

化学知识丛书

溶剂萃取化学

高自立 孙思修 沈静兰 编著

科学出版社

化学知识丛书

溶剂萃取化学

高自立 孙思修 沈静兰 编著

科学出版社

1991

内 容 简 介

溶剂萃取这门新分离技术,现今已日益广泛深入应用于无机化学、分析化学、环境化学、放射化学和湿法冶金、原子能工业等领域,并逐渐形成一门学科。本书正是为初学者编写的有关萃取化学基础知识的入门书,有些内容也反映了萃取化学研究和发展的近况,将对学习、研究这项技术的大学生、研究生和科技人员有所帮助。

化学知识丛书

溶 剂 萃 取 化 学

高自立 孙思修 沈静兰 编著

责任编辑 王玉生

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年6月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1991年6月第一次印刷 印张:9 1/2 插页:1

印数:0001—2400 字数:216 000

ISBN7-03-001880-X/O·374

定 价: 9.50 元

前 言

溶剂萃取作为一门分离技术,越来越广泛地深入到无机化学、分析化学、环境化学、放射化学以及湿法冶金、原子能工业等各个领域,并逐渐形成为一门学科。

本书编写的目的,首先是想为初学者提供一本有关萃取化学基础知识的入门书;同时,有些内容也力争能反映萃取化学研究、发展的近况,企望对从事萃取化学学习、研究的大学高年级学生、研究生和科技工作者有所帮助。为此,我们重点选编了下述几方面的内容:萃取化学基础知识(第一章);各类溶剂萃取体系的特征及有关平衡实验数据的处理方法(第二—六章);串级萃取简介(第七章)及溶剂萃取动力学的研究方法、动力学模式的鉴别和典型体系的分析(第八章)等。编写时曾参考了大量国内外的有关文献,由于这套丛书统一规格的要求而没有一一列出,谨在此向这些文献的作者致歉。

限于我们的学识水平,缺点、错误在所难免,恳请读者批评指正。

编著者

目 录

前言	iii
第一章 绪论	1
1-1 萃取和萃取循环	1
1-2 萃取法的发展和应用	2
1-3 有机相和水相的组成	3
1-4 常用萃取剂及其分类	7
1-5 液-液分配体系	12
1-6 萃取体系的分类及其表示方法	17
第二章 简单分子萃取体系	20
2-1 非电解质分子的两相分配	21
2-2 弱酸弱碱的两相分配	28
第三章 中性络合萃取体系	45
3-1 萃取平衡	48
3-2 影响萃取的各种因素	62
第四章 酸性络合萃取体系	66
4-1 金属螯合物的分配平衡	67
4-2 影响螯合萃取剂萃取的因素	73
4-3 烷基磷酸萃取络合物的生成与萃取平衡	76
4-4 影响酸性磷类萃取剂萃取的因素	93
4-5 羧酸萃取络合物的生成与萃取平衡	97
4-6 影响羧酸萃取的因素	108
第五章 离子缔合萃取体系	110
5-1 胺类萃取	112
5-2 钡盐型离子缔合萃取	119

5-3	冠状化合物萃取	122
第六章	协同萃取体系	128
6-1	协同萃取机理的研究	131
6-2	协同萃取的某些规律性	150
6-3	二元协同萃取体系	155
6-4	三元协同萃取体系	166
6-5	影响协同萃取的因素	170
第七章	影响萃取的各种因素及串级萃取知识简介	176
7-1	影响萃取的各种因素	176
7-2	萃取中的乳化及第三相的生成	181
7-3	串级萃取及其分类	184
7-4	错流萃取	186
7-5	逆流萃取	189
7-6	分馏萃取	197
第八章	溶剂萃取动力学	199
8-1	水相内化学反应控制	206
8-2	萃取剂的界面活性	217
8-3	界面化学反应控制	231
8-4	水相慢反应和界面慢反应同为速率控制步骤	247
8-5	膜扩散和水相一步反应同为萃取速率的控制步骤	250
8-6	界面化学反应和扩散同为速率的控制步骤	257
8-7	液膜的一般知识	268
8-8	液膜传质速率	275
附录 1	用标准曲线拟合法求算各类平衡常数	284
附录 2	某些稀释剂和萃取剂的物理参数	290

