

第14篇 萃取及浸取

编写人 李以圭 崔秉懿 于静芬

李 洲 沈忠耀 费维扬

尤大钺 吴志泉 章寿华

沈祖钧

审校人 苏元复 汪家鼎 陈家镛

1285/0305

第一部分 液-液 萃 取

14.1 引 言

14.1.1 液-液萃取过程

液液萃取，也称溶剂萃取，又称抽提。它是分离和提纯物质的重要单元操作之一。在液态混合物（溶液）中加入与其不完全混溶的液体为溶剂，造成第二液相；利用溶液（第一液相）中各组份在两液相之间不同的分配关系，可以按相际传递过程把它们分离开来。

因此，液液萃取必然牵涉到两个液相间的 thermodynamic 平衡关系和相际间的传质速率问题；如萃取过程还涉及化学反应，也必须考虑化学动力学问题。

液液萃取分为物理萃取和化学萃取。物理萃取基本上是不涉及化学反应的物质传递过程，尤其在石油化工中，应用比较广泛。化学萃取主要应用于金属的提取和分离，如有色金属、贵金属及稀土金属的湿法冶炼。由于它具有可连续操作，分离效果好等特点，因此比传统的沉淀法，离子交换法为优越；一般它系在常温下操作，能耗很少，因而往往较蒸馏法有利；所以在工业中的应用也越来越广泛。

液液萃取主要应用在以下几种情况：

1. 溶液中各组分的沸点非常接近，也即各组分的相对挥发度接近于一，用蒸馏方法很不经济。
2. 溶液中含有大量低沸点的物质，或者低沸点组分的汽化潜热较大，用蒸馏方法回收时，需要消耗的热量很大。
3. 溶液中某些组分形成恒沸物，用蒸馏方法难以分离。
4. 溶液中要回收的组分，属于热敏性物质，蒸馏时容易分解、聚合或发生其他化学变化。
5. 提取很稀溶液中的有价物质，如提取浸取液中的铀，回收每升仅含 2 克左右的麻黄草浸渍液中的麻黄素。
6. 分离极难分离的金属，如锆与铪、钽与铌等。

14.1.2 液-液萃取过程应用于无机物质的分离

早在十九世纪人们就知道可用溶剂以萃取某些无机化合物，如 1842 年 Peligot 用二乙醚萃取硝酸铀酰，1892 年 Rothe 和 Hanroit 用乙醚萃取盐酸中的铁。本世纪四十年代以来，由于原子能工业的发展，大量研究工作，集中于铀、钍、钚及有关金属的萃取^[2-9]。

铀是在工业上第一个使用萃取法提取和纯化的金属，目前溶剂萃取法几乎完全取代了传统的化学沉淀法。最先应用的萃取剂为磷酸三丁酯（TBP），其后又使用二-乙基己基磷酸（D2EHPA）-磷酸三丁酯为萃取剂、煤油为稀释剂的 Dapex 流程，和使用胺类为萃取剂（如三辛胺）的 Amex 流程。

用 MIBK 从含有硫氰酸盐的盐酸溶液中萃取铪是锆、铪萃取分离中首先研究成功，在工

业上得到应用的方法,其次使用TBP在硝酸及硝酸盐溶液中进行萃取分离,也已工业化。萃取已能用于分离稀土,以及回收铟、锗、镉、镓、铈、钐、铈、钼等稀有金属。

有色冶金逐渐成为溶剂萃取应用的重要领域。目前一般认为,只要价格与铜相当或超过铜价格的有色金属,都有可能用溶剂萃取方法进行提取。世界铜的年产量达1000万吨,由于矿石品位降低,因此用溶剂萃取从铜的浸取液中提取铜,是七十年代湿法冶炼中的一项重要成就。目前铜的萃取剂有LIX63, LIX64, LIX65N和Kelex100, Kelex120等螯合萃取剂。此外,萃取也应用于钴、镍、钨、钼等元素的生产过程。随着萃取技术的发展和新型萃取剂的不断出现,萃取在湿法冶炼中将会得到更为广泛的应用。

萃取也应用于提取无机酸,如从磷矿石浸取液中用C₄-C₅醇或其他溶剂萃取磷酸,从硼矿石浸取液中用2-乙基己醇、二元醇或多元醇萃取硼。

无机物质分离所用的萃取剂主要分为四类即:

1. 中性络合萃取剂;
2. 阳离子萃取剂;
3. 阴离子萃取剂;
4. 螯合萃取剂;

Bailes报道了金属萃取中的重要萃取剂,萃取剂的结构及其应用方面^[5],李以圭等也汇编了常用萃取剂^[9]。

有关无机工业中液液萃取应用的主要方面,如表1-1所示。

表1-1 无机工业中液-液萃取过程的应用

料 液	萃 取 剂	萃 取 物	备 注
低品位矿石硫酸浸取液	仲和叔胺	铀 盐	Amex法[4,8]
矿石浸取液	2-乙基己基磷酸及 磷酸三丁酯煤油液	铀 盐	Dapex法[4,8]
铀的硝酸溶液	20%磷酸三丁酯	UO ₂ (NO ₃) ₂	提纯铀[4,8]
独居石浸取液	TBP-煤油 TBP二甲苯液 二元(十三烷)胺	UO ₂ (NO ₃) ₂ Th(NO ₃) ₄ 稀 土	[4,34]
铅铋溶液	TBP MIBK D ₂ EHFA N235	铅	[4,8]
铌钽混合氟化物	TBP MIBK 三辛胺	钽	[4,8]
含镓的碱性滤液	Kelex100	镓	[46]
铜矿浸取液	LIX64, Kelex100等	铜	[5,8]

料 液	萃 取 剂	萃 取 物	备 注
其 他 磷矿石分解后的粗磷酸液	C ₄ ~C ₈ 醇 二丁基亚砷 (DBSO)	磷 酸	[10,13]
硼镁矿盐酸浸取液	2-乙基己醇	硼 酸	[11,12]
盐水中的溴盐	四溴化乙烷	溴	[13]

14.1.3 液-液萃取过程应用于有机物质的分离

液液萃取已广泛应用于分离和提纯化学工业中有机物质。早在1883年 Goering 已开始应用乙酸乙酯之类的溶剂萃取分离水溶液中的乙酸。1908年Edeleanu首先将溶剂萃取应用于石油工业中,他用液态二氧化硫作为溶剂从煤油中除去芳香烃,逐步推广至许多精制和分离过程。至今溶剂萃取在石油化工方面的应用产量最大,每天处理量已超过60万桶。

芳烃和非芳烃的分离首先用Udex流程,以二甘醇或聚乙二醇和水的混合物为溶剂。此后用溶剂从石油轻馏份中提取苯-甲苯-二甲苯混合物的分离方法有Shell流程, Union Carbide Corp法, Institut Francais法, AROSOLVAN流程, Formex流程等。其过程所用的溶剂分别为环丁砜,乙二醇-水混合物,四甘醇,二甲基亚砷, N-甲基吡咯烷 (N-methyl pyrrolidone), N-甲酰吗啉(N-formylmorpholine)[5]。

