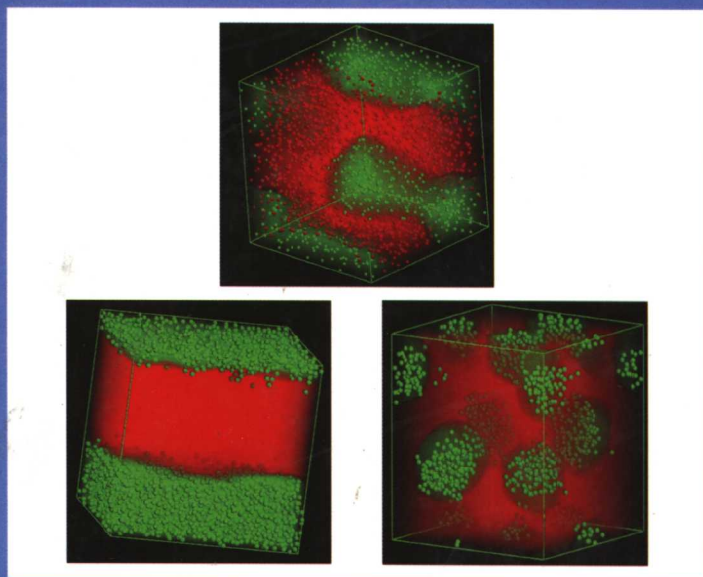


21 世纪科学版化学专著系列

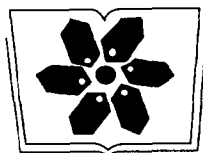
# 微乳相萃取技术及应用

刘会洲 等 著

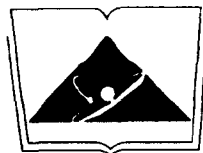
CH



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版



国家自然科学基金委员会资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

# 微乳相萃取技术及应用

刘会洲 郭 晨 余 江  
邢建民 常志东 官月平 著

## 内 容 简 介

本书以萃取分离为主线,运用界面科学及化工分离原理,提出了微乳相(microemulsion phase)的概念和定义,阐述了微乳相体系的特点、分类以及表征方法,揭示总结了微乳相萃取的特征、规律及相互关系,全面系统地介绍了胶团、反胶团、三相等典型微乳相萃取技术的发展以及微乳相体系在制备功能纳米材料方面的应用。

本书可供从事化工、医药、材料、环保、化学等领域的人员及相关专业的高等院校师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

微乳相萃取技术及应用/刘会洲等著. —北京:科学出版社,2005

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-015042-2

I. 微… II. 刘… III. 微乳相-萃取 IV. O658.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 018442 号

---

责任编辑:杨 震 吴伶俐 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2005年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年5月第一次印刷 印张:19

印数:1—2 500 字数:352 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

**本书所反映的研究成果是通过下列基金  
资助项目取得的,特此致谢!**

国家杰出青年科学基金项目(批准号 29925617)

国家自然科学基金项目(批准号 20273075)

国家自然科学基金项目(批准号 20406021)

国家自然科学基金重点基金项目(批准号 29836130)

国家自然科学基金重点基金项目(批准号 20236050)

国家自然科学基金委员会重大基金项目(批准号 20490200)

国家高技术发展计划(863)项目(批准号 2002AA302211)

国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(批准号 20221603)

## 序 1

在化工、石化、冶金、生化等各种过程工业中,一般均包含原料准备、化学反应及分离多种共存物质等三个重要过程。随着要求分离的产品含量越来越低、纯度要求越来越高,且产品易被氧化或易被降解等情况下,对分离方法及过程的要求十分苛刻,如要求分离的时间短、温度低等。许多生物技术的产品,常常是需要的产品含量很低,而副产物含量既高又有多种物质存在。因此发展新的分离方法与过程是一项十分重要的任务。

正如青霉素在 20 世纪 20 年代虽已发现,但直至第二次世界大战末期,研究出青霉素从发酵液中的分离技术后,青霉素才能为人类疾病服务,挽救了成千上万的生命。如没有适当的分离方法,就不可能得到合格的医药产品。化学工程已经发展了许多分离过程的单元操作,如蒸馏、蒸发、萃取等。很多新产品更需要发展出新的分离方法及过程,才能符合人类的需要。为了发展新技术,需要有高纯度产品的分离方法及技术。

