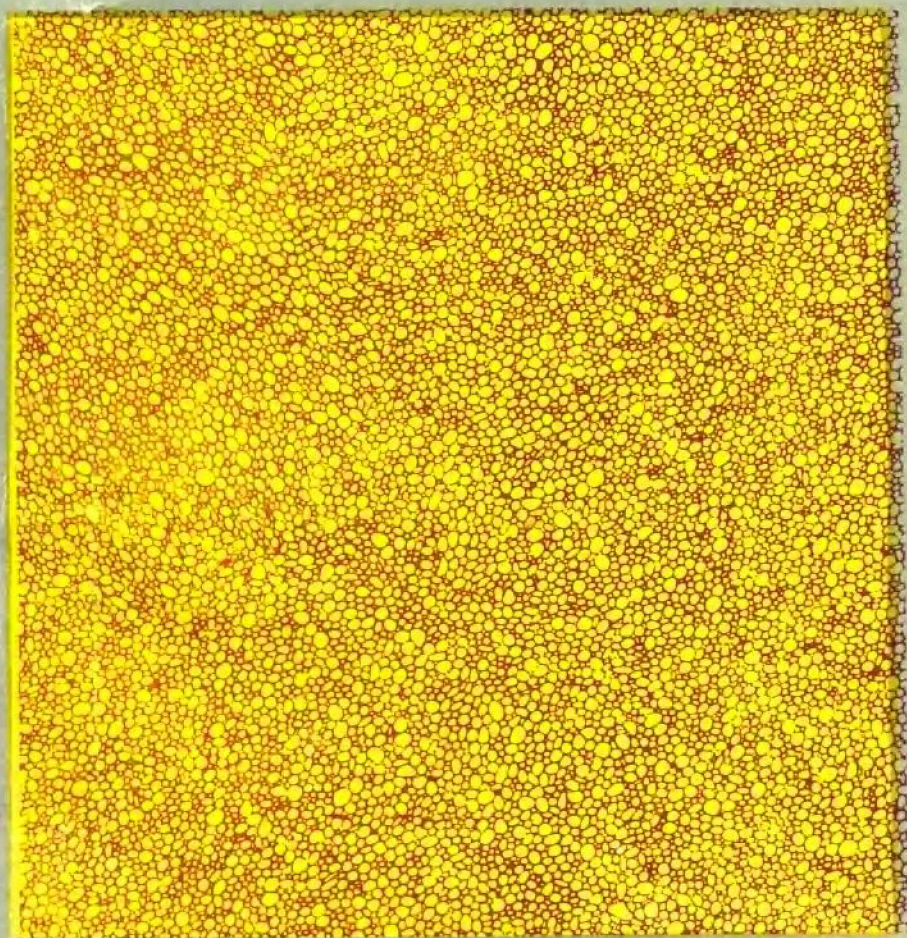


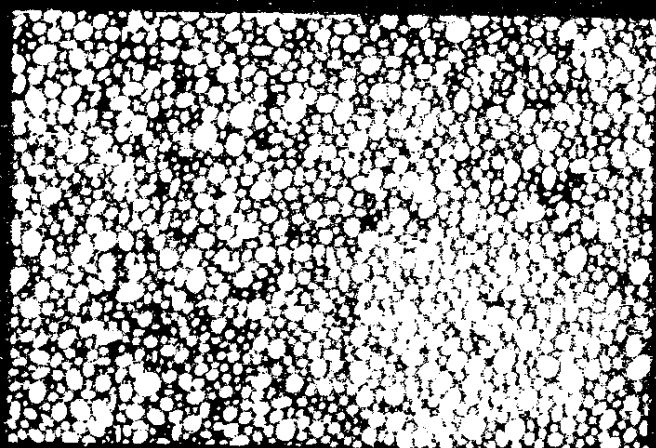
SOLVENT EXTRACTION CHEMISTRY

溶剂萃取化学

王开毅 成本诚 舒万银 编著



中南工业大学出版社



溶剂萃取化学

王开毅 成本诚 舒万银 编著

中南工业大学出版社

湘新登字010号

溶剂萃取化学

王开毅 成本诚 舒万银 编著

责任编辑：文 刀

*

中南工业大学出版社出版

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖南省新华书店发行

*

开本：850×1168/32 印张：9.25 字数：220千字 插页：1

1991年9月第1版 1991年9月第1次印刷

印数：0001——2000

*

ISBN 7-81020-396-7/O·058

定价：5.10元

JY11/84/02

前 言

《溶剂萃取化学》课程在我校化学系应用化学专业已开设多年，本书是在该课程自编教材的基础上经过补充修改编著而成的。

本书扼要介绍了溶剂萃取化学的发展概况，系统地阐述了各类萃取剂的结构、萃取性能及其两者的关系；较详细地讨论了影响萃取分配比和分离系数的各种因素，并对萃取分离技术作了简单介绍；对溶剂萃取过程的动力学和萃取机理结合实例介绍了主要的研究方法；液膜分离虽属于膜分离技术的范畴，但许多方面与萃取化学的内容联系密切，因此也作了较系统的介绍；至于溶剂萃取在湿法冶金、分析化学和环境治理等方面的应用仅作了一些简单介绍。考虑到这门课程的教学计划时数为50学时（含实验20学时）左右，从而限制了教材的篇幅，因此在内容的取材上侧重于基本概念、基本知识和基础理论，贯彻“少而精”原则。

本书可供高等院校应用化学专业、无机化学专业、分析化学专业和有色冶金专业的本科生用作教材，也可供化学、冶金等专业的硕士研究生作为教学参考书，对从事溶剂萃取科学研究和生产技术工作的科技人员也有参考价值。

本书第二章由成本诚执笔，第八章由舒万银执笔，其余六章由王开毅执笔，全书由王开毅统一修改订稿。限于编著者的学识水平，书中的缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

王开毅 成本诚 舒万银

