

# 化学工程

(第三册)

天津大学化工系化学工程教研室

# 化 学 工 程

## 第 三 册

### 第十二章 液—液 萃 取

#### 目 录

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| 第一节 萃取过程的工业应用.....       | ( 1 )  |
| (一) 萃取操作的工业应用实例.....     | ( 1 )  |
| 12—1 芳烃分离.....           | ( 1 )  |
| 12—2 异丁烯的萃取.....         | ( 2 )  |
| 12—3 在有色金属冶炼工业中的应用.....  | ( 2 )  |
| 12—4 化工厂中的废水处理.....      | ( 2 )  |
| (二) 液—液萃取操作流程简介.....     | ( 2 )  |
| (三) 萃取操作的特点.....         | ( 3 )  |
| 第二节 萃取过程的相图.....         | ( 4 )  |
| 12—5 在三角形相图中组成的表示法.....  | ( 4 )  |
| 12—6 三角形相图的性质.....       | ( 5 )  |
| (1) 溶解度曲线与平衡线.....       | ( 5 )  |
| (2) 临界混溶点与辅助曲线.....      | ( 7 )  |
| (3) 杠杆定律.....            | ( 9 )  |
| (4) 分配系数.....            | ( 11 ) |
| 12—7 脱溶剂基的直角坐标相图.....    | ( 12 ) |
| 12—8 萃取过程在三角形相图上的表示..... | ( 17 ) |
| 第三节 溶剂的选择.....           | ( 18 ) |
| 12—9 溶剂的选择.....          | ( 18 ) |
| (1) 溶剂的选择性.....          | ( 18 ) |
| (2) 溶剂的物理性质.....         | ( 18 ) |
| (3) 溶剂的化学性质.....         | ( 18 ) |
| (4) 溶剂回收的难易.....         | ( 18 ) |
| (5) 经济指标.....            | ( 18 ) |
| 12—10 选择性系数与分配曲线.....    | ( 18 ) |
| (1) 选择性系数.....           | ( 18 ) |
| (2) 分配曲线.....            | ( 19 ) |
| 第四节 液—液萃取设备.....         | ( 22 ) |
| (一) 萃取设备的分类.....         | ( 22 ) |
| (二) 萃取设备简介.....          | ( 22 ) |
| 12—11 混合—澄清萃取设备.....     | ( 22 ) |

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| 12—12 塔式萃取设备               | ( 24 ) |
| ( 1 ) 喷洒塔                  | ( 25 ) |
| ( 2 ) 折流板塔                 | ( 25 ) |
| ( 3 ) 填料塔                  | ( 26 ) |
| ( 4 ) 筛板塔                  | ( 27 ) |
| ( 5 ) 脉动筛板塔                | ( 28 ) |
| ( 6 ) 转盘萃取塔                | ( 31 ) |
| ( 7 ) 多级混合式萃取塔             | ( 33 ) |
| 12—13 离心式萃取设备              | ( 35 ) |
| ( 1 ) 离心式萃取器               | ( 35 ) |
| ( 2 ) 离心式薄膜萃取器             | ( 35 ) |
| 12—14 萃取设备的选择              | ( 37 ) |
| 第五节 液—液萃取过程的计算             | ( 38 ) |
| (一) 各种萃取操作流程               | ( 38 ) |
| 12—15 单级接触萃取               | ( 38 ) |
| 12—16 多级错流接触萃取             | ( 38 ) |
| 12—17 多级逆流接触萃取             | ( 39 ) |
| 12—18 连续逆流接触萃取             | ( 39 ) |
| 12—19 具有回流的萃取              | ( 39 ) |
| 12—20 双溶剂萃取                | ( 40 ) |
| (二) 液—液萃取过程的计算             | ( 41 ) |
| 12—21 单级接触萃取设备的计算          | ( 41 ) |
| ( 1 ) 萃取剂与惰性组分部分互溶         | ( 41 ) |
| ( 2 ) 萃取剂与惰性组分完全不互溶        | ( 42 ) |
| 12—22 多级错流接触萃取设备的计算        | ( 49 ) |
| 12—23 多级逆流接触萃取设备的计算        | ( 52 ) |
| ( 1 ) 萃取剂与惰性组分部分互溶         | ( 52 ) |
| (A) 用三角形图解法求理论级数           | ( 52 ) |
| (B) 用 $y - x$ 直角坐标图解法求理论级数 | ( 56 ) |
| ( 2 ) 萃取剂与惰性组分完全不互溶        | ( 59 ) |
| 12—24 最小萃取剂用量              | ( 61 ) |
| 12—25 具有回流的萃取设备计算          | ( 63 ) |
| 第六节 萃取塔的设计与放大              | ( 64 ) |
| 12—26 萃取塔的塔径计算             | ( 64 ) |
| ( 1 ) 喷洒塔的塔径计算             | ( 65 ) |
| ( 2 ) 填料塔的塔径计算             | ( 65 ) |
| ( 3 ) 脉动筛板塔的塔径计算           | ( 67 ) |
| ( 4 ) 转盘塔的塔径计算             | ( 67 ) |
| 12—27 萃取塔的塔高一般计算方法简介       | ( 68 ) |

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| (1) 理论级当量高度法.....                    | ( 68 ) |
| (2) 传质单元高度法.....                     | ( 69 ) |
| (3) 依萃取塔的效率求实际板数.....                | ( 70 ) |
| 12—28 几种萃取塔的计算式简介.....               | ( 73 ) |
| (1) 喷洒萃取塔.....                       | ( 73 ) |
| (2) 填料萃取塔.....                       | ( 74 ) |
| (3) 筛板萃取塔.....                       | ( 75 ) |
| (4) 转盘萃取塔.....                       | ( 75 ) |
| 12—29 萃取设备的放大.....                   | ( 76 ) |
| (1) 化工设备常用的放大方法.....                 | ( 76 ) |
| (2) 有关萃取塔放大的几个问题.....                | ( 77 ) |
| 本章符号表.....                           | ( 78 ) |
| 习题.....                              | ( 80 ) |
| 附录 (一) 某些物系的界面张力.....                | ( 82 ) |
| 附录 (二) 填料萃取塔总传质单元高度或体积传质系数的经验公式..... | ( 83 ) |
| 附录 (三) 筛板萃取塔总传质单元高度的经验公式.....        | ( 84 ) |

