



溶剂萃取及其应用(一)

本所五室五组

溶剂萃取作为一种单元操作提出已经四十多年了。如果追溯到人们注意一种溶质在不相混溶的两相间的分配现象则更早。最早记载的是1807年关于醚对金的萃取^[1]。但是溶剂萃取在工业上的应用则是本世纪四十年代的事情。那时,由于溶剂萃取方法的优异性能,而开始用于核燃料的提取中。其后,随着科学技术的发展,对各种材料提出了越来越高的要求,更加推动了萃取的研究。从而人们对溶剂萃取方法用于许多元素的分离有了更系统的认识,同时也促进了新萃取剂的发展。但是溶剂萃取在工业规模上的应用还是很有限的。而且大多是在一般方法不适用时才加以考虑。直到六十年代初,无机化工中采用溶剂萃取的过程还是很少的。

近年来溶剂萃取的应用越来越广泛。就是在经典的酸碱盐工艺中也开始采用。例如湿法磷酸的精制以及在溶剂存在下,直接由KCl和HNO₃反应来生产KNO₃。此外,在湿法冶金中萃取的应用也获得了巨大的进展,例如萃取法分离铜等。

一、基本理论^[2]

(一)某些定义和术语^[3-5]

溶剂萃取或液-液萃取——利用与水溶液不相混溶的有机溶剂(或加某种萃取剂)使

水溶液中的一种或几种溶质分离的过程。萃取时,在水相和有机相间有传质过程发生。

被萃取物——原来溶于水相后来被萃取到有机相中的物质。它可以是单质、离子或离子团,在水相与有机相中其存在形式也可以是不一样的。

萃取剂——一般指萃取中使用的有机溶剂,或者指与被萃取物有化学结合而又溶于有机溶剂(稀释剂)的活性有机物质。萃取剂在常温下可以是液体,也可以是固体。

稀释剂——萃取剂一般很少以纯态使用,多将其溶解于另一种有机溶剂之中,以便改进其物理性质,如粘度、比重等。这另一种有机溶剂称为稀释剂,例如煤油等。稀释剂不具有从水相中萃取溶质的能力,所以也称为惰性溶剂。

反萃取——萃取后的有机相与某种新的水相接触,将有机相中被萃取物又转入到新的水相中的过程。其目的是回收被萃取物同时使萃取剂再生,也称洗脱。

萃取液——萃取后含有被萃取物的有机相,也叫负荷有机相,或负荷溶剂。

残液——萃取后除掉溶质的水相,也称萃取余液。

洗涤——反萃取前从有机相中选择性地洗除杂质的过程,而主要的被萃取物仍留在有机相中。

协同效应——使用两种或多种萃取剂，其效果超过它们单独用于萃取时效果总和的效应。

(二)分配定律

1872年M.Berthelot和J.Jungfleisch^[6]由实验发现一种物质在不互溶的两种液体间的分配在一定温度下达到平衡时，该物质在两相中浓度的比值是一定值($C_1/C_2 = P = \text{常数}$)。这就是分配定律，P称为分配常数。

1891年W. Nernst^[7]曾从热力学推导出这一定律。

如果溶质在任一溶剂中有离解作用或缔合作用存在，则分配定律仅适用于分子形式相同者。当溶质在溶液中以几种形式存在时，经常使用另一个量——分配比D来表示其分配情况。分配比的定义是有机相中溶质的总浓度与水相中溶质总浓度之比。

$$D = (C_M)_o / (C_M)_a$$

$(C_M)_o$ ——溶质M在有机相中的总浓度

$(C_M)_a$ ——溶质M在水相中的总浓度

很明显，如果体系中分配的物质只有一种化学形式，则分配比就变成了分配系数。

(三)水相因素对萃取的影响

1. 金属离子的浓度

对于 $My_{(a)} + nx_{(o)} \rightleftharpoons My \cdot nx_{(o)}$ 萃取过程来说，如萃取剂的总浓度 $[S]$ 不变时，则 $D = K \cdot [x]^n$ 随水相金属离子浓度增大而变小。式中 $[x]$ 是平衡时游离萃取剂的浓度，即 $[x] = [S] - [My \cdot nx]$ 。

2. 外来离子的影响

对于离子对转移过程，加入不能被萃取的电解质到水相中，一般可以大大提高金属离子萃取，这些电解质称盐析剂，它们主要起抑制被萃取物的离解作用。

对于离子交换型的萃取加入电解质则起相反的作用，外来离子和被萃取的离子争夺萃取剂，因而降低了分配比。

3. 水相中络合物的形成

电荷较高的金属离子在水相中一般易络合形成金属络合物。如果络合物是电中性的，则有利于离子对转移型萃取；如果络合物是带电荷的，则有利于离子交换型萃取。

4. pH值

使用含有阳离子的溶剂萃取，因为 H^+ 参加反应，受水相pH值影响甚大，pH值提高常有利于萃取。在其他许多情况下，由于pH影响络合物在水相的稳定性，分配系数可能随pH值而变化。

5. 离子水化

一般说来，离子水化较强则会降低其被萃取的能力。但有些情况并非如此，有时强水化的因素可能使萃取剂配位作用增强。

(四)有机相因素对萃取的影响

1. 萃取剂的最大负荷量

一定数量的萃取剂具有的最大萃取能力，称为萃取剂的最大负荷量，不同萃取剂的最大负荷量不相同。

2. 萃取剂浓度

分配系数随有机相中萃取剂浓度的增加而增加。以 $\lg D$ 对萃取剂浓度的对数作图，可以得到一条直线： $\lg D = n \lg [x] + \text{常数}$

3. 萃取剂的聚合

某些胺类在极性稀释剂中有缔合趋势，并保持一种稳定的胶体分散状态。含磷类萃取剂也有这种趋势，这大概是由于氢键的作用所致。这种聚合物的存在使氢原子不能自由参加反应，直接影响了阳离子的交换，不利于萃取。

4. 稀释剂的影响

稀释剂本身没有从水相中萃取溶质的能力，但对萃取剂的萃取能力却有很大影响，一方面稀释剂和萃取剂之间可能发生作用，其次某些稀释可能有利于萃取剂的聚合而另一些则不能。稀释剂的影响和它所具有的介电常数大小可能有一定的关系。

5. 协同效应

可能有三种机理:

1) 加成机理: 酸性溶剂能和金属离子形成一种不带电荷的螯合物, 比其他溶剂形成的不带电荷的络合物更易于为中性溶剂所萃取。

2) 取代机理: 中性溶剂能从被萃取物和萃取剂的化合中放出部分萃取剂的游离分子, 游离的萃取剂又可以从溶液中重新萃取更多的萃取物。

3) 溶剂化机理: 在萃取过程中水分子和酸性萃取剂一起转入到有机相, 中性溶剂置换了水分子, 因而更易于萃取。

在某些情况下也会有反协同效应发生。

5. 第三相的形成

某些胺类特别是叔胺, 当与无机酸接触时会形成不溶于有机相的盐类, 而在萃取过程中形成了第三相——液相或者固相。这将降低萃取剂的有效浓度, 不利于萃取。第三相的形成也与稀释剂有关。通常可加入一种长链醇以避免第三相的形成。

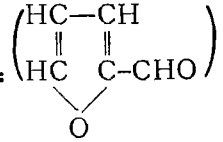
二、常用萃取剂种类及其性质

萃取剂的种类十分广泛, 目前还缺少系统的分类, 现按化合物的种类简述如下:

醚类: 简单的醚类是易挥发、易燃和比重较轻的液体。醚类易氧化生成过氧化物, 在蒸馏时容易发生爆炸。醚类的萃取能力随其分子量的增加而降低。

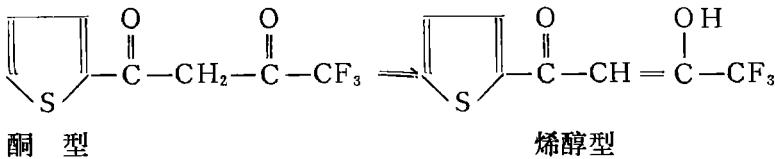
醇类: 用作萃取剂的一元醇可以是伯、仲、叔醇。含碳原子较少的醇易溶于水, 溶解度随分子量增加而减少。

醛类: 常用的醛类是糠醛:



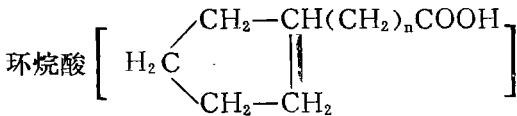
例如在净化润滑油中使用。

酮类: 常用的酮类是甲基-异丁基酮, 乙酰丙酮及其衍生物噻吩甲酰三氟丙酮, 酮类可能以酮型和烯醇型存在。例如:



噻吩甲酰三氟丙酮

有机酸类: 脂肪酸例如十六烷酸、十八烷酸、 α -溴代月桂酸、 α -溴代肉豆蔻酸。



酚类: 羟基与苯环相连的酚类, 其酸性较醇类强。此类中也包括多羟基的多元醇。

肟类: 含有 $=N-OH$ 基团的化合物, 对某些金属萃取特别有效。

酯类: 特别是磷酸酯类应用很广, 它可

以分成酸性酯和中性酯。一烷基磷酸、二烷基磷酸、烷基焦磷酸以及烷基麟酸、二烷基次麟酸属于前者, 三烷基磷酸酯、三烷基氧麟等属于后一类。

胺类: 一般使用的胺类分子量在 250 到 600 之间分子量太低者易溶于水, 分子量太高的溶解度又嫌太低。工业上使用的胺类大多为混合物。

肟类: [8]

国外在工业上使用的某些萃取剂及其典型用途列在表 1 中。

表 1

工业上采用的萃取剂 [9,10,11,12]