1991年2月于中南工业大学

目 录

前 言

第一章 概 论 (1)

第一节 溶剂萃取化学的研究对象和发展概况 (1)

第二节 溶剂萃取的基本概念和基本参数..... (5)

一、萃取与反萃取..... (5)

二、分配系数 (K_d) 与分配比 (D) (7)

三、萃取率 (E) (11)

四、分离系数 (β) (12)

五、萃取平衡等温线..... (14)

六、共萃取..... (15)

第三节 萃取体系的组成与分类..... (17)

一、萃取体系的组成..... (17)

二、萃取体系的分类..... (19)

三、常见的几种萃取体系的主要特点..... (19)

第二章 萃取剂及相关的有机溶剂 (33)

第一节 萃取剂的分类及一般要求..... (33)

一、萃取剂的分类..... (33)

二、萃取剂的一般要求..... (34)

第二节 中性萃取剂..... (43)

一、中性含氧萃取剂..... (43)

二、中性含磷萃取剂..... (51)

三、中性含硫萃取剂·····	(58)
四、取代酰胺萃取剂·····	(61)
第三节 酸性萃取剂·····	(64)
一、羧酸萃取剂·····	(64)
二、酸性含磷萃取剂·····	(71)
第四节 碱性萃取剂·····	(77)
一、碱性萃取剂的物理化学性质·····	(78)
二、碱性萃取剂的结构与萃取性能的关系 ·····	(82)
三、重要的碱性萃取剂·····	(83)
第五节 螯合萃取剂·····	(85)
一、羟肟萃取剂·····	(85)
二、喹啉萃取剂·····	(88)
三、其它螯合萃取剂·····	(90)
第六节 稀释剂和改质剂·····	(96)
一、稀释剂的作用与一般要求·····	(96)
二、稀释剂对萃取性能的影响·····	(98)
三、常用的稀释剂·····	(101)
四、改质剂·····	(102)
 第三章 影响分配比和分离系数的主要因素	 (106)
第一节 萃取过程中的化学平衡·····	(106)
一、金属配合物的萃取平衡·····	(106)
二、金属离子缔合物的萃取平衡·····	(110)
三、金属溶剂化物的萃取平衡·····	(112)
第二节 水相酸度的影响·····	(113)
第三节 金属离子的影响·····	(120)