## 第十二章 液—液萃取

**液—液萃取**操作过程一般是用一种溶剂来处理某种液体混合物，也就是将溶剂加入到某种液体混合物中，溶剂与混合液经过充分接触后，欲分离的组分能够溶解在溶剂中，而与液体混合物中的其他组分达到分离的目的，此种操作过程又称为**溶剂萃取**。

在萃取操作过程中，所选用的溶剂称为**萃取剂**。混合液体中欲分离出的组分称为**溶质**。混合液体中的原溶剂与所加入的萃取剂应是不互溶的或者是部分互溶的。但所加入的萃取剂对欲萃取出的溶质应具有选择性的溶解能力。所以将萃取剂加入到混合溶液中，经过充分混合以后，溶质即可由原混合液（原料液）中向所加入的萃取剂中扩散，以实现与混合液中其他组分分离的目的。故萃取操作也是一种传质操作过程。

蒸馏操作也是使混合溶液达到组分分离的一种单元操作。它是利用各组分蒸汽压的不同而使组分得到分离。而在萃取操作过程中则是利用各组分在萃取剂中溶解度的差异来达到组分分离的目的。

在什么情况下分离混合液体中的组分应采用萃取操作呢？这主要应取决于技术上的可能性与经济上的合理性。

例如当欲分离的各组分的沸点很接近，若采用蒸馏方法则所需要的理论板数很多，设备费很高，此时若有适当的萃取剂可以选用，则可采用萃取操作。此外若混合液体中组分形成共沸物，用一般蒸馏方法，不能得到所需纯度的产品；或欲分离的组分浓度很低，用蒸馏方法则热耗量很大，不经济；或混合溶液中的组分热敏感性很高，应用蒸馏方法，组分受热后会产生热分解或聚合等化学变化。诸如此类情况下，有时采用萃取操作来达到组分分离的目的可能是更为适宜的。

### 第一节 萃取过程的工业应用

液—液萃取操作实现工业化始于廿世纪初，当时曾用液体二氧化硫萃取芳烃以精制灯用煤油。其后随着工业机械、内燃机的发展而需要高级润滑油，故于1930年又出现了用萃取方法精制润滑油，以除去其中的环烷烃。

由于溶剂萃取操作过程具有达到平衡的速度快，处理容量大，操作简捷，分离效果也较好等项特点，故近十几年来它在化学工业，制药工业，以及有色金属冶炼工业中已被广泛采用。此外在环境保护（三废治理）方面也已显示出其优越性。以下再介绍几个在工业应用中的实例。

#### （一）萃取操作的工业应用实例

##### 12—1 芳烃分离

苯、甲苯、二甲苯三组分使用精馏方法可以很容易地将各组分分离出来，而且可以得到很高的纯度。

但是这些芳烃原料大多存在于石脑油裂解付产汽油或者是重整油中。这类油中除芳烃外还有其他烃类，其中有些烃类物质，其沸点与芳烃沸点很相近，或者形成共沸混合物，所以

若欲从中获得单一高纯度的芳烃而采用精馏方法不经济。因此在芳烃分离中采用了萃取操作。可以用乙二醇为溶剂从上述油中萃取出芳烃（尤狄克斯法），或者用环丁砜为溶剂进行萃取。

### 12-2 异丁烯的萃取

异丁烯是制备丁基橡胶的原料，从石油馏分的催化裂化以及石脑油裂解的副产物中可得到。在分离出丁烯以后的 $C_4$ 烃类混合物中尚含有异丁烯、丁烯—1、丁烯—2、丁烷等。异丁烯的沸点为 $-6.9^{\circ}\text{C}$ ，丁烯—1的沸点为 $-6.3^{\circ}\text{C}$ ，二者沸点很相近，若用精馏方法分离则所需理论板数接近200块，很不经济，故可采用硫酸为溶剂进行萃取分离操作。

### 12-3 在有色金属冶炼工业中的应用

溶剂萃取法是湿法冶炼中溶液净化、分离与浓缩的有效方法。在有色金属冶炼工业中应用萃取操作主要有以下几方面：(a)从矿石或烟尘浸出液中提取金属——如从氧化铜矿浸出液中提取铜或铅从锌冶炼烟尘酸浸出液中提出铊、铟、镓、锗等。(b)分离性质相近的金属元素，如镍—钴分离，铈—钽分离。(c)纯化电解液——如从镍电解液中除去钴、铜、铁等。

例如用甲基异丁基甲铜可以从氢氟酸溶液中萃取铈和钽，但该萃取剂闪点低，水溶性大仍是其主要缺点。我国工人和科技工作者研制成功的二烷基乙酰胺型萃取剂，是一种性能优良的工业萃取剂，已成功的应用于铈、钽的分离及铊的提取。

其它许多金属如铀、钍等也可以应用萃取操作提取。所以萃取操作在解决核工业材料问题方面也起了很重要的作用。

### 12-4 化工厂中的废水处理

化工厂排出的废水中往往均含有一定数量的化学物质，若不加以处理而即行排放，则会污染水源，有害于农作物的生长或影响人民的健康。此外在某些废水中有时也会含有价值较高的化工原料，也应当予以回收综合利用。对上述废水的处理有多种方法，而萃取操作也是有效的处理方法之一。

例如我国许多焦化厂染化厂都成功地采用了萃取脱酚来处理含酚废水，废水中含酚量可达2000~5000 (p.p.m/升)。所采用的萃取剂有重苯、二甲苯、醋酸丁酯等。因上述萃取剂脱酚效率不够高，毒性又较大，故近年来又在改用新型萃取剂一二烷基乙酰胺型萃取剂(N-503)以提高萃取效果。使用N-503萃取剂，苯酚萃取率可达90%以上。

#### (二) 液—液萃取的操作流程简介

进行液—液萃取操作的设备有多种型式，（在第四节中将对各种型式的萃取设备再作介绍）以下先对应用塔式的萃取设备的流程作一简介。

由前述工业实例中已知进行萃—萃取操作必先选定一适宜的萃取剂，然后使萃取剂与原材液有充分混合的机会，在混合过程中进行传质，也即使溶质由原料液中转入到萃取剂中。这个过程可在萃取塔中进行。

图12-1所示即为一萃取操作的流程图，原料液 $F$ 由塔的上部进入塔内，这种安排是由于原料液的重度较萃取剂重度大。反之，若原料液重度比萃取剂重度小，则原料液应由塔的下部进入塔内。两个液相在塔内经过充分混合以后，由于两种液体重度的不同，以及萃取剂与原料液有不互溶或仅部分互溶的性质，故萃取剂 $S$ 沿塔向上流至塔的顶部，原料液沿塔向下