除此之外,溶剂萃取还应用于:从硫酸铵溶液中萃取己内酰胺[2],从水溶液中萃取醋酸[14],从水溶液中萃取丙烯酸[15],从C₉芳烃异构体混合物中萃取间二甲苯[16],从废水中脱酚,从造纸废水氧化液中萃取香兰素,从分离丁二烯之后的C₄馏份中萃取异丁烯[1]。

在制药工业中,例如青霉素的生产[8,5]。青霉素是用间歇发酵生产的,过滤后的发酵液用液液萃取进行浓缩和精制,以醋酸丁酯为溶剂,萃取分为三步进行。首先用酸将水相pH调节至2—2.5,青霉素进入醋酸丁酯。然后将萃取液在pH=6时用缓冲液处理,得到青霉素富集的缓冲溶液。最后再用酸将pH调低,青霉素重新进入醋酸丁酯中,得到浓溶液,然后进一步加工制得产品。

在食品工业中,应用TBP从发酵液中萃取柠檬酸[17,18]。

液液萃取在有机化学工业中的应用如表1-2所示。

表1-2 有机工业中液液萃取的应用

料 液	溶 剂	萃 取 物	备 注
石油工业 煤油至润滑油沸程范围 的石油馏份	液体SO ₂	芳香族和含硫化合物	Edeleanu法[6,19]
石油原料(宽馏份)	二甘醇和水的混合物	苯, 甲苯和二甲苯	Udex法[6,20,23]
汽油和煤油馏份	环丁砜	芳香烃	[6,21]

料 液	溶 剂	萃 取 物	备 注
催化重整物, 直馏汽油或煤油	二甲基亚砷(DMSO)	芳香烃	[6,22]
润滑油	糠 醛 N-甲基吡咯烷酮	芳香烃	[24—26]
含重渣油的石蜡	丙 烷	石蜡及沥青质	[27]
低粘锭子油和高粘机器油	二氯乙烷 二氯甲烷	石 蜡	Di-Me溶剂法[19]
炼焦工业 焦炉油	二甘醇-水	芳香烃	Udex法[28]
粗焦馏物	甲醇水和己烷	焦油酸	分级萃取[29]
商品焦油酸馏份	NaOH液和甲苯	2-4和2-5二甲苯酚	解离萃取[30]
煤气水洗液	重苯溶剂油 N503	酚	[43]
油脂工业 植物油和动物脂	丙 烷	不饱和甘油酯和维生素	Solexol法[32]
植物油	糠 醛	不饱和甘油酯	[33]
医药工业 麻黄草浸渍液	苯, 二甲苯	麻黄素	[31]
含青霉素发酵液	醋酸丁酯	青霉素	[5,41]
其 他 醋酸稀溶液	乙酸乙酯	醋 酸	[35]
纸厂黑液	甲基乙基酮	甲酸与乙酸	[36]
催化裂化石油厂废水	轻催化油	酚	Phenex法[37]

14.1.4 液-液萃取过程的经济问题

对某一分离过程, 在选用液液萃取时, 应与其他可用的分离方法, 如萃取蒸馏、恒沸蒸馏等相比较, 进行技术经济指标的预评价。

液液萃取过程的经济问题; 对许多过程来说是一个重要问题, 目前有关这方面的报道不多[38—39]。Treybal^[1]指出, 溶剂萃取的操作费用与设备费用、溶剂回收费用、溶剂损耗和未回收溶质的价值、劳动力等有关。在湿法冶金中, Warner^[44]根据操作规模提出每吨金属的成本范围; Ritcey^[45]也提出回收某些金属的成本均可参考。罗^[40]指出, 溶剂萃取的经济问题可以分为二类, 即

投资费;

1. 设备;

2. 设备内物料的存储量;

主要生产费用

3. 萃取器操作费用;

4. 溶剂回收费用;

5. 溶剂损耗;

一般, 溶剂损耗可由设计控制在一定的范围内, 因此总费用主要是1—4项费用。对一个新的萃取过程, 回收溶剂的费用是最主要的。对于萃取过程中的投资费和操作费用, 也进行了估计。

在萃取工厂中, 溶剂主要由于溶解, 蒸发, 夹带等而造成损失; 在湿法冶金中, Ashbrook报道了溶剂损耗的数字, 如表1-3所示。

表1-3 溶剂损失(5,42)

萃取的金属	萃 取 剂	萃取时pH值	溶 剂 损 失, ppm
Cu	Kelex100	1~2	10
Cu	LIX64N	1.5~2.0	4~15
Co	V911(Versatic acid)	7.7	100
Co	D2EHPA	5.5~6.5	30
Ni	环烷酸	4.0	90
Ni	环烷酸	6.5	900
Ni	V911	7.0	900, 300
Hf	MIBK	1.5MHCl	20,000
稀 土	D2EHPA	2.0	7
U	叔 胺	1.5~2.0	4~15
U	TBP	2.0	25~40

Hanson^[41]认为溶剂萃取过程的经济评价包括:

1. 从总的工艺过程对过程经济进行评价, 而不是只考虑溶剂萃取部分。
2. 对过程中各项费用进行估价。
3. 考虑各设计变数之间的关系, 以估计过程改变时对经济的影响。

为此, 需要考虑以下的影响因素: 工厂规模; 建设场地和时间; 溶剂和萃取器的选择; 萃取级数; 溶剂回收的方法; 回流的应用等。Hanson还报道了萃取过程各项操作费用, 并以浸取液中铜的萃取为例, 详细阐明各单元操作费用和总的操作费用。

在液液萃取中, 应使选择的溶剂对萃取组份具有较高的分离因素及最小的理论级数。但仅仅注意分离因素是不够的, 还必须考虑溶剂回收的难易。所以有时选择的溶剂, 虽然其分离因素不高, 甚至需要增大萃取设备, 但由于溶剂回收容易, 费用依然可以降低, 获得较好的经济效果。

参 考 文 献

- [1] Treybal, R.E., "Liquid Extraction", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
- [2] Hanson, C., "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Oxford, Pergamon Press, 1977.
- [3] Laddha, G.S. and T.E. Degaleesan, "Transport Phenomena in Liquid Extraction", Tata McGraw-Hill, New Delei, 1976.