第一章 绪 论

1-1 萃取和萃取循环

1. 萃取过程

在科学实验和生产实际中,作为一种分离、提纯技术,经常用到萃取过程。例如含碘的水溶液与四氯化碳(是一种与水不相混溶的有机溶剂)接触以后,由于碘在四氯化碳中的溶解度比在水中大得多,所以大部分碘将从水溶液中转入四氯化碳,这一过程就是萃取过程,简称萃取。

萃取和吸收、精馏、干燥、结晶等过程一样,都是属于两相间的传质过程,即物质从一相转入另一相的过程。就广义而言,萃取可以包括液相到液相(如 I_2 从水相进入 CCl_4 有机相),固相到液相(白酒浸泡中草药),气相到液相(氨被水吸收成氨水)等三种情况的传质过程。但通常所讲的“萃取”一词,仅指液—液萃取过程,即物质从一个液相转入另一个与其不相混溶(或基本上不相混溶)的液相的过程。也有的称为液—液溶剂萃取过程。

要实现物质的液—液萃取,进行接触的两种液体必须能形成两相。所谓“相”是指体系中具有相同物理性质和化学组成的均匀部分,相与相之间有明显的界面,借助机械方法可以将两相分开。两种液体必须是彼此互不相溶或基本不相混溶的,接触时才能形成两相。当一个液相是水溶液,另一个液相是有机溶剂(或溶液)时,前者称为水相,后者称为有机相。液—液萃取就是指“原先溶于水相的被萃取物与有机相接触后,通过物理或化学作用部分或几乎全部地转入有机相的过程”。而萃取化学则是研究萃取过程中化学反应的现象、机理

及有关规律的科学。

2. 萃取循环

当被萃取物 A 进入有机相后,如果再让 A 返回到另一个新的水相中,这一过程称为反萃取。用于进行反萃取的水相一般是不含被萃取物 A 的新鲜水溶液,称为反萃取液。此外,为了达到有效分离、纯化目的,常在萃取和反萃取步骤之间,加一个洗涤步骤,即用一定组成的水相与萃取得到的有机相接触,以洗涤去除某些随被萃取物 A 一起进入有机相的其他组分或杂质。这种洗涤的水相溶液叫萃洗液,它不能使被萃取物 A 回到水相。这一过程叫萃洗或洗涤。

通常,萃取、洗涤和反萃取三个步骤组成一个完整的萃取循环过程,即被萃取组分首先从水相进入有机相,然后再从有机相返回到水相。这时,反萃取后得到的水相其组成已不同于原始料液的组成,它是一种经过萃取分离、洗涤去除杂质后得到的纯化水溶液。近年发展起来的液膜分离技术,则是萃取和反萃取过程在液膜内外可以同时进行的一种新技术。

1-2 萃取法的发展和运用

很久以前,溶剂萃取在有机化学上就成为一种分离提纯的技术。到了 19 世纪,无机化合物的萃取有所发展。1842 年提出了用乙醚萃取硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 1892 年报道了用乙醚从盐酸中萃取铁,实现了铁和许多其他金属离子的分离。1872 年 Berthelot 等在总结了一定数量的液—液平衡分配结果的基础上,经验性地对液—液平衡进行了推断,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——当一物质在互不相混溶的两液相间分配时,在给