流至塔的底部。萃取剂 $S$ 在塔内向上流动的过程中逐渐溶解原料液 $F$ 中的溶质，故当其由塔顶排出时，所含有的溶质量已大为增加，此排出之液体称为**萃取相**（在此为轻液相），以 $E$ 表示之。而原料液 $F$ 由塔顶部向下流的过程中溶质含量逐渐减少，这部分液体当其由塔底部排出时，含溶质量已很低（应达到生产要求的指标），此股排出之液体称为**萃余相**，以 $R$ 表示之。由于萃取相中的溶剂需回收，而循环使用，故将萃取相 $E$ 引入到回收设备中，图12-1是将萃取相 $E$ 引入溶剂回收塔内，溶剂的沸点若低于溶质，则可由塔顶得到回收的溶剂，由塔底得到富有被萃取物的萃取液，回收的溶剂送入萃取塔循环使用。

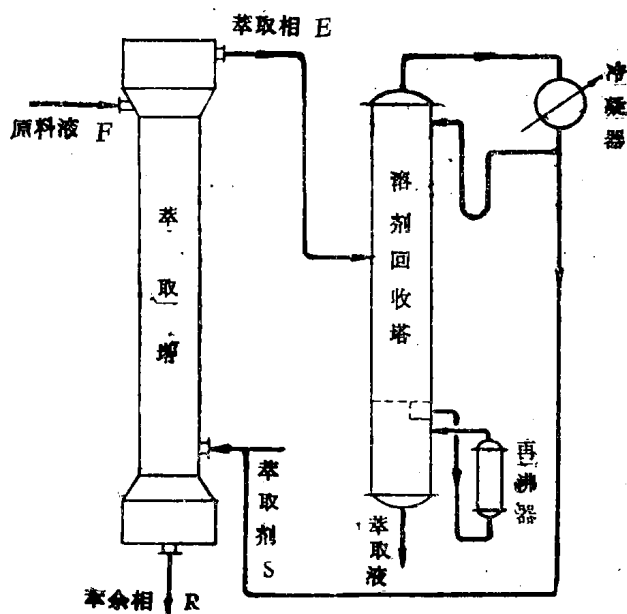


图12-1 液-液萃取流程图

若萃余相 $R$ 中也含有一定数量的萃取剂 $S$ 需要回收时，则应再增加一个萃取剂回收设备，以回收萃余相中的萃取剂。

### （三）萃取操作的特点

从以上所述知萃取操作也是一个有效的分离液体混合物的方法，其应用虽尚不及蒸馏操作那么普遍，但在对液体混合物的分离方面，蒸馏与萃取操作可以取长补短，起到相辅相成的作用。

但采用萃取操作时应注意其特点，充分发挥其所长，才能取得较好的经济效果。萃取操作的特点可以概括为以下几方面：

1) 液-液萃取过程之所以能达到预期的组分分离目的，是靠原料液中各组分在萃取剂中的溶解度不同。故进行萃取操作所选用的溶剂必须对混合液中欲萃取出来的溶质有显著的溶解能力，而对其它组分则可以完成不互溶或仅有部分互溶能力。由此可见在萃取操作中选择适宜的溶剂是一个关键问题。

2) 在精馏或吸收操作过程中，是在汽-液相（或气-液相）间进行物质传递，而在液-液萃取操作中，相互接触的两相均为液相。因此所加入的溶剂必须在操作条件下能与原料液分成两个液相层，而且两液相具有一定的重度差，促使两液相相互流动，才能顺利地进行萃取操作。在萃取设备的结构上，也应适应此项特点。



3)在液—液萃取操作中必须使用相当数量的溶剂,若不回收溶剂往往难于达到预期的经济效果,故在萃取过程中以选用的溶剂应可以通过一般的处理方法回收,即使溶质与萃取剂得到分离从而使溶剂可以循环使用,以降低生产费用。

4)液—液萃取是用溶剂处理另一种溶液的过程,溶质由原料液中通过界面向萃取剂中转移,故液—液萃取过程也与其它传质过程一样,是以相际平衡作为过程的极限。因液—液萃取操作至少涉及三个组分:原料中的两个组分与萃取剂。故必须首先了解三组元溶液的相平衡关系,一般用三角形座标图来表达三元溶液的相平衡关系。在下一节中将对对此作详细介绍。

## 第二节 萃取过程的相图

前已述及在萃取过程中至少要涉及三个组分,即原料液中的两个组分和溶剂。为了进一步讨论萃取操作的基本原理和计算方法,以下首先介绍三元相图的性质,然后再讨论萃取过程在三元相图上的表达方法。

三元物系的相平衡关系可以用等边三角形来表达,也可以用直角三角形来表达,本章在以下讨论中将以直角三角形相图为主。

### 12—5在三角形相图中组成的表示法

在三角形座标图中所表示的组成可以用重量百分数、体积百分数或分子百分数。本章均采用重量百分数来表示三角形相图中的组成。

以下所用三角形座标图中均以A表示溶质(即较易溶于萃取剂中的组分)以B表示惰性组分(即在原料液中的原溶剂,它不溶于新加入的萃取溶剂,或仅可部分互溶,B组分也称为稀释溶剂。)以S表示萃取剂。

所用的三角形座标图,可以是等腰直角三角形,也可以是不等腰直角三角形或是等边三角形。用等腰三角形在一般情况下看图较方便,故本章讲述平衡关系及计算中主要应用等腰直角三角形座标。