- [4] Jamrack, W.D., "Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Technique", International Series, Monograph in Chemical Engineering Vol II, Pergamon Press, New York, 1963.
- [5] Bailes, P.J., C. Hanson and M.A. Hughes, Chem Eng. Jan. 19, 86 (1976), May. 10, 115 (1976), Aug. 30, 86(1976).
- [6] 袁承业, 化学通报, (2), 22(1977).
- [7] 冶金工业部矿冶研究所, 重有色冶炼, (2, 3), 13(1975).
- [8] 马荣骏, "溶剂萃取在湿法冶金中的应用", 冶金工业出版社, 1979.
- [9] 李以圭, 李洲, 费维扬, "液液萃取过程和设备"上册, 原子能出版社, 1981.
- [10] 江玉明, 李道纯, 苏元复, 化工学报, (4), 310(1982).
- [11] Su, Y.F., Yu, D.Y., Chen, S.D., Proceedings, ISEC'80, Int. Solvent, Extr. Conf. V.2 ST Paper 57.
- [12] 华东化工学院分离工程研究室, 化学世界, (6), 190(1981).
- [13] Ingham, J., Chemist & Ind., 1863(1967).
- [14] Lloyd-Jones, E., Chem. Ind (London), 1590 (1967).
- [15] British Patents 995,471; 995,472; 997,888; 1,055,532.
- [16] Herrin, G.R. and Martel, E.H., Chem. Engr. included in Trans. Inst. Chem. Eng (London) No 253,319 (1971).
- [17] 江玉明, 苏元复等, 化学世界, (5), 133 (1982).
- [18] 发酵与工业, 39(8) (1981).
- [19] Springer, H. and G. Scholten, Petro. Refiner, 38(6), 239(1959).
- [20] Fenske, E.R. and D.B. Broughton, Ind. Eng. Chem., 47, 714(1955).
- [21] Broughton, D.B. and G.F. Asselin, Production of High Purity Aromatics by Sulfolane Process", Processings of the Seventh World Petroleum Congress, 4, 65(1967).
- [22] Choffe, B., et al., Hydrocarb. Process., 49(5), 188(1966).
- [23] 张钧, 罗象荣, 石油炼制, (2), 6 (1983).
- [24] 东方红炼油厂等, 石油炼制, (2), 12(1981).
- [25] 倪信娣, 章寿华, 苏元复, 石油炼制, (2), 30(1981).
- [26] Kemp, L.C., et al., Ind. Eng. Chem., 40 (2) 220 (1948)
- [27] Adams, G.F., et al., Hydrocarb. Process., 40 (9), 189 (1961).
- [28] Bennett, R.E., et al., Ind. Eng. Chem., 43, 1488 (1951).
- [29] Neu Worth, M.B., et al., Ind. Eng. Chem., 43, 1689 (1951).
- [30] Colbey, J., Symposium on Solvent Extraction, Institution of Chemical Engineers, Newcastle-Upon-Type, U.K. (1967).
- [31] 苏元复, 汪巩等, 化工学报, (1), 24, (1958).
- [32] Passiono, H.J. Ind. Eng. Chem., 41, 28 (1949).
- [33] Gloyer, S.W. Ind. Eng. Chem., 40, 228 (1948).
- [34] Zhang Bao Zang, Lu Ke Yi, et al., Hydrometallurgy, 9 (2), 205 (1982).
- [35] Othmer, D.F., Chem. Eng. Prog., 54 (7), 48 (1958).
- [36] Weaver, D.G. and W.A. Brigs, Ind. Eng. Chem., 53, 773 (1961).
- [37] Low, A.J., Chem. Eng., 75 (18), 64 (1968).
- [38] Scheibel, E.G., Chem. Eng., 64, 238, (November 1957).
- [39] Slater, M.J., Chem. Ind., 10, 393 (April 1971).
- [40] Lo, T.C., in Schneizer, P.A., ed., "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", Chap 1-10, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [41] Hanson, C., "Basic Solvent Extraction Technology", 1981.
- [42] Ashbrook, A.W., Min. Sci. Eng., 5 (3), 169 (1973).
- [43] 无锡焦化厂, 中国科学院上海有机化学研究所, 江苏化工, (1), 58 (1978).
- [44] Warner, B.F., in Solvent Extraction Chemistry, ed. by D. Dryssen and others, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [45] Ritcey, G.M. and A.W. Ashbrook, Process Metallurgy I, Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy, Part II, Elsevier, 1979.
- [46] Chen Ming Wang, Li Quan Zhang, et al., ACS 182nd National Meeting, August 1981, New York.

14.2 非电解质溶液相平衡

14.2.1 三元体系液-液相平衡

(1) 三角座标

描写三元相图的三角座标,可用等边三角形表示,如图2-1(a)所示。其组成可以为重量百分数,体积百分数或分子百分数(或分子分数)。三角形的三个顶点A、B、C分别表示“纯”组分。三角形各边分为100等分,在各边上的点表示二元组分,例如图中D点组成,表示一种B和C的混合物,其中含B80%,C20%,不含A。在三角形内的任一点代表一个三元组分,其组成可用三角形的边长来表示,也可用三角形的高来表示。例如点E。当用三角形边长表示时,从E点分别作三条平行于各边的直线EF、EG和EH,与各边分别相交于F、G、H点,则各条线的长度分别表示混合物中各组分的百分含量。其中EF的长度表示A组分的百分含量,EG的长度表示C组分的百分含量,EH的长度表示B组分的百分含量。即

$$x_A = \overline{EF}, x_B = \overline{EH}, x_C = \overline{EG},$$

$$x_A + x_B + x_C = 1,$$

因此图中E点的组成为: $x_A = 0.30$, $x_B = 0.50$, $x_C = 0.20$ 。当用三角形的高来表示时,从E点分别作三条边的垂线ER、EP、ES与各边分别相交于R、P、S点。如果以三角形的高表示100,则每条垂线的长度分别表示混合物中各组分的百分含量。其中ER的长度表示A组分的含量,EP的长度表示B组分的含量,ES的长度表示C组分的含量。

三元相图也可用直角三角形表示,直角边可以是等边的,也可以是不等边的,如图2-1(b)(c)所示。这种标绘方法使用方便,能使所标绘的曲线展开,所以亦被广泛采用。

(1.1) 双结点曲线

设一混合物由溶质和原溶剂组成,当加入另一溶剂时,如这一组分混合,形成一个均相溶液,这种情况在萃取中是没有意义的。要使萃取得以实现,必须形成互不相溶的相,如以下几种:

型式1: 形成一对部分互溶的液相;

型式2: 形成一对部分互溶的液相;

型式3: 形成三对部分互溶的液相;

型式4: 形成固相。

在一定温度下,形成一对部分互溶的液相,这一情况比较典型。如乙醇(A)-苯(B)-水(C),如图2-2所示。图中曲线DNPLE的面积外的点,表示该组分的混合物是均相。在上述曲线内和DE线上的任意点表示都可形成两个不同组成的相。