萃 取 剂 (缩 写) (生产厂)	结 构	用 途	价 格 英镑/吨
磷酸三丁酯(TBP) (Albright and willson)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagup \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagdown \end{array}$	U ₃ O ₈ 精矿的加工, 核燃料再加工中铀/钍分离, 钍钍分离, 稀土分离, 钍的提取等。	500
甲基异丁基酮(MIBK)	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{i-Bu} \end{array}$	铀钍分离、钍钍分离。	150
C ₄ —C ₅ 醇	Me(CH ₂) ₃₋₄ OH	盐酸分解磷灰石制磷酸和粗磷酸精制	—
环 烷 酸 (Shell Chem. CO.)	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \quad (\text{CH})_n\text{COOH}$	二价和某些三价金属离子的萃取	120
叔 碳 羧 酸 (Shell Chlm. Co.)	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{COOH} \end{array}$	铜镍分离, 稀土溶液的处理	200
二-(2-乙基己基) 磷酸 (DEHPA) (Union Carbide)	$[\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O}]_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ Et	从浸取液中回收铀、稀土元素分离、铀的萃取。	1200
α-溴代月桂酸	Me(CH ₂) ₉ CHBrCOOH		
L1×63 (General Mills Inc)	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{C}-\text{R}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{N}-\text{OH} \end{array}$	从氨性溶液中萃取铜, 也可以萃取镍和钴	2400
L1×64 (General Mills Inc)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{C} = \text{N}-\text{OH} \quad \text{C}_6\text{H}_4 + \text{L1} \times 63$ R 为 -(CH ₂) ₁₁ ·CH ₃	从酸性浸取液中萃取铜和铜铁分离	2400
Kele×100 (Ashland Chem. Co.)	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ R 为约10个碳原子至少含一个双键的烃基	从酸性浸取液中萃取铜和铜铁分离。	5900
Polyol (Dow Chem. Co.)	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	从卤水中萃取硼	—

萃 取 剂 (缩 写) (生产厂)	结 构	用 途	价 格 英镑/吨
三 烷 基 甲 胺 Priml J.M.T. (Rohm and Hans)	$\begin{array}{c} \text{Me} \qquad \text{Me} \\ \qquad \\ \text{Me}-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{CH})_4\text{NH}_2 \\ \qquad \\ \text{Me} \qquad \text{Me} \end{array}$	提出用于除铁，一般用于从酸性硫酸盐溶液中萃取铁，工业上有否应用不清楚	750
N-十二烷基三烷基甲胺 LA-1, LA-2 (Rohm and Hans)	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{NH}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	从浸取液中萃取铀	750
脂 肪 胺 Alamine 336 (General Mills Inc.) 或 Adogen368 (Ashland Chem. Co.)	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{N} \\ \text{R 为 C}_8-\text{C}_{10} \text{ 烷基} \end{array}$	从浸取液中萃取铀、钒萃取、钨萃取、氯化物溶液中镍、钴分离。	750
氯化甲基三脂肪胺 Aliquat 336 (General Mills Inc.) 或 Adogen 464 (Ashland Chem. Co.)	$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{R} \qquad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \qquad \text{Me} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^- \\ \text{R 为 C}_8-\text{C}_{10} \text{ 烷基} \end{array}$	钒萃取、铬酸盐萃取。	750

三、萃取工艺和设备

(一)萃取工艺操作

一个完整的溶剂萃取过程一般应包括有

萃取、洗涤、反萃取和从反萃取液中进一步提取有用物质。溶剂萃取的原则流程如图 1 所示。

工业上的萃取操作按照溶剂和原料液的接触情况可以分成为间歇式和连续式操作。

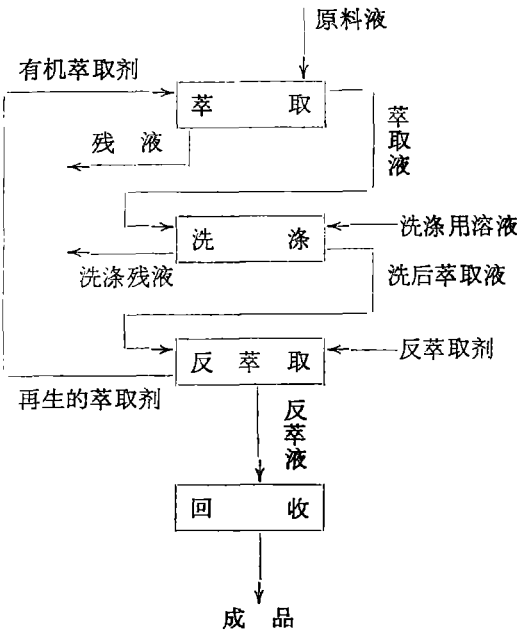


图 1 溶剂萃取流程图

间歇式操作是两相同时进入萃取设备中，充分接触(搅拌等)分层后，分别排出。连续式操作是使两相连续不断地进入萃取设备中，充分接触，澄清的两相连续地从萃取设备中排出。连续操作多采取逆流萃取方式。萃取操作根据萃取级数又可分为单级萃取和多级萃取。

(二)工艺过程的有关术语

1.萃取率

在一个萃取过程中，萃取率就是萃入有机相中的被萃取物的量占两相中被萃取物总量的百分比，如以E表示则：

$$E(\%) = \frac{W-W_1}{W} \times 100 = (1 - \frac{W_1}{W}) \times 100$$

或者

$$E(\%) = \frac{D}{D + V_a/V_o} \times 100$$

式中：

- W——萃取前水相中被萃取物的量；
- W₁——萃取后水相中被萃取物的量；
- D——分配比；
- V_a——水相的体积；
- V_o——有机相的体积。

2.分离系数

两个欲分离的元素经萃取后分离的程度，用分离系数表示，即在同一萃取条件下，分配比的比值，如以β表示则：

$$\beta = \frac{D_1}{D_2}$$

β越大，第一种物质与第二种物质分离得越完全，也就是对第一种物质选择性越好。

3.相比

萃取过程中有机相体积V_o与水相体积V_a之比称为相比。萃取工艺操作要采取合适的相比，相比过大则必须有较大的一次溶剂投入量，溶剂的周转率较低。而相比过小时，将导致溶剂的大量损失。

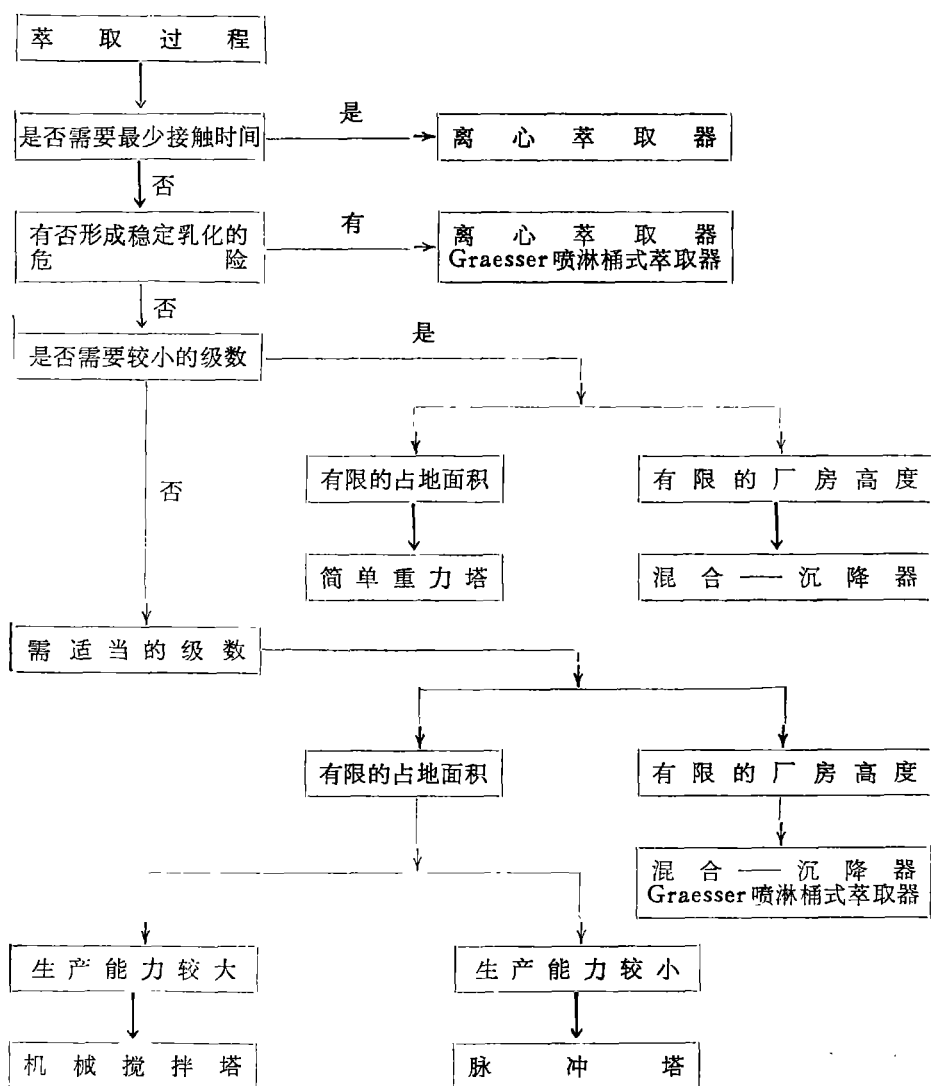
(三)萃取设备及其选择

萃取过程中可以使用的萃取设备是多种多样的，粗略地可以分成表2中所列的几类：

为一个特定的萃取过程选用萃取设备时，要考虑的因素是很多的，通常有被处理料液的性质，萃取过程的性质速度，萃取器的级数、生产能力、外界条件的限制。操作方便的程度以及经济问题等。对于萃取器的一般性选择可以按照下表中的顺序进行^[13]。