参看图2介绍一下三元混合物在三角形相图上的表达方法。

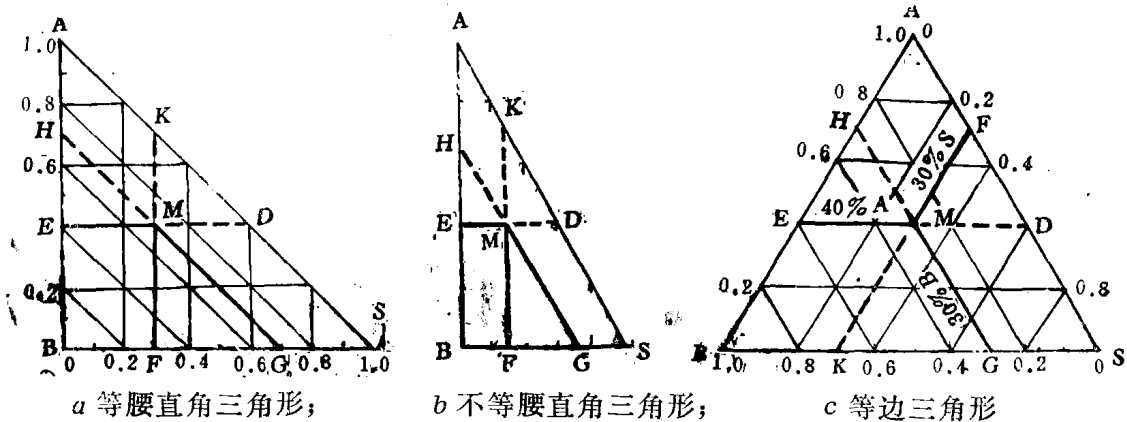


图12—2 三元混合物的组成在三角形相图中的表示方法

1)图12—2中, a为等腰直角三角形, b为不等腰直角三角形, c为等边三角形。三元混合物的组成可以用以上任一种三角形相图来表达。三角形的三个顶点分别表示某一种纯物质,如A点表示只有一个组分A,即A(纯溶质)的含量为100%,其它二组分为零。



此物系即为一元物系。同样B点则表示只有纯惰性组分，S点则为纯溶剂。

2)在三角形任意一个边上的一点代表一个二元混合物的组成，其中不含有第三组分。例如在图12—2中AB边上的E点，代表只含有A与B组分的二元混合物，其中不含有组分S，在AS边上的D点，则只含有组分A与S而不含有组分B。三角形任意边上的一点其以代表的两个组分的含量可以直接由图上读出。例如E点中含有A与B的重量分数为：

$$\begin{aligned} x_A &= \overline{EB} = 0.4 \\ x_B &= \overline{EA} = 0.6 \\ x_A + x_B &= \overline{EB} + \overline{EA} = 0.4 + 0.6 = 1.0 \end{aligned}$$

3)三角形内的任一点则代表某三元混合物的组成。例如图12—2中的M点，其中含有A、B、S三个组分的浓度分别以 $x_A$ 、 $x_B$ 、 $x_S$ 表示之。过A点作三个边的平行线ED、FK与GH。因为在与AB边平行的线FK上，所有组成均含有30%的组分S，同理在GH线上所有组成均含有30%的组分B，ED线上均含有40%的组分A，而直线ED、FK与GH相交于M点，故M点可以表达此三元混合物的组成。从图12—2中任一个三角形相图上均可以读出M点的组成为（以重量分数表示）：

$$\begin{aligned} x_A &= \overline{BE} = 40\% \\ x_B &= \overline{SG} = 30\% \\ x_S &= \overline{AF} = 30\% \end{aligned}$$

则

$$x_A + x_B + x_S = 0.4 + 0.3 + 0.3 = 1.0$$

4)若用图12—2c所示等边三角形来表达三元混合物的相图，需用专门的座标纸，不如用直角三角形相图方便，因后者可以使用一般座标纸。在没有特殊需要时，一般用等腰直角形座标，由于两个边长相等，看图也较方便。但若需要在作图中将某一边的刻度放大以便所标绘的线可以展开，以避免所绘的诸线挤在一起不便阅读，则可采用任意不等腰直角三角形座标，如图12—2b所示。

### 12—6 三角形相图的性质

#### (1) 溶解度曲线与平衡线

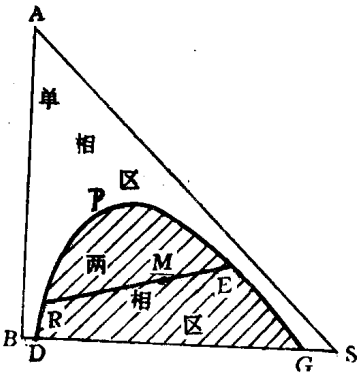


图12—3 溶解度曲线与平衡线

在三元物系中若组分A与B完全互溶，组分A与S也完全互溶，但组分B与S是部分互溶的，则当三个组分经混合而达到平衡后，若形成两个液相，则表达此三元混合物的组成点必在图12-3中相图曲线所包括的阴影区域之内（即在两相区内）。若所形成的三元混合物的组成点在此曲线以外的面积上，则该三元组成可以形成一个均一的相，故曲线以外的区域称为单相区。图12-3中曲线DRPEG即称为溶解度曲线（也称双结点曲线）。在两相区内以M表达某一三元混合物的组成点，当形成两个液相层并达到平衡后，即得到处于平衡状态下的组成点R与E，此R相与E相称为共轭相。联R与E两点所得的直线称为平衡线（或联结线）。

溶解度曲线可以通过实验做出。组分B与S若为部分互溶，可任选一含有B及S的二元混合液体，其组成点为图12-4上的D点。当此溶液经混合后并形成两个达平衡的液相时，即可由图12-4上的P和Q点来表达两液相的组成。在恒温条件下逐滴向上述二元混合溶液中加入组分A，则两液相的重量与组成逐渐变化，直到加入足够量的A致使混合物变为均

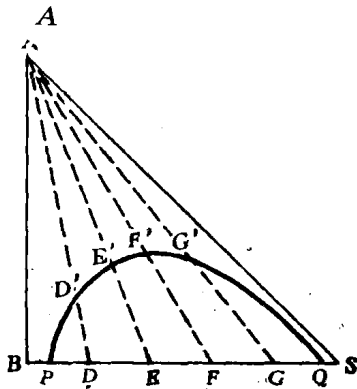


图12-4 三元物系的溶解度曲线

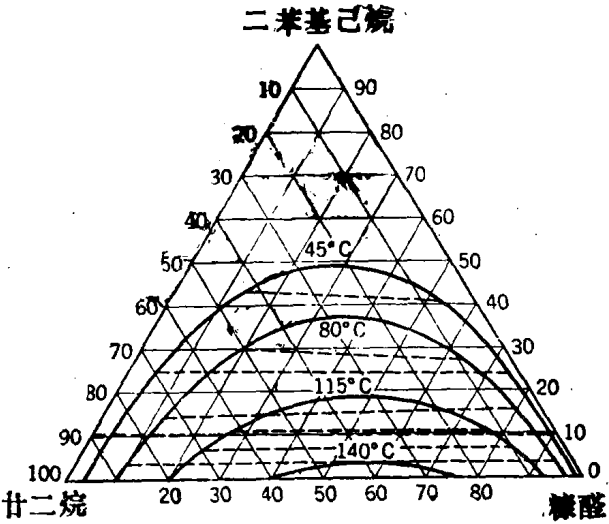


图12-5 温度对分层区大小的影响

相，这时混合液体的组成在相图上可由D'点示出，此D'点就称为混溶点或分层点。

同上方法若向原始组成为E、F、G的非均相混合液体中，在同样恒温条件下加入组分A，则可以得到另外一系列的混溶点E'、F'、G'……，将所得的诸混溶点相联结，可以得到一条平滑曲线PD'E'F'G'Q，这条曲线就是溶解度曲线。位于曲线上的每一点都是均相点。若组分B和S完全不互溶，则曲线的两端点P和Q就分别与三角形的顶点B和S相重合。

