃取剂选择的基本原则	4
1.2.2 萃取体系的组成	5
1.2.3 萃取过程机制的分类	6
1.2.4 萃取剂和萃取体系的确定程序	6
1.3 萃取平衡和单级萃取过程	7
1.3.1 萃取平衡的基本参数——萃取分配常数和萃取分配系数	7
1.3.2 萃取平衡的图示	8
1.3.3 萃取平衡的数学模型表示	11
1.3.4 萃取平衡的实验方法	14
1.3.5 理论级和单级萃取过程	15
1.4 液-液萃取的主要方式	18
1.4.1 多级错流萃取过程	18
1.4.2 多级逆流萃取过程	19
1.4.3 分馏萃取过程	19
1.4.4 带有回流的分馏萃取过程	22
1.4.5 多级逆流萃取和分馏萃取过程的变体	24
1.5 液-液萃取过程的实验方法	26
1.5.1 多级错流萃取过程的实验方法	26
1.5.2 逐级接触的多级逆流萃取过程的实验方法	26
1.5.3 逐级接触的分馏萃取过程的实验方法	28
1.5.4 逐级接触的带有回流的分馏萃取过程的实验方法	28
1.5.5 微分接触的多级逆流萃取过程的实验方法	29
1.5.6 多级逆流萃取串级模型实验装置	29
1.6 液-液萃取的动力学	30
1.6.1 萃取动力学过程的控制机制	30
1.6.2 萃取动力学研究装置和实验方法	34
1.7 液-液萃取设备的分类和选择	35
1.7.1 液-液萃取设备的分类	35
1.7.2 主要萃取设备简介	36
1.7.3 离心萃取器	42
1.7.4 萃取设备的选择	48
1.8 萃取过程中的乳化和破乳	49
1.8.1 乳化现象和乳状液的类型	49

1.8.2 产生乳化的原因剖析	50
1.8.3 乳化的防止和破乳	50
参考文献	53
第2章 金属离子萃取的原理和应用	55
2.1 金属离子的配合物	55
2.1.1 金属离子的水合过程	55
2.1.2 金属离子配合物的形成	55
2.1.3 金属配合物的稳定性	56
2.1.4 金属的螯合物	56
2.2 金属萃取剂及萃取反应	57
2.2.1 萃取剂概述	57
2.2.2 酸性萃取剂及其反应	57
2.2.3 中性萃取剂	67
2.2.4 胺萃取剂及其反应	73
2.2.5 螯合萃取剂及其反应	78
2.3 金属萃取的反应化学	81
2.3.1 萃取和反胶团	81
2.3.2 协同萃取	82
2.3.3 反萃的化学反应	85
2.3.4 酸碱萃取剂偶合萃取	87
2.4 金属分析中的应用概况	89
2.4.1 分析化学萃取方法的应用和特点	89
2.4.2 常用金属分析萃取剂	92
2.5 冶金工业中的应用	95
2.5.1 概况和工业应用的实施步骤	95
2.5.2 工艺实验中的一些问题	96
2.5.3 有色金属工业应用	99
2.5.4 工业萃取过程设计	102
2.5.5 稀有及稀散金属提取的应用	104
2.5.6 贵金属的工业萃取过程	114
参考文献	120
第3章 液-液萃取在制药工业和有机物提取中的应用	122
3.1 液-液萃取在制药工业和有机物提取中的适用性	122
3.1.1 萃取对象的特点	122
3.1.2 萃取体系的选择要求	123
3.1.3 常用萃取溶剂	123
3.2 医药产品的液-液萃取	131
3.2.1 生物发酵制取的抗生素的萃取	131
3.2.2 植物浸出药的萃取	149
3.3 有机酸的液-液萃取	151
3.3.1 有机酸萃取的基本萃取体系	153
3.3.2 有机酸萃取的若干影响因素	160
3.3.3 有机酸萃取过程的溶剂再生	168
3.3.4 有机酸的萃取	169