定温度下它在两相的浓度之比与物质的总量无关。大约在1900年,这一定律就被用于处理溶液中各种溶质的化学平衡,从而为萃取化学和化工的发展奠定了最早的理论基础。本世纪40年代,随着原子能工业的发展,由于核燃料生产的需要,大大促进了对萃取化学的研究,特别是自40年代末期采用TBP(磷酸三丁酯)作为核燃料的萃取剂以来,萃取过程越发得到了日益广泛的应用和发展。近30年来人们研究了各类萃取体系,筛选并合成了各种新型萃取剂,设计了各种工艺流程和许多高效萃取设备,加强了萃取化学和萃取工艺方面的基础研究,大大推动了这项新技术的发展。

萃取法目前已深入到无机化学、分析化学、有机化学等各个领域。例如冶金过程中用萃取法提取、分离各种金属元素;有机化工上从石油中提取芳烃,从煤焦油中分离苯酚及其同系物;分析化学工作者用该法富集、分离痕量元素,提高了痕量元素分析结果的准确度。近年,萃取法还用于工业废水处理,例如对丝厂含锌废水的处理,红矾钠厂含铬废水的处理,电镀厂含铜、铬废水的处理等,都取得了较好的效果,减少了对环境的污染。

1-3 有机相和水相的组成

溶剂萃取体系一般由水相和有机相两部分构成。在水相中含有被萃取物、络合剂、盐析剂等;有机相中含有萃取剂、稀释剂、萃合物等。下面以萃取法提取铀的工艺过程为例,对两相中的各种组分进行说明。

铀矿经酸浸以后,铀以 UO_2^{2+} 形式进入水相。在 HNO_3 溶液中用 TBP 可将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 萃取入有机相。为了提高 UO_2^{2+} 的萃取率,在水相中加入了 NaClO_4 和 NaNO_3 等无机盐。由

于 TBP 的比重在室温下为 0.973, 与水的比重相近, 在萃取达到平衡后, 两相分层缓慢, 一般用煤油作溶剂, 将 TBP 适当稀释, 以减小有机相的比重, 使两相界面明显, 易于分层。然后再把含 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的有机相与含 Na_2CO_3 的水相接触, 使有机相中的铀重新返回到水相。这一萃取过程涉及到下述组分或试剂:

1. 被萃取物

指原先溶于水相, 然后又被萃取入有机相的物质, 如上例中的 UO_2^{2+} 。萃取以后的水相叫萃余液, 含有被萃取物的有机相称为萃取液(或负载有机相)。

2. 有机溶剂(或溶剂)

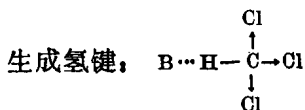
指萃取过程中构成连续有机相的液体。它分为惰性溶剂和萃取溶剂, 前者与被萃取物没有化学结合, 后者与被萃取物有化学结合。如 CCl_4 从含 I_2 水相中萃取 I_2 入 CCl_4 有机相时, I_2 与 CCl_4 间无化学作用, 只是 I_2 在两相间的物理分配, 这时 CCl_4 称为惰性溶剂。而 TBP 萃取 UO_2^{2+} 时, TBP 与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 结合成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 化合物进入有机相, 所以 TBP 是萃取溶剂。当萃取溶剂与惰性溶剂同时构成有机相时, 惰性溶剂又称为稀释剂, 如 TBP-煤油溶液萃取 UO_2^{2+} 时, 煤油就是稀释剂。稀释剂虽然与被萃取物无化学作用, 但往往影响萃取剂的性质。

当液体分子中具有给电子原子 B 和受电子的 A—H 键时, 能生成 A—H...B 氢键(其中 A 和 B 是电负性大而半径小的原子, 如 O, N, F 等)。一些有机溶剂可以按照是否有 A—H 或 B 分为四种类型:

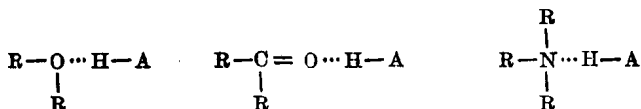
(1) N 型溶剂或称惰性溶剂 例如烷烃类、苯、四氯化

碳、二硫化碳、煤油等，它们不生成氢键。

(2) A 型溶剂 即受电子溶剂，如氯仿、二氯甲烷等，它们含有 A—H 基团，能与 B 型溶剂生成氢键。一般的 C—H 键（例如 CH₄ 中的 C—H 键）不能形成氢键，但在 CHCl₃ 中，由于 Cl 原子的诱导作用，使 C 原子的电负性增加，便能与 B 型溶剂



(3) B 型溶剂 即给电子溶剂，如醚、酮、醛、酯、叔胺等，它们含有 B 原子，能与 A 型溶剂生成氢键。例如

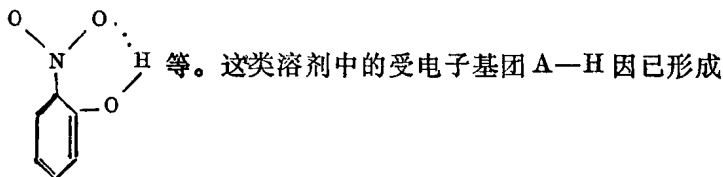


(4) AB 型溶剂 即给、受电子型溶剂，分子中同时具有 H—A 和 B，因此它可以缔合成多聚分子。这类溶剂又可分为三种：

AB(I) 型——交链氢键缔合溶剂，如水、多元醇、胺基取代醇、羧基羧酸、多元羧酸、多酚等；

AB(2) 型——直链氢键缔合溶剂，如醇、胺、羧酸等；

AB(3) 型——能生成内氢键的分子，如邻位硝基苯酚



内氢键而不再起作用，所以 AB(3) 型溶剂的性质和 N 型或 B 型溶剂比较相似。

3. 萃取剂

在许多情况下只用惰性溶剂往往达不到萃取无机物的目的，必须要外加萃取剂。例如煤油不能萃取 UO_2^{2+} ，加入 TBP 以后就能萃取，TBP 就是萃取剂。所谓萃取剂，是指与被萃取物有化学结合而又能溶于有机相的有机试剂。液态萃取剂又称为萃取溶剂，例如乙醚萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ，乙醚既是溶剂又能与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 有化学结合，所以乙醚也可以称为萃取溶剂。室温下为固体的萃取剂(如正十八胺)，无法自身构成连续有机相，就必须外加一种稀释剂才行。固体萃取剂有溶于有机相的，如 HTTA(噻吩甲酰三氟丙酮)等；也有溶于水相的，如铜

铁试剂 $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O}=\text{N})\text{O}^-\text{NH}_4^+ \right)$ 等。溶剂和萃取剂的关系为

(有机)溶剂 $\left\{ \begin{array}{l} \text{惰性溶剂} \\ \text{萃取溶剂—室温下为液体} \\ \text{室温下为固体} \end{array} \right\} \text{萃取剂}$

4. 萃取络合物或萃合物

指被萃取物与萃取剂结合而萃取到有机相的化合物。如 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 。

5. 盐析剂

是溶于水相，本身不被萃取，也不与金属离子络合的无机盐。例如 TBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 时水相中的 NaClO_4 。盐析剂由于水合作用，吸引了一部分自由水分子，使自由水分子的数量减少，因而被萃取物在水中的浓度相应地增加，有利于萃取。盐析效应一般随离子强度的增加而增加。离子强度 $\mu = \sum_i \frac{1}{2} C_i Z_i^2$ (C 是离子摩尔浓度， Z 是离子价数)，所以高价金属

离子的盐析效应较大。

6. 络合剂

是溶于水相能与金属离子生成各级络合物的配位体。它分为两类：

(1) 抑萃络合剂 如 TBP 萃取 UO_2^{2+} 时，水相中如果加入了 CO_3^{2-} ，因为 UO_2^{2+} 能 CO_3^{2-} 络合，这将不利于萃取，这时 Na_2CO_3 称为抑萃络合剂。