表 2 工业萃取设备的分类^[13]

操作方式	产生逆流流动的动力			产生相分散的动力	
	重力	脉 冲	机 械 搅 拌	离 心 力	
连续式萃取器 (微分萃取器)	喷淋塔 填料塔	脉冲填料塔	转盘塔(RDC) 奥尔特休—鲁希登 (oldshue-Rushton)塔 Graesser 喷淋 桶式萃取器 Morris 萃取器	波德皮尔尼克 (Podbieleick)萃取器 路基—威斯特伐利亚 (Lergi Westfalia)萃取 器德拉法尔 (De Laval) 萃取器	
分段式萃取器 (聚积一再分散型)	筛板塔	脉冲筛板塔 控制循环塔 脉冲混合沉 降器	夏贝尔(Sheibel)塔 特列巴尔(Treybal)塔 不对称转盘塔(ARD) 混合沉降器		



在工业实践中应用的某些萃取器的最大生产能力列在表3中。

表3 工业应用的萃取器的典型最大生产能力^[14]

萃 取 器 类 别		生产能力(米/分 ³)	应 用 范 围
塔式设备	脉冲筛板塔	2.05	石油化工, 冶金(小规模)
	脉冲填料塔		石油化工, 核工业(小规模)
	转盘器	3.64	石油化工, 冶金
	奥尔特休—鲁希登多级混合塔	2.27	石油化工
	不对称转盘塔	2.27	制药工业, 石油化工, 肥料, 冶金
离心萃取器	波德皮尔尼克萃取器	2.27	制药工业, 石油化工, 核工业
	特拉法尔萃取器	0.36	制药工业, 核工业, 石油化工
	路基—威斯特伐利亚萃取器	0.20	制药工业, 核工业, 石油化工
	罗巴提尔萃取器	0.10	制药工业, 核工业, 石油化工
其他萃取器	混合—沉降器(水平)	27.3	石油化工, 核工业, 肥料, 冶金
	混合—沉降器(路基塔)	9.09	石油化工
	喷淋桶式萃取器	0.36	煤化学, 制药工业, 己内酰胺

(四)萃取剂的选择

在生产中采用萃取方法时,选择合适的萃取剂是个关键问题。因为萃取剂在整个生产过程的经济性方面将起很大的作用。这些作用可以在两方面表现出来。

1)可供循环使用的萃取剂的开始装填量的原始投资。

2)操作过程中萃取剂的损失。

工业中使用的萃取剂可能有两种类型:一种为直接使用的均相液体萃取剂;另一种为溶解在惰性稀释剂中的固体萃取剂。前者,必须尽可能地不使用易溶于水的醇类或酮类。后者所用的稀释剂应该是廉价的。通常使用方便易得的石油化工产品(如煤油)作为稀释剂。

一个好的萃取剂,应该具备下列的一些条件:

(1)对被萃取物的分配系数要大,选择性要好,即与共存杂质的分离系数高。

(2)萃取剂在萃取和反萃取过程中化学稳定性高,不易发生水解、降解等现象。

(3)易于反萃取,反萃取剂用量少、价格低廉和优惠操作条件易于实现。

(4)萃取剂在水中溶解损失尽可能小。

(5)萃取剂和原料液及反萃取剂混合时不易乳化,便于分层,这就要求比重合适、粘度小和表面张力大等。

(6)处理上安全,闪点高,不易燃,毒性小,沸点高和不易挥发。

(7)成本低,方便易得。

对于一个萃取过程,很难找到一种萃取剂能全部满足上述要求,这时必须权衡利弊,加以选择。

四、溶剂萃取的应用

(一)盐类水溶液中有用元素的提取

用溶剂萃取法从盐类水溶液特别是天然存在的盐类水溶液——卤水中提取有用元

素,具有十分重要的意义。多年来,在这方面曾进行了许多研究工作,但已工业化的却不多见。这并不完全取决于被提取元素的价值,而很大程度上是由萃取剂的成本和对元素的选择性如何而定。目前用萃取法从卤水中提硼在国外已经工业化,并使产品的售价大为降低。这主要是因为硼的萃取剂取得了突破。可以预言,在不久的将来,盐水溶液中其他有用元素的萃取法提取,也一定会取得快速的进展。

硼

盐湖卤水是硼的重要原料之一。例如美国西尔斯湖卤水含有 $\sim 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。美国的硼化合物生产中,有相当大一部份来自西尔斯湖卤水。一般从卤水中生产硼砂、硼酸是利用分步结晶的方法。从西尔斯湖卤水中,利用分步结晶法生产硼砂的经典方法,一直被认为是相律应用的一项成就。如今,溶剂萃取法已经成功地应用于从卤水中提取硼酸或硼砂。1963年美国钾碱和化学品公司在加利福尼亚州川纳的工厂,进行了溶剂萃取法从西尔斯湖卤水中生产硼酸的中间试验。大大降低了产品成本,达到每磅硼酸售价仅5.5美分。

溶剂萃取法从水溶液中提取硼的研究工作,早期主要是研究简单的有机化合物对硼酸、硼砂的萃取。

日本铃木宽等^[15]曾以戊醇、乙醚、四氯化碳、丁醇、氯仿、苯酚为萃取剂,从较海水浓缩十倍的卤水中(硼浓度168毫克硼/升,加HCl使 $\text{pH}=1.2$)萃取硼,经两次萃取,只有戊醇和丁醇的萃取率稍高于60%,其余都不超过7%。当卤水为微碱性时,戊醇和丁醇对硼的萃取率都急剧降低。以NaOH为反萃取剂,按 $o/a=2:1$ 搅拌一小时,反萃取率分别为72.67%和89.50%。由这些结果可以看出,硼的萃取和反萃取效率都不够理想,同时这些低级醇萃取剂在卤水

中的溶解损失也不能忽视。

А.В.Николаев 和 А.Г.Курнакова^[16] 也曾研究过硼的萃取,以阿克丘宾斯克厂的硼酸生产废液为原料,用戊醇及杂醇油萃取硼,结果亦不理想。

Е.Е.Виноградов^[17] 曾研究过各种有机溶剂对硼酸的萃取性能。指出烃类、氯化烃类、硝基苯、环己酮和甲苯在25℃不能从水中萃取硼酸。三辛胺、醚类和醋酸酯(乙酸乙酯除外)仅能萃取少量硼酸。醇类、乙酸乙酯、磷酸三丁酯(TBP)、二辛基甲基磷酸酯和二异戊基甲基磷酸酯是硼酸的很好的萃取剂。醇的萃取能力随分子量减少而增加,带支链的醇较正醇的萃取能力稍差些。从4~5M $MgCl_2$ 溶液中萃取硼酸时,萃取能力大小顺序是:异戊醇>异丁醇>戊醇>丁醇>壬醇。醇类萃取硼酸能力随 $MgCl_2$ 浓度增加而变大。在氯化镁浓度高时,从对硼酸的萃取率和 $H_3BO_3/MgCl_2$ 分离系数结合考虑,异戊醇最好,但在氯化镁浓度低时,二异戊基甲基磷酸酯最好。

А.Тераула^[18] 等曾将合成二甲基丁二烯-1.3的副产物多元醇馏分(含75%二元醇,2.5%三元醇)加到极性有机溶剂异戊醇、己醇、苯乙酮、氯仿等之中,从酸性或中性溶液中萃取硼酸。而加到非极性溶剂如石油醚、煤油、甲苯等时,则实际上不能萃取硼酸。萃取率随硼酸浓度降低而增加,随盐析剂浓度和添加的多元醇馏分浓度增大而增加。最合适的相比是1:1。以氯仿为溶剂时硼酸的分配比(D)约为1,当水相为 $NaNO_3$ 和 $NaCl$ 饱和时,则D分别变为4.87和4.54。

Х.Д.Муллагалиев^[19] 研究了溶于醇类中的吡啶对硼酸的萃取。萃取能力和溶剂的介电常数有关。吡啶-异戊醇混合溶剂具有协同效应。

Е.Е.Виноградов 等^[20] 研究了25℃时用异戊醇从氯化钙溶液中萃取硼酸。当

溶液中不含氯化钙时硼酸的分配系数只有0.28,在氯化钙的饱和溶液中硼酸的分配系数为7~8。 $CaCl_2$ 也会少量被萃取,但分配系数很低,并不会形成共萃取物与硼酸一起萃取。作者们做出了 $H_3BO_3-CaCl_2$ -异戊醇- H_2O 体系25℃时的相图。

Е.Е.Виноградов^[21] 还研究了25℃时用异戊醇从镁盐溶液中萃取硼酸问题。研究过的镁盐有 $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ 。并做出了25℃时硼酸-镁盐-异戊醇-水体系相同。硼酸的分配系数随镁盐浓度的增加而变大。从没有镁盐到 $MgCl_2$ 饱和,硼酸的分配系数增大20倍。镁盐中, $MgCl_2$ 盐析作用最大, $Mg(NO_3)_2$ 次之, $MgSO_4$ 最差。这可能是由于阴离子影响了硼酸分子附近的水分子的取向作用。镁盐也会少量被异戊醇萃取,但不是形成镁盐和硼酸的共萃取络合物,这就是异戊醇不能萃取硼酸镁的原因,分离系数 $\beta_{Mg}^{H_3BO_3}$ 随镁盐浓度增大而减小。

С.С.Коровин 等^[22] 研究了用磷酸三丁酯萃取硼酸。硼酸的分配系数不大,而且实际上与硼酸浓度无关。在含硼0.02克~9.5克/升的硼酸浓度范围内等于0.245。