曲线DNPLE表示饱和溶液,称之为双结点曲线或溶解度曲线。在曲线DNPLE之内,总组成为M的一个混合物,将形成一个互不相溶的液相。其组成分别为I和N。因此,在分相区内,任一个物系都将分为两个液相,在一定温度下,两相处于平衡状态,这两个液相称之为共存相(或共轭相)。两共存相的组成,分别以双结点曲线上的点来表示。将分别代表两共存相组成的点连结起来,得到的一条直线称为结线,如图中IN。

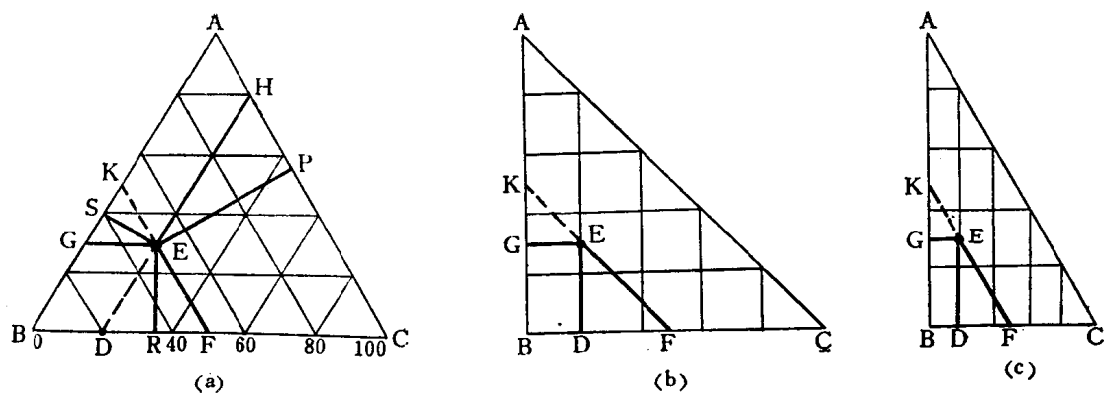


图 2-1 三元相图

(a) 等边三角形 (b) 等腰直角三角形 (c) 不等腰直角三角形

形成二对部分互溶液相的，有甲基环己烷(A)-正庚烷(B)-苯胺(C)和甲基乙基酮(A)-氯苯(B)-水(C)等，如图2-3所示。

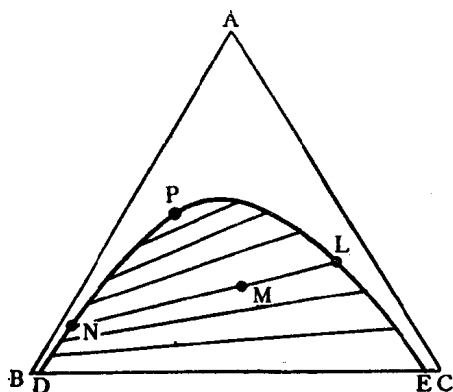


图 2-2 型式 1 三元相平衡图

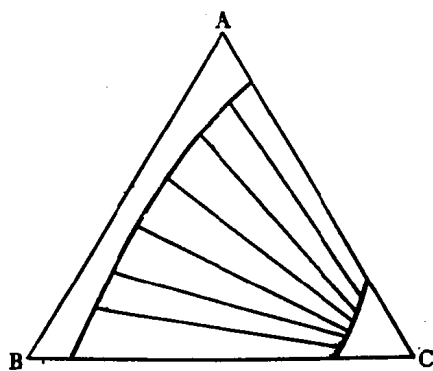


图 2-3 型式 2 三元相平衡图

(1.2) 褶点

三元相图中的褶点，又称为临界混溶点，它位于溶解度曲线上，在这一点上两共存相组成相同，如图2-4中的P点。在褶点时两共存相消失而成为均相，因此三元混合物在褶点处不能用萃取方法进行分离。

褶点的位置可以用以下二种作图方法来确定：

1. 在二元相图中，如果DE是结线，通过D点作DG线平行于AC，通过E点作EF平行于AB，两线相交于H，因此根据这一方法，由结线画平行线，就可得到PHJ一根辅助线，辅助线与溶解度曲线相交于P点，即为褶点，如图2-4(a)。

2. 如果DE是结线，通过D点作DH平行于BC，通过E点作EH平行于AB，得交点H。连接各结线作图的交点，得PHJ，由这根辅助线同样可得褶点P，如图2-4(b)。

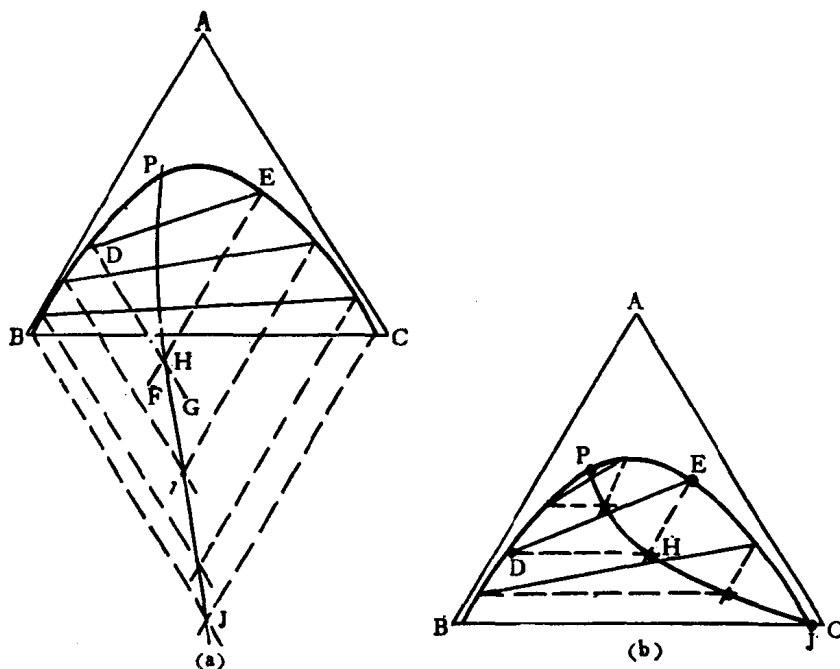


图 2-4 褶点位置的确定
(a) 图解法 1 (b) 图解法 2

(1.3) 结线

如前述，在部分互溶区内，两个共存相组成点的连接线，称之为结线，如图 2-5。组成 M 点的三元混合物，在恒温条件下静止分层，则将形成 N 和 D 两个液相，分别分析 N 和 D 两个液相的组成，就能确定 N 和 D 两点在三元相图中的位置，连接 ND ，就得到 M 组成的一根结线。按照上述方法，就能得到一系列的结线，从而绘出三元体系的双结点曲线。