在相图上两相区面积的大小，不仅取决于物系本身的性质，而且与操作温度有关。一般情况下，温度升高溶解度增加，温度降低溶解度减小。对于具有一对部分互溶组分的三元物系而言，如图12-5所示，为廿二烷—二苯基己烷—糠醛系统的三元相图，当温度由45℃提高到80℃、115℃及140℃时，分层区（两相区）的面积随温度之升高而相应地缩小。若温度再继续上升到某一更高数值时，分层区就会完全消失，而成为一个完全互溶的均相三元物系了。此时萃取操作则无法进行。

不同的物系有不同形状的溶解度曲线。对于同一物系，在不同的温度条件下，由于物质

在溶剂中的溶解度不同，因而分层区的大小也相应改变而使曲线的形状发生变化。

图12—6所示的溶解度曲线的三种形状，代表相同的三元物系，但仅由于温度改变而改变了溶解度曲线的形状。图中三个温度的关系为 $t_1 < t_2 < t_3$ 。

例如正己烷（B）—苯胺（S）—甲基环戊烷（A）系统，当 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 分别为25℃，34.5℃及45℃时，其溶解度曲线形状即如图12—6所示。

上述实例为只有一对部分互溶的三元物系。若有两对部分互溶的三元物系，则其溶解度曲线形状如图12—7所示。温度若变化时，如图12—7中由 $t_1$ 变至 $t_5$ ，则相应的溶解度曲线变化为如图12—7中所示出的几种形状。例如三元物系甲醇（B）—异辛烷（S）—硝基苯（A），当温度 $t_1$ 至 $t_5$ 的变化依次为25、15、14.1、14、及10℃时，其溶解度曲线变化形状即如图12—7所示。

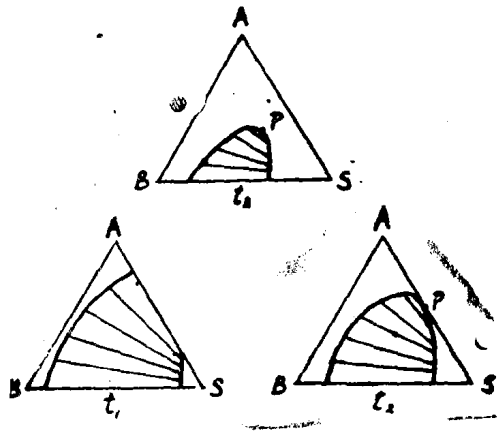


图12—6 溶解度曲线形状随温度的变化，一类型 I

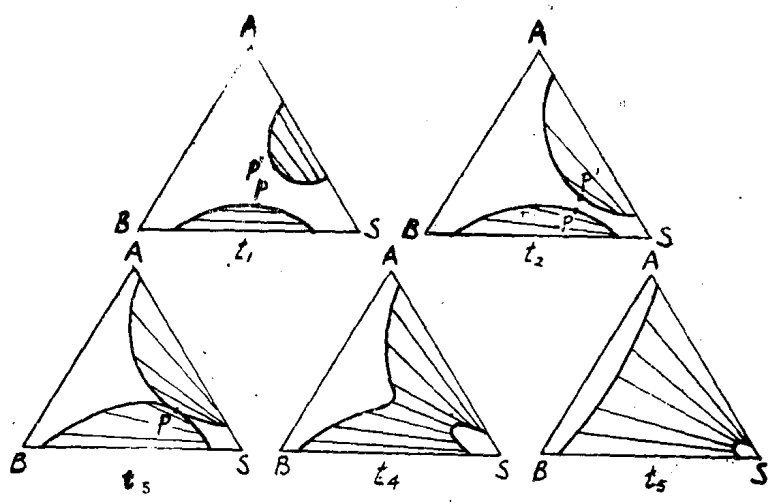


图12—7 溶解度曲线形状随温度的变化一类型 II

(2) 临界混溶点与辅助曲线

三元混合物的组成点若在溶解度曲线区域之内，则可以分为两个液相。如前所述，当达到平衡时，此两液相称为平衡液相或共轭液层。以下结合醋酸—苯—水这一三元系统的液—液平衡数据介绍一下平衡线、临界混溶点与辅助曲线之间的关系。

在25℃下由实验取得的醋酸—苯—水系统的平衡数据见表12—1，依此数据所作出的溶解度曲线及平衡线见图12—8。由图可看出诸平衡线并不是互相平行的，在温度恒定的条件下各平衡线斜率随溶质A（醋酸）含量的多少而异。当苯相中醋酸含量逐渐增加时，平衡线长度逐渐缩短，也即两个平衡液相的组成逐渐接近，当两相的组成完全相同时，（见图12—8中的P点，也即表12—1中最末一栏的组成）溶液变为均一相了，代表此均一相组成的点

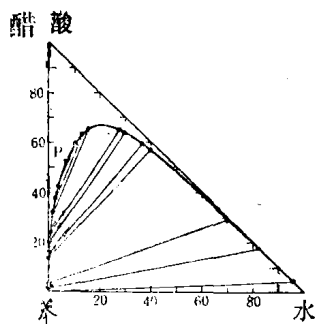


图12—8 醋酸—苯—水系统的液—液平衡相图 (25℃)

P: 临界混溶点 (褶点)