3.3.5 有机酸的萃取动力学	187
3.4 生物产品的全发酵液萃取和萃取-发酵耦合流程	189
3.4.1 全发酵液萃取 (Whole Broth Extraction)	189
3.4.2 萃取-发酵耦合流程	189
3.5 废水中有机物的萃取	191
3.5.1 萃取法处理含酚类废水	191
3.5.2 萃取法处理含有机胺的废水	196
参考文献	198
第4章 溶剂萃取在芳烃生产中的应用	205
4.1 概述	205
4.2 芳烃萃取的工艺原理	206
4.2.1 溶剂的基本特性和要求	206
4.2.2 溶剂的溶解性与选择性	206
4.2.3 萃取过程原理	208
4.2.4 萃取系统的相平衡	208
4.3 几种萃取工艺	217
4.3.1 甘醇溶剂萃取工艺	217
4.3.2 环丁砜溶剂萃取工艺	219
4.3.3 其他溶剂萃取工艺	221
4.4 工艺操作因素分析	221
4.4.1 原料油性质的影响	221
4.4.2 溶剂比的影响	222
4.4.3 溶剂含水量的影响	223
4.4.4 温度的影响	223
4.4.5 回流比 (反洗比) 的影响	223
4.4.6 压力的影响	224
4.4.7 萃取蒸馏操作的影响	224
4.4.8 汽提水用量的影响	224
4.4.9 操作要点和注意事项	224
4.5 萃取过程的重要设备——萃取塔	226
4.5.1 筛板几何尺寸及两相流速对筛板塔板效率的影响	226
4.5.2 筛板萃取塔的操作弹性	228
4.5.3 筛板上分散相液层高度	228
4.5.4 筛板萃取塔的放大规则	229
4.6 芳烃萃取过程模拟	230
4.6.1 AREXSIM 和 SULEX 模拟系统	231
4.6.2 利用 ASPEN PLUS 进行芳烃萃取的过程模拟	239
参考文献	239
第5章 溶剂萃取在食品科学研究和食品工业中的应用	240
5.1 概述	240
5.1.1 食品中萃取对象的特点	240
5.1.2 常用萃取溶剂	240
5.1.3 辅助萃取技术	242
5.1.4 食品成分萃取技术进展	242

5.2 油脂的萃取分离	244
5.2.1 油脂的分离工艺	244
5.2.2 油脂的精制	245
5.3 食品中多糖的萃取分离	252
5.3.1 食品胶的提取	252
5.3.2 功能性多糖的提取	255
5.4 食品中的功能成分的提取	261
5.4.1 天然来源的类胡萝卜素提取	261
5.4.2 维生素 E 的溶剂萃取	263
5.4.3 黄酮类化合物提取分离	264
5.4.4 多酚类物质提取	266
5.5 天然食品添加剂的提取	269
5.5.1 天然色素的提取	269
5.5.2 天然抗氧化剂的提取	271
5.6 食品中天然风味物质的提取	273
5.6.1 咖啡因的脱除	273
5.6.2 天然香料的分离提取	274
5.6.3 啤酒花的萃取	277
5.7 小结	278
参考文献	278
第 6 章 双水相在绿色分离化学中的应用	280
6.1 概述	280
6.2 双水相的相图制备与成相组分的回收利用	281
6.2.1 相图的制备方法及其特点	281
6.2.2 双水相成相组分聚乙二醇和盐的回收	285
6.3 双水相体系溶剂化特性	286
6.3.1 转移自由能 ΔG_{CH_2}	287
6.3.2 溶剂化线性自由能方程	287
6.3.3 用溶剂化显色方法研究溶剂极性	290
6.4 双水相在绿色分离化学中的应用	292
6.4.1 双水相在抗生素提取中的应用	292
6.4.2 有机小分子在双水相中的分配	296
6.4.3 金属离子在双水相中的分配	302
6.4.4 双水相反应萃取	311
6.4.5 双水相的固相同系物	314
6.4.6 双水相中固体微粉的分离和制备	318
参考文献	326

第 1 章 液-液萃取的过程基础

1.1 概述

1.1.1 液-液萃取的基本概念

无论是在科学实验还是在工业生产过程中，都经常碰到“萃取”一词，顾名思义，“萃取”就是提取精华之意。按广义的理解，萃取过程包括了从液相到液相（如碘从水中被萃入四氯化碳），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，以及液相到气相等多种传质过程。但是在科学研究和生产实践中人们所讲的“萃取”一词通常是指液-液萃取过程，而把固-液传质过程称为“浸取”，气-液传质过程称为“吸收”，固-气和液-气传质过程称为“超临界流体萃取”。本书所讨论的主要内容是液-液萃取过程，部分内容也会涉及固-液传质过程，在此，统称为溶剂萃取过程。