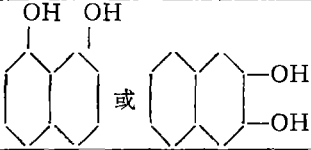
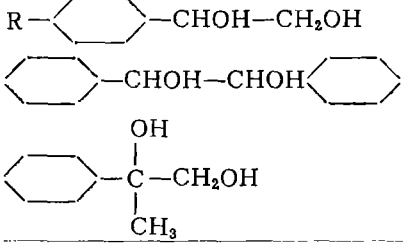
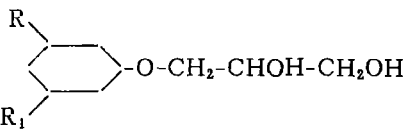
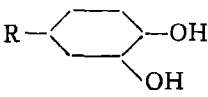
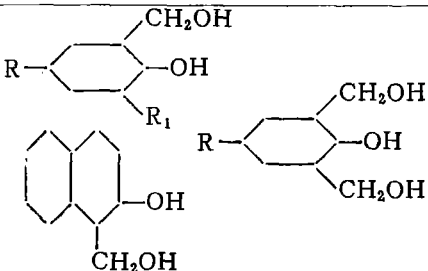
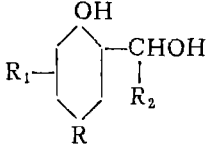
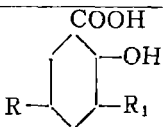
人们很早以前就知道,硼酸可以和多羟基化合物(如多元醇)形成一种络合物。例如甘露醇可以和硼酸形成一种络合酸,因其离解常数较硼酸高一万倍,它可以用来以碱量法测定硼酸,这已经早在容量分析的实践中采用了。如果在与硼酸起络合作用的多羟基化合物中引入增水性基团,那么就有可能将硼以络合物的形式萃取到有机相中去。人们正是这样找到了新的硼的高效萃取剂。属于这一类的萃取剂,大致可以归纳成表4中所列的几类。

上述几类萃取剂的某些应用的例子:

1.将1份 IOCS 溶解在3份煤油中制成萃取剂,与等量的含 $Na_2B_4O_7$ 1.05% 的卤水振荡一分钟,相分离后原料液和残液的组成见表6。

表 4

硼 的 萃 取

类 别	通 式	结 构 上 的 要 求
一、萘二酚		
二、苯基乙二醇		R—H, 卤素或具有1—15个C的脂肪基
三、脂肪族二元醇 或多元醇	$R-CHOH-CH_2OH$ $R-CHOH-CH_2-CH_2OH$	最少是6个C的直链或带支链的二元醇或多元醇, 两个羟基在相邻的两个碳原子或隔开一个碳原子的同一平面上, 最好8—12个C, 最大16个C。
四、芳香族甘油醚		R, R ₁ —H, 卤素, 具有1—10个C的脂肪基或1—10个C的卤代脂肪基
五、1,2-二羟基芳香族化合物	例如 	R—卤素或1—15个C的脂肪基
六、羟甲基苯酚类 或羟甲基萘酚类		R, R_1 —H, 卤素, 苯基, 1—15个C的脂肪基 R—卤素、苯基, 1—15个C的脂肪基
七、二取代基的邻醇酚化合物		R_1 或R—卤素, 4—24个C的烷基或6—24个C的芳基 R_2 —H, 1—17个C的烷基或6—10个C的芳基 或者 R, R_1 —2—22个C的烷基或6—22个C的芳基, 但R和R ₁ 碳原子总数在8—24之间 R_2 —H, 1—7个C的烷基或6—10个C的芳基
八、水杨酸衍生物		R—至少3个C的烷基、芳基、芳烷基、环烷基, R_1 —H 卤素烷基, 化合物中总碳原子为11—40

剂 的 分 类

化 合 物 举 例	适 用 性	萃取剂的溶剂	文 献
1.8—萘二酚 2.3—萘二酚	碱性溶液	煤油、醇类、TBP、 苯异丙醚、二乙醚	23
	碱性溶液	煤油、醇类、TBP、 苯异丙醚、二乙醚	23
2—乙基—1.3—己二醇(EHD) 2—乙基—2—丁基—1.3—丙二醇 2.2.4—三甲基—1.3—戊二醇(TMPD)	pH 5—10, 碱性溶液, β-二醇pH<1.7 pH 2—6,	二元醇、煤油、甲 苯、醚类、氯代烃 多元醇: 石油醚、 苯二乙醚、异丙醚、 甲乙酮等。	24—27, 32
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	碱性溶液	同 一	23
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 对叔丁基邻苯二酚(TBC)	碱性溶液	同 一	23, 26, 27
4—异辛基—6—氯—水杨醇(IOCS) 2.6—二羟甲基—4—辛基苯酚 邻羟甲基萘酚	碱性溶液	同 一	23, 33
2—氯—4—(1,1,3,3—四甲基丁基)—6—羟甲基苯酚		煤油、辛烷、石油 醚	23
5—(1,1,3,3—四甲基丁基)水杨酸 5—特辛基—水杨酸 5—异辛基—水杨酸	pH 0.5—9.0 ⁽²⁹⁾	煤油—正辛烷	29—31

表 5 硼的某些萃取剂的性能比较

萃 取 剂	稀 释 剂	浓度 (%)	相对萃取效率	稳定性	在水中的粗略溶解度
2-氯-4 (1,1,3,3-四甲基丁基)-6-羟甲基苯酚	煤 油	20	100	尚好	很 小
1,2-二苯基乙二醇	甲基异丁基酮	5	100	好	小
2,6-二羟甲基-4-辛基苯酚	煤油 + 十二醇(1:1)	9.5	123	低	有一些
2,6-二羟甲基-4-壬基苯酚	煤油 + 十二醇(1:1)	20	161	低	有一些
4,6-二氯水杨醇	苯 + 十二醇	10	150	尚好	易 溶
4-特-丁基-6-氯水杨醇	苯	20	128	尚好	有一些
4-特-丁基-6-甲基水杨醇(90%)	灯 油	20	122	尚好	有一些
4-氯-6-环己基水杨醇(90%)	辛 醇	20	93	尚好	小

注：很小表示<0.01% 小表示<1% 有一些表示约1% 易溶表示较1%大得多

表 6 原料液和残液的组成

液 别	组 成 (重量%)	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻
原 料 液		1.05	14.31	2.18	4.16	11.57	1.71
残 液		0.23	14.24	1.84	4.20	11.60	1.78

有机相以逆流方式和稀H₂SO₄接触进行反萃取,反萃液的组成为(重量%):H₃BO₃ 6.1, Na₂SO₄ 2.8, K₂SO₄ 5.2, CO₃²⁻ + Cl⁻为O。

2.脱溴以后的门罗卤水其组成为: B 260毫克/升, CaCl₂ 19%, MgCl₂ 4%, NaCl~5%, 用 HCl 酸化至 pH=1.0, 以 o/a=2:1 与 0.12M 的 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇[稀释剂为 58% (体积) 甲苯与 40% 的 Alfat (C₈-C₁₀ 醇)] 混合强烈振荡, 不同时间硼的萃取率如下:

0.5分	1.0分	2.0分	3.0分
86.4%	90.7%	92.3%	92.3%

表 7 相分离后的分析结果

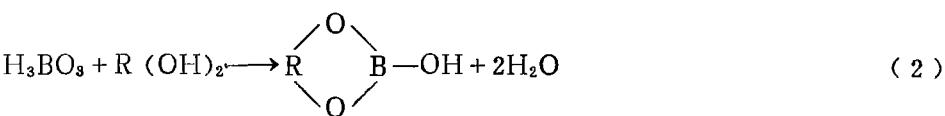
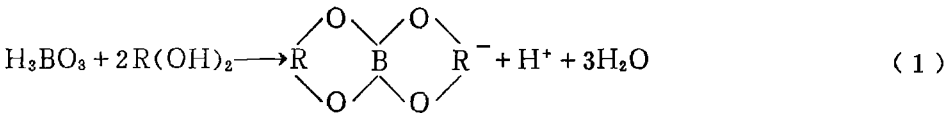
液 别	组 成 (克/升)	B	Ca	Mg	Na
原 始 卤 水		0.16	0.70	121	1.73
不含胺盐的萃取剂	有 机 相	0.540	0.92	0.22	0.21
	残 液	0.004	0.40	121	0.24
含有三辛胺盐酸化合物的萃取剂	有 机 相	0.510	未测	0.027	0.017
	残 液	0.011	0.70	121	1.81

经 5 分钟后分层, 相分离, 用 8.5% NaOH 溶液以 o/a=45 反萃取, 实际上全部硼以 Na₂B₂O₄ 形式转入反萃液。然后向反萃取液中加入 20% CaCl₂ 溶液并搅拌, 硼沉淀成 CaB₂O₄·4H₂O, 过滤, 水洗, 干燥得到相当纯的 CaB₂O₄。

3.60毫升卤水与20毫升含或不含胺盐的 0.2M TBC 煤油溶剂[含 4% (体积) 的 2-辛醇] 接触 1.5 分钟, 调节水溶液的 pH=4.5, 相分离后分析结果如表 7。

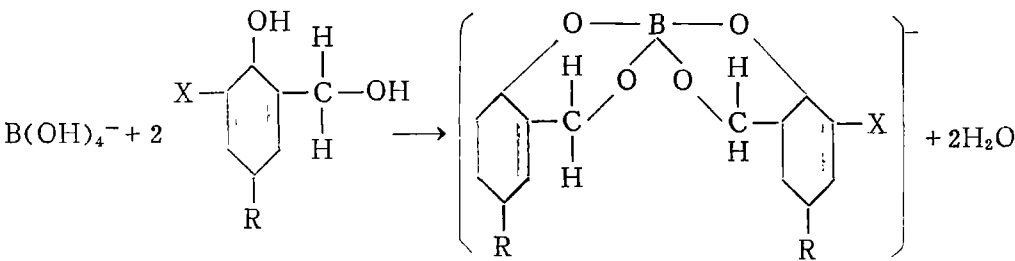
对多羟基化合物萃取硼的机理也曾进行过一些研究。硼酸和多元醇间的反应, 可以

用下列方程式表示:



一般来说, 1.2—二醇或者α构型的二醇和硼酸反应按(1)式进行。而 1.3—二醇(即β二醇)和硼酸则按(2)式进行反应^[35]。

D. E. Garrett^[33] 认为从碱性卤水中萃取硼时, 发生下列反应:



生成一个硼原子对两个萃取剂分子的络合物。

B. Egneus 和 L. Uppström^[36] 对于用脂肪族 1.3—二元醇和其他螯合剂萃取硼酸的过程进行了广泛的研究^[36]。试验了四十种含多羟基的化合物在氯仿中对硼酸的萃取性能。

认为 1.3—一位含有羟基的脂肪族化合物, 萃取硼的性能比所有其他被研究过的化合物都优异。其他研究者曾指出过, 1.3—二醇的硼酸酯比 1.2—二醇的硼酸酯容易形成。这可能是由于 1.3—二醇与平面的三角形的硼酸间形成不饱和的六元环, 而 1.2—二醇更容易和四面体的硼酸根离子形成不被萃取的离子络合物。虽然 1.3—二醇和 1.4—二醇也可以和硼酸形成 3:2 (R:B) 的络合物, 但是在水存在下, 看来部分地水解成 1:1 络合物。

此外, 对硼的萃取能力有关的另一个因素是碳原子数。最有效的萃取剂是含有 8—9 个碳原子的化合物。少于 6 个碳原子的二醇

形成的酯, 一般来说很容易水解, 或者亲水性太大, 因此不能考虑用于萃取中。

脂肪族 1.3—二醇和硼酸在有机相中形成的化合物, 经红外光谱和核磁共振研究证实了是酯。

E. M. Илларц 等^[38,39] 研究壬二醇—1.3 对硼酸的萃取。壬二醇—1.3 溶于 CHCl₃ 中在 25℃ 时萃取硼酸形成 1:1 的络合物(即壬二醇的硼酸酯。lgK = 2.77)。NaCl 对硼酸盐析作用较小, 硼酸的萃取率随水相 H₃BO₃ 浓度的降低而变大。

A. B. Николаев 等^[41] 研究了 1.3—二醇的合成方法和对硼酸的萃取性能。β—壬二醇为萃取剂以 CHCl₃ 或 CHCl₃—甲苯酚的混合物为溶剂, 萃取性能最好。其次是甲苯酚, 再次是 CCl₄, 含氧有机溶剂效果较差。

E. M. Илларц 等^[40] 指出, 添加甘油、乙二醇、丙二醇、季戊四醇到氯仿中并不能提高从水溶液中萃取 H₃BO₃ 的能力。由于 MeCH(OH)CH₂—CH₂OH 能与硼酸生成

酯而可以提高极性溶剂（ CHCl_3 、乙苯酮或己醇）的萃取能力，但不能为非极性溶剂（如煤油、 CCl_4 等）所萃取，因而不能提高其萃取能力。这些溶剂中以 CHCl_3 为最好，因为 CHCl_3 易于与水相分离也易于再生。作者还研究了 1,3-丁二醇— CHCl_3 — H_2O 体系硼酸的萃取情况。

溶剂萃取法提硼于1963年进行了中间试验，并已被应用于复杂的西尔斯湖卤水的提硼工业生产中，使硼酸产品的成本大幅度下降。西尔斯湖卤水含盐量约为36%，主要是 NaCl 、 KCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 ，约含 1.5 ~ 2 % 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。从这种卤水中萃取生产硼砂的流程如图 2 所示。

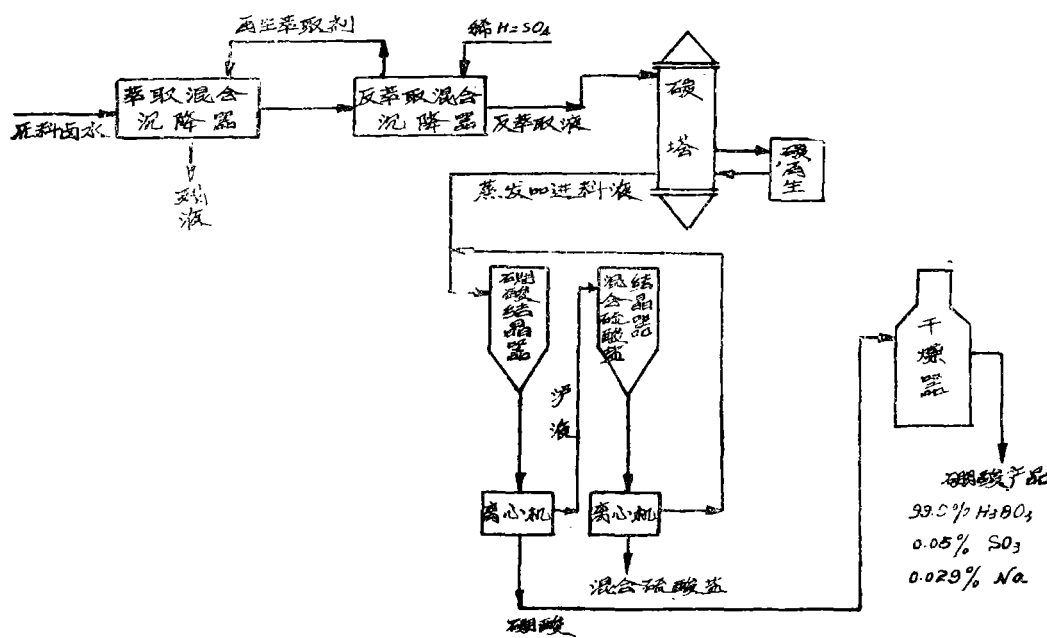


图 2 美国钾碱化学公司从西尔斯湖卤水萃取提硼流程图

整个过程分为：萃取、反萃取、碳吸附、蒸发结晶、离心分离、干燥。

萃取是在混合一沉降器中进行的。萃取剂是多元醇类化合物 (U.S.P. 2969275)，后来又研究出了萃取能力更高的多元醇，其萃取能力较之脂肪族二元醇高十倍，而在水中的溶液损失更小，化学性质更稳定，且能从工业上的化学产品来制备。这些萃取剂溶解于煤油中使用。

反萃取是使负荷的萃取剂和稀硫酸接触，这也是在混合一沉降器中进行的。反萃取液经碳塔处理脱除残余的有机相后进入蒸发系统。

反萃取液中主要含有 H_3BO_3 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 ，在实验室测定了上述含水四组份体系的溶解度，并确定了蒸发结晶的工艺条件。蒸发在两效蒸发器中完成的。

经离心分离、干燥后的硼酸质量很高，其组成如下： H_3BO_3 99.9%、 SO_3 0.05%、 Na 0.029%。这种产品虽然质量很高，但成本很低。

从水溶液中萃取硼也用于净化氯化镁卤水。当从海水中提取镁的化合物并由其生产金属镁时，硼是对金属还原电解槽最有害的杂质之一。目前，一般的操作是在由海水中开始沉淀氢氧化镁时，用过量的石灰来抑制

硼，以使硼仍然留在溶液中。

R.R.Grinstead^[35]研究了用萃取法从高密度氯化镁卤水中除硼。使用 4—叔丁基邻苯二酚 (TBC) 溶于煤油中 (0.2M) 并加入 4 % (体积) 的 2—辛醇作为萃取剂， $o/a = 1:3$ ，常温下，平衡 pH 值为 4.5 时，各相中硼的浓度 (克/升) 为：原始卤水 0.160，有机相 0.54，残液 0.004。硼是以一种邻苯二酚—硼酸盐阴离子形式被萃取，钙则作为平衡离子被萃取，并被过量的 TBC 所溶剂化。如没有钙存在，硼的萃取情况不佳，但可以通过加入溶于煤油中的胺类 (例如 Alamine 336) 而改善。萃取与 pH 值关系甚大。负荷有机相与稀的无机酸 (例如 INHCl) 接触即很容易反萃取出硼，并使萃取剂再生。作者并制订了从含 36% MgCl_2 的卤水中除硼钙的原则流程图。

还有用一份 2—乙基乙醇或一分异辛醇与 1—9 份 (容积) 的石油醚，从氯化镁卤水中萃取除硼。当 MgCl_2 浓度为 394 克/升，B 为 250 p.p.m， $\text{pH} = 2 \sim 4$ 时，用一份异辛醇和一份石油醚萃取 2 份水溶液，硼在水相中残留 41 p.p.m，有机相中是 210 p.p.m。有机相用 0.06 N NaCl 以相比 $o/a = 10/1$ 再生。^[43,44]

碘、溴^[45,46]

天然盐水溶液是碘和溴的重要资源之一。元素碘在许多有机溶剂中很易溶解，可以用溶剂萃取法从水溶液中提取碘。碘在某些有机溶剂和水间的分配系数如下^[45]：

苯	368
四氯化碳	85.5
氯仿	135
三氯乙烯	110
溴仿	429
二溴乙烷	650
二硫化碳	586
戊醇	220

硝基苯	196
煤油	120

当水溶液中含有氯化物时，因其能促进碘在水中的溶解，从而降低了碘的分配系数。例如碘在煤油和天然水间的分配系数为 40~50。

苏联、意大利、罗马尼亚等国曾有一段时间利用煤油萃取提碘。当使用煤油作萃取剂，分配系数为 40~50 时， $o/a = 1:10$ ，两次萃取可提取 96.8% 的碘，如将煤油反复使用，可使煤油中碘的浓度提高至 1~2 克/升。温度升高会使碘的萃取率降低。煤油中的碘用亚硫酸钠溶液处理将其回收。如果钻井水中含有大量有机物 (特别是环烷酸)，由于会形成稳定的乳化而不适于萃取。也可以采用煤油和氯化烃的混合物作萃取剂。