近年来许多化学及化工科技工作者,致力于研究及发展微乳液(或微乳相)分离技术,并取得较好的进展,这项技术具有分离速度快等许多优点。中国科学院过程工程研究所的分离科学与工程实验室在刘会洲研究员领导下,长期开展微乳相分离的应用基础等方面的研究,取得了多项有重大意义及应用价值的研究成果。现在很高兴刘会洲研究员及他实验室的同事们将这方面的科研工作整理成书,名为《微乳相萃取技术及应用》,这将对微乳相分离的原理、方法、应用及发展起到十分重要的推动作用,我将十分高兴地期待该书的早日出版。

陈果锦

## 序 2

有幸看到中国科学院过程工程研究所刘会洲研究员等著的《微乳相萃取技术及应用》的初稿,感到非常高兴。微乳相萃取化学和技术是介乎萃取化学、胶体化学、结构化学、配位化学、溶液理论、软物质凝聚态物理学等自然科学,与化学工程、石油炼制、生物技术和生物产品的提纯、药物制造、环境工程、湿法冶金、材料合成等过程工程技术科学之间的新生交叉学科。它是介乎宏观与微观之间的液相纳米科学技术。其应用范围覆盖稀有金属、有色金属、稀土和核燃料的萃取分离,蛋白质的分离,抗生素等药物和生化产品的分离和纯化,环境污染物的分离和回收,纳米材料的化学合成等许多领域,应用前景十分广阔。

刘会洲和他的同事们、博士后以及研究生等组成的研究团队,长期从事微乳相萃取的研究和开发,已有十余年历史,是和微乳萃取化学和技术这门年轻的分支学科同步成长的。该书总结了他们十余年来的大量研究成果和积累的资料,是国内外关于微乳萃取技术的第一本专著。它的出版对于微乳萃取这一新的学科分支的形成和发展具有十分重要的意义。

微乳相的概念是为了解决油漆的分散问题,在 1943 年由 Hoar 和 Schulman 首先提出来的,随后在石油的三次深度采油工艺中得到应用。在萃取过程中微乳现象的新概念则是刘会洲博士在 20 世纪 80 年代初期的导师,北京大学的吴瑾光教授最先提出来的。20 世纪 70 年代,北京大学萃取化学组从事稀土萃取分离和环烷酸萃取分离高纯氧化钇的研究,发现环烷酸或其他酸性萃取剂如 P204、P507 等要先皂化后才能有效萃取稀土,并观察到用浓氨水皂化酸性萃取剂-仲辛醇-磺化煤油体系时,部分水相可以进入有机相,使后者的体积增加达 20%~50%之多,但有机相仍然透明清亮。为什么这么多的水相能进入有机相?这个问题深深困惑着我们。

我请吴瑾光教授研究这个问题。她凭借自己的结构化学和胶体化学的深厚基础,预感到这可能是水在有机相中的分散体系,并用多种谱学方法和电导、黏度测定等方法证明有机相不是真溶液,而是 W/O 微乳液,用激光散射法测定分散微粒的尺度为 10~100nm,小于可见光波长的 1/4,不能散射可见光,因而外观和真溶液一样清亮透明,和常规的乳状液不同。

1980 年,她的研究成果在比利时召开的国际萃取化学会议上报告时,大部分参加会议的代表并不相信,提出许多质疑。因为在 1980 年以前,从事萃取研究的化学家和化工专家从来没有想过透明清亮的有机相不是真溶液。但过了七八年

后,微乳萃取的新概念已为国际同行所接受,并成为萃取化学的前沿领域之一,吴的论文被广泛引用。

刘会洲的博士论文就是研究萃取微乳相结构,是微乳萃取早期的重要研究成果。所以,他在微乳相萃取化学方面奠定了深厚的基础,获得博士学位后到中国科学院过程工程研究所(原化工冶金研究所)师从萃取化工专家陈家镛院士,领导过程工程研究所的一个朝气蓬勃的分离科学与工程青年实验室,通过对微观结构尺度深化萃取机理的基础研究,从利用和调控萃取中的微乳相结构的角度,系统地研究了微乳相的形成以及相互关系,并在蛋白质、细胞色素 c 和其他生物过程以及药物分离化工和纳米材料制备等领域开展了大量研究和开发工作,取得了丰硕成果,从而奠定了他在微乳相萃取化工及应用方面的深厚基础,并且培养了一支富有创新能力和敬业精神的研究团队。现在他们又写出《微乳相萃取技术及应用》这本专著,为创建和发展微乳相萃取化学和技术做出积极贡献。这是值得庆贺的一件大事。