通常，要实现液-液萃取过程，进行接触的两种液体必须能够形成互不相溶或只是部分互溶的两相。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。

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是反萃取过程。在有机化学工业中，还广泛存在从有机相到水相（如用水作溶剂分离甲醇和苯）和从有机相到有机相（如用环丁砜进行芳烃抽提以与烷烃和烯烃分离）的传质过程。在生物制品的萃取过程中为了防止有机溶剂对于生物制品的破坏，又发展了从一水相传质到另一水相的“双水相萃取过程”。

综上所述，液-液萃取包括了两不同液相（水相和有机相、有机相和有机相、水相和水相）之间的传质过程，它们适用于不同的应用场合和需求。

1.1.2 液-液萃取技术的发展和应

早期研究液-液萃取的例子是 Peligot 在 1842 年用二乙醚萃取硝酸铀酰。后来，随着社会生产的发展，特别是化学工业的发展，人们不断发现一些无机物可以被某些有机溶剂提取。19 世纪后期，在总结了一定数量的液-液平衡分配研究结果的基础上，1872 年 Berthelot 和 Jungfleisch 首先对液-液萃取平衡关系进行了定量的推断。继而又于 1891 年 Nernst 根据热力学关系对此进一步加以阐明，提出了著名的 Nernst 分配定律，从而为萃取化学和化工的发展奠定了最早的理论基础。

液-液萃取的最早实际应用是 1883 年 Goëring 用乙酸乙酯一类的溶剂由醋酸的稀溶液萃取制取浓醋酸。1908 年 Edeleanu 首先将萃取技术应用于石油工业中，他用液态二氧化硫作溶剂从罗马尼亚煤油中萃取除去芳烃。20 世纪 30 年代初期，开始有人研究稀土元素的萃取分离问题，但在很长一段时间内没有获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40年代末期采用磷酸三丁酯(TBP)作为核燃料的萃取剂以后,萃取技术得到了日益广泛的应用和发展。

萃取技术的后续发展主要是深化萃取理论研究(其中包括萃取热力学、萃取动力学和在萃取理论指导下新型萃取剂的研制合成等方面)和萃取技术的扩展应用两方面。据统计人们已经对周期表中的94种元素的萃取性能进行了研究,并对其中的部分相关产物(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。与此相应的是各种新型萃取设备的研制,其主要发展方向是大型化和高效化。

在萃取技术的发展应用方面已有许多专著和手册发表^[1~6]。每三年一届举办的国际溶剂萃取会议(ISEC)更是不断地概括了萃取技术发展的新成果和新动向。

总之,目前萃取技术已广泛地应用于无机和有机化工、石油化工、生物化工、环境污染治理和化学分析等广阔的生产领域。

1.1.3 液-液萃取研究的基本内容

液-液萃取过程的研究一般包括以下内容。

1.1.3.1 萃取剂的筛选

对于从水相中进行萃取的过程,较多的情况是在水相介质已定的条件下选用萃取剂。选择性能良好的萃取剂往往可兼收简化萃取工艺流程、减少设备容积、节省投资、降低成本之利。

1.1.3.2 萃取平衡研究和萃取工艺条件的确定

萃取平衡研究是筛选萃取剂、并确定萃取工艺条件的主要实验方法。

通常需要研究的萃取工艺条件有:

- (1) 水相料液中被萃取组分及其他组分对萃取平衡的影响;
- (2) 水相料液中 pH 值对萃取平衡的影响;
- (3) 有机相中萃取剂浓度对萃取平衡的影响;
- (4) 有机相中稀释剂类型对萃取平衡的影响;
- (5) 萃取温度对萃取平衡的影响。

1.1.3.3 萃取动力学研究

萃取动力学研究的主要内容是在一定的两相萃取体系和工艺条件下萃取速率的快慢和萃取动力学过程的控制机制。萃取动力学研究事关萃取条件的确定及萃取设备的选型和设计,因此,萃取动力学研究同样是萃取过程研究的重要内容。