第四节	盐析剂的影响·····	(125)
第五节	水相组成的影响·····	(128)
第六节	萃取剂和稀释剂的影响·····	(132)
第七节	温度的影响·····	(137)
第四章	萃取过程动力学	(143)
第一节	萃取过程的控制步骤·····	(143)
第二节	萃取速率的实验研究方法·····	(146)
一、	两相充分混合法·····	(146)
二、	恒界面池法·····	(147)
三、	单液滴法·····	(148)
第三节	化学反应控制的萃取速率·····	(150)
第四节	扩散控制的萃取速率·····	(156)
第五节	混合控制的萃取速率·····	(158)
第五章	萃取分离技术的基本知识	(164)
第一节	单级萃取·····	(164)
第二节	错流萃取·····	(166)
一、	概述·····	(166)
二、	计算公式·····	(167)
三、	公式应用举例·····	(168)
第三节	逆流萃取·····	(170)
一、	概述·····	(170)
二、	计算公式·····	(171)
三、	公式应用举例·····	(174)
四、	逆流萃取级数的确定方法·····	(176)
第四节	分馏萃取·····	(182)

第六章 萃取机理的研究方法 (187)

- 第一节 饱和容量法..... (187)
- 第二节 等摩尔系列法..... (190)
- 第三节 斜率法..... (191)
- 第四节 标准曲线拟合法..... (198)
 - 一、标准曲线的选择..... (198)
 - 二、标准曲线与实验曲线的拟合步骤..... (204)
 - 三、应用标准曲线拟合法求算萃取平衡常数..... (205)
- 第五节 两相滴定法..... (208)
 - 一、 K_{OE} 及 K 的测定..... (209)
 - 二、 β_{nim} 值的测定..... (213)

第七章 溶剂萃取在湿法冶金、分析化学等方面的应用

- (226)
- 第一节 溶剂萃取在湿法冶金中的应用..... (226)
 - 一、有色重金属..... (226)
 - 二、稀有金属..... (230)
 - 三、稀土分离..... (235)
- 第二节 溶剂萃取在分析化学中的应用..... (238)
 - 一、在元素分离方面的应用..... (238)
 - 二、在仪器分析方面的应用..... (240)
- 第三节 溶剂萃取法处理工业废水..... (242)
 - 一、含酚废水..... (242)
 - 二、含重金属离子废水..... (244)

第八章 液膜分离 (247)

第一节	液膜及其类型	(247)
一、	单滴型	(248)
二、	隔膜型	(248)
三、	乳化型	(249)
第二节	液膜体系的构成	(251)
一、	液膜的组份及其选择	(251)
二、	影响乳化液膜构型的因素	(255)
三、	乳状液类型的鉴别	(258)
第三节	液膜分离的机理	(259)
一、	无载体液膜分离机理	(259)
二、	有载体液膜分离机理	(262)
第四节	液膜分离工艺	(268)
一、	制乳	(268)
二、	分离	(269)
三、	澄清	(270)
四、	破乳	(270)
第五节	影响液膜分离效果的因素	(272)
一、	液膜的稳定性	(273)
二、	液膜的选择性	(278)
三、	液膜的渗透性	(279)
第六节	液膜分离的应用	(281)
一、	废水处理	(282)
二、	气体和烃的分离	(283)
三、	海水和苦咸水的淡化	(283)
四、	湿法冶金	(283)
五、	石油炼制	(284)
六、	医药学和仿生学	(284)
七、	分析化学	(284)

第一章 概 论

第一节 溶剂萃取化学的研究对象 和发展概况

溶剂萃取化学是近 30 年 来发展起来的一门新兴科学。它属于分离科学的范畴。这门科学以研究溶剂萃取分离法的基本原理，萃取过程的化学反应及其规律性，萃取剂的萃取性能及其与萃取剂结构的关系，以及溶剂萃取的应用等为主要内容。由于溶剂萃取广泛用于工业生产的时间还不长，虽然积累了大量的科学实验和生产实践的资料，但还有待于归纳总结，上升到理性认识的高度，因此这门科学还是一门较为年青的科学。科学发展的历史说明，“一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成^[1]。”溶剂萃取化学作为一门新兴的科学正处在这一过程之中。