另外,北京大学的稀土萃取组发现并抓住了皂化酸性萃取剂微乳相的另一特性,就是它在几百级的串级分离中,多达十几个组分的稀土元素混合物的混合萃取比(即稀土总量的萃取比)在各级萃取器中是恒定的。利用混合萃取比和相邻稀土间的分离系数恒定两个假设,建立了“串级萃取理论”,以及“一步放大”的专家设计软件包,可以完全摆脱传统的小试、中试和工业试验等程序,根据不同的料液组成和产品的纯度要求,计算出优化、经济的工艺方案和工艺参数,直接用于生产。20年来,这一理论和新工艺已在全国普遍推广应用,迫使美国、日本稀土分离厂停产,法国稀土分离厂减产,使我国单一高纯稀土的产量和外贸占世界的 75% 以上。在金川 Ni-Co 分离也采用了微乳相萃取分离技术。

所以,微乳相萃取化学和技术这一新的分支学科,是在中国这片土地上创建和广泛应用的。但从该书引用的参考文献来看,国内发表的基础研究文章还不够多,从事表面活性剂研究和萃取研究的专家还没有很好地结合起来。衷心希望该书的出版能大大促进这一多学科交叉领域的基础和应用研究,保持和发展在这一领域的领先地位。同时希望该书翻译成英文出版,扩大国际影响。

徐光宪



## 前 言

化工分离技术是一个面对经济建设,广泛应用于多种工业的技术基础学科,是过程工程的核心技术之一。化工、石化、冶金、医药等所谓“过程工业”一般均包括三大工序,即原料准备、反应与分离。化工分离技术与设备已经广泛应用于化工、石油、冶金、生物、医药、材料、食品等工业以及环境保护等领域中。分离即负担反应后未反应物料与产物的分离,也包括目标产物与副产物间的分离、排放到环境中的废气、水、固体物料与有用产物的分离,以及原料中杂质的分离等。随着高新技术的发展,成千上万种新的化合物被发现、设计和合成,尤其是产物的多样化及深度加工,环境保护的严格标准的实施,都对化工分离技术提出了新的任务和更高要求。例如,大部分生物技术产品以低浓度存在于水溶液中,需要发展在低温条件下的高效分离并富集的方法。随着关系到国计民生和战略储备的矿产资源的枯竭,处理贫矿、复杂矿和回收利用二次资源将成为必然趋势,从而对分离技术的要求越来越高。此外,包括我国在内的世界各国对环境保护日益重视,对废气、废水、废渣的排放制定出越来越严格的标准。国外报道,过程工业总投资的 50%~90% 用于分离设备,操作费用的 60% 以上用于分离工序。因此,国内外均对分离科学与工程的发展十分重视。随着化学工程科学的发展,不仅其共性应用基础研究扩展为过程工程,而且将研究目标提升为产品工程。分离技术的研究是过程工程的关键性和前沿性的项目之一。把握分离过程的基本规律,吸取和发展化工学科交叉的特点,拓宽分离技术的辐射领域,是分离科学与技术发展的根本所在。近年来,国外对分离科学、分离工艺和分离工程的研究十分活跃,除一般的化工、化学杂志不断介绍分离方面的研究成果外,国际性的分离专业杂志不下十余种。每年还举办大量各种分离技术的国际会议。

萃取是重要的化工分离技术,它通过两个不互溶的液体经密切接触进行传质的过程,通常一个液体是以液滴的形式与另一液相进行相对运动而进行传质。萃取不但可用于金属离子分离,也用于石油产品的分离及润滑油的精制以及生物发酵产品的分离。近年来,生物技术的革新,如发酵工程、酶工程、基因工程的发展使得生化技术产品的大规模分离纯化已成为生物技术工程的核心问题。由于产物的多样性使分离过程机理复杂,反应较难控制,给纯化分离带来很大困难,由此,萃取技术派生出数种新的相关分离技术,如微乳相萃取分离技术包括反胶团萃取、双水相萃取、胶团萃取等。