1.1.3.4 萃取方式的确定和萃取流程的建立

萃取方式包括有单级萃取、多级错流萃取、多级逆流萃取、分馏萃取、带有回流的分馏萃取以及其他变体。其中单级萃取是两相间的一次接触过程,其萃取率和分离效果均有较大的局限性;采用多级萃取(错流或逆流)过程则可大大提高被萃取组分的萃取率,且在相同萃取级数的条件下多级逆流萃取过程的萃取效果优于多级错流萃取过程,但是它们的分离效果都是有限的。为了取得提取和分离的更好效果,进一步发展了分馏萃取和带有回流的分馏萃取过程。同时,为了适应不同萃取对象的需要还建立了若干萃取过程的变体。

萃取方式需根据选定的萃取体系对萃取对象的萃取性能和对萃取收率及分离纯化的

要求确定。

根据需要萃取流程可由一个或多个萃取、反萃取循环组成，如注射用青霉素钾盐的生产工艺流程中就包含了两个萃取循环 [图示见图 3-2 (b)]；在辐照核燃料后处理过程中为了铀、钚的分离纯化而建立的普勒克斯 (Purex) 流程中则包含了 2~3 个萃取循环，图 1-1 所示为辐照铀核燃料的萃取处理流程^[7]。

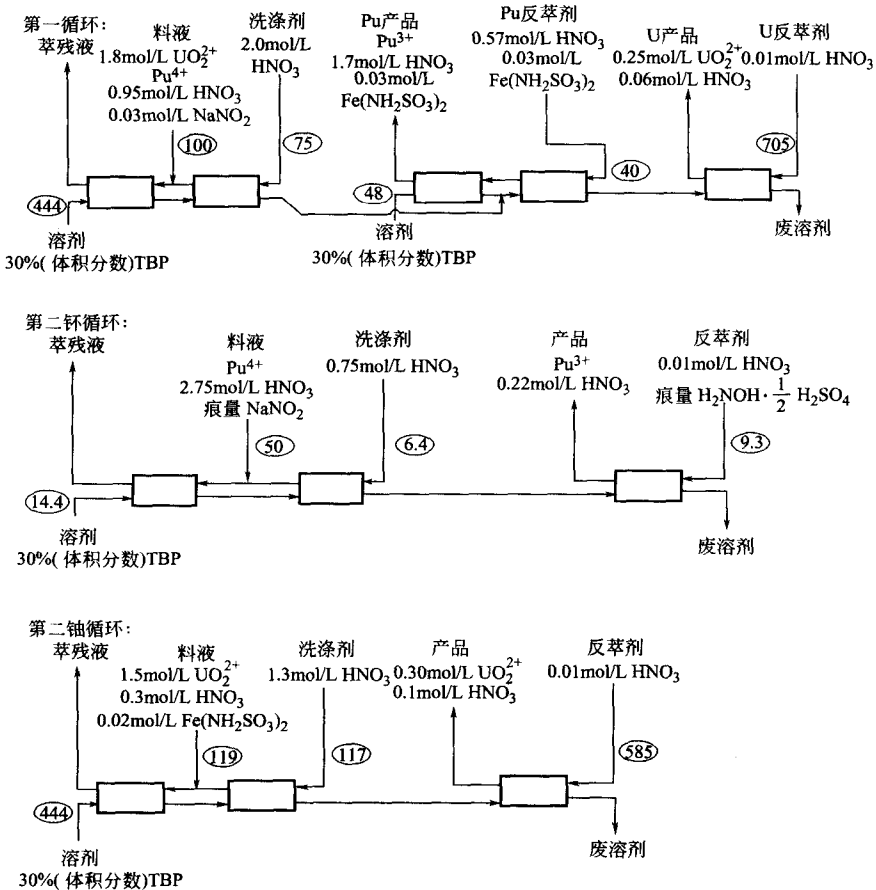


图 1-1 辐照铀核燃料的萃取处理流程
图中数字为相对体积流量

在稀土元素的全萃分离流程中则包含了更多的萃取循环，如图 1-2 所示^[8]。

1.1.3.5 萃取设备的选型和设计

萃取过程总是要在一定型式的萃取设备内进行，合理的萃取设备选型可兼获提高生产效率和降低生产成本的效果。

目前萃取设备的研发日新月异，但基本上可以分为四大类型，即单级萃取槽、多级混合澄清槽、萃取柱和离心萃取器，它们各有特点和适用场合，有关进一步的讨论将在后续章节中进行。