溶剂萃取分离法是通过物质由一个液相（通常为水相）转移到另一个基本不相混溶的液相（有机相）这一传质过程来实现物质的提取、分离的。被提取、分离的物质是有机化合物，称为有机萃取。例如用亚砷或二元醇从石油馏分中提取芳烃。若是无机化合物，例如用四氯化碳从水溶液中提取溴或碘，则称为无机萃取。溶剂萃取大多应用于无机物的提取与分离，因此本书主要讨论无机物的溶剂萃取。

溶剂萃取作为有机化学中一种实验技术已有悠久的历史，但这种技术应用于无机物的分离、富集始于19世纪中叶。1842年 E. Peligot^[2] 发现用乙醚能从硝酸溶液中萃取铀酰。随后又有人发现乙醚还可以萃取某些金属的硫氰酸盐。1892年 J. W. Rothe^[3] 等应用乙醚从盐酸溶液中萃取三氯化铁。但是，这种从水溶液中提取、分离和富集无机物的有效方法并未引起人们的重视。进入本世纪20年代，人们发现双硫脲可以萃取多种金属离子，从而使溶剂萃取在分析化学中获得了应用。30年代人们开始研究应用溶剂萃取法分离稀土，由于当时萃取剂种类还不多，加之稀土元素彼此间性质十分相近，因而未获得有实际应用价值的成果。40年代，美国首先将溶剂萃取用于核燃料工业，建立了第一座萃取精制铀工厂。由于溶剂萃取法与传统的反复沉淀法和分步结晶法相比，具有工艺简单，试剂耗量少，分离效果好，产品纯度高许多优点。因而在不太长的时间内，全世界就建起了几十座用溶剂萃取法从铀矿石的浸出液中提取铀的工厂。与此同时，由于一系列新型萃取剂如磷酸三丁酯，二(2-乙基己基)磷酸，甲基异丁基酮，脂肪酸以及有机胺等问世，使溶剂萃取不仅在核燃料工业获得了应用，而且在有色金属、稀土、稀散金属以及贵金属的提取、分离等方面也获得了工业应用。

从近况来看，溶剂萃取主要用于如下几个方面：

1. 从矿石的浸出液中提取、富集有价金属。如从铀矿石、铜矿石等的浸出液中提取、富集铀、铜等金属；
2. 分离化学性质相近的金属离子。如分离铟钽、分离锆铪、分离钴镍以及分离稀土金属等；
3. 净化工业溶液和处理工业废水。如从镍电解液净化除去铜、铁，处理含重金属离子或有机物的废水等；
4. 无机化合物的制备与纯化。如硝酸钾、磷酸的制备与

纯化等。

工业应用表明，溶剂萃取法与其他分离法如沉淀法、离子交换法相比，具有提取与分离效率高、生产能力大、分离效果好、回收率高、试剂耗量少、设备简单且生产过程易于实现自动化与连续化等优点。与精馏法及火法冶炼相比，由于萃取过程一般均在常温常压下进行，除设备简单外，能耗也低得多。因此溶剂萃取具有广阔的工业应用前景。

随着溶剂萃取日益广泛应用工业生产，溶剂萃取的理论研究及应用研究也愈来愈引起人们的重视。近十多年来，每年在学术刊物上发表的溶剂萃取的科研论文数量相当可观。60年代以来，每隔两到三年召开一次国际溶剂萃取化学会议，交流理论研究和应用成果。会议出版的论文集内容十分丰富，具有很高的学术价值。在总结科学研究和工业应用成果的基础上，国内外已出版一些有关溶剂萃取的专著，如 Morrison 等^[4]著的《分析化学中的溶剂萃取》，Stary^[5]著的《金属螯合物的溶剂萃取》，Ritcey 等^[6]著的《溶剂萃取原理及在冶金工艺中的应用》，关根达也等^[7]著的《溶剂萃取化学》，徐光宪等^[8]著的《萃取化学原理》，以及李以圭^[9]著的《金属溶剂萃取热力学》等等。

在溶剂萃取应用于生产实际的过程中，给萃取化学提出了许多研究课题。例如研制新型萃取剂。新型萃取剂对于开发溶剂萃取的新应用，提高分离效果与经济效益都是关键。目前已获得工业应用的萃取剂仅有几十种，远不能满足工业的需要。新的萃取剂的问世，对推动溶剂萃取的工业规模的应用作用很大。例如本世纪 60 年代，美国通用选矿公司研制出酮肟类萃取剂，它是一类萃取铜的高效试剂。这类萃取剂批量生产后，使溶剂萃取在铜的湿法冶金中获得了广泛应用。十多年来，世界各地已先后建成了许多大型的铜萃取冶金工厂，这被看作是