微乳相萃取技术是近 20 年来国际上取得迅速发展的化工分离新技术,在化



工、生物、医药、环境等领域有广泛的应用前景。国内外从事与微乳有关的研究越来越多,近年来关于微乳的基础理论专著很少。这主要是由于微乳体系繁多,组成复杂,难以进行系统研究。国内在微乳方面的研究领域广泛,所用译名也很多,如微乳、微团、胶束等,目前仍缺乏统一的认识,特别是缺乏从分子水平上的认识。微乳体系应用性强,已取得一系列工业应用成果。在国内,历经十余年的实验研究和应用开发,微乳相萃取技术已逐渐从研究阶段走向工业化,其应用前景受到广泛关注。面对 21 世纪可持续发展对我国新型工业和清洁生产的挑战,促进微乳科学与技术的基础研究和实际应用,提升我国微乳技术在国际上的竞争力,满足广大科技人员和有关高等院校师生的需要,作者将从最近十多年来在微乳相萃取技术的研究中积累的相关资料编著成《微乳相萃取技术及应用》一书。本书重点评述十余年来在微乳相萃取领域的进展,这些领域包括:反胶团萃取、胶团萃取、三相萃取、微乳相在制备纳米颗粒及超顺磁性分离载体中的应用等方面的研究简况。本书共分 6 章,具体分工如下:第 1 章由刘会洲研究员撰写,扼要介绍微乳相萃取现状、特点和展望;第 2 章由余江副研究员撰写,介绍微乳相的一些基本概念、微乳相的形成和微乳相的物理化学;第 3 章由郭晨副研究员撰写,主要介绍胶团化机理以及胶团萃取的概念和应用;第 4 章由邢建民副研究员撰写,介绍反胶团萃取的概念、研究进展和生化分离中的应用;第 5 章由常志东副研究员撰写,主要介绍三相体系的形成和分类以及在复杂体系分离中的应用;第 6 章由官月平副研究员撰写,介绍微乳相体系的利用以及在制备纳米颗粒及超顺磁性分离载体方面的应用和展望。

本书的出版得到了徐光宪院士和陈家镛院士的热情帮助和支持,他们提出了许多建设性修改意见,并欣然为本书作序,特此向他们致以诚挚的谢意!

本书资料信息来源主要是作者所在研究室十余年来培养的博士和硕士的研究报告和发表的论文,以及众多的期刊文献,由研究室主要成员负责收集、归纳和概括。从微乳相体系的特点和分类出发,编写重点是微乳相萃取技术的萃取机理和实际应用。

由于资料来源的不同,加之作者水平有限,疏漏、错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

# 目 录

## 序 1

## 序 2

## 前言

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 第 1 章 绪论                 | (1)  |
| 1.1 微乳相萃取技术的发展           | (1)  |
| 1.2 微乳相萃取过程简介            | (1)  |
| 1.3 微乳相萃取技术特点与展望         | (2)  |
| 1.3.1 特点                 | (2)  |
| 1.3.2 展望                 | (2)  |
| 参考文献                     | (3)  |
| 第 2 章 微乳相的形成及结构特性        | (6)  |
| 2.1 微乳相简介                | (6)  |
| 2.1.1 微乳相的定义             | (6)  |
| 2.1.2 微乳相与其他自组装结构体系的区别   | (8)  |
| 2.1.3 微乳相的形成及结构理论        | (10) |
| 2.1.4 微乳相的结构模型           | (16) |
| 2.2 微乳相的形成和特性            | (20) |
| 2.2.1 微乳相的组成配方           | (20) |
| 2.2.2 微乳相体系中的相行为         | (22) |
| 2.3 微乳相的组成和过程影响因素        | (28) |
| 2.3.1 表面活性剂的类型对微乳相组成的影响  | (28) |
| 2.3.2 溶液无机盐特性对微乳相形成过程的影响 | (34) |
| 2.3.3 表面活性剂聚集体的流变性质      | (36) |
| 2.3.4 微乳相热力学特征           | (37) |
| 2.4 微乳相的表征技术             | (44) |
| 2.4.1 分子光谱法              | (45) |
| 2.4.2 核磁共振 NMR 法         | (50) |
| 2.4.3 散射技术               | (55) |
| 2.4.4 电子显微技术             | (58) |
| 2.4.5 电导法                | (61) |

|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| 2.4.6 黏度法 .....                   | (63)         |
| 2.5 微乳相应用原理 .....                 | (63)         |
| 2.5.1 微乳相分配与反应 .....              | (64)         |
| 2.5.2 微乳相溶剂萃取 .....               | (66)         |
| 2.5.3 金属络合物的微乳相萃取 .....           | (68)         |
| 参考文献 .....                        | (69)         |
| <b>第3章 胶团微乳相萃取技术 .....</b>        | <b>(76)</b>  |
| 3.1 概述 .....                      | (76)         |
| 3.1.1 胶团的结构 .....                 | (76)         |
| 3.1.2 表面活性剂的胶团化 .....             | (77)         |
| 3.1.3 胶团形成热力学 .....               | (78)         |
| 3.1.4 双亲嵌段共聚物 .....               | (80)         |
| 3.2 聚合物胶团的结构和性质 .....             | (84)         |
| 3.2.1 聚合物胶团的结构 .....              | (84)         |
| 3.2.2 聚合物胶团的性质 .....              | (86)         |
| 3.3 聚合物胶团化机理 .....                | (99)         |
| 3.3.1 胶团形成动力学 .....               | (99)         |
| 3.3.2 聚合物胶团形成热力学 .....            | (109)        |
| 3.3.3 熵增与疏水作用 .....               | (115)        |
| 3.3.4 溶质-溶剂和溶质-溶质相互作用机理 .....     | (116)        |
| 3.3.5 聚合物胶团化的理论模拟 .....           | (118)        |
| 3.4 聚合物胶团萃取 .....                 | (118)        |
| 3.4.1 增溶作用 .....                  | (118)        |
| 3.4.2 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物增溶性质 ..... | (120)        |
| 3.4.3 聚合物胶团萃取的应用方法 .....          | (120)        |
| 参考文献 .....                        | (123)        |
| <b>第4章 反胶团微乳相萃取技术 .....</b>       | <b>(129)</b> |
| 4.1 概述 .....                      | (129)        |
| 4.1.1 表面活性剂 .....                 | (129)        |
| 4.1.2 反胶团的概念 .....                | (129)        |
| 4.1.3 反胶团的形成 .....                | (130)        |
| 4.2 反胶团体系的分类 .....                | (132)        |
| 4.2.1 单一反胶团体系 .....               | (132)        |
| 4.2.2 混合反胶团体系 .....               | (133)        |
| 4.2.3 亲和反胶团体系 .....               | (134)        |