应予以指出的是上述各项要求往往不能同时满足。如萃取能力强,反萃取就较为困难。这就需要根据生产或科研的具体要求,发挥某一萃取体系的优点,再设法克服其不足之处。

King 等^[9]从络合萃取的角度出发对络合萃取剂提出的要求是反应生成的萃合物的键能应介于 $10\sim 50\text{kJ/mol}$ 之间,当键能小于 10kJ/mol 时,络合萃取剂的萃取能力一般不超过物理萃取溶剂的萃取能力,而大于 50kJ/mol 时,则由于过高的络合键能而难于实现可逆的反萃取过程。

图 1-3 所示为不同反应的键能范围。显然,生成共价键的反应过程不适用于可逆络合萃取过程。

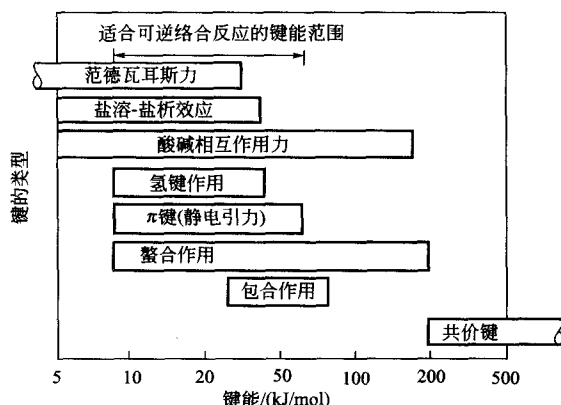


图 1-3 适于实现可逆络合萃取过程的键能范围^[10]

1.2.2 萃取体系的组成

在萃取过程中,为了改善萃取剂的特性(如减小密度,降低黏度)或防止三相的生成,往往需要在有机相内加进一种称为稀释剂的溶剂。对于稀释剂的要求除了萃取能力的要求之外基本上与对萃取剂的要求类同。

从萃取化学的角度来看,稀释剂主要有以下几种作用:

调节萃取剂在萃取剂和稀释剂组成的有机相内的浓度,以便调节有机相的萃取能力和萃取选择性。

加大萃合物在有机相内的溶解度,当萃合物在有机相内的溶解度较小时,易生成三相,即水相、萃合物有机相和包括萃合物、萃取剂和稀释剂在内的有机相,三相的产生将影响萃取过程的顺利进行。

稀释剂可分为惰性稀释剂和活性稀释剂两大类,前者即为惰性溶剂,它的加进主要作用是改善萃取有机相的物性,它本身无明显萃取作用;后者则兼有改善萃取有机相的物性和提高萃取能力的作用。在生产中常用的煤油(加氢煤油、磺化煤油等)即是一种惰性稀释剂。

在有些情况下,为了改善萃取性能,在萃取剂-稀释剂体系中还可加进第三种溶剂作为添加剂。例如,在采用石油亚砷-煤油萃取青霉素 G 时,添加一定比例(5%)的正辛醇可使萃取体系的极性增加,从而增大了亚砷萃合物在有机相内的溶解度,并防止

了第三相的生成。

1.2.3 萃取过程机制的分类

对萃取机制及其类别,人们已多有研究,徐光宪等^[11]在总结前人研究的基础上将萃取机制分为五类。

(1) 简单分子萃取 这类萃取剂的特点是被萃组分在水相和有机相中均以中性分子的形式存在,萃取剂和被萃组分之间没有化学反应。

(2) 中性络合萃取 这类萃取剂的特点是被萃组分和萃取剂均为中性分子,二者结合生成中性络(配)合物。按萃取剂的组成不同可分为中性含磷(膦)萃取剂、中性含氧萃取剂和中性含氮萃取剂等。

(3) 螯合萃取 螯合萃取的特点是:

① 萃取剂是一弱酸 HA 或 H_2A ;

② 在水相中金属离子以阳离子 M^{n+} 形式或以解离生成 M^{n+} 的络离子 ML_x^{n-b} (b 为配位体 L 的负价)的形式存在;

③ 在水相中 M^{n+} 与 HA 或 H_2A 生成中性螯合物 MA_n 或 $\text{M}(\text{HA})_2$ 等形式;