70年代湿法冶金的一大成就。

萃取剂的结构与萃取性能的关系这一课题的研究是探求研制新的高效萃取剂的有效途径。近年来 Pearson 提出的硬软酸碱定则被用来研究萃取剂的结构与萃取性能的关系，这对于改进萃取剂的结构有一定的指导意义。袁承业等^[10]根据大量的实验数据，指出萃取剂分子中配位原子或基团的反应活性、分子结构的空位效应是决定萃取性能的主要结构效应，并应用实例进行了较全面的论述。应用分子轨道法研究萃取剂结构与性能的关系已做了一些工作，所提供的一些微观结构参数，对萃取剂的分子设计有参考价值。应该指出，萃取剂的结构与萃取性能关系的研究既有理论意义，也有实用意义，它有助于指导人们科学地选择与研制新的高效萃取剂，推动萃取化学的发展。

近十余年来，萃取机理研究也是萃取化学中一个相当活跃的领域，它研究的主要内容是确定萃合物的组成和萃取反应的平衡常数。一些常用萃取剂的萃取反应通过实验研究都已基本弄清，这对于溶剂萃取的实际应用具有一定的指导意义。萃取机理研究的化学方法一般均采用分配比法，近年来，两相滴定法已应用较广^[11-15]。至于萃取速率的研究，由于开展较晚，加之影响萃取速率的因素较复杂，实验研究方法也有待完善等等原因，目前这方面的研究成果还不多。随着溶剂萃取工业应用的推广，人们日益要求深入地了解萃取过程的动力学特性，以便能动地控制和强化萃取过程，改进萃取设备，提高萃取效率。或者利用不同物质的萃取动力学差异达到分离它们的目的。因此萃取动力学的研究也有十分重要的意义，这方面的研究工作正日益活跃。

为了研究萃取机理，较准确地计算萃取反应平衡常数，常需用到水相和有机相中有关组份的活度系数，但这方面的数据

缺乏。近年来计算和测定萃取体系中有关组份活度系数的研究工作已取得了一定的成果，提出了应用电解质的静电互吸理论和盐效应理论，以及统计理论计算活度系数的方法，和采用分配法、等蒸气压法直接测定活度系数的多种方法。计算和测定萃取体系中有关组份的活度系数，对于深入研究萃取机理，阐明萃取过程的内在规律性有重要作用。

溶剂萃取的应用研究一直是人们十分感兴趣的研究课题，已做了大量的工作。迄今已对90多个元素的萃取性能进行了研究，考察了许多种萃取剂萃取分离共存物质的影响因素。萃取应用现偏重于无机物的提取与分离，有机物的分离研究工作还做得不多，同位素的分离只做了一些探索性工作，例如锂-6与锂-7的分离，铀-235与铀-238的分离等，但尚未取得实用性成果。总的说来，溶剂萃取虽已在核燃料工业、有色冶金工业、化工、环境保护以及分析化学中获得了广泛的应用，但仍有大量的课题值得研究，因此溶剂萃取的应用仍然是萃取化学中一个十分重要的研究领域。

第二节 溶剂萃取的基本概念和基本参数

一、萃取与反萃取

化学分离法通常是利用物质在两相之间的转移来进行的。例如沉淀法是利用物质由液相转移到固相达到分离的。溶剂萃取则是利用物质由一个液相转移到另一个液相实现分离的。

无机物萃取时，其中一个液相是水相，另一个是与水相基本上不相混溶的有机相。当两相接触时，水相中被分离的物质部分或几乎全部转移到有机相。由于这种分离过程是在两个液相之间进行的，因此称为液-液萃取，简称为萃取。又由于其

中一个液相是由有机溶剂构成，故也称为溶剂萃取。

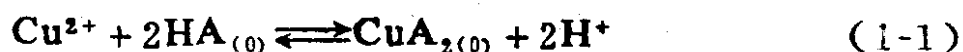
萃取的操作步骤一般是首先将水溶液（称为料液）与有机溶剂（或溶液）充分混合，然后利用两相的比重不同静置分相。分出的水相称为萃余液，有机相称为萃取液或负载有机相。被萃入到有机相中去的物质称为被萃取物。