|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| 4.3 反胶团萃取机理 .....                 | (138)        |
| 4.3.1 水的增溶 .....                  | (140)        |
| 4.3.2 蛋白质进入反胶团的转移驱动力 .....        | (141)        |
| 4.3.3 反胶团萃取蛋白质的影响因素 .....         | (144)        |
| 4.3.4 反胶团中蛋白质的构象和活性 .....         | (148)        |
| 4.4 反胶团反萃动力学 .....                | (154)        |
| 4.4.1 反胶团反萃驱动力 .....              | (154)        |
| 4.4.2 提高蛋白质反萃率的方法 .....           | (155)        |
| 4.5 反胶团萃取过程开发 .....               | (157)        |
| 4.5.1 萃取设备 .....                  | (157)        |
| 4.5.2 选择性分离蛋白质 .....              | (160)        |
| 参考文献 .....                        | (166)        |
| <b>第5章 液-液-液三相萃取</b> .....        | <b>(174)</b> |
| 5.1 概述 .....                      | (174)        |
| 5.1.1 相及相体系 .....                 | (174)        |
| 5.1.2 双水相萃取体系 .....               | (177)        |
| 5.1.3 三相或多相体系的发展 .....            | (184)        |
| 5.2 三相体系的分类及研究进展 .....            | (186)        |
| 5.2.1 基于第三相的性质和平衡相特点的分类 .....     | (186)        |
| 5.2.2 基于体系中三相的起源分类 .....          | (192)        |
| 5.2.3 基于三相形成过程中使用萃取体系的类型分类 .....  | (193)        |
| 5.3 三相体系的稳定性 .....                | (196)        |
| 5.3.1 三相体系的热力学分析 .....            | (196)        |
| 5.3.2 三相体系稳定性的分子尺度研究成果 .....      | (196)        |
| 5.4 第三相萃取 .....                   | (205)        |
| 5.4.1 第三相的形成机制 .....              | (205)        |
| 5.4.2 第三相的微观结构模型 .....            | (206)        |
| 5.4.3 第三相萃取应用 .....               | (208)        |
| 5.5 液-液-液三水相体系 .....              | (212)        |
| 5.6 新型的液-液-液三相萃取技术及应用前景 .....     | (215)        |
| 5.6.1 由双水相与有机相构筑的三相体系 .....       | (215)        |
| 5.6.2 三相萃取技术的应用前景 .....           | (217)        |
| 参考文献 .....                        | (218)        |
| <b>第6章 微乳相技术在制备纳米材料中的应用</b> ..... | <b>(222)</b> |
| 6.1 微乳相制备纳米颗粒的原理 .....            | (222)        |