天然水中的碘多以碘离子形式存在，因而应预先氧化成分子状态的碘之后，才能进行萃取。有人提出了一种改进的方法，用溶有氯气的有机溶剂，直接从未酸化和未氧化的含碘化物的卤水中萃取碘^[47]。一般微碱性卤水用氯氧化是不利的，但由于溶于有机溶剂中的氯在相界面处氧化碘离子成为碘分子后，游离碘能迅速转移至有机相，使其不易水解。萃取剂应该①能适当地溶解氯气；②在卤水中溶解度较小；③与氯不起化学反应。一般可使用四氯化碳，石油馏份的粗汽油、煤油以及含 8~10 个碳原子的馏份。萃取后有机相可以用 NaOH 、亚硫酸钠等处理，使碘成离子态转入水相，再氧化析碘。例如 250ml 人工卤水 (1 升水中含 0.13 克 NaI ，0.15 克 KBr ，2.8 克 NaCl)，与 1000 ml 事先溶有 Cl_2 ($\text{Cl}_2/\text{I}_2 = 1.3$) 的四氯化碳一起搅拌 50 秒钟，碘的萃取率可达 92%。

J. L. Bradford 提出了用季胺盐化合物从卤水中萃取碘化物的方法^[48]。由 1 体积的三辛基甲基氯化铵和 1/2 体积的异癸醇及 8.5 体积的煤油组成萃取剂。将这种萃取剂和等体积的卤水混合，卤水中含有 30% 以上的无机盐和 0.09% 的 NaI (以 I^- 计) 卤水

pH 值为 10~11。分离后有机相中含有 0.63 克/升的碘化物。用 20% 的 NaOH 溶液和有机相接触并通 Cl_2 2.5 分钟以便氧化和反萃取碘化物。处理后有机相含碘化物 < 0.01 克/升, 即从有机相中反萃取出 98.4% 的碘化物。

C. M. Davidson 等^[37] 对于在放置过程中因碘析出而变黄的氢碘酸溶液, 采用过溶于四氯化碳、甲苯或石油醚中的 Amberlite LA-2 4% 溶液萃取除碘, 并认为在有机相中可能形成了 $(\text{LA}-2) \text{H}^+ \text{I}_3^-$ 。

溴也很容易溶于许多有机溶剂中。用醚类从卤水中萃取溴是最先采用的制溴方法之一。本世纪二十年代由于对溴需要量的增加, 出现了含溴低的原料的利用问题。当时人们很注意萃取方法提溴, 提出了很多可萃取溴的溶剂, 并进行了试验, 尤其是对廉价的煤油研究较多。溴在水及卤水和有机溶剂间的分配系数如下^[45]:

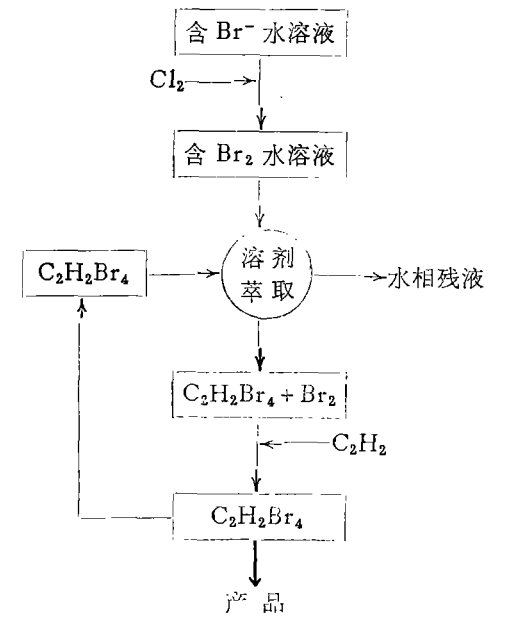
有机溶剂	水	氯化物 型卤水	硫酸盐 型卤水
煤油	20~25	9~12	—
四氯化碳	21	10~12	20
四氯化碳 + 30% 苯	—	20	—
二氯乙烷	—	—	35~36
三氯乙烷	30	11~12	—
溴仿	65	—	—
五氯乙烷	27	10~11	—
二溴乙烷	—	—	65~70
溴苯	75	—	—
二硫化碳	78	—	63

使用煤油萃取, $o/a = 1:1$ 时, 一次萃取可以提取出约 50% 的游离溴。然后用碱溶液或石灰乳洗脱出来, 煤油返回去萃取。卤水再进行第二次、第三次萃取。在实践中实现这一方法时, 会遇到很多困难。首先煤油能和溴反应, 有时置换了氢而降低煤油萃取溴的能力。其次如煤油中含有杂质, 会促使形成稳定的乳化。煤油为溴饱和时其比重与卤水比重很接近, 也促使了乳化的形成。在实

验条件下, 用煤油萃取溴收率未超过 50~60%。

为减少溴在煤油溴化方面的损失, 提出采用氯化的煤油, 而且这种煤油比重较大, 容易和卤水分层。但是实际上溴的收率也没有显著提高。也可以使用四氯苯和苯的多氯化物(制氯苯的下脚料), 这些溶剂和煤油不同, 不会溴化, 但其缺点是溴的分配系数不高, 加入苯(30% 以下)可以提高分配系数。还提出用溴化的烃类萃取溴, 用溴离子含量 ≥ 50 克/升的溴化物水溶液反萃取^[48]。

近年来人们研究出了一种新的萃取方法^[50, 52, 51]。首先将卤水酸化, 通 Cl_2 将溴离子氧化成游离态溴。使用四溴乙烷作萃取剂萃取溴。然后用乙炔处理富含溴的萃取液, 溴和乙炔作用生成了新的四溴乙烷。一部分四溴乙烷返回作萃取剂用, 另一部分则作为产品引出。流程如图 3 所示。这个方法的特点是过程本身所需要的萃取剂, 自己可以生产。四溴乙烷既可以用来运输溴, 而且本身在重力选矿中也有用途(比重 = 2.96)。这种萃取提溴法已经工业化。



溶剂萃取法从卤水中提溴流程图^[13]

与上述方法相类似, R. E. Wilmschurst^[52,53]提出用 CCl_4 萃取溴, 然后通入乙烯生成二溴乙烷, 最后用蒸馏法将二溴乙烷和四氯化碳分开。此法已进行中间试验。作者曾对一个从年产盐10万吨所得苦卤中生产二溴乙烷的工厂成本做了估算, 每年产二溴乙烷560吨, 其成本约为200英磅/吨, 售价约为300英磅/吨。

C. C. Mapkov 等^[54]提出用二溴丙烷萃取溴, 然后用丙烯处理萃取液, 生成新的二溴丙烷。在实验室的混合-沉降器内进行了条件试验, $o/a = 1:25$ 时, 二级萃取可提取98.6%的溴, 混合室内料液接触时间为1.4分钟。此工艺已推荐给石油化工厂进行生产设计。

对于在水溶液中以离子形式存在的溴化物的萃取也进行一些研究。H. Abaron 等^[55]以苯和异戊醇等萃取死海卤水, 可以适当提高其 Br^-/Cl^- 比值, 其他伯醇效果差些, 仲醇和酮类没有效果。Daniel Abraham M 等^[56]曾以丁醇多段逆流萃取死海母液 ($\text{Br}^- 11.7$ 克/升), 然后用循环的 MgCl_2 溶液反洗萃取液, 再用水反洗, 得到了一种含 MgBr_2 220 克/升的水溶液。Lee John M^[57]提出用羟基醚类从含氯化物和溴化物的卤水中萃取 LiBr , MgBr_2 , 和 CaBr_2 。最好的萃取剂是二乙基乙二醇的丁基、己基、异丁基醚和三丙基乙二醇的甲醚。

碱金属

R. D. Goodenough 等^[58,59]用含3~6个碳原子的醇或4~7个碳原子的酮作锂的萃取剂。它适用于含 CaCl_2 的卤水, 例如从含 CaCl_2 41.9%, LiCl 0.024% 的卤水中萃取锂, 锂的分配系数为0.96, 而钙的分配系数为0.12, 分离系数(β_{Li}^a)为8.0, 当加入尿素作为 Ca 的络合剂, 可以抑制 Ca^{2+} 从水相转移到有机相。此时锂的分配系数为1.27, 钙为0.06, 分离系数21.2, ($o/a = 2$, $\text{pH} =$

5~7, 在20~30°C下接触两小时)。可以用水从有机相中反萃取锂。如果卤水中含有 Mg^{2+} , 萃取前应除掉。在 NH_3 存在下可以改善锂的萃取^[60~62]。使用 C_3 — C_8 醇(如丁醇)或者 C_5 — C_8 酮(如甲基异丁基酮), 按 $o/a = 0.01/10$ 的相比, 引入卤水量5~40%的氨, 在5~75°C, $\text{pH} = 2\sim 7$, 搅拌足够时间, 从含锂盐和钙盐的卤水中萃取锂, 例如将9.9克氨引入200ml 卤水(组成为 CaCl_2 39.4, LiCl 0.07, SrCl_2 0.5, KCl 2.9, NaCl 0.6 重量%)和40 ml 丁醇的混合物中, 于25°C下搅拌1.5小时, 两相分析结果表明, 有机相中钙盐的溶解度被抑制了, 而萃取较多的锂, 如不引入氨则使钙盐在有机相中溶解度增加, 而减少了锂的萃取。如要使锂从卤水中分离较完全可使用新鲜的醇或酮重复萃取。