被萃取物萃入有机相后，一般需使其重新返回水相，此时可把负载有机相与反萃剂（一般为无机酸或碱的水溶液，也可以是纯水）接触，使被萃取物转入水相，这一过程相当于萃取的逆过程，故称为反萃取。反萃取后，通过分相，分出的水相称为反萃液，有机相可看作再生有机相，重新返回萃取。

萃取过程有些是物理过程（即物理萃取），有些则是化学过程（即化学萃取），这取决于萃取体系的组成。一般说来，萃取那些简单的不带电荷的共价分子时均为物理过程。例如用四氯化碳作有机相从水溶液中萃取溴、碘以及砷、锑、锆和汞的卤化物等。此时，萃取是基于被萃取物在水相与有机相中的溶解度不同来实现的，可认为不涉及化学反应。

在萃取过程中，若被萃取物与有机相中一种或多种组分发生了化学反应，生成了新的化学物种，则这种萃取过程属于化学过程。

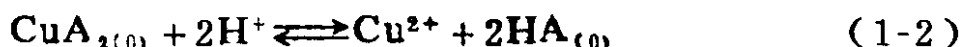
实验研究表明，在多数情况下，如果仅由惰性溶剂（例如煤油、四氯化碳和苯等等）构成的有机相不能萃取无机离子化合物，需在有机相中添加可与被萃取物发生化学结合的有机试剂——萃取剂才能达到萃取的目的。例如从水溶液中萃取 Cu^{2+} 离子，通常在有机相中添加羟肟类萃取剂（为有机弱酸，用HA表示），萃取时发生下述化学反应：



式中下标(0)表示有机相（以下均同）。通过上述反应 Cu^{2+} 离子与萃取剂的阴离子结合形成一种难溶于水相而易溶于有机相

的萃合物，从而由水相转移到有机相。显然这样的萃取过程属于化学萃取过程。

若要使铜由负载有机相重新返回水相，在这种情况下，可用酸溶液（例如硫酸溶液）作反萃剂与负载有机相接触，此时发生的化学反应为（1-1）式的逆反应：



通过该反应， Cu^{2+} 离子便又返回了水相。

在萃取法推广应用中又发展了一种矿浆萃取法，主要用于从矿浆中提取铀以及提取分离稀有金属等。图 1-1 为从酸性矿浆中提取铀的工艺流程示意图^[6]。

矿浆萃取法提取铀的基本过程是先将含铀矿石破碎磨细到大约 40% 的 -200 目后，用硫酸溶液浸出，再用浓密机溢出的上清液将浸出矿浆稀释达到要求的固体含量（约 35%，按重量计）。然后进行矿浆萃取，可用叔胺煤油溶液作有机相。负载有机相用水洗涤后，用碳酸钠溶液反萃回收铀，铀的回收率一般在 90% 以上。萃余矿浆先用石灰乳中和到 $\text{pH} = 9$ 左右，再送入浓密机浓缩到固体含量为 55% 左右（以重量计）。浓密机排出的底流送尾矿池。矿浆萃取法的主要优点是省去了过滤工序，从而可节省设备投资和操作费用。目前存在的主要问题是，由于矿石固体颗粒表面吸附有机溶剂等原因，萃取过程中溶剂损失较大。因此，从经济效益等方面来考虑，这种萃取法仍有一些工艺问题需进一步研究解决。目前，矿浆萃取仅在铀及钼、钽等的提取分离中得到了小规模的应用。

二、分配系数(K_d)与分配比(D)