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| 6.1.1 引言 .....                     | (222) |
| 6.1.2 微乳相纳米反应器 .....               | (225) |
| 6.1.3 微乳相纳米反应器内核水的特性 .....         | (226) |
| 6.1.4 微乳相中纳米颗粒的形成机理 .....          | (228) |
| 6.1.5 微乳相纳米反应器中的化学反应 .....         | (230) |
| 6.1.6 微乳相中合成纳米颗粒的影响因素 .....        | (231) |
| 6.2 微乳相中制备无机纳米颗粒 .....             | (231) |
| 6.2.1 引言 .....                     | (231) |
| 6.2.2 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的制备 ..... | (239) |
| 6.2.3 $\text{ZrO}_2$ 纳米颗粒的制备 ..... | (245) |
| 6.3 微乳相中合成聚合物纳米颗粒 .....            | (261) |
| 6.3.1 引言 .....                     | (261) |
| 6.3.2 无皂乳液聚合 .....                 | (262) |
| 6.3.2 细乳液聚合 .....                  | (264) |
| 6.3.4 微乳液聚合 .....                  | (265) |
| 6.3.5 反相微乳液聚合 .....                | (266) |
| 6.4 微乳相中合成磁性聚合物复合颗粒 .....          | (267) |
| 6.4.1 引言 .....                     | (267) |
| 6.4.2 细乳液聚合合法合成磁性聚合物纳米球 .....      | (270) |
| 6.4.3 正相悬浮聚合合法合成磁性聚合物微球 .....      | (278) |
| 6.4.4 反相悬浮聚合合法合成磁性聚合物微球 .....      | (279) |
| 6.5 微乳相技术的应用和展望 .....              | (281) |
| 参考文献 .....                         | (281) |
| 关键词索引 .....                        | (286) |

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 微乳相萃取技术的发展

微乳相萃取是近年来提出的新概念,它突破了传统萃取体系中水相和有机相的概念,是利用溶液体系微相结构和特性发展起来的化工分离新技术,包括胶团萃取、反胶团萃取、双水相萃取及三相萃取等,是与微乳相结构有关的萃取分离新技术的统称。萃取过程中的微乳现象最先于 20 世纪 80 年代初由我国徐光宪和吴瑾光教授等提出,他们从研究萃取体系中水的存在形态入手,发现典型的环烷酸-仲辛醇-煤油萃取体系如果不经预处理基本上不能有效地对稀土离子进行萃取,只有将萃取剂用碱液皂化后才能定量萃取稀土离子。加入氨水可以使有机相的体积增加 50%,此时水并不析出,却形成了外观透明的溶液。通过一系列实验证实萃取剂的皂化过程实际上是形成油包水(W/O)型微乳液的过程,由于这种乳液中存在微小的水滴,因而亲水性的被萃物可以很容易地以络合物形式溶解于微乳液乳滴内核中而进入有机相<sup>[1,2]</sup>。此工作 1980 年发表在比利时召开的国际溶剂萃取会议上,受到世界各国萃取专家的高度重视。此后,美国的 Neuman 教授和 Osseo-Asare 教授等对溶剂萃取过程中微乳液的形成机理也进行了广泛研究<sup>[3,5-7]</sup>。我们对典型的有机磷类萃取剂和胺类萃取剂的萃取除铁机理进行研究,首次从形成微乳液的角度提出一些新的萃取机理,使有关混合体系高酸萃取、低酸反萃的现象得到了比较圆满的解释<sup>[8-10,14]</sup>。到 20 世纪 90 年代已有不少研究者从各方面研究萃取过程中的微乳现象<sup>[4,13]</sup>,同时也应用这一微乳相的特性发展一些新型分离技术,如国际上在 20 世纪 80 年代初开始研究用反胶团萃取分离蛋白质<sup>[11,12]</sup>,其中发展比较快的还有胶团萃取、双水相萃取等微乳相萃取技术<sup>[14,15]</sup>。但传统的萃取技术相比,微乳相萃取技术发展尚不完善,至今仍没有大规模工业化应用的实例,对其形成与稳定机理的研究有待加强。从微乳相的形成角度,系统研究这些新型微乳相萃取分离技术之间的相互关系,从而达到调控微相结构,强化萃取分离的目的,实现其工程应用具有重要的指导意义<sup>[16,17]</sup>。

## 1.2 微乳相萃取过程简介

萃取是通过两个不互溶的液体经密切接触进行传质的过程,通常一个液体是以液滴的形式与另一个液相进行相对运动而进行传质。萃取不但可用于金属离子

分离,也用于石油产品的分离及润滑油的精制以及生物发酵产品的分离等。微乳相萃取分离则是利用萃取体系不同的微相结构,提高对特定的被萃物质分离的选择性和高效性。在这类工艺过程中,溶液中待分离的物质与形成微乳相的萃取剂或表面活性剂作用,从而使其转移至萃取相中。影响微乳相萃取的主要因素是表面活性剂的特性、水溶液 pH、离子强度等,调节这些因素,可达到最佳分离效果。