如果两个液相中的组分分析比较困难，这时可以分别采用液相比重或折光率的变化测定双结点线，也可用其他方法测定双结点曲线，例如混合物 K 的组成已知，在恒温条件下将该混合物用纯组分 C 来滴定，当滴入的纯组分 C 达到某一值时，如组成恰好在溶解度曲线 L 上，则可观察到溶液开始发生混浊。由滴定的溶液量，就可计算出 L 的组成。这样，可以测定出双结点曲线 B 相的一边，直至曲线上 A 的最大溶解度为止。双结点曲线 C 相一边，同样可用 B 来滴定 A 和 C 的混合物。

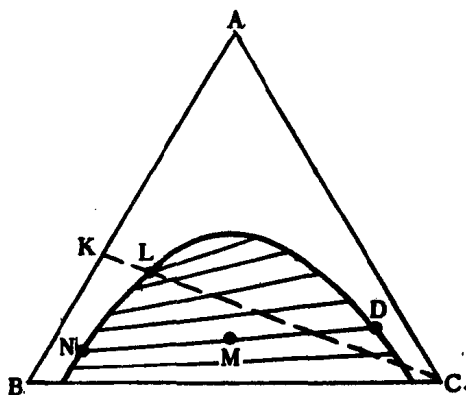


图 2-5 结线（三元平衡数据）测定方法

图中 M 点所形成两个共轭液相的量，可用杠杆定律来决定，即：

$$\frac{N(\text{相对重量})}{D(\text{相对重量})} = \frac{\overline{MD}}{\overline{NM}}$$

式中 $\overline{MD}$ ， $\overline{NM}$ 为图中线的长度。

(1.4) 分配系数

根据Nernst提出的分配定律:

当某一溶质在基本上不相混溶的两个溶剂中分配时,于一定的温度下,两相达到平衡后,如果溶质在两相中的分子量相等,则在两相中溶质的浓度比为一常数,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:

$$\Lambda = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (2-1)$$

式中 Λ 为分配系数或称分配常数, $[A]_1$, $[A]_2$ 分别表示被萃取组分A在水相和进行萃取的有机相中的平衡浓度。实际上只有当被萃取组分在溶液中浓度极低,又在两相中分子状态相同,并在一定的温度下, Λ 才能为常数。

又据热力学理论,在恒压恒温下,当被萃取组分在两相达到平衡时,其化学势必相等:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (2-2)$$

μ_1 , μ_2 分别代表两相平衡后的化学势。而被萃取组分在每一相中的化学势与其活度 a 有如下的关系:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln a_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2 \end{aligned} \quad (2-3)$$

式中 μ_1^0 , μ_2^0 ——分别为被萃取组分在两相中的标准化学势

R ——常数

T ——温度, K

将(2-3)式代入(2-2)式中得到:

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (2-4)$$

$$\Lambda^0 = \frac{a_2}{a_1} = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT} = \frac{[A]_2 \gamma_2}{[A]_1 \gamma_1} = \Lambda \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (2-5)$$

式中 Λ^0 称为Nernst热力学分配常数。如果两种溶剂是完全不相混溶的,则式2-5中的指数部分为一常数,所以 Λ^0 是一常数。 γ_1 , γ_2 分别代表A在两种溶剂中的活度系数。因此, Λ 只是近似常数,只有 γ_2/γ_1 趋近于一时, Λ 才等于热力学分配常数 Λ^0 ,而一般工艺研究和工业生产中所处理的物料的含是比较高的,不可能是低浓度的;而且在复杂的体系内,被萃取组分将因离解,缔合,水解,络合等多种原因而在两相中以不同的状态存在。因此在实际过程中,在大多数情况下,被萃取组分在两相平衡分配浓度的比值不可能保持为一常数,而是随被萃取组分的浓度变化而改变的。由实验测定的平衡浓度的比值也并不是平衡常数。为此,引入分配系数或称之为分配比,以 m 或 D 表示,来表征被萃取组分在两相的平衡分配关系。

被萃取组分A在水相和有机相之间的分配系数 m_A 可用下式表达:

$$\begin{aligned} m_A &= \frac{[A]_{(o)}_{\text{总}}}{[A]_{(w)}_{\text{总}}} = \frac{\text{平衡时有机相中被萃取组分A的所有各种化学形式的总浓度}}{\text{平衡时水相中被萃取组分A的所有各种化学形式的总浓度}} \\ &= \frac{[A_1]_o + [A_2]_o + \dots + [A_i]_o}{[A_1]_w + [A_2]_w + \dots + [A_i]_w} \end{aligned}$$

式中 $[A_i]_o$ 和 $[A_i]_w$ 等分别代表被萃取组分A在有机相和水相中的不同化学形式的平衡浓度。

在实际应用中, 分配系数(分配比)较分配常数具有更实用的价值, 它易于由实验测定。

分配系数的表示可分为以下几种情况:

(1.4.1) 两相中溶质A分子不变化

分配系数为:

$$\frac{X_{AC}}{X_{AB}} = m_A \quad (2-6)$$

(1.4.2) 在B(原溶剂)相中溶质A离解, 在C(溶剂)相中分子不变化



(C相)

(B相)

若以未离解的溶质A分配来表示平衡时, 分配系数为:

$$m_A = \frac{[A]_C}{[A]_B} = \frac{X_{AC}}{X_{AB}} \quad (2-7)$$

式中 m_A 用未离解的溶质A分子来表示的分配系数

$[A]_B$ ——在B相中未离解的A浓度, mol/l

若B相中溶质A的浓度是以总浓度 $[A_T]_B$, 即包括未离解的和离解的溶质浓度时, 设 α 为溶质A离解的分率, 则 $[A]_B = [A_T]_B(1-\alpha)$, 分配系数为:

$$m_A = \frac{[A]_C}{[A_T]_B(1-\alpha)} = \frac{X_{AC}}{X_{AB}(1-\alpha)} = \frac{m_A^*}{1-\alpha} \quad (2-8)$$

式中 $m_A^* = [A]_C/[A_T]_B$, 即按总浓度计算的分配系数, 根据质量作用定律, 离解常数可定义为

$$K_d = \frac{[A']_B^{n'} [A'']_B^{n''}}{[A]_B} = \frac{(n'\alpha[A_T]_B)^{n'} (n''\alpha[A_T]_B)^{n''}}{[A_T]_B(1-\alpha)} \quad (2-9)$$

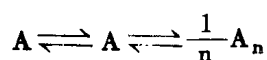
由式(2-8)和式(2-9)得^[1]:

$$m_A^* = \frac{m_A (n')^{n'} (n'')^{n''} (\alpha[A_T]_B)^{n'+n''-1}}{(n')^{n'} (n'')^{n''} (\alpha[A_T]_B)^{n'+n''-1} + K_d} \quad (2-10)$$

若A是一价电解质, 上式可化简为:

$$m_A^* = \frac{m_A \alpha [A_T]_B}{\alpha [A_T]_B + K_d} \quad (2-11)$$

(1.4.3) B相中分子不变化, C相中分子缔合



(B相)

(C相)