萃取过程中被萃取物在水相与有机相之间的转移是一种可逆过程，进行到一定程度便达到平衡状态。此过程可用简式表示：

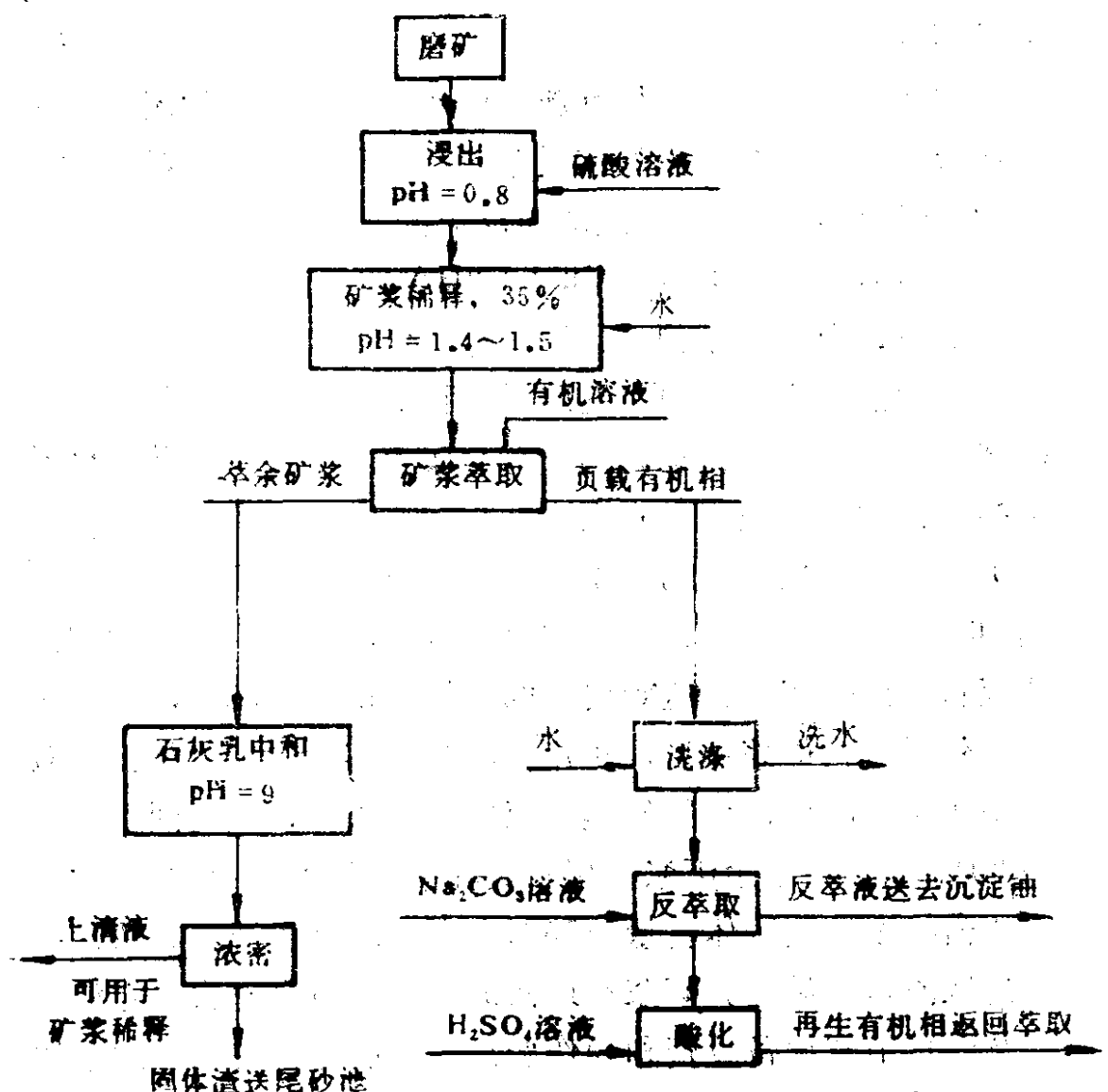
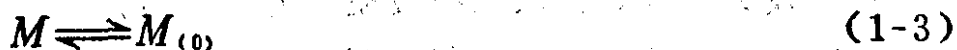


图1-1 矿浆萃取的工艺流程示意图



M 、 $M_{(o)}$ 分别表示水相中与有机相中的被萃取物。实验表明，在给定的温度下，如果被萃取物在两相中分子形式相同，则达到萃取平衡时，被萃取物在互不相溶的两相中的浓度比值为一常数。即

$$\frac{[M]_o}{[M]} = K_d \quad (1-4)$$

式中 $[M]$ 、 $[M]_o$ 分别表示被萃取物在水相与有机相中的平衡