(2) 助萃络合剂 TBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 时，水相中 NaNO_3 可以和 UO_2^{2+} 生成 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ，有利于更多的 UO_2^{2+} 进入有机相。这时 NaNO_3 可称为助萃络合剂。

7. 反萃剂

指能破坏有机相中萃合物的结构，使生成易溶于水相化合物的试剂。例如有机相中的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ ，借助于 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的络合，形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 返回(反萃取)至水相，这时水相中的 Na_2CO_3 就是反萃取剂，其水溶液就是反萃取液。

此外，有的萃取体系为了调节水相的酸、碱性，往往还要加入少量的无机酸、碱；为了消除乳化，往往还加入少量的添加剂等。

1-4 常用萃取剂及其分类

一个萃取体系的优劣，在很大程度上取决于萃取剂的优劣。萃取剂的萃取能力及选择性，主要取决于萃取剂的结构和分子的物理状态，因此在研究萃取剂的萃取性能时，主要从反应基团的活性、空间效应、溶解度等几个方面入手。

1. 对萃取剂性能的一般要求

(1) 萃取剂至少要有—个能与金属组分发生键合的官能团。萃取剂分子与金属离子的反应性能，取决于具有反应活性的配位原子或基团的电子给予性质。在电负性较大的原子中，从化学稳定性考虑，可作为萃取剂配位原子的仅限于氧、氮和硫原子，而以氧配位居多。

(2) 为使萃取剂本身或萃合物易溶于有机相而难溶于水，萃取剂必须具有相当长的碳链或苯环。但分子量过大时，往往在常温下呈固体，在有机相中溶解度低，萃取容量也小。

(3) 具有较高的选择性。对某—种金属离子，选—个特别有效的萃取剂，使该金属离子易于与其他共存金属组分分离。

(4) 此外，还要求化学稳定性好，不易水解，毒性小，形成的萃合物反萃容易等。

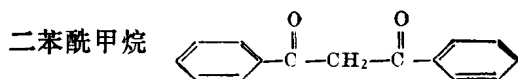
2. 萃取剂的分类

按照萃取剂的官能团释放或接受质子，可将其分为酸性萃取剂，碱性萃取剂，中性萃取剂。

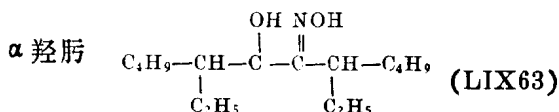
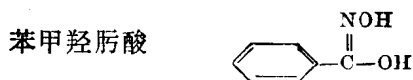
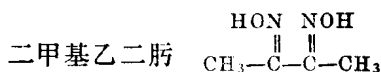
(1) 酸性萃取剂 这种萃取剂是具有给予基团的有机试剂。这种给予基团(如—OH)能解离出—个质子，而使萃取剂分子 HA 或 H_2A 变成—个阴离子 A^- 或 HA^- 。然后 A^- 或 HA^- 与水相中的金属离子 M^{n+} 形成中性络合物而进入有机相。这种萃取剂除含有上述酸性给予基团(—OH)以外，若还有另—种类型的给予基(如—C=O，—P=O 等)，这后—种给予基当其给电子性能足够强，并且两种配位基在萃取剂分子中的空间位置合适时，便能与 M^{n+} 形成结构更稳定的螯合物进入有机相。

酸性萃取剂又细分为以下几种类型:

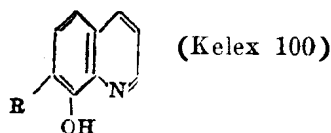
①含氧螯合剂: 只含 C, H, O, 不含 P, N, S 的螯合剂。
如β-双酮类,



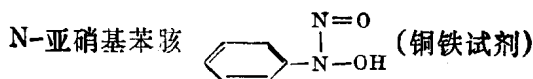
②含氮螯合剂: 只含 C, H, O, N, 不含 P, S 的螯合剂。如肟类,