表12—1 醋酸—苯—水系统的液—液平衡数据 (25℃)

| 苯 相 (重量%) |        |       | 水 相 (重量%) |      |      |
|-----------|--------|-------|-----------|------|------|
| 醋 酸       | 苯      | 水     | 醋 酸       | 苯    | 水    |
| 0.15      | 99.849 | 0.001 | 4.56      | 0.04 | 95.4 |
| 1.4       | 98.56  | 0.04  | 17.7      | 0.20 | 82.1 |
| 3.27      | 96.62  | 0.11  | 29.0      | 0.40 | 70.6 |
| 13.3      | 86.3   | 0.4   | 56.9      | 3.3  | 39.8 |
| 15.0      | 84.5   | 0.5   | 59.2      | 4.0  | 36.8 |
| 19.9      | 79.4   | 0.7   | 63.9      | 6.5  | 29.6 |
| 22.8      | 76.35  | 0.85  | 64.8      | 7.7  | 27.5 |
| 31.0      | 67.1   | 1.9   | 65.8      | 18.1 | 16.1 |
| 35.3      | 62.2   | 2.5   | 64.5      | 21.1 | 14.4 |
| 37.8      | 59.2   | 3.0   | 63.4      | 23.4 | 13.2 |
| 44.7      | 50.7   | 4.6   | 59.3      | 30.0 | 10.7 |
| 52.3*     | 40.5   | 7.2   | 52.3*     | 40.5 | 7.2  |

\* 临界混溶点

$P$ ，称为**临界混溶点**。临界混溶点时常是偏于曲线的一边，而不在溶解度曲线的顶点位置上。对相同物系，临界混溶点的数值与温度和压强有关，若温度与压强恒定，则临界混溶点也必固定。

在温度恒定条件下，三元物系的平衡线数目有无穷多个，但在实际作实验时，只要作出若干有代表性的平衡数据，即可应用内插法求出其他的液-液平衡关系。也可以借助于一条辅助曲线（共轭曲线）来求两个平衡液相的组成关系，也即求得所需用的平衡线。

参看图12—9，假设已知平衡线 $E_1R_1$ 、 $E_2R_2$ 、 $E_3R_3$ 、 $E_4R_4$ 。从 $E_1$ 作垂直线 $E_1J$ 与从 $R_1$ 所作的水平线相交于 $F$ 点，同样从 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$ 作垂直线，分别与从 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 所

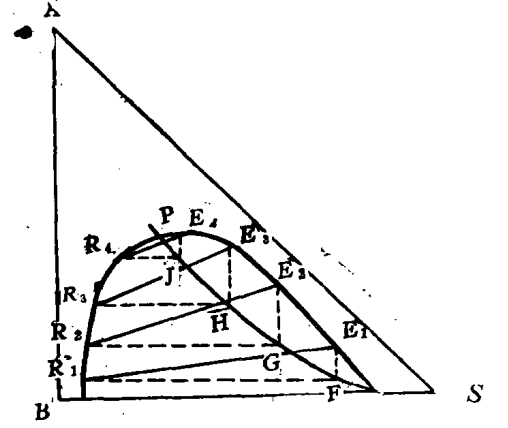


图12—9 平衡线的图解内插辅助曲线

作的水平线相交于 $G$ 、 $H$ 、 $J$ 各点，联结各交点所得的曲线 $BGHJ$ 称为辅助曲线（共轭曲线）。只要已知若干组平衡液层的组成则可绘出辅助曲线，借助辅助曲线即可从已知的某一相 $R$ ，用图解内插法求出与之相平衡的另一相 $E$ 的组成。（可参看例12—2）

此外也可用图12—10所示的方法求辅助曲线，即从 $E_1$ 点作与 $AB$ 边的平行线 $E_1F$ ，从 $R_1$ 点作与 $AS$ 边的平行线 $R_1G$ ，两线相交于 $H$ 点。同样从 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$ 作与 $AB$ 边相平行的诸线，从 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 作与 $AS$ 边相平行的诸线，得交点 $I$ 、 $L$ 、 $N$ 。联结 $HILNP$ 所得曲线即为辅助曲线。 $P$ 点为临界混溶点，可由实验求得。当已知的平衡线很接近临界混溶点的位置时， $P$ 点则可以将辅助线外推求出，否则是不准确的。

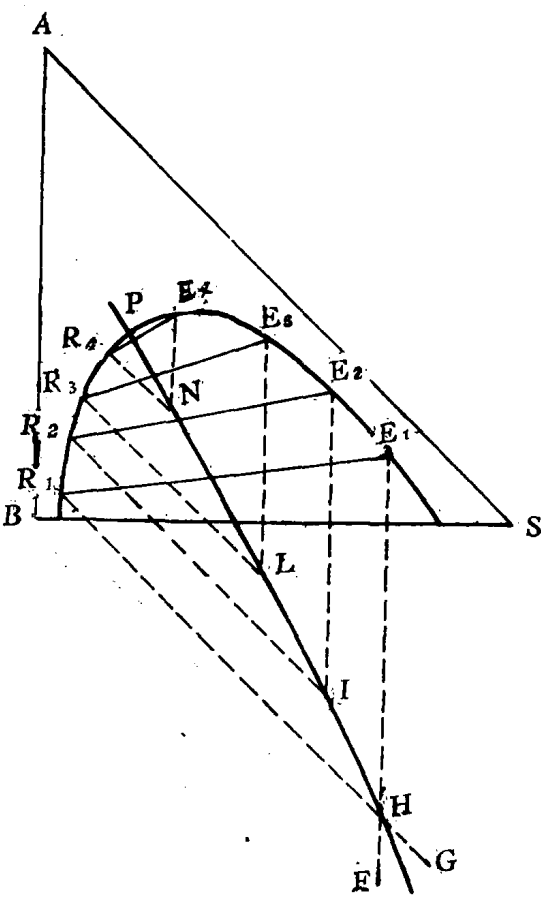


图12—10 平衡线的图解内插辅助曲线

**（3）杠杆定律**

如图12—11所示，在分层区内任一点 $M$ ，其所代表的混合液可以分为两个液层，即互成平衡的 $R$ 相和 $E$ 相。反之，若将 $R$ 相与 $E$ 相混合则其总组成即为 $M$ 所示的混合液。此 $M$ 点称为和点，而 $E$ 点和 $R$ 点称为差点。混合液 $M$ 与两液层 $E$ 及 $R$ 之间的数量关系可以应用杠杆定律\*说明，即

（a）代表混合液总组成的点 $M$ 和代表两平衡液层组成的点 $E$ 与 $R$ ，应处于同一直线上。

(b)  $E$  相和  $R$  相的重量与线段  $\overline{MR}$  和  $\overline{ME}$  成比例。也即

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{MR}}{\overline{ME}} \quad (12-1)$$