设 α' 为C相中溶质分子缔合的分率, $[A_T]_C$ 为溶质总浓度, 则未缔合的溶质浓度为 $[A]_C = [A_T]_C(1-\alpha')$, 缔合的溶质浓度 $[A_n]_C = \alpha' [A_T]_C/n$, 根据质量作用定律, 缔合常数 K_a 为:

$$K_a = \frac{(\alpha' [A_T]_C/n)^{1/n}}{[A_T]_C(1-\alpha')} \quad (2-12)$$

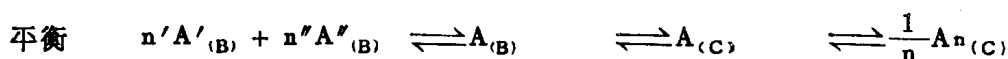
未缔合溶质 A 的分配系数为:

$$m'_A = \frac{[A_T]_C(1-\alpha')}{[A]_B} = \frac{(\alpha'[A_T]_C/n)^{1/n}}{K_a[A]_B} \quad (2-13)$$

$$\text{则} \quad \frac{(\alpha'[A_T]_C)^{1/n}}{[A]_B} = m'_A K_a n^{\frac{1}{n}} \quad (2-14)$$

(1.4.4) B相离解, C相缔合

平衡和各组分的浓度为:



$$\text{浓度} \quad n'\alpha[A_T]_B \quad n''\alpha[A_T]_B \quad [A_T]_B(1-\alpha) \quad [A_T]_C(1-\alpha') \quad \frac{\alpha'[A_T]_C}{n}$$



式中 α 和 α' 分别为离解 (B相) 和缔合 (C相) 的分率, 分配系数为:

$$m'_A = \frac{[A_T]_C(1-\alpha')}{[A_T]_B(1-\alpha)} \quad (2-15)$$

或

$$m'_A = \frac{X_{AC}(1-\alpha')}{X_{AB}(1-\alpha)} \quad (2-16)$$

分配系数的数值, 对萃取操作有很大的影响, 分配系数愈大, 即表示被萃取组分在有机相中的浓度越大, 也就是越容易被萃取, 反之亦然。极端的情况是 $m_A = 0$, 表示完全不被萃取, $m_A = \infty$, 表示完全被萃取。这两种情况在实际萃取过程中是不可能存在的。因此分配系数是液液萃取中的重要参数之一。结线斜率和分配系数的关系如图2-6所示。

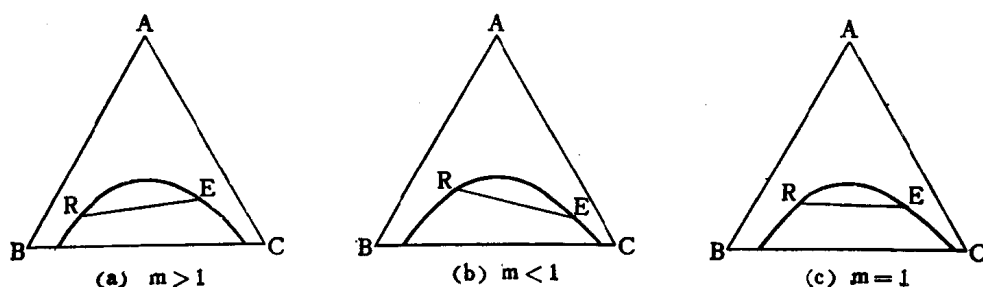


图 2-6 结线与分配系数的关系

(1.5) 温度影响

温度改变, 双结点曲线的形状和分层区的大小也随之变化, 如图2-7所示。当温度由 t_1 增加至 t_2 时, 通常组分间的溶解度增加, 分层区缩小, 如果温度继续增加, 分层区甚至可以消失。

对甲基环己烷(A)-正庚烷(B)-苯胺(C), 其双结点曲线如图2-8, 由此说明, 当 $t_3 \geq 34.5^\circ\text{C}$, 物系属于型式1, 当温度低于 34.5°C 时, 物系就属于型式2。