### 1.3 微乳相萃取技术特点与展望

#### 1.3.1 特点

(1) 具有广泛的适应性。由于微乳相结构的多变性,可以根据不同分离体系和分离物质特性进行相应的调整,从而提出具有高效适用的微乳相萃取分离技术。

(2) 可以实现规模化、连续操作。微乳相萃取继承了传统萃取技术在工业化应用方面的优点,便于快速、连续和安全操作。

(3) 分离工艺流程简单。生产能力大、设备投资少。

(4) 分离过程基本上在常温、常压下完成。分离效率高、能耗低。

(5) 易与其他分离技术耦合,可以实现分离过程强化。

#### 1.3.2 展望

传统的萃取偏重于萃取络合物的组成和结构的研究。这种方法通常假定萃取剂在萃取有机相中以单分子状态存在。但事实上,很多萃取剂的结构与典型的表面活性剂的结构类似,即既含有亲水性的极性头部分,又含有疏水性的碳氢链部分,萃取剂从广义上讲也是一种表面活性剂。萃取过程存在着复杂的界面现象,要深入了解萃取过程必须研究萃取体系的界面现象。在 1990 年国际萃取会议上已将表面化学问题列为溶剂萃取的一个新方向。因此,萃取机理的研究应从界面化学的角度分析萃取剂在溶液中的聚集行为——微乳相结构。目前,对微观结构尺度的微乳相萃取机理以及复杂的生物和环境体系缺乏深入的了解。从界面现象出发,研究微观结构尺度微乳相萃取机理,开发微乳相萃取分离新技术在生物技术工程和环境工程上的应用对促进我国生物技术工程的发展,改善我国的环境状况都将具有十分重要的意义。如微乳相中分散相质点的半径通常在  $1\sim 1000\text{nm}$  之间,因此微乳相也称纳米乳液。微乳相的超低界面张力以及随之产生的超强增溶和乳化作用是微乳相应用的重要基础。微乳相中每个细小的乳滴,类似一个个“水池”,为待分离提取的物质提供了一个富集的微环境,可使反胶团中的蛋白质和酶能保持活性,从而有利于生物产品的分离。微乳相在结构上的一个特点是其质点大小或聚集分子层厚度接近纳米级,可以提供有“量子尺寸效应”的超细颗粒的合成场

所与条件,可控制合成超细颗粒的尺寸,应用微乳相制备纳米材料已成为当今的研究热点<sup>[18, 22]</sup>。

最近几年,随着化学、物理、数学和计算技术的进步以及先进实验分析测试技术的发展,人们对结构的认识水平有了明显的提高,尤其是复杂性科学的兴起,认识结构形成机理、量化各种结构变化出现了新机遇<sup>[21]</sup>。先进测试技术如 LDV(激光多普勒测速仪),PIV(激光成像测速仪),工业 CT 等的应用使化工研究从宏观、平均向微观、瞬时发展,为乳液系统多层次、多尺度的研究提供了条件;多尺度模拟技术的发展,如量子力学、分子动力学、反应动力学中的 Monte-Carlo 及计算流体力学等适用于不同尺度范围的计算方法的推广,为纳微尺度工艺、过程的可控化提供了新的有力的工具。总之,对乳液结构的研究一直是众多化学家的重要任务,特别是微乳的真正结构。可以说,对乳液微观/介观结构的透彻了解,特别是实现对微乳相结构的预测和调控,必将是科学史上的重大突破,并将对众多学科的发展起重要的推动作用。在过去的 20 多年中,国际上在微乳相萃取分离领域投入大量研究工作,并在医药和生物产品的分离方面取得了很多有价值的应用成果,引起广泛关注。但微乳相萃取并没有被人们广泛认同,没有像有些人所期望的那样取代传统的分离方法,特别是近几年来发展趋势渐缓,没有新的、有影响力的工业化应用实例。究其原因,微乳相萃取过程需要正确选择合适的萃取剂、助表面活性剂、油和水(或电解质水溶液),体系相对比较复杂;微乳相萃取分相慢、易乳化,导致萃取和反萃之间的优化困难;微乳相萃取过程用于生物产品分离时,没有合适的分离设备与之相配套也在一定程度上限制了工业上的应用和推广。因此,开展微乳相萃取技术在化工分离以及生物分离中的应用,首先必须解决两相界面问题,保证两相传质和分离能够稳定有效地进行。将界面化学的原理用于萃取过程,发展一些新的微乳相萃取技术和专用设备是目前分离科学与技术领域研究开发的重要方向<sup>[19, 20]</sup>。结合宏观动力学和微观动力学研究,揭示微乳相分离装置的结构变量、操作变量和操作模式对特定目标产物的影响策略,从而达到化工分离过程强化的目的。微乳相萃取分离技术是一项有发展前景的化工分离方法,化工过程技术概念上的一次革命是将集成化概念引入化工分离领域,形成了“过程强化”这个新概念,对微乳相体系分离过程强化的研究将成为化学和化工领域研究的重点之一<sup>[23~25]</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 Wu C K, Kao H C, Chen T, King T C, Li S C and Hsu K H. Microemulsion Formation in Some Extractants and its Effects on Extraction Mechanism, *Scientia Sinica*, 1980, 23 (12): 1533~1544
- 2 Wu C K, Kao H C, Chen T, Li S C, King T C and Hsu K H. Microemulsion Formation in the Organic Phase of Some Important Extractants and Its Effects on the Extraction Mechanism, *Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC'80)*, 1980, 80-23:1~11