式中:  $E$  与  $R$  分别代表  $E$  相和  $R$  相的重量,

$\overline{MR}$  与  $\overline{ME}$  分别代表线段  $MR$  和  $ME$  的长度。

若三元混合物是由纯组分  $S$  与二元混合液体  $F$  混合而成的, 如图12-11所示, 则  $M$  为  $S$  与  $F$  所组成的三元混合物的组成点,  $M$  与  $S$ 、 $F$  处于同一直线上, 同样可依杠杆定律得

$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} \quad (12-3)$$

式中:  $S$  与  $F$  分别代表溶剂  $S$  与二元混合液  $F$  的重量,

$\overline{MF}$  与  $\overline{MS}$  为线段  $MF$  与  $MS$  的长度。

杠杆定律是以后将要讨论的萃取操作中物料衡算的依据。

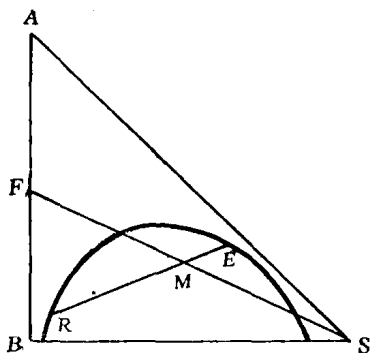


图12-11 三元物系的杠杆定律

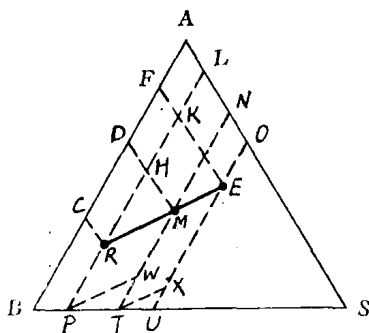


图12-12 杠杆定律证明

\* 注: 杠杆定律证明

假定原混合物重量为  $M$ ,  $E$  相重量为  $E$ ,  $R$  相重量为  $R$ , 则

$$M = R + E \quad (1)$$

参看图12-12,  $E$  相中含组分  $S$  的重量为  $E \cdot \overline{EF}$ ,  $R$  相中含组分  $S$  的重量为  $R \cdot \overline{RC}$ , 混合物  $M$  中含组分  $S$  的重量为  $M \cdot \overline{MD}$ , 对  $S$  作物料衡算得

$$M \cdot \overline{MD} = E \cdot \overline{EF} + R \cdot \overline{RC} \quad (2)$$

从 (1) 式得  $R = M - E$ , 将此关系代入 (2) 式得:

$$M \cdot \overline{MD} - M \cdot \overline{RC} = E \cdot \overline{EF} - E \cdot \overline{RC}$$

$$\frac{M}{E} = \frac{\overline{EF} - \overline{RC}}{\overline{MD} - \overline{RC}}$$

即

$$\frac{M}{E} = \frac{\overline{EK}}{\overline{MH}} \quad (3)$$

同样由图12-12得知

$$E \text{ 相中含组分 } B \text{ 的重量} = E \cdot \overline{ED}$$

$$R \text{ 相中含组分 } B \text{ 的重量} = R \cdot \overline{RL}$$

$$\text{混合物 } M \text{ 中含组分 } B \text{ 的重量} = M \cdot \overline{MN}$$

$$\therefore M \cdot \overline{MN} = E \cdot \overline{EO} + R \cdot \overline{RL}$$

以  $R = M - E$  代入上式得

$$M \cdot \overline{MN} - M \cdot \overline{RL} = E \cdot \overline{EO} - E \cdot \overline{RL}$$

$$\frac{M}{E} = \frac{\overline{RL} - \overline{EO}}{\overline{RL} - \overline{MN}}$$

$$\text{即} \quad \frac{M}{E} = \frac{\overline{RK}}{\overline{RH}} \quad (4)$$

由 (3)、(4) 式得:

$$\frac{\overline{EK}}{\overline{MH}} = \frac{\overline{RK}}{\overline{RH}}$$

$$\therefore \triangle RKE \sim \triangle RHM$$

从而  $\angle KRE = \angle HRM$

故点  $M$  必位于  $RE$  直线上, 即  $R$ 、 $M$ 、和  $E$  三点共线。

$E$  相中含组分  $A$  的重量  $= E \cdot \overline{EU}$

$R$  相中含组分  $A$  的重量  $= R \cdot \overline{RP}$

混合物  $M$  中含组分  $A$  的重量  $= M \cdot \overline{MT}$

$$\therefore M \cdot \overline{MT} = E \cdot \overline{EU} + R \cdot \overline{RP}$$

将  $M = R + E$  代入上式得:

$$R \cdot \overline{MT} + E \cdot \overline{MT} = E \cdot \overline{EU} + R \cdot \overline{RP}$$

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{MT} - \overline{RP}}{\overline{EU} - \overline{MT}} \quad (5)$$

作  $\overline{PW} // \overline{RM}$ ,  $\overline{TX} // \overline{ME}$ ; 由图12—12可看出

$$\overline{MT} - \overline{RP} = \overline{WT}, \quad \overline{EU} - \overline{MT} = \overline{XU}, \quad \text{代入(5)式得}$$

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{WT}}{\overline{XU}} \quad (6)$$

又因  $\triangle PTW \sim \triangle TUX$

$$\text{从而} \quad \frac{\overline{WT}}{\overline{XU}} = \frac{\overline{PW}}{\overline{TX}} = \frac{\overline{MR}}{\overline{ME}},$$

$$\therefore \frac{E}{R} = \frac{\overline{MT}}{\overline{XU}} = \frac{\overline{PW}}{\overline{TX}} = \frac{\overline{MR}}{\overline{ME}}$$



#### (4) 分配系数

分配系数可以表达某一组分在两个互不相溶或部分互溶液相中的分配关系。也即在一定温度条件下, 某一组分  $A$  溶于两个液层中; 当达到平衡时, 该组分在两个液层 ( $E$  相与  $R$  相)



中的浓度之比的关系，其比值即称为分配系数。以  $k_A$  表示之，即

$$k_A = \frac{\text{组分 } A \text{ 在 } E \text{ 相中的重量分数}}{\text{组分 } A \text{ 在 } R \text{ 相中的重量分数}} = \frac{y_A}{x_A} \tag{12-3}$$