图2-9所示为硝基苯(A)-甲醇(B)-异辛烷(C)物系, 温度对物系的影响更复杂。

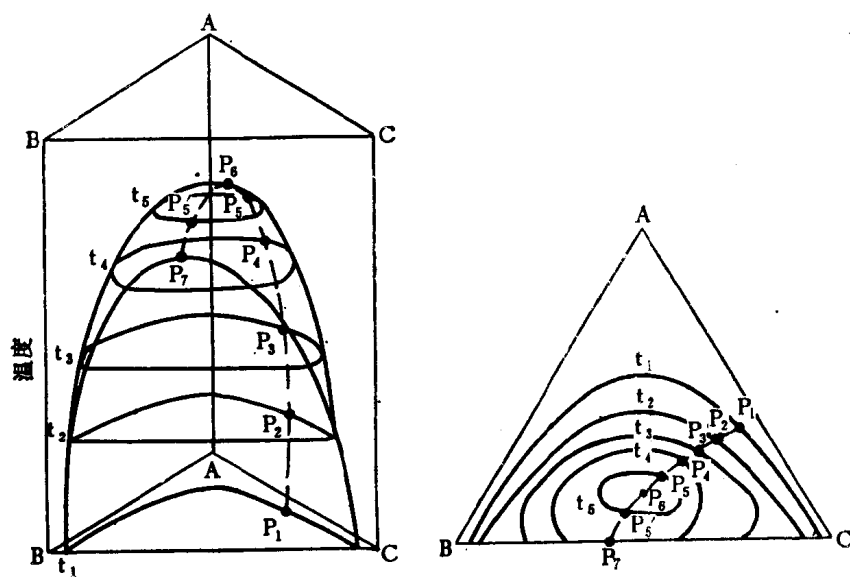


图 2-7 温度对于分层区域大小的影响

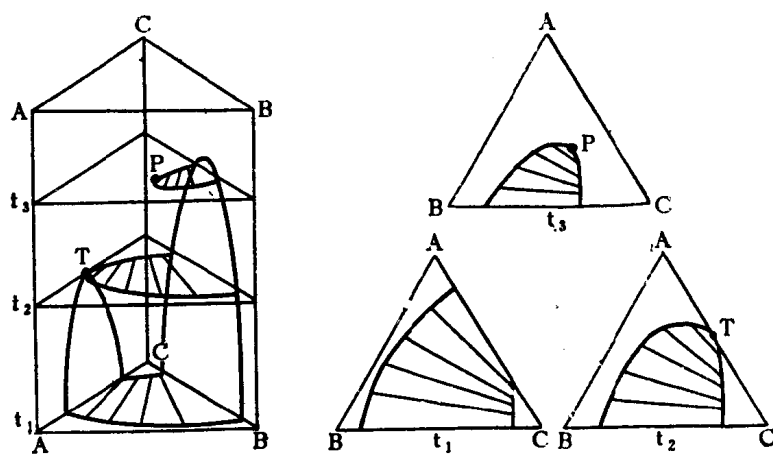


图2-8 型式1体系演变成型式2

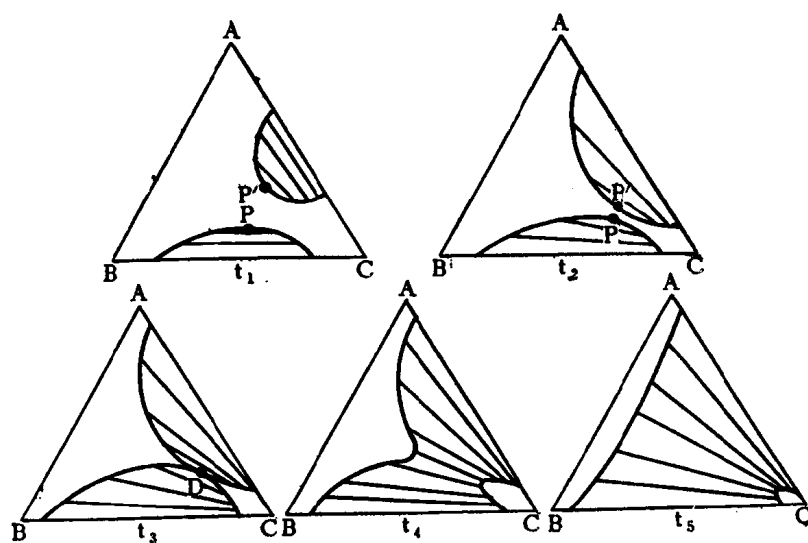


图2-9 型式2体系的演变

(一) 固体溶质在液相中分配的相图

元体系有固相存在的情况 一般比较复杂, 以下讨论液液萃取中几种简单情况。

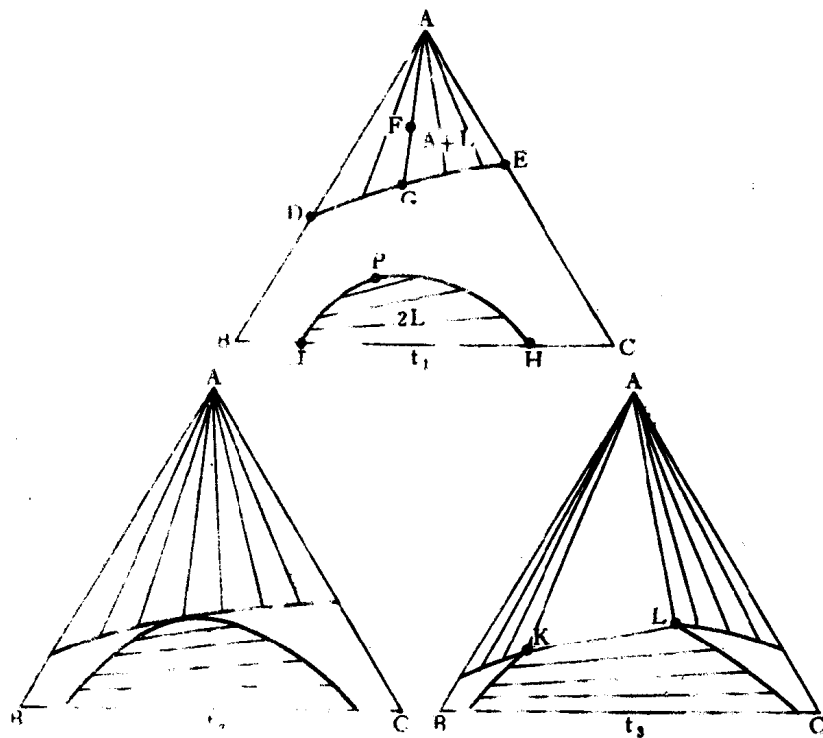


图2-10 含有固相的相平衡图

图2-10为苯(B)和萘(N)的含有固相的二元相图。在温度为 t_1 时, BC组分为液相, 且为部分互溶。在固相, A在纯组分B和C中的溶解度分别由D和E表示。A在BC混合物中的溶解度则由DE曲线表示。因此, 当一个二元混合物为F时, 将形成一个饱和溶液+和固体A。在两个液相平衡的范围内, 其溶解度曲线为JPH, 类似型的体系。因此含有一个液相的面积将分成两个单相区域。当温度降低至 t_2 时, 二元体系的溶解度变化, 单相区扩展, 并接近相遇。在更低的温度 t_3 时, 双结占液相曲线被固体溶解度曲线所切断。在三角形AKI内的二元混合物形成二相, 固体A和饱和液相K和L。如物系系苯(A)、未胺(B)、异辛烷(C)。

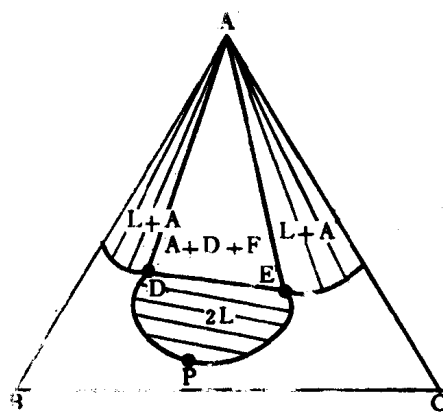


图2-11 盐析出固体的三元相平衡图

在有些体系中,如图2-11,两个液相面积并不扩展至BC轴。温度降低将增加两个液相区,直至BC两组分在临界溶解温度下,褶点P与BC轴相接触。温度进一步降低,三元相图外形就变成相似于图2-10(t_3)时的图形。

当有水合物或类似溶剂化合物形成时，三元相图就变得更复杂，如图2-12所示。N点是磷酸钾的饱和水溶液与水化物盐呈平衡，而盐在醇中的溶解度是非常小的，如P点。如果有足量的无水磷酸盐加入到醇-水溶液（M点）中去，那么就产生一个混合物（D点），物系在平

衡时形成二个液相。如果物系加入更多的无水碳酸盐至E点，平衡的相是溶液F、G和固体水化物。若继续加入碳酸盐，使物系在H点，平衡的相是固体无水碳酸盐、固体水化物和饱和溶液J。在J点的溶液蒸发，则溶液的蒸汽冷凝后为K点。