D. F. C. Morris 等^[63]研究了 TBP— LiCl — H_2O 体系的萃取平衡。对不合平衡时间的有机相进行了电位滴定、气相色谱分析、密度和粘度的测定。当有机相中 LiCl 浓度 $< 0.96\text{M}$ 时, TBP 与 LiCl 作用较弱, 当有机相中 LiCl 浓度为 13.6M 时可以认为 LiCl 在有机相中为一缔合电解质, 其离解常数约为 5×10^{-6} 。有机相中 LiCl 有保持水化数为4的倾向。当被萃取的 LiCl 浓度较高时, TBP 分子开始取代被萃取的 LiCl 溶剂化层的水分子, 但总溶剂化数即 $(\text{TBP} + \text{H}_2\text{O})/\text{LiCl}$ 仍为4。

Fr 1,538,818^[64]使用醚酯或酮(例如二-异丁基酮)或者溶于 C_6H_6 中的 TBP 和二-(2-乙基己基)磷酸萃取锂。卤水中锂是以 LiFeCl_4 形式被萃取的, 为此, 往卤水中先加 FeCl_3 , 然后加 HCl 或 HClO_4 以防止 LiFeCl_4 水解。萃取后用水反萃取有机相中的 LiFeCl_4 。

D. A. Lee^[65]提出了从碱性($\text{pH} = 11\sim 14$)碱金属盐溶液中萃取锂的方法。萃取剂包括三部分① β -二酮或类似的螯合剂, ②碱度比水大的路易斯碱性溶剂化配位体, ③溶

剂。螯合剂可以使用任何一种 β -二酮 或者 β -二酮中氧原子为氮、磷、硫原子取代的 β -二酮同系物。萃取剂中螯合剂的浓度必须足够使每一分子锂盐有 2 个分子的螯合剂。溶剂化配位体可以选自胺类和有机磷化合物, 其在萃取剂中的浓度也应为 2 分子/1 分子锂, 使用无机酸水溶液反萃取, 其浓度范围应使水溶液 $\text{PH} = 0 \sim 2$ 。例如将含锂、钠、钾、铷、铯各 50 微克分子的 3 克分子浓度的氢氧化铵溶液和等体积的萃取剂接触, 萃取剂为含有 0.10 克分子 β -二苯酰甲烷和 0.10 克分子三辛基氧磷的十二烷溶液。以 0.6M 的 HCl 反萃取, 然后分析各相离子浓度, 计算上述各离子的分配系数和与锂的分离系数, 分别为: 108; 0.19, 568; 0.016, 10200; 0.0100, 10800; 0.0087, 12400。

F. G. Seeley 等^[66] 使用 β -二酮和三辛

盐 类	LiCl	LiBr	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	NaCl	KCl	KBr
分配比	0.248	0.308	0.217	0.073	0.010	0.006	0.005	0.011

水溶液中铷和铯的溶剂萃取法分离和提取, 在本刊 1974 年 1、2 期“水溶液中铷铯的分离和提取”一文中, 已做过详细的综述。近年来的研究有下面的一些方面。

E. M. Кузнецова 等^[68] 使用溶于丁醇中的苯酰丙酮饱和溶液, 测定了 25°C 时 0.00025~0.005M 铷铯水溶液 (含 $< 1.5\text{N}$ NaOH) 的分配系数。此时分离系数 $K_{\text{Cs}}/K_{\text{Rb}} = 2$ 。

E. M. Кузнецова^[69] 使用羟基喹啉和水杨醛萃取铷铯, 测定了 0.001M 铷或铯水溶液 (含 $< 1.5\text{N}$ NaOH) 的分配系数。萃取剂的浓度为 0.04~1.5M 水杨醛, 0.001~0.5M 羟基喹啉, 当氢氧化钠和水杨醛或羟基喹啉为等克分子浓度时, 得到最大的分配系数。

R. C. Phillips 等^[70] 提出用溶于有机溶剂中的二、三或四取代基的 DPA 盐, 从含有氯化钾的卤水, 海水或相似的溶液中萃取铷。

基氧磷从含锂的卤水中在 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 时萃取锂, 可以得到大于 100 的萃取系数, 和好的选择性。 β -二酮螯合剂最好是 1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮, 用量为 1~2 分子/1 分子锂。比水强的路易斯碱的浓度为 ≥ 2 分子/1 分子锂。使用十二烷或苯为稀释剂。使萃取剂与卤水接触约 30 分钟达平衡, 同时用碱金属氢氧化物调节 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 。相分离后, 用无机酸反萃取。

M. Gazith 等^[67] 曾系统地研究了锂盐及其他盐类在萃取时的分配比。研究过的萃取剂有正丁醇、异戊醇、甲基异丁基酮、TBP-庚烷混合物 (1:1)、三异辛胺-苯混合物 (1:1)。正丁醇似乎是将 LiCl 和其他盐类分离的最有希望的溶剂。以正丁醇为萃取剂时各种盐类在接近饱和的溶液中的分配比为:

B. E. Плюшев^[71] 等使用磺基苯酚从含有铷盐的碱性水溶液中萃取铷, 并除掉杂质钾, 然后用 0.1~0.5M HCl 反萃取。

З. С. Абишева^[72] 使用含 8~9 个碳原子的对位烷基苯酚工业馏份的煤油溶液 (浓度 0.5~4M), 在 $\text{pH} = 9.5 \sim 13.8$ 时, 从水溶液中萃取钾、铷、铯。按斜率法计算了萃入有机相的 ROM·SROH 的溶剂化数 S。萃取剂浓度为 1M 时, 有机相中被萃取物的饱和浓度分别为 K 0.55, Rb 0.3, Cs 0.14M。当水液溶中金属氯化物的浓度 $< 1.5\text{M}$ 时, 分配系数 $D_{\text{Cs}} > D_{\text{Rb}} > D_{\text{K}}$, 如浓度 $> 1.5\text{M}$ 时, D 的顺序则颠倒过来。

M. Munakata 等^[73] 研究了 β -二酮对碱金属的萃取。萃取能力按乙酰丙酮 $<$ 二-(三甲基乙酰) 甲烷 $<$ 苯甲酰丙酮 $<$ 二苯甲酰甲烷 $<$ 噻吩甲酰三氟丙酮 $<$ 苯甲酰三氟丙酮的顺序增加, 随溶剂的给予体能力的增强而增加: $\text{C}_6\text{H}_6 \ll \text{Et}_2\text{O} < n\text{-BuOAc} < \text{TBP}$ 。碱金属的萃取能力顺序为 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} >$

Cs。β-二酮螯合剂和给予体溶剂间加合物的形成提高了萃取能力,用TTA—Et₂O由RbOH调整PH仅有Li被萃取,因此可以使Li与其他碱金属分离。

В. Е. Плюшев 等^[74]用烷基苯酚从硫酸盐溶液中萃取钾、铷、铯烷基苯酚为C₆~C₉馏份,沸点279~290°C,分子量~250。研究了在pH=12.9时,在水相和烷基苯酚的煤油溶液(1M)间的分配系数,萃取性能按Cs到K的顺序降低。认为萃取过程是按阳离子交换机理进行的。

В. С. Смелов 等^[75]使用二-(2-乙基-己基)磷酸盐和邻苯基苯酚的协同萃取体系萃取Rb、Cs。在20±2°C测得萃取常数是pH值和混合物组成的函数。

А. М. Резник 等^[76]用平均分子量为142的C₇~C₉羧酸在煤油中的溶液(3.2M),从含0.1~0.9MCl⁻或SO₄²⁻的溶液中萃取铷。水相pH值从5增至6.4时,铷的分配系数从~0.15增至~0.95。

З. С. Абишева 等^[77]研究了C₈~C₉馏份的对一烷基苯酚和二-(2-乙基-己基)磷酸盐、环烷酸、庚酸以及壬酸的混合物萃取铯的协同效应,当溶液为碱性时协同效应小,但在弱酸性或中性溶液中则将增加。

В. И. Букин 等^[78]发现聚合对辛基苯酚在C₇~C₉醇中的溶液是碱金属的优良萃取剂。Cs可以100%,Rb和Li可以30%地从氯化物水溶液中萃取。对碱金属的分离系数分别为Cs/Rb=31.6,Cs/K=52.4,Rb/K=1.7。

З. А. Василченко 等^[79]利用А. М. Резник^[76]的方法从50克水中含有3克碱金属氯化物混合盐的液溶中萃取铷铯,作出了Rb⁺、Cs⁺分配系数三元体系三角图。在铯的体系中其分配系数随着铯在三组份混合物中比值的减少而增加。在铷的体系中有一个最大的分配系数点。

R. C. Phillips^[80]使用聚硝基二苯胺从稀溶液中选择性地萃取钾和铯。例如:用

3,5-二甲氧基-2,4,6,2',4',6'-六硝基二苯胺钙:硝基苯=1:6的萃取剂逆流萃取,从一种含KCl7.85%,NaCl22.1%的溶液中,每天可得到200吨KNO₃(含KNO₃95.5%)。含KCl/NaCl=0.35/1的原始卤水被稀释至d=1.1,然后引入逆流萃取室,此时以KCl/NaCl=26/1被萃取(KCl萃取率97.3%),富含KCl的萃取液引至一柱中,用水回流洗涤以进一步除掉NaCl。净化过的萃取液(其中KCl/NaCl=42/1),与稀HNO₃一起搅拌,分离出有机相,用甲苯逆流洗涤,蒸发至干即得产品KNO₃。物料损失量为:KCl2.9公斤/分钟(每分钟引入KCl101.5kg),带取代基的二苯胺≤0.01公斤/分钟,硝基苯0.01公斤/分钟(损失于卤水中),带取代基的二苯胺0.003公斤/分钟(损失于最终产品中),硝基苯0.01公斤/分钟(损失于蒸发器中)。