④ 生成的中性螯合物不含亲水基团,难溶于水、易溶于有机溶剂而被萃取。

属于螯合萃取的萃取剂类型有含氧、含氮、含硫萃取剂、酸性磷类萃取剂和羧酸及取代羧酸类萃取剂。

(4) 离子缔合萃取 金属以络合阴离子或阳离子的形式进入有机相,因此它可分为阴离子萃取和阳离子萃取两种情况。

① 阴离子萃取 金属形成络合阴离子,萃取剂与 H^+ 结合成阳离子,二者构成离子缔合体系进入有机相。

② 阳离子萃取 金属阳离子与中性螯合剂结合成螯合阳离子,然后结合水相中存在的较大阴离子(如 ClO_3^-)组成离子缔合体系而溶于有机相中。

此外,金属阳离子还可与某些大阴离子形成离子缔合物而被萃取。

(5) 协同萃取 当萃取体系中含有两种或两种以上萃取剂时被称为二元或多元萃取体系。在此类萃取体系中,如被萃组分的分配比 $D_{\text{协}}$ 显著大于每一萃取剂在相同浓度下单独使用时的分配比 $D_{\text{加和}}$,即称这一体系有协同萃取效应。反之,若 $D_{\text{协}} < D_{\text{加和}}$,则有反协同效应, $D_{\text{协}} \approx D_{\text{加和}}$,则无协同效应。

按上述萃取机制的分类,即可根据被萃组分的特点初步选择适宜的萃取剂。

1.2.4 萃取剂和萃取体系的确定程序

可按如下程序选择确定萃取剂和萃取体系。

1.2.4.1 初步筛选

首先根据萃取对象按萃取机制分析初步筛选萃取剂和萃取体系,可选一种或几种供进一步实验比较。

1.2.4.2 实验比较

通过萃取平衡实验和萃取动力学研究考查在不同工艺和操作条件下所选萃取体系的萃取性能,包括:

(1) 萃取能力;

- (2) 萃取选择性;
- (3) 萃取过程中的乳化趋势和分相性能;
- (4) 后续的反萃取性能;
- (5) 在萃取循环过程中萃取剂的损耗量;
- (6) 萃取体系的化学稳定性和热稳定性;
- (7) 萃取和反萃取速率;
- (8) 萃取剂再生的难易;
- (9) 萃取剂的复用性能。

根据上述多项指标可进一步确定适用的萃取剂和相应的萃取体系。

1.2.4.3 综合分析

除了上述的技术指标之外, 还要考虑所选萃取剂的价格, 毒性环保以及是否有稳定的供货来源等因素。经过对技术、经济指标的综合分析而最终确定萃取剂和萃取体系。

1.3 萃取平衡和单级萃取过程

所谓萃取平衡就是指在确定的萃取体系内和一定的工艺及操作条件下被萃组分在两液相(一般为水相和有机相)之间所具有的确定的平衡分配关系, 在达到萃取平衡之后, 这一分配关系不再随两相接触时间的加长而改变。

在多组分体系中, 之所以能用萃取的方法实现不同组分的提取或分离, 其主要根据就是不同的组分在同一体系和操作条件下具有不同的萃取平衡分配关系。因此, 研究任一萃取体系中各组分的分离过程必须首先研究它们的萃取平衡问题。

1.3.1 萃取平衡的基本参数——萃取分配常数和萃取分配系数

1.3.1.1 萃取分配常数

定量阐明液-液分配平衡关系的 Nernst 定律的基本内容是: 当某一溶质溶解在两个互不相溶的溶剂中时, 若溶质在两相中的分子状态相同, 在给定的温度下, 两相达平衡后, 则溶质在两相中平衡浓度的比值为—常数, 而且此比值不随溶质浓度的变化而改变。用公式表示这一平衡关系为:

$$\Delta = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (1-1)$$

式中, Δ 为分配常数, $[A]_1$ 、 $[A]_2$ 分别表示被萃组分 A 在一相(如水相)和进行萃取的另一相(如有机相)中达到平衡时的浓度。

例如溴在水和四氯化碳中的分配, 当溴浓度很低时即能满足 Nernst 定律, 且有 $\Delta=27$ 。保持 Δ 为一常数的条件, 一是被萃组分为低浓度状态, 二是其在两相内的存在状态相同。但在工艺研究和工业生产中所处理的物料量总是比较大的, 不可能是低浓度的。另一方面是在复杂的体系内被萃组分因解离、缔合、水解、络合等多种原因将以不同的状态存在。在有的情况下, 被萃组分在水相和有机相中的存在形式均有多种。因此在实际萃取过程中, 在多数情况下, 被萃组分在两相平衡分配浓度的比值不可能保持为一常数, 而是随被萃组分浓度的变化而改变的。为此, 人们引入萃取分配系数(或称为萃取分配比, 用 D 或 α 表示)表征被萃组分在两相的平衡分配关系。