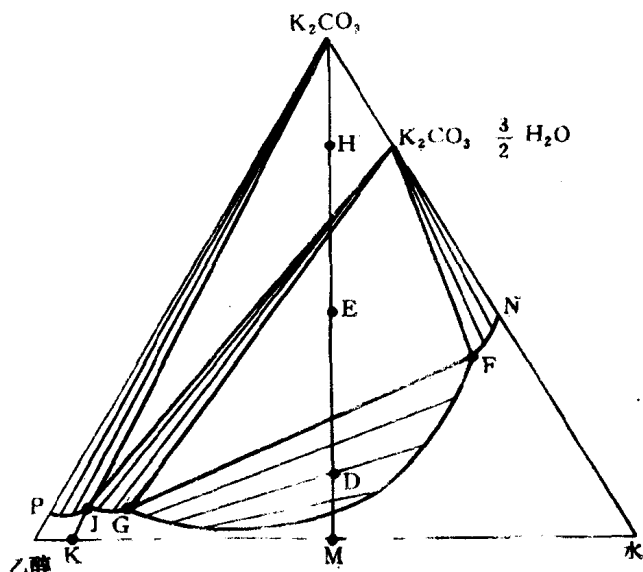


图2-12 碳酸钾-乙醇-水三元相图

(1.7) 特殊三元相图和温度影响

三元平衡与温度之间的关系可用三棱柱表示，其中棱柱高表示温度。图2-13表示某一物系，在温度高时为型式1体系，随着温度的降低，逐渐变成型式2体系。该图的水平截面表示三元组分的等温线，温度愈低，双结点曲线扩展，图中这些双结点曲线的褶点的连线称为“褶点线”^[2]。

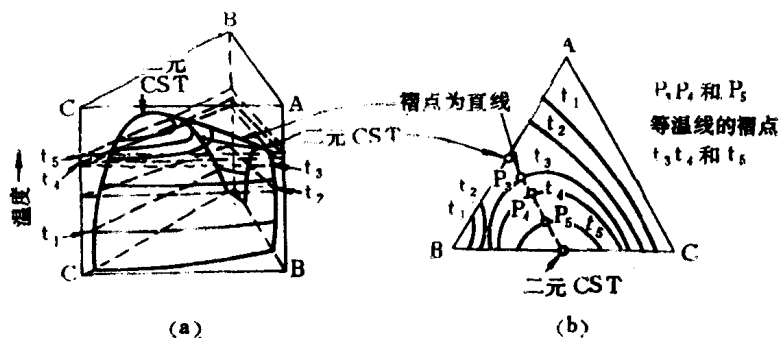


图 2-13

a. 温度-组成关系的三棱柱图 b. 等温线

有些物系，在温度较高时，褶点线不是直线。如果褶点线是上凸的，则在相同温度下，有两个临界溶解温度点，在此范围内的等温线将是一个“封闭的曲线”，而褶点线的波峰就是三元临界溶解温度（图2-14(a)）。在三元临界温度线以下的等温线表示一个封闭曲线，如图2-14(b)。如果褶点线是下凹的，在接近水平面的二元溶解度曲线的顶点，如图2-15(a)，这时只要温度略低于二元临界溶解温度，等温线将有两个双结点曲线。如图2-15b。当温度进一步降低时，两个双结点曲线的面积扩展，其褶点将彼此接近于鞍形点，在这一范围外，随着温度的进一步降低，两个双结点曲线连接在一起，最后成为一个单一的非均相区^[2]。

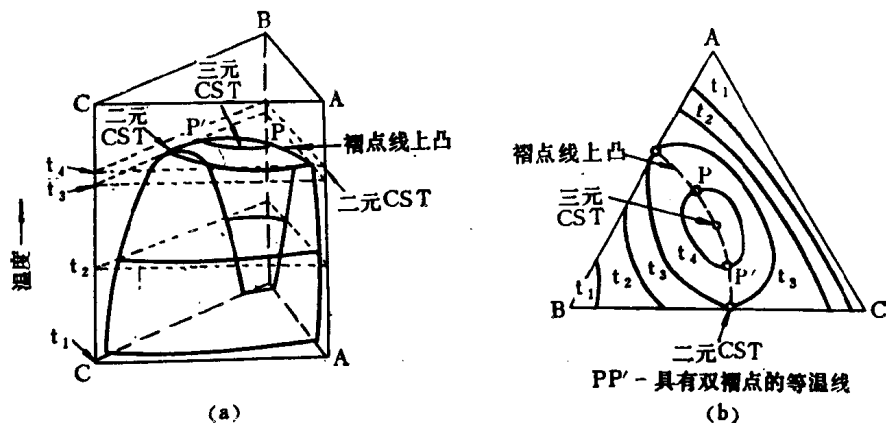


图2-14 具有二个褶点的三元体系
a. 三棱柱图; b. 等温线和三元临界混溶点

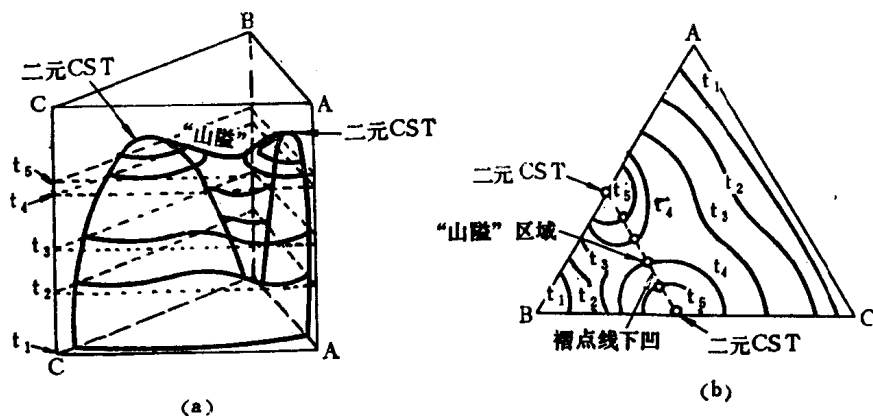


图2-15

a. 形成二个双结点曲线体系的三棱柱图; b. 等温线和鞍形区域

图2-16表示具有三个双结点曲线的三元体系（型式3体系），其中a为正三棱柱图，b为等值图，图中还表明有一个主褶点线（向下凹）和一个支褶点线^[2]。

Francis^[43]给出了各种型式的相图。

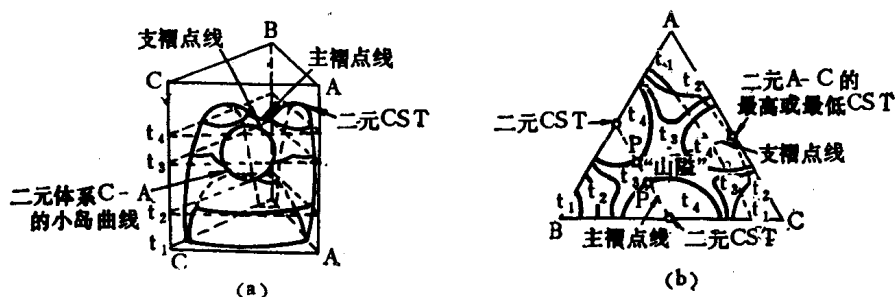


图2-16

a. 形成型式3体系的三棱柱图; b. 三元相图