E. C. De-Fabrizio^[81]研究了钾盐水溶液和二苦胺硝基苯溶液间的分配平衡,确定了25°C时全部化学成份之间的分配,指出在有机相中没有Cl⁻和OH⁻,并导出了分配系数和起始平衡条件的关系。

D. C. Norman 等^[82]提出了一个溶剂萃取回收KCl的方法。使用有机溶剂在260~345°C,70—140kg/cm²压力下从卤水中萃取水而使KCl沉淀。例如含有NaCl14.2,KCl15.2,H₂O45公斤的钾盐卤水(4.5°C)和含有NaCl2.85,KCl1.45,H₂O9.4公斤的循环卤水(20°C)混合,混合物(7.2°C)进入萃取塔,在塔中和Udex萃取剂(一种芳烃馏份)(100公斤烃,2.18公斤水,355°C)直接进行热交换。Udex萃取剂(18°C)从塔顶出来,再循环使用,此时卤水(343°C)用Udex萃取剂(147公斤烃,3公斤水,354°C)处理,形成一种萃取剂——水络合物(147公斤烃,5.2公斤水)以侧流排出。沉淀的NaCl(14.25公斤)以料浆形式从塔底排出,卤水用另一系统中从水——萃取剂络合物中回收的水稀释和冷却,并用Udex萃取剂(23公

斤烃 17.8℃)处理。沉淀的 KCl (5.2 公斤) 过滤出, 剩余卤水循环回去。所有数量都是以进料卤水中含 45 公斤水为基础的。Udex 萃取剂循环使用, 回收的水用于制备钾盐卤水。这个过程所需设备的耐腐蚀性能可以比一般多效蒸发法的差一些。

碱土金属及其他 元素的例子

J. M. Lee^[83] 提出从卤水中萃取浓缩 Mg 的方法。例如, 添加 84.8 克磺基琥珀酸钠二辛酯水溶液(含85.2%酯)到 432.5 克海水中, 混合物搅拌30分钟。然后加入203.5 克 2-辛醇, 搅拌 30 分钟, 将两相分离。向有机相中加入 4 克固体 NaCl, 混合物搅拌分成两层, 水层重 13.8 克, 剩余有机层 259.86克, 各样品分析结果如下: (p.p.m.)

	Mg	Ca	d
萃取剂	2.4	5.8	—
海水	1000	320	—
除 Mg 后水相	440	120	1.0276
负荷 Mg 的有机相	1000	190	0.848
除 Mg 后有机相	830	140	0.893
产品(含 Mg 卤水)	1900	510	1.172

D'Arcy. R. Georgl^[84] 提出用烷基磷酸酯从水溶液中萃取铝。例如: 溶于煤油中的十二烷基磷酸酯与 pH 保持在 2.8~3.2 的含铝盐的水溶液接触, 铝被选择性地萃取到有机相中。分离后用 HCl 反萃取, 加工成 AlCl₃·6H₂O, 再煅烧成 Al₂O₃ 产品, 生成的 HCl 循环使用。萃取过程和 pH 值有密切关系, 最佳 pH 值为 3.1。如不加控制地进行萃取, 水相 pH 值下降则会使 Al 的萃取降低或停止, 可加入石灰以保持 pH 值为 3.1 左右。此方法适合于从工业和矿山废水中铝的回收。

I. L. Nichols 等^[86] 提出用预先以 (NH₄)₂CO₃ 洗涤过的烷基磷酸从水溶液中

萃取 Al、Ca 和 Mg 而与碱金属分离。例如: 以 1 M (NH₄)₂ CO₃ 溶液洗涤过的 0.5M 双(2-乙基己基)磷酸氢酯和10%磷酸三丁酯混合作萃取剂, 从铈榴石盐酸浸取液中以相比 o/a = 3:1 萃取铝。分离后有机相以稀 HCl 洗涤 (pH = 5), 用 5 M HCl (含 10% HF) 反萃取。各相的数量及组成为:

	体 积 (毫升)	Rb (克/升)	Cs (克/升)	Al (克/升)
残 液(pH = 6.8 时得到)	30	0.12	7.6	0.0022
洗涤液(pH = 4.2 时得到)	50	0.01	0.27	0.001
反萃液	50	0.01	0.01	1.7
再生萃取剂	75	0.005	0.005	0.0022

一个相似的方法可以用于从海水中分离 Mg。被采用的其他萃取剂有十七烷基磷酸酯, -2-对-(1,1,3,3,-4甲基丁基)苯基磷酸酯和辛基焦磷酸酯。

R. R. Grinstead^[86] 叙述了一个铍的萃取过程。酸分解铍矿石后得到一个含有铍和杂质 AlFe 等的浸取液, 加入杂质的螯合剂(对铍为惰性), 然后以含 30~60% (体积) 具有 5~19 个碳原子的带支链脂肪族一元羧酸, 按相比 1/30 到 30 在 25°~50℃ 进行 1 小时铍的萃取。合适的螯合剂是草酸, (三价) 氨基三醋酸(nitritotriaceticacid) 或者最好是 EDTA, 它们能以 ≤ 1 M 的浓度使用。最好的萃取剂 2-乙基己酸, 它可以溶于煤油、矿油精、三氯乙烯之类的溶剂中。有机相和水相分离后, 用 4~6 M HCl 或 H₂SO₄ 在 ≤ 30℃ 洗涤 30 分钟, 以便去除杂质。应避免较高的酸浓度, 较高的温度和较短的时间, 因为这可能引起 Be 的损失。例如, 粗 BeSO₄ (以 BeO 为基准, 含 3.6% Al, 0.36% Fe) 的水溶液用 EDTA 作为螯合剂, 以 50% (体积) 的 2-乙基己酸的煤油溶液, 在 pH = 4.75, 18~25℃ 时萃取 1 小时, 能萃取 97% 的铍。经 6 N HCl 洗涤, 12N HCl 反萃取, 最后沉淀的 BeO 符合核工业要求。收率为 88.5%。

萃取脱盐和萃取盐类

萃取脱盐过程可以分成两种类型,一种为萃取盐类而留下含盐份低的水相残液,另一种为萃取水而留下含盐份高的残液。前一种即一般的萃取过程,而后一种过程是根据某些溶剂可以溶解水,而不溶解盐类,且水在溶剂中的溶解度随温度变化很大。即在某一温度下,溶剂萃取水,溶剂与含盐份高的水相残液分离以后,在另一温度下,可以从溶剂中放出水份,溶剂又可循环使用。这种过程和一般萃取过程多少有些不同,它不包括反萃取,过程中利用了显热的变化。很显然,这种过程也适用于浓缩某种盐的溶液。采用的溶剂有仲胺和叔胺等。为了提高水在溶剂中溶解度随温度变化的灵敏性,这些化合物可以是带取代基的^[87-89]。

B. B. Carr^[90]叙述了一个使用丙烷和盐水逆流萃取的淡化过程。另一个有意义的淡化法是使用液体烃在650°F和2600磅/吋²(绝对压力)下从盐水中萃取淡水。产品水中含120 ppm的盐和12 ppm的烃。对于每天1千万加仑的工厂,其操作成本估计为99美分/1000加仑淡水。此外对于应用三氧杂环己烷的其他脱盐过程也有叙述。

澳大利亚专利^[91]叙述过一个萃取脱盐过程。使用酰胺类萃取剂在常温下从卤水中萃取水,加热后使水游离出。使用的酰胺类萃取剂通式为 $RCONMe_2$,其中R为8~12个碳原子的烷基。二甲基辛酸胺是最合适的,对硫酸盐溶液可以得到最好的结果。加入壬醇可以改进相分离性能和水——盐特效性。例如,150ml 0.125N Na_2SO_4 溶液和150ml含2%壬醇的二甲基辛酸胺在15°C一起振

荡,相分离后,加热到60°C,可以得到30ml 0.020N的 Na_2SO_4 溶液。

R. R. Grinstead提出了一种混合离子溶剂体系(mixed ionic solvent system)从卤水中萃取盐类脱盐^[92-94]。使用溶解在甲苯中的有机酸铵盐从水溶液中萃取盐类。不同类型胺的萃取能力顺序为季胺>伯胺>仲胺>叔胺。有机酸的萃取能力顺序为羧酸>烷基磷酸>芳基磺酸,羧酸体系萃取无机盐的顺序是 $Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^+>K^+$ 和 $NO_3^->Br^->Cl^->SO_4^{2-}$,因为萃取平衡很容易可逆地进行,所以和水接触即可反萃取。其可能应用的方面有:从主要含NaCl的卤水中回收镁盐,从卤水中回收重金属卤化物;从废水中除去硝酸盐,脱盐过程原料海水或其他卤水的软化。

S. Lynn等^[95]提出使用一种水不溶性的有机酸和有机碱混合溶剂,从水溶液中萃取盐类。萃取后分离的有机相一般用水反萃取盐类。例如,使用17.5毫克分子的Aliquat 336(72—7%)三辛酰基甲基氯化铵和17.5毫克分子的NaOH与NaCl饱和溶液一起振荡。然后以三份水反萃取,得到三份反萃液,NaCl浓度分别为:2.75、0.37、0.02毫克分子。

M. H. Cooper等^[96]提出用二甲基亚砜从盐水中萃取NaCl和其他离子盐类。将所需量的盐水和预先确定了数量的二甲基亚砜接触足够长的时间,以便萃取所需量的NaCl其他离子盐,同时产生比原始盐水NaCl和其他盐浓度低的残液。萃取液在一定条件下蒸发,所耗能量较蒸发原始盐水电耗能量要少。冷凝收集蒸发出的二甲基亚砜。

(待续)