1.3.1.2 萃取分配系数

被萃组分 A 在水相和有机相之间的萃取分配系数 D_A 可用下式表示：

$$D_A = \frac{[A]_{(O)总}}{[A]_{(W)总}} = \frac{\text{平衡时有机相中被萃组分 A 的各种化学形式的总浓度}}{\text{平衡时水相中被萃组分 A 的各种化学形式的总浓度}}$$

$$= \frac{[A_1]_{(O)} + [A_2]_{(O)} + \cdots + [A_i]_{(O)}}{[A_1]_{(W)} + [A_2]_{(W)} + \cdots + [A_i]_{(W)}} \quad (1-2)$$

式中, $[A_i]_{(O)}$ 和 $[A_i]_{(W)}$ 分别代表被萃组分在有机相和水相中不同化学形式的平衡浓度。

显然, 只有在比较简单的体系中 (如上边举出的溴在两相中的分配) 才有 $D=\Delta$ 的关系, 而在一般情况下, $D \neq \Delta$, 即萃取分配系数不等于萃取分配常数, 后者随被萃组分的浓度、水相中的酸度和其他组分的存在、有机物中萃取剂的浓度以及稀释剂的性质等的不同而变化。

在实际应用中, 萃取分配系数较萃取分配常数更具实用价值, 它易于由实验测定。

由萃取分配系数的定义可见, D 值越大, 即表示被萃组分在有机相中的浓度越大, 也就是被萃组分越易被萃取, 反之亦然。极端的情况是 $D=0$ 和 $D=\infty$, 前者表示完全不被萃取, 后者则是完全被萃取, 这两种情况在实际萃取过程中是不可能存在的。

萃取分配系数的大小既取决于被萃组分与萃取剂结合而进入有机相的能力的强弱这一内因, 同时又与其建立分配平衡时的外界条件即其外因有关。如此, 利用萃取平衡随外界条件的改变而发生转移的规律就可以控制一定的条件使被萃组分尽可能多地从水相转入有机相, 即实现萃取过程。反之, 也可以通过改变条件使被萃组分从有机相再返回到水相, 此即为反萃取过程。和萃取、反萃取同理, 洗涤过程则是在新的条件下建立起来的另一种既有别于萃取又有别于反萃取的新的平衡, 其目的在于洗涤去除与被萃组分一起进入有机相的杂质, 使之返回水相, 以提高萃取分离效果。

1.3.2 萃取平衡的图示

由于液-液萃取过程至少涉及三个组分, 因此由实验得到的平衡分配数据既可以用等边三角形相图表示, 也可以用直角坐标 (即 McCabe-Thiele 图或 Janecke 坐标) 表示, 或者将三角形相图进行变换用直角坐标表示。

对于两相不互溶体系或基本不互溶体系多采用直角坐标图表示, 即分别以横坐标和

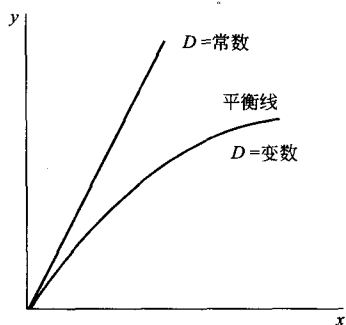


图 1-4 萃取平衡关系的
直角坐标图示

纵坐标表示被萃组分在不互溶的两相中的浓度, 如图 1-4 所示。

图中 x 为被萃组分在水相中的平衡浓度, y 为被萃组分在有机相中的平衡浓度, 图中的曲线和直线均为萃取平衡线, 由于它们是在一定温度下测得的, 故又称为萃取等温线。

在萃取平衡图中还可以用多平衡线示出不同工艺条件下 (如不同萃取剂浓度、不同水相中平衡 pH 值、不同萃取温度等) 的萃取平衡关系。图 1-5 所示为 30% TBP-Gulf BT (一种煤油的商品名) 从硝酸水溶液中萃取硝酸铀酰时的萃取平衡关系^[12]。