- 3 Osseo-Asare K, Zheng Y. The Solubilization of an Aliphatic Hydroxycime by Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid Reversed Micelles, *Colloid and Surfaces*, 1987, 28: 9017
- 4 沈兴海, 高宏成. 萃取过程的热量研究(1)——有机相中反向胶束的形成及对萃取的影响. *高等学校化学学报*, 1990, 11(12): 1410~1414
- 5 Neuman R D, Zhou Naifu, Wu Jinguang et al. General Model for Aggregation of Metal-Extractant Complexes in Acidic Organophosphorus Solvent Extraction Systems, *Separation Science and Technology*, 1990, 25(13~15): 1655~1674
- 6 Neuman R D, Jones M A, Zhou Naifu, Photon Correlation Spectroscopy Applied to Hydrometallurgical Solvent Extraction Systems, *Colloid and Surfaces*, 1990, 46: 45~61
- 7 Osseo-Asare K. Aggregation, Reversed Micelles and Microemulsions in Liquid-Liquid Extraction: The Tri-n-Butyl Phosphate-Diluent-Water-Electrolyte System, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1991, 37: 123~173
- 8 刘会洲, 于淑秋, 陈家镛. P204-正辛烷萃取和反萃 Fe(III)机理的研究. *化工学报*, 1991, 3: 283~288
- 9 刘会洲, 于淑秋, 陈家镛. 伯胺(N1923)-正辛烷在硫酸体系中萃取和反萃 Fe(III)机理的研究. *金属学报*, 1991, 27(4): B228~B231
- 10 刘会洲, 于淑秋, 陈家镛. P204-伯胺混合体系萃取和反萃 Fe(III)机理的研究. *化工冶金*, 1992, 13(3): 244~252
- 11 Chang Q L, Liu H Z, Chen J Y. Fourier Transform Infrared Spectra Studies of Protein in Reverse Micelles: Effect of AOT/Isocotane on the Secondary Structure of  $\alpha$ -Chymotrypsin; *Biochim. Biophys. Acta*, 1994, 1206: 247~252
- 12 Chang Q L, Liu H Z, Chen J Y. Extraction of Lysozyme,  $\alpha$ -Chymotrypsin and Pepsin into Reverse Micelles Formed using an Anionic Surfactant, Isocotane and Water; *Enzyme Microb. Technol.* 1994, 16: 970~973
- 13 Szymanowski J, Tondre C, Kinetics and Interfacial Phenomena in Classical and Micellar Extraction Systems, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1994, 12(4): 873~905
- 14 刘会洲, 李文光, 陈家镛. 负荷铁有机相的微观结构研究: I. 伯胺(N1923)-正辛烷体系. *化工冶金*, 1994, 15: 303~308
- 15 汪家鼎, 费维扬. 溶剂萃取的最新进展. *化学进展*, 1995, 7(3): 219~224
- 16 吴瑾光, 施蒲, 周维金等. 萃取与界面化学—I. 萃取过程中的微观界面现象. *自然科学进展*, 1997, 7(3): 257~265
- 17 Moulik S P, Paul B K. Structure, Dynamics and Transport Properties of Microemulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 78, 99~195
- 18 Hao J. Effect of the Structures of Microemulsions on Chemical Reactions. *Colloid Polym. Sci.* 2000, 278: 150~154
- 19 刘会洲, 陈家镛. 过程工业中重要分离技术的新进展. *化工学报*, 2000, 51(Suppl.): 29~34
- 20 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册, 北京: 化学工业出版社, 2001
- 21 Schlossman M L. Liquid-Liquid Interfaces: Studied by X-ray and Neutron Scattering, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7: 235~243
- 22 连洪洲, 石春山. 用于纳米粒子合成的微乳液. *化学通报*, 2004, 5: 333~340
- 23 刘会洲, 郭晨, 常志东等. 过程强化: 从概念到实践. 第一届全国化学工程与生物化工年会论文集, 南京, 2004
- 24 Charpentier J C, McKenna T F. Managing complex systems: some trends for the future of chemical and pro-