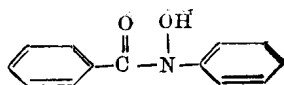
某些取代 8-羟基喹啉类,



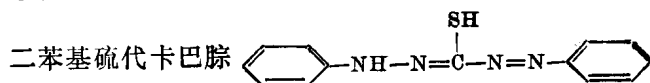
苯胍类,



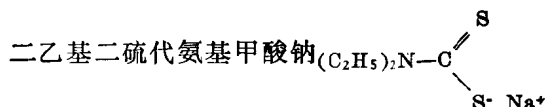
N-苯酰-N苯胍



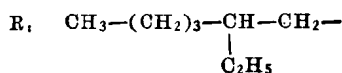
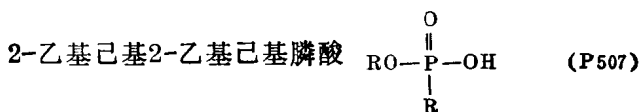
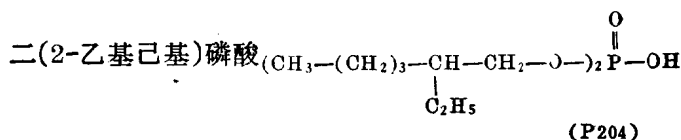
③含硫整合剂：如打萨脲类，



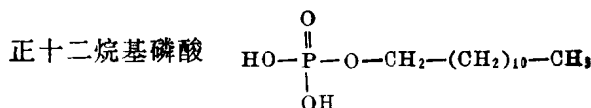
二硫代甲酸类，



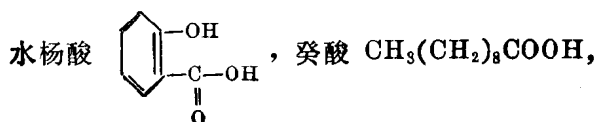
④酸性磷萃取剂，只含 C,H,O,P,不含 N,S 的萃取剂。
如二烷基磷(膦)酸类，

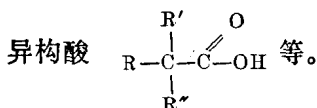
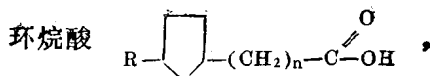


单烷基磷酸类，



⑤羧酸及取代酸类萃取剂：如

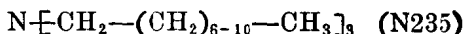
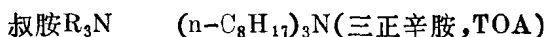
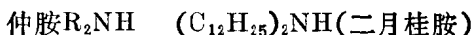
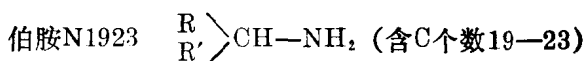




(2) 碱性萃取剂 是一类与酸性水溶液接触时很容易生成盐的有机试剂。被萃取金属以络阴离子形式与盐通过静电作用形成离子对,进入有机相。例如

①醚、酮、醇、醛、酯等有机试剂,在酸性水溶液中形成铕盐,萃取水相中络阴离子。

②伯、仲、叔胺在酸性水溶液中形成胺盐,萃取水相中的金属络阴离子。常用的胺有



(3) 中性萃取剂 是一类只有给予基团而不含可解离质子的有机试剂。由于试剂中没有离子基团,水相中金属阳离子以中性络合物被萃取。起中和作用的离子是水相荷负电的配位体。中性金属盐与中性萃取剂通过溶剂化作用实现萃取。以配位键与阳离子结合的水分子可以被萃取剂的给予基团置换。由于被萃取金属离子与两种不同的配位体(即水相中的阴离子和有机相中萃取剂的电子给予基)配位,因此可以把这种萃合物称为混配络合物。给电子基团通常是氧原子,常用的萃取剂有

①中性含磷萃取剂: 例如