式中  $k_A$ —组分  $A$  在互成平衡的  $E$  相和  $R$  相中的分配系数，

$y_A$ —组分  $A$  在  $E$  相中的重量分数，

$x_A$ —组分  $A$  在  $R$  相中的重量分数，

式 (12-3) 表达了两平衡层中组分  $A$  的浓度关系，故也称为平衡关系式。

$k_A$  的数值与所取的两相先后次序有关，一般是以溶质含量较高的一相浓度作为分子，如是则  $k_A < 1$ 。

不同物系具有不同的  $k_A$  值，同一物系的  $k_A$  值与温度有关。在一定温度条件下， $k_A$  值还随溶质  $A$  的浓度变化而有变化。但当  $A$  的浓度变化不大时， $k_A$  可视为常数，其值由实验确定。图12-13中所示 (a)、(b)、(c) 三种情况为：(a) 图中平衡线  $RE$  表明  $y_A > x_A$ ，也即  $k_A > 1$ ，(b) 图中平衡线  $RE$  表明  $y_A = x_A$ ，也即  $k_A = 1$ ，(c) 图中平衡线  $RE$  表明  $y_A < x_A$ ，也即  $k_A < 1$ 。

在三角形相图中各平衡线并不是相互平行的， $k_A$  的数值随溶质  $A$  的浓度变化而有变化，已如前述。此外，在同一温度条件下，有时  $k_A$  的值随组分  $A$  浓度的不同，可以从  $k_A < 1$  逐渐变化为  $k_A > 1$ 。图12-14示出的吡啶-甲苯-水系统即为一例。

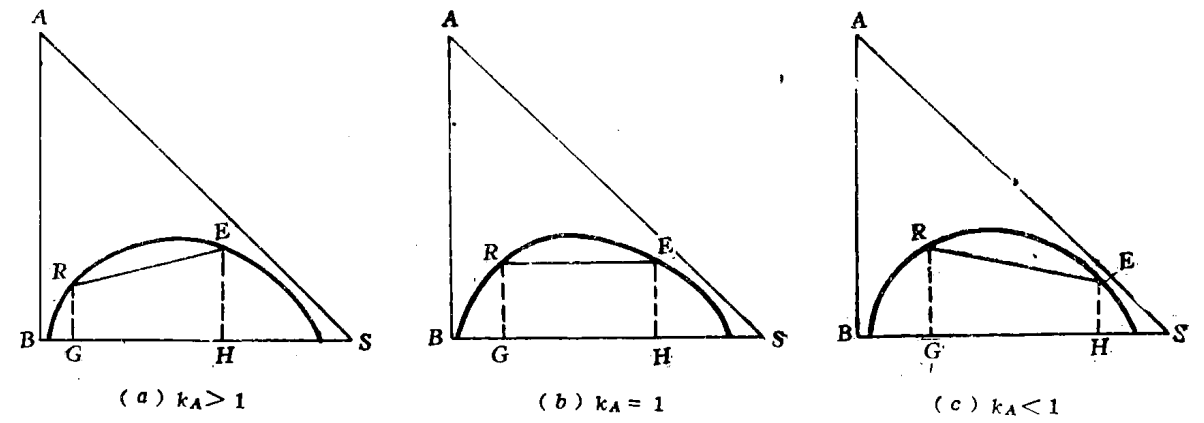


图12-13 不同物系的平衡线

### 12-7 脱溶剂基的直角坐标相图

除应用前述三角形表达相图外，还可以用普通直角坐标来表达。也即脱溶剂基的直角坐标相图，如图12-15 所示。横坐标的刻度是从 0 至 1.0，纵坐标的刻度从 0 至某一数值，可依需要而定，因为根据脱溶剂基计算溶质的比重量在 0 至 1 之间，而纵坐标上溶剂的比重量则可在 0 至  $\infty$  之间。

例在某三元混合溶液其中若组分的重量为：10[公斤] $A$ 、40[公斤] $B$ 、150[公斤] $S$ 。其组成若用重量百分数表示则为：

$$x_A = \frac{10}{10 + 40 + 150} = 0.05 = 5\%;$$

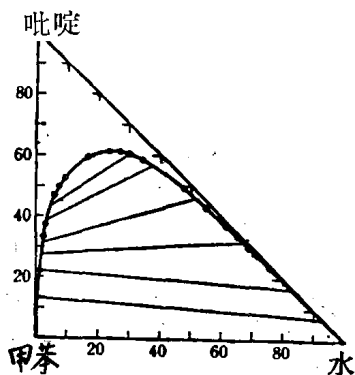


图12—14 吡啶—甲苯—水系统的  
平衡线(25°C)

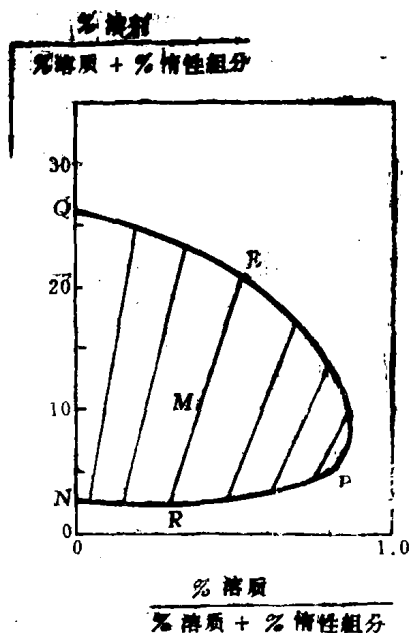


图12—15 脱溶剂基的直角坐标相图

$$x_B = \frac{40}{10 + 40 + 150} = 0.2 = 20\%;$$

$$x_S = \frac{150}{10 + 40 + 150} = 0.75 = 75\%;$$

其组成若以脱溶剂基的比重来表示则为:

$$X_A = \frac{A}{A + B} = \frac{5}{5 + 20} = 0.2;$$

$$X_B = \frac{B}{A + B} = \frac{20}{5 + 20} = 0.8;$$

$$X_S = \frac{S}{A + B} = \frac{75}{5 + 20} = 3.0。$$

图12—15中曲线NRPEQ即溶解度曲线，P为临界混溶点，曲线QEP则为萃取相中组分A与S的关系线，曲线PRN则为萃余相中组分A与S的关系线。

前述杠杆定律也适用于脱溶剂基的直角相图。图12—15中ER为一平衡线，M为此线上的一点。M点所代表的混合液，若分为两层，则此两液层的重量为E[公斤]与R[公斤]，E与R的重量关系可用下式表示：

$$\frac{E^\circ}{R^\circ} = \frac{MR}{ME}$$

式中：E°、R°—以脱溶剂基表示的重量[公斤(